FORUM / 2022 / ROČ. XII / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2022 / Vol. XII / No. 2
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2022
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

IDENTIFIKACE NEKOVOVÝCH ČÁSTÍ MEDITERÁNNÍ PŘEZKY Z OBDOBÍ STĚHOVÁNÍ NÁRODŮ

Radek Hanus[1] ● Kamil Sobek[2] ● Kamil Souček[3] ● Lubomír Staš[3]
Lucie Georgiou[3] ● Pavel Hladký[4] ● Tomáš Hanus[1,5]
Kateřina Blažková[6] ● Kamila Jungmannová[7]

1 Gemologická laboratoř, Praha ● 2 Ústav geologických věd, MU
3 Ústav geoniky AV ČR, v. v. i. ● 4 Gemologická laboratoř, Turnov
5 Gymnázium Hostivice ● 6 Muzeum T. G. M. Rakovník
7 Správa jeskyní ČR – Koněpruské jeskyně

RNDr. Radek Hanus, Ph.D. - gemolog a mineralog specializující se na identifikaci drahých kamenů v nejrůznějších předmětech. (hanusrdk@gmail.com)

Mimořádně cenné artefakty byly objeveny na Rakovnicku v roce 2020 ve formě depotu zlatých předmětů z období stěhování národů, bohatě zdobených českými granáty, almandiny a sklem. Kameny na studovaných archeologických předmětech jsou broušeny do dvou typů výbrusů. První typ představují ploché oboustranně leštěné destičky, jejichž barva je červená s velmi jemným nahnědlým odstínem. Druhým typem jsou kameny broušené do podoby kulatých vysokých kabošonů. Barva těchto kamenů je krvavě červená s jemným skořicovým odstínem. Celý soubor se skládá ze čtyř bohatě zdobených předmětů (torzo přezky skládající se z rámečku, jazýčku a záchytné ploténky přezky a kompletně dochovaného nepoškozeného prstenu). Drahokamová výplň předmětů byla studována pomocí mikro-Ramanova spektrometru a dále běžnými gemologickými metodami. Díky tomu, že tři z předmětů depotu jsou poškozeny, je možné nedestruktivně studovat jejich stavbu v řezu za pomoci rentgenové výpočetní tomografie. Ta odhalila konstrukční prvky, které kvůli výplni jednotlivých přihrádek šperku ve stylu cloisonné nejsou vidět.
Klíčová slova: Mediteránní šperk, stěhování národů, český granát, almandin, Ramanova spektrometrie

IDENTIFICATION OF NON-METALLIC PARTS OF A MEDITERRANEAN BUCKLE FROM THE MIGRATION PERIOD Exceptionally valuable artifacts were discovered in the region of Rakovník in 2020 as a wealth deposit of gold objects from the Migration Period, richly decorated with Czech garnets, almandine and glass. The gemstones on the studied archaeological artifacts were cut in two different types of cuts. The first type is represented by flat plates polished on both sides, the colour of which is red with a very slight brownish tint. The other type are gemstones cut in the form of round high cabochons, the colour being blood red with a subtle cinnamon tint. The whole set consists of four richly decorated objects (a torso of a buckle consisting of a frame, a prong and a buckle plate and a completely preserved undamaged ring). The gemstone filling of the objects was studied using a micro-Raman spectrometer and also by conventional gemological methods. Due to the fact that three of the objects in the deposit are damaged, it is possible to study their structure non-destructively in cross-section using X-ray computed tomography. This revealed structural elements that are not visible due to the filling of the individual compartments of the cloisonné-style jewelry.
Key words: Mediterran jewelry, Migration Period, Bohemian garnet, Almandine, Raman Spectrometry

V roce 2020 byly na Rakovnicku nalezeny archeologicky velmi cenné předměty tvořené přezkou rozlomenou na tři části (rámeček, jazýček a záchytná ploténka) a masivní prsten. Všechny tyto čtyři předměty byly shodně datovány archeology z rakovnického muzea (K. Blažková a J. Bezáková) a Ústavu pro archeologii Filozofické fakulty UK (J. Jiřík) do druhé poloviny 5. století, tedy do doby stěhování národů [Jiřík, in press]. Podle archeologů se jedná nejspíše o depot předmětů z vykradeného hrobu, což bylo odvozeno na základě způsobu, jakým byla přezka poničena. Jazýček a rámeček byly odděleny nástrojem zanechávajícím mechanoskopickou stopu podobnou například oddělením ostrými břity u štípacích kleští, o čemž svědčí čistý oddělující řez v místě dělení. Naproti tomu záchytná ploténka byla pouze „ukroucena“ od ostatních částí přezky. Díky poničení přezky bylo možné velmi podrobně studovat i vertikální stavbu a složení přezky včetně tmelu. Tento objekt byl navíc podroben rentgenové výpočetní tomografii, jež pomohla odhalit vnitřní stavbu artefaktu.

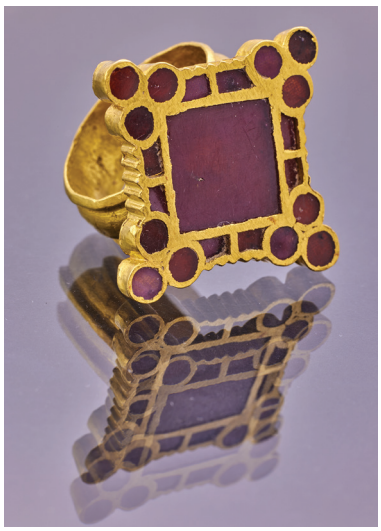
Předměty z období stěhování národů, které byly studovány, jsou bohatě zdobeny červenými a zelenými kameny. (Termínem „kámen, resp. drahý kámen“, v obecné rovině označujeme pouze nekovovou část šperku, resp. předmětu, která na šperku slouží k ozdobně-dekoračním účelům. Tento termín v širším pojetí může zahrnovat jak minerál, horninu, tak i sklo nebo například materiály organického původů a další.) Kameny jsou broušeny do dvou typů výbrusů. První typ představují ploché oboustranně leštěné destičky, jejichž barva je červená s velmi jemným nahnědlým odstínem. Druhým typem jsou červené kameny, broušené do podoby kulatých vysokých kabošonů. Barva těchto kamenů je krvavě červená s jemným skořicovým odstínem. Dále jsou na ploténce přezky přítomny také tři zelené destičky (čtvrtá vypadla již při dělení předmětu pravděpodobně v době stěhování národů). Na jazýčku a rámečku jsou půlkulaté „výplňové“ kabošony, na rámečku ještě navíc ploché destičky.

Druhou nekovovou částí předmětů je podložní tmel, který se nalézá v komůrkách (přihrádkách) šperku mezi podkladovým plechem a zlatou fólií, na niž pak nasedá červený kámen (fyzicky viditelné kvůli poškození pouze na záchytné ploténce).

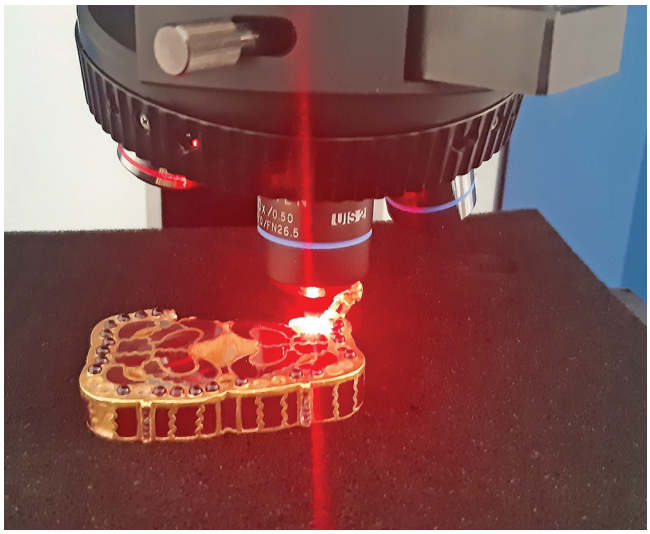
Obr. 1 *Záchytná ploténka přezky z období stěhování národů zdobená českými granáty, almandiny a zeleným sklem. Foto Martin Frouz* *The plate of the buckle from the Migration Period, decorated with Czech garnets, almandine and green glass*

Obr. 2 *Jazýček přezky z období stěhování národů zdobený českými granáty a almandiny. Foto Martin Frouz / The prong of the buckle from the Migration Period, decorated with Czech garnets and almandines*

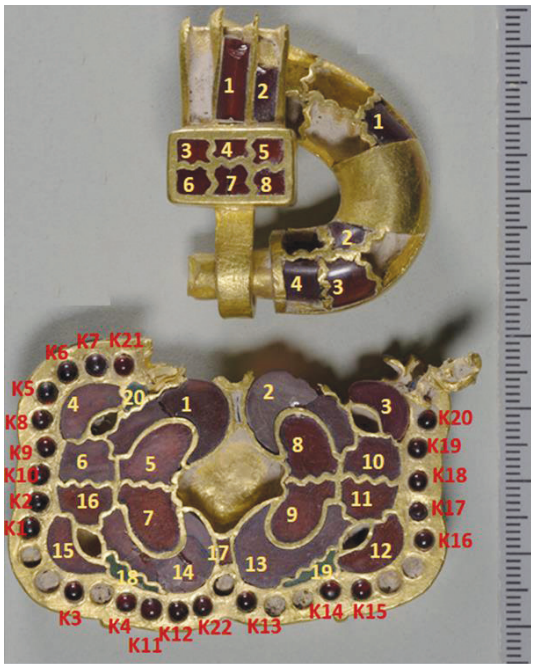
Obr. 3 *Rámeček přezky z období stěhování národů zdobený almandiny. Foto Martin Frouz / The frame of the buckle from the Migration Period, decorated with Czech garnets and almandines*



Obr. 4 *Prsten z období stěhování národů zdobený almandiny. Foto Martin Frouz / The Ring from the Migration Period, decorated with almandine*

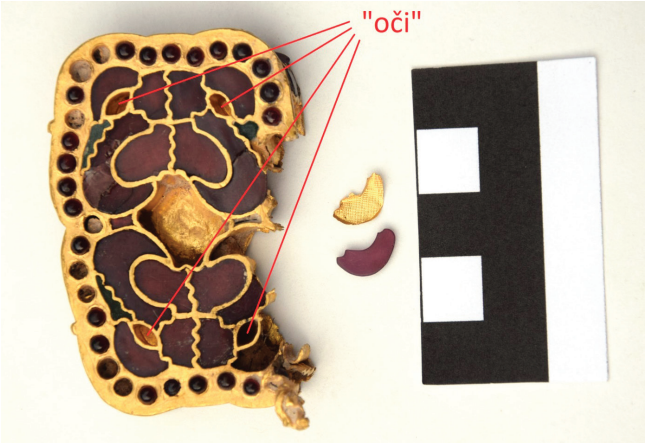


Obr. 5 *Analýza záchytné ploténky přezky pomocí mikroramanového spektrometru za použití červeného laseru o vlnové délce 633 nm. Foto R. Hanus / Analysis of the buckle plate by a micro-Raman spectrometer using a red laser with a wavelength of 633 nm*



Obr. 6 *Legenda měřených kamenů. Foto Dalibor Blažek / Legend of measured gemstones*

Obr. 7 *Místo odběru tmelu na analýzu, tento vzorek byl označen jako „tmel", odběrné místo č. 1. Foto Kateřina Šálková / Place of taking sealant for analysis, this sample was marked as "sealant", sampling point No. 1*



Obr. 8 *Místo odběru tmelu na analýzu, tento vzorek byl označen jako „oči", odběrné místo č. 2. Foto Kateřina Šálková The place of taking sealant for analysis, this sample was marked as "eyes", sampling point No. 2*

METODIKA

Každému z měřených kamenů bylo přiděleno unikátní číslo (obr. 6), kterým byl označen po celou dobu prováděných analytických prací [Hanus et al., in press]. Všechny z měřených kamenů byly zdokumentovány pomocí mikrofotografie, změřeného Ramanova spektra a zároveň makrofotografie měřeného kamene na předmětu. Jedním z konstrukčních nekovových prvků přezky z období stěhování národů je i tmel, který se nalézá mezi spodním zlatým podkladovým plechem a tenkou zlatou fólií s rastrem, na kterém jsou následně zasazeny drahé kameny (almandiny a sklo). Tmel, který byl podroben analýze, byl odebrán již v průběhu čistění a konzervace nálezu K. Šálkovou. Vzorky byly odebrány na dvou odběrných místech. První místo se nachází pod velkým plochým almandinem (viz obr. 7) a druhým místem bylo prázdné lůžko po vypadlém kameni (svým tvarem připomínající oči – viz obr. 8). Tmel byl odebrán pomocí plastové špičky. Následně byl vzorek uschován, tak aby nedošlo k jeho kontaminaci v mikrozkumavkách (typ Eppendorf).

Mikro-Ramanova spektroskopie a optická mikroskopie drahých kamenů

Drahokamová výplň byla studována s respektem k vysoké kulturně historické vzácnosti předmětu. Po vyhodnocení všech dostupných analytických možností se jevilo jako nejvhodnější využití mikro-Ramanova spektrometru. Měření za pomocí Ramanovy spektroskopie předcházel gemologický průzkum předmětu provedený už na konci roku 2020 [Hanus et Hladký, 2020]. V rámci tohoto průzkumu bylo realizováno měření indexu lomu světla kulatých červených kamenů vybroušených do podoby vysokého kabošonu. Měření bylo provedeno tzv. spot metodou. Současně byly také kameny změřeny pomocí Ramanova spektrometru GL Gem Raman PL532 se zeleným laserem o vlnové délce 532 nm. Dále byly studovány inkluze v gemologickém mikroskopu v červených kamenech. V roce 2021 se rozhodlo, že se všechny kameny z drahokamové výplně znovu změří výrazně kvalitnějším mikro-Ramanovým spektrometrem HORIBA LabRAM HR Evolution Raman (Horiba Jobin–Yvon). Jedná se o systém s Peltierovým chlazeným CCD detektorem v kombinaci s mikroskopem OLYMPUS BX-41. Tento použitý mikro-Ramanův spektrometr aplikoval He-Ne červený laser o vlnové délce 633 nm za 50násobného zvětšení objektivu. Metoda měření je nedestruktivní a velmi šetrná. Měření bylo realizováno na Ústavu geologických věd Masarykovy Univerzity v Brně. Data byla vyhodnocena pomocí software SeaSolve PeakFit 4.1.12 a LabSpec 6. Během měření na Ramanově spektrometru byl zdokumentován i povrch jednotlivých drahých kamenů v dopadajícím světle pomocí optického mikroskopu OLYMPUS BX-41 [Hanus et al., in press].

Difrakční fázová analýza a optická mikroskopie tmelu

Za účelem zjištění kvalitativního fázového složení tmelu bylo přistoupeno k identifikaci pomocí rentgenové difrakce, které ještě předcházela optická mikroskopie, jejímž cílem bylo odhalit případné nehomogenity zkoumaného vzorku. Optická mikroskopie byla prováděna pomocí binokulární lupy (Optika Microscopes – OPTIGEM II) ve zvětšení 7–120× v dopadajícím ringovém osvětlení (5500 K a 3500 K) [Hanus, 2019] následně, pak ještě v ultrafialovém záření při vlnových délkách 254, 365 a 405 nm. Údaje o práškové rentgenové difrakci byly shromážděny pomocí difraktometru Bruker D-8 DISCOVER θ-2 θ, s Bragg-Brentanovou geometrií. Difraktometr byl vybaven primárním monochromátorem typu Johansson Ge (111) a lineárním detektorem křemíkového proužku LynxEye. Jako zdroj rentgenových paprsků byla použita měděná trubice provozovaná při 40 kV a 40 mA. Rentgenovaný vzorek byl zafixován na nízkopozadovém křemíkovém nosiči. Vyhodnocení probíhalo softwarem DIFFRAC.EVA verze 5 s databází ICDD PDF-4 Axiom 2020. Analýza byla provedena na Geologickém ústavu AV ČR Praha.

Energiově disperzní spektroskopie tmelu

Další metodou, která měla odhalit případné nesourodosti tmelu, byla energiově disperzní spektroskopie (EDS) doplněná skenovacím elektronovým mikroskopem. Tato analýza byla provedena v laboratoři skenovací elektronové mikroskopie na Ústavu petrologie a strukturní geologie PřF UK. K vlastní analýze byl využit skenovacím elektronový mikroskop značky TESCAN doplněný systémy EDS (detektor X-Max 50 výrobce Oxford Instruments) pro kvalitativní i kvantitativní mikroanalýzu. Současně v této laboratoři bylo provedeno skenování morfologie povrchu rovněž pomocí elektronového mikroskopu.

Infračervená spektrometrie tmelu

Pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací, která je zvláště citlivá na detekci organických látek, byl učiněn pokus potvrdit, respektive vyvrátit přítomnosti C–H vazeb v obou studovaných vzorcích (byla snaha nalézt jakoukoliv organickou hmotu – smůla, klih atd.). K analýze byl využit FTIR spektrometr ALPHA II (metoda ATR).

Rentgenová výpočetní tomografie mediteránní přezky

Další metodou využitou při studiu záchytné ploténky, byla průmyslová rentgenová výpočetní mikro-tomografie. Tato metodika umožňuje analýzu vnitřní stavby objektu, a to nedestruktivním způsobem prostorového zobrazování. Radiografické snímky, resp. sinogramy, reprezentují

vstupní data pro rekonstrukční softwary, které pomocí vhodných matematických algoritmů stanoví hodnoty úrovní šedi jednotlivých voxelů v tomografickém objemu (virtuální 3D obraz zkoumaného objektu), resp. úrovní šedi jednotlivých pixelů. Jednotlivé úrovně šedi poté reprezentují úrovně hustoty ve voxelech, v rekonstruovaném 3D CT objemu nebo pixelech 2D CT řezu.[1]

Doba pořízení tomografických dat pro 3D tomografii se pohybovala na úrovni cca 4 hodin, doba pořízení tomografických dat u 2D CT metody byla cca 28,5 hodiny. Při studiu mediteránní přezky byla upřednostněna metoda 2D tomografie na tomografickém zařízení XT H 450 2D/2D firmy Nikon Metrology, které je vybaveno liniovým detektorem rentgenového záření. Základní technická data použitého tomografického zařízení jsou uvedena v tabulce 1. V tabulce 2 jsou uvedeny parametry nastavení tomografického systému a výsledné parametry CT objemu naskenované mediteránní přezky. Pro rekonstrukci CT objemu byl použit software CT PRO 2D od fy. Nikon Metrology. Vizualizace a analýzy mediteránní přezky byly provedeny v softwaru VG Studio MAX v. 3.3.2 od fy. Volume Graphics GmbH.

Tab. 1 Základní technická data tomografického zařízení XTH 450 2D/3D / Basic technical data of the XTH 450 2D/3D tomograph

Maximální urychlovací napětí a výkon reflexního zdroje rentgenového záření	450kV/450W
Velikost ohniska zdroje rentgenového záření při výkonu 200 W/600 W	80 µm/300 µm
Max. hmotnost, průměr a výška skenovaných objektů	100 kg/ca. 0,6 m/ca. 0,8 m
Max. teoretická. prozařitelná tloušťka analyzovaných materiálů	395 kg/m²
Snímače rentgenového záření (16bitová hloubka rozlišení)	Plošný detektor pro 3D tomografii (200 µm na pixel, počet pixelů – 2000 × 2000)
	Zakřivený diodový liniový detektor pro 2D tomografii (400 µm na pixel, počet pixelů – 2048)

Tab. 2 Parametry nastavení tomografického systému a výsledné parametry CT objemu přezky / CT system setup parameters and resulting CT volume parameters of the buckle

Nastavení zdroje rentgenového záření	Urychlovací napětí (kV)	440
	Výkon (W)	151
	Velikost rtg. ohniska (µm)	Cca 140
	Filtr/tloušťka (mm)	Cu / 5
Scan parameters	Počet projekcí na jeden sinogram (2D CT řez)	1550
	Počet snímků na jednu projekci (--)	2
	Expozice jednoho snímku (ms)	90
	Počet sinogramů pro CT objem	348
	Doba snímání jednoho sinogramu (s)	295
	Celková doba snímání (hod.)	28,5
Parametry 3D CT Objemu	Velikost voxelu (mm)	0,053 × 0,053 × 0,16
	Bitová hloubka	16 bit (65 536 úrovní šedi)
	Počet voxelů v CT objemu (--)	Cca 387 000 000
	Velikost CT objemu (mm)	Cc 53 × 59 × 56

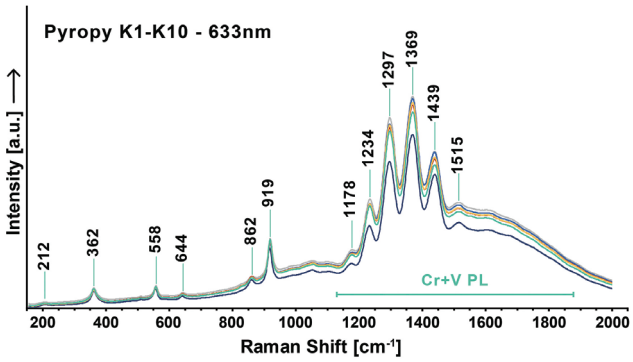
Z důvodu poměrně vysokého rozdílu objemové hmotnosti zlata (cca 19,3 g/cm^3) a použitých drahých kamenů a současně tmelu v komůrkách (přihrádkách) přezky (cca 2–4 g/cm^3) bylo možné prakticky analyzovat pouze její zlatý skelet a jeho další části (podkladová fólie pod drahými kameny), vysouvací nýty s jejich pouzdry, kterými se uchycovala přezka ke koženému pásku (plášti). Tomografická data reprezentující minerální součásti přezky byla v získaných tomografických objemech významně utlumena bez jejich další možné tomografické vizualizace a analýzy.

VÝSLEDKY

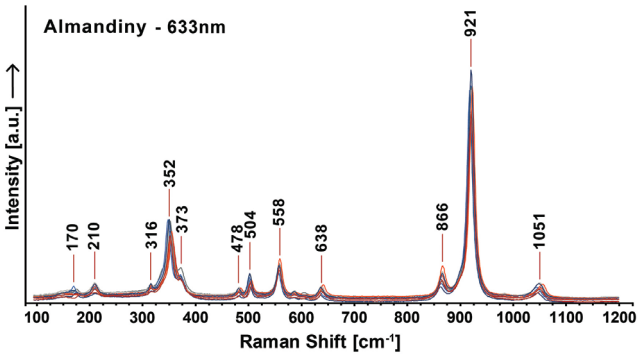
Výsledky mikro-Ramanovy spektrometrie drahých kamenů

Díky realizované mikro-Ramanově spektrometrii se podařilo identifikovat dva typy kamenů patřící do superskupiny granátu. Různě tvarované ploše vybroušené kameny zasazené uvnitř přezky a na boční straně byly identifikovány dle spektra jako almandiny. Zakulacená zrna umístěná podél okraje vrchní strany přezky se podařilo identifikovat jako granáty pyropového složení s tím, že výsledky z fotoluminiscenční spektrometrie potvrdily přítomnost Cr a V, která je svým tvarem a umístěním píků charakteristická pro Cr-pyropy (české granáty) [Hanus, 2013, 2019; Hanus et al., 2019]. Současně červené kameny na rámečku byly rovněž identifikovány stejně jako podlouhlé kameny na jazýčku jako almandiny. Naopak šestice plochých čtvercovitých kamenů na jazýčku byla identifikována jako Cr-pyropy.

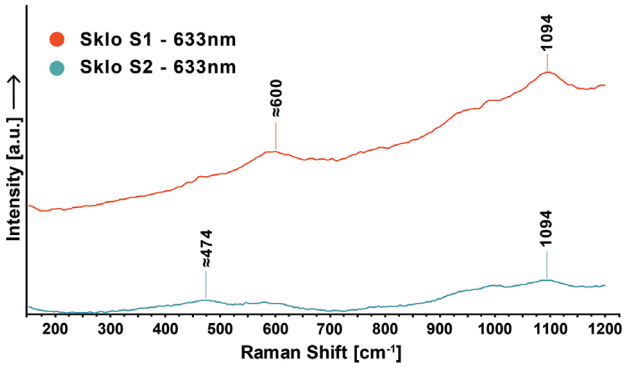
Hlavním cílem analytika na Ramanově spektrometru je vybrat takovou excitační vlnovou délku laseru, aby způsobovala co nejmenší emisi fotoluminiscence, jak je jen možné. Pro toto měření však byl zvolen jiný přístup, a to záměrné vyvolání luminiscence, díky čemuž se právě podařilo potvrdit přítomnost Cr-pyropů v přezce (obr. 10). To, že se jedná o spektrum pyropu, potvrzuje také zasazení jednotlivých píků, převážně se tedy jedná o charakteristické projevy SiO_4 tetraedru, jeho rotace či ohýbání a natahování vlivem vnitřního uspořádání struktury. Za stejných podmínek byly měřené i almandiny, které mají oproti pyropům spektrum rozdílné (viz obr. 10 a 11). Na samotném začátku lze vidět drobné projevy Fe^{2+} a poté opět rozmístění jednotlivých pásů dle uspořádání SiO_4 tetraedrů ve struktuře. Lze zde však pozorovat mírné změny na pozicích píků, a to převážně proto, že složení granátů může být variabilní a spektrum poté odpovídá jednotlivým poměrům almandinové komponenty s jinými granáty [Kolesov – Geiger, 1998]. Na výsledný tvar spektra může mít vliv také orientace krystalu [Nasdala – Schmidt, 2020]. Spektrum tohoto almandinu se dá také korelovat napříč jinými měřeními. Jak uvádím v předchozích větách, granát má poměrně variabilní chemické složení, tyto nuance lze pozorovat při srovnání spekter almandinů z jiných lokalit, což společně s výskytem charakteristických minerálních inkluzí (které jsou taktéž přítomny, avšak z důvodu, že kontaminují spektrum, nejsou uvedeny) se dá opřít o poměrně dostatečné důkazy v rámci provenience, obzvláště při porovnání s pracemi, jež se zabývaly podobným předmětem stejného stáří. Poslední měření probíhalo na modrozelených vložkách S1 a S2, kdy se analýzou potvrdilo, že se jedná o sklo. Vzhled spektra je typický pro tyto amorfní materiály a vyznačené široké pásy (obr. 12) korelují s typickými pozicemi pro sodnovápenatá skla dané doby [Donais et al., 2016]. Okolo 5000 cm^{-1} byla zaznamenána silná luminiscence, jež souvisí nejspíše s přítomnou sloučeninou, způsobující taktéž ono zabarvení.



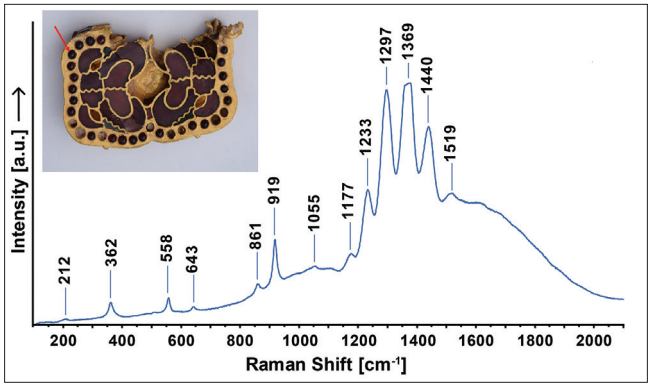
Obr. 10 Spektrum s výrazným luminiscenčním projevem od 1200 do 1800 cm^{-1} (vyznačeno zelenou barvou). Měřené pyropy pocházejí ze záchytné ploténky / Spectrum with a distinct luminescence from 1200 to 1800 cm-1(indicated in green). The measured pyropes come from the buckle plate



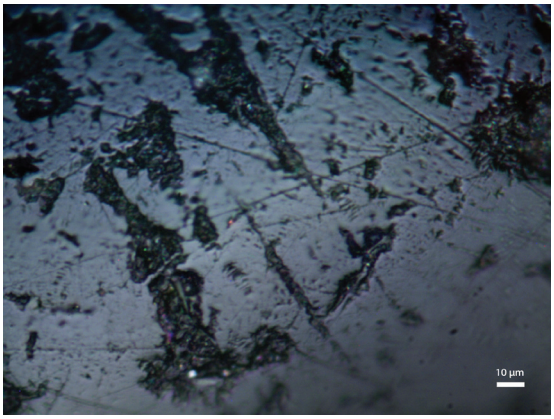
Obr. 11 *Spektrum bez projevu luminiscence s charakteristickými projevy Fe^{2}+ okolo 170 cm^{-1}. Měřené almandiny pocházejí ze záchytné ploténky / Spectrum without luminescence with characteristic Fe^{2+} manifestations of around 170 cm^{-1}. The measured almandines come from the buckle plate*



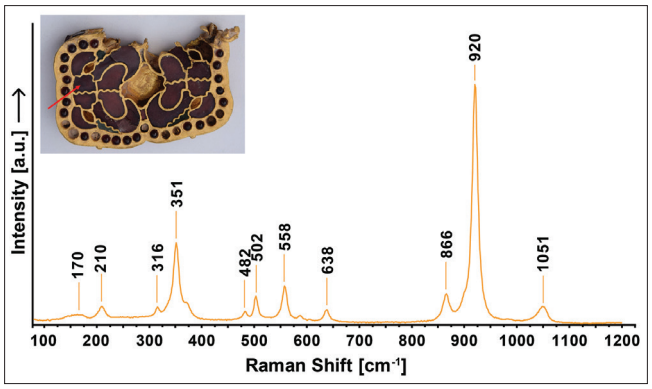
Obr. 12 *Spektrum obsahuje měření ze dvou rozdílných skel S1 a S2, kdy vzhled cirka odpovídá sodnovápenatým sklům. Luminiscence je zde taktéž přítomná / The spectrum contains measurements from two different glasses S1 and S2, where the appearance corresponds to soda-lime glasses. Luminescence is also present*



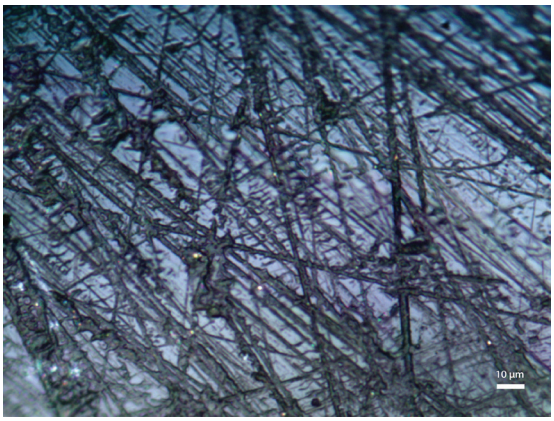
Obr. 13 *Pozice měřeného kamene – českého granátu (vzorek K5) Position of the measured stone – Czech garnet (sample K5)*



Obr. 14 *Povrch českého granátu (vzorek K5) / Surface of the Czech garnet (sample K5)*



Obr. 15 *Pozice měřeného kamene – almandinu (vzorek přezka 6) Position of the measured stone – almandine (buckle, sample 6)*



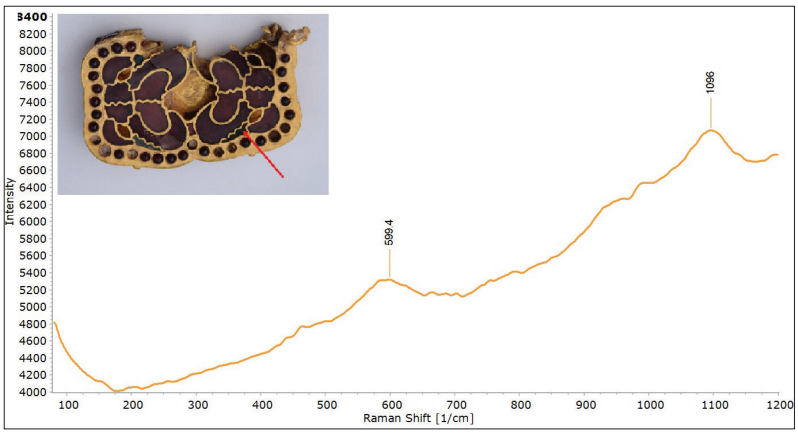
Obr. 16 *Povrch almandinu (vzorek přezka 6) / Surface of almandine (buckle, sample 6)*

Výsledky analýzy tmelu

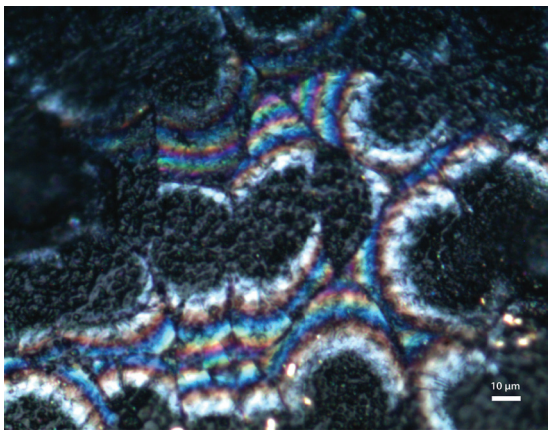
V rámci optické mikroskopie bylo zjištěno, že vzorky tmelu mají prachovitý charakter a vizuálně jsou v mikroskopu viditelná drobná bělavá zrna, která jsou anizotropní, zcela bez jakéhokoliv krystalografického omezení. Dále byla ve vzorku světlá i tmavá slída a černá opakní zrna – pravděpodobně blíže neidentifikovatelný titanový minerál (ilmenit?). Zajímavostí je, že vzorek obsahuje rovněž i šupinky zlata, pravděpodobně se sem dostaly v průběhu výroby šperku (obr. 19)

Na energiově disperzním spektrometru se skenovacím elektronovým mikroskopem byly sestrojeny snímky zpětně odražených elektronů (BSE), kde bylo objeveno několik různě velikých zrn rozdílných minerálů obsažených v tmelu (obr. 20). Zrna nejsou nijak krystalicky omezena. Zajímavostí je opětovný výskyt drobných šupinek zlata, které byly předem identifikovány i opticky.

Výsledky práškové rentgenové difrakce tmelu (pod zlatou fólií) jsou ve shodě s pozorováním na energiově disperzním spektrometru a potvrdily ve vzorku označeném jako „oči“ (resp. „tmel“) přítomnost křemene v přibližné koncentraci 63 % (75 %), illitu, 9 % (7 %), kaolinitu 2 % (2 %), Fe-klinochloru 2 % (2 %), ortoklasu 6 % (10 %), albitu 15 % (2 %), pargasitu 3 % (2 %) – výpočet byl proveden metodou korundových čísel. Semikvantitativní obsahy jednotlivých identifikovaných fází v tmelu (vzorek „oči“ a „tmel“) jsou níže uvedeny v tabulce 3.

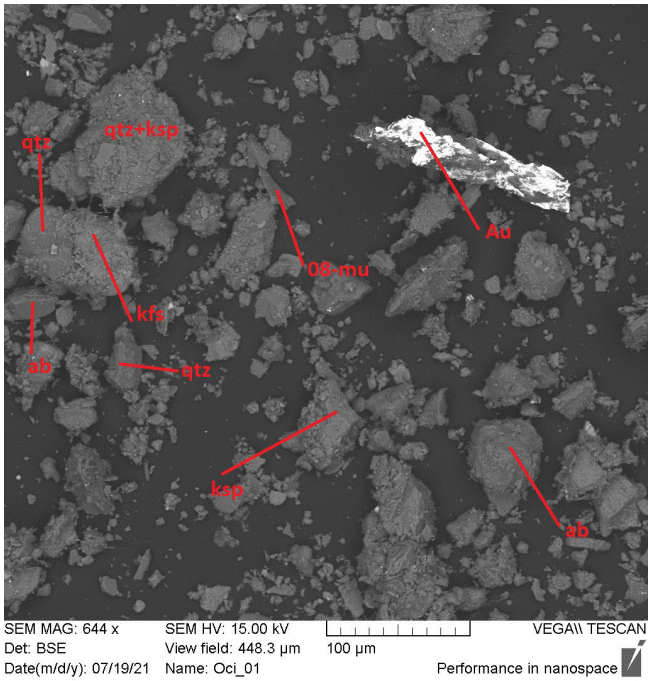


Obr. 17 *Spektrum měřeného kamene – antické sklo (vzorek S1)*
Spectrum of the measured stone – ancient glass (sample S1)



Obr. 18 *Povrch skla (vzorek S1) / Surface of glass (sample S1)*

Obr. 19 *Vzorek označený jako „oči", uprostřed fotografie žlutá šupina ryzího zlata. Zvětšení 60×, dopadající ringové světlo. Foto R. Hanus / Sample marked as 'eyes', with a yellow flake of pure gold in the centre of the photograph. Magnification 60×, incident ring light*

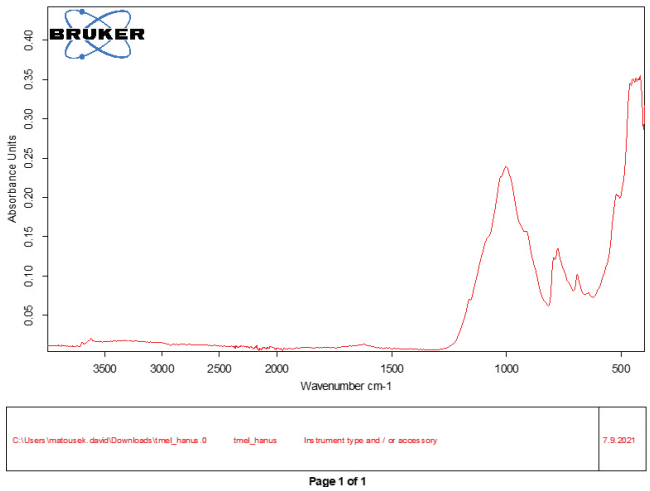


Obr. 20 *Vzorek tmelu z očí (ab – albit, qtz – křemen, ksp – ortoklas, mu – muskovit, Au – zlato). Zvětšení 644×. Foto Martin Racek*
Sample of sealant from the eyes (ab – albit, qtz – quartz, ksp – orthoclase, mu – muscovite, Au – gold). Magnification 644×

Tab. 3 *Semikvantitativní obsahy jednotlivých identifikovaných fází v tmelu / Semi-quantitative contents of the identified phases in the sealant*

Minerální fáze	Obsah ve vzorku „oči"	Obsah ve vzorku „tmel"
Křemen	63 %	75 %
Illit (glykolováno)	9 %	7 %
Kaolinit	2 %	2 %
Fe – Klinochlor	2 %	2 %
Ortoklas	6 %	10 %
Albit	15 %	2 %
Pargasit	3 %	2 %

Metodou FTIR byla sledována oblast především okolo 3000 cm^{-1}, která je typická pro C–H vazby (obr. 21). Jelikož se zde nepodařilo nalézt žádné pásy, či jsou dokonce lehce negativní, je možné konstatovat, že v současné době oba měřené vzorky neobsahují žádnou organickou bázi (respektive její přítomnost je pod detekčním limitem FTIR spektrometru ALPHA II). Nenalezením organické báze v analyzovaných vzorcích nelze absolutně vyloučit její přítomnost v době vzniku předmětu a její postupnou degradaci během uložení předmětů v půdě, ale její přítomnost považujeme pouze za teoretickou.



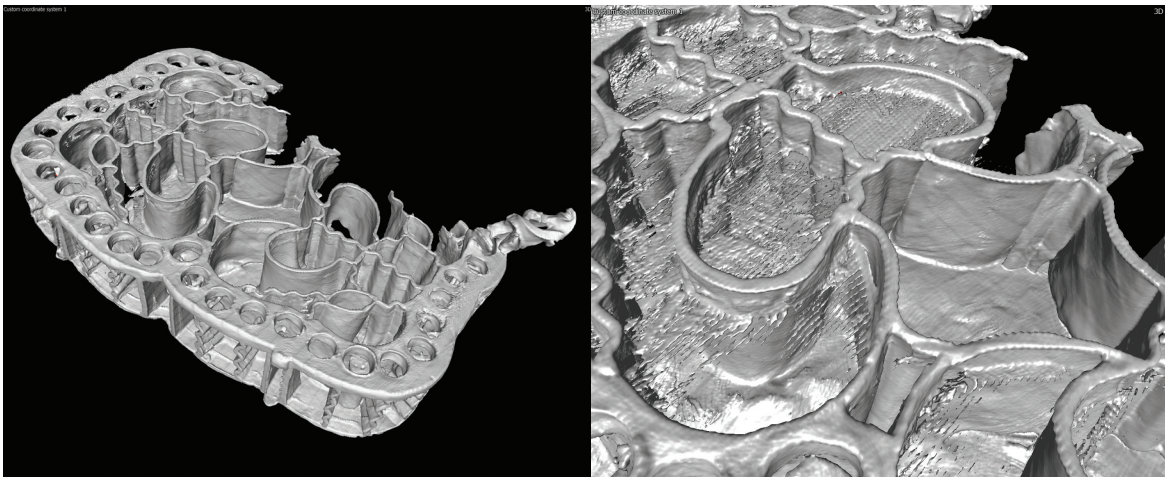
Obr. 21 *FTIR spektrum vzorku „tmel" / FTIR spectrum of the sample "sealant"*

Výsledky rentgenové výpočetní tomografie přezky

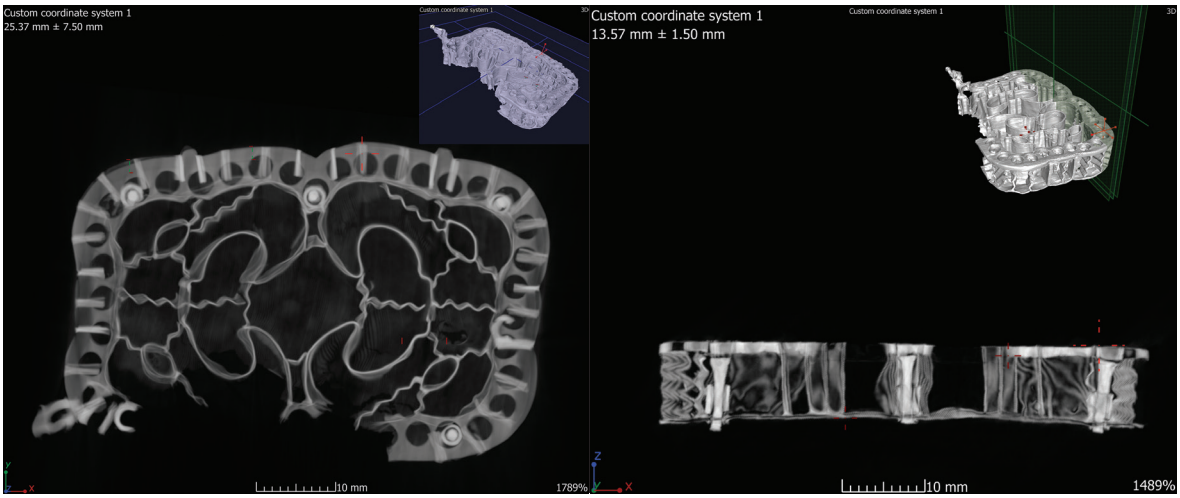
Zlatá přezka byla podrobena výzkumu pomocí metody 2D i 3D CT, kde se z důvodů poměrně vysokého výskytu obrazových defektů v datech ukázala metoda 3D CT pro výzkum jako zcela nevhodná. U 2D CT byla úroveň výskytu obrazových defektů v CT řezech výrazně potlačena z důvodu použití liniového detektoru a kolimátoru rentgenového paprsku, což redukuje množství zachyceného rozptýleného rentgenového záření detektorem. Nevýhodou je zde však nutnost pořízení časově náročného a dostatečného množství sinogramů, které reprezentují dvourozměrné tomografické řezy, které se následně spojují do 3D CT objemu. Vizualizace zlatého skeletu mediteránní přezky (obr. 22) umožnila lépe pochopit pozici umístění zlaté odrazné fólie určující úroveň osazení a umístění drahých kamenů. Hloubka uložení zlaté fólie od kraje přezky se pohybuje v rozmezí cca 1,3–1,6 mm. Tento virtuální obraz skeletu přezky byl rovněž extrahován do „STL“ souboru, který lze využít pro technologii 3D tisku. Na základě těchto dat byl celkový objem zlata přezky reprezentující skelet a její další zlaté části vypočítán na cca 4,2 cm^3.

Pro lepší představu o stavbě přezky byla použita metoda projekce více 2D tomografických řezů do jednoho řezu ve dvou kolmých rovinách (obr. 23). Na tomto obrázku je zřetelné umístění a pozice vysouvacích nýtů a jejich pouzder (uložení), jimiž se uchycovala přezka. V přezce bylo identifikováno zachovaných šest pouzder a čtyři nýty, které jsou víceméně symetricky rozmístěny po obvodu přezky. Je zajímavé, že na levém okraji přezky chybí (či nebyl vyroben) nýt s pouzdrem, který by byl v symetrii s pouzdrem bez přítomného nýtu na jejím pravém okraji (viz obr. 23). Z projektovaných 2D tomografických řezů je zřejmé, že vysouvací nýty s pouzdry jsou půdorysně umístěny (skryty) pod osazením českých granátů broušených do vysokého kabošonu.

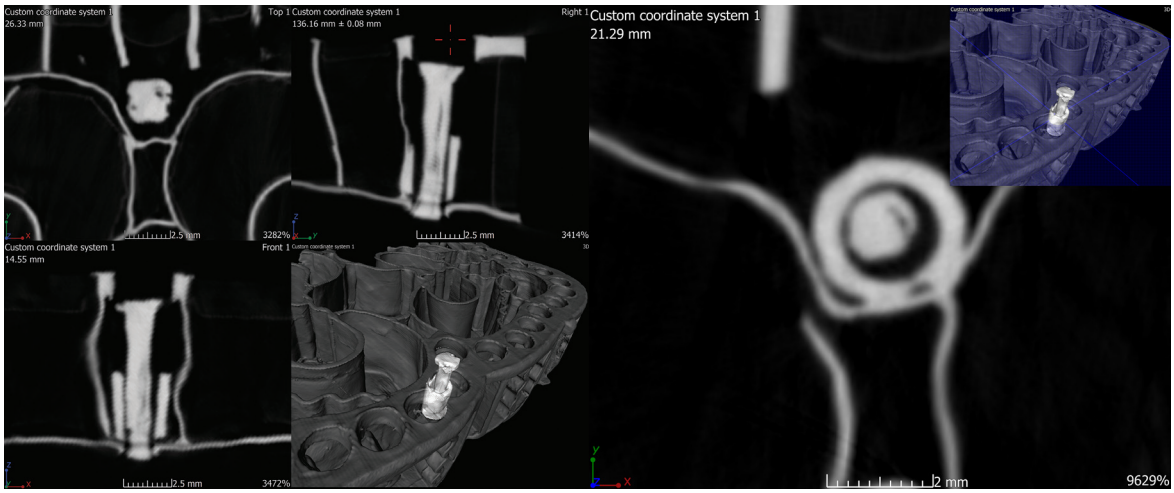
Obr. 24 znázorňuje 2D a 3D vizualizaci charakteristického tvaru posuvného nýtu s pouzdrem, jedná se o pravý krajní postranní nýt v oblasti rozlomení přezky (viz obr. 23). Tvar a rozměry posuvných nýtů se ve vrchní části vyznačují hlavičkou pseudočtvercového průřezu s technologickou prohlubní, která mohla sloužit například k roznýtování. Tato čtvercová hlavička pak dále přechází ve válcovitou část posuvného nýtu. V nýtu je rovněž viditelný vnitřní podélný defekt (obr. 24) v jeho válcové části, který vznikl pravděpodobně v procesu jeho zpracování. Pomocí softwaru VG Studio Max byla provedena analýza tloušťky stěn skeletu mediteránní přezky (obr. 26). Hodnoty tlouštěk stěn skeletu jsou prezentovány jak ve 3D zobrazení, tak ve třech „XY“ půdorysných tomografických řezech vedených při bázi přezky v její střední části a v oblasti umístění kulovitých českých granátů, s roztečí cca 4 a 3 mm.



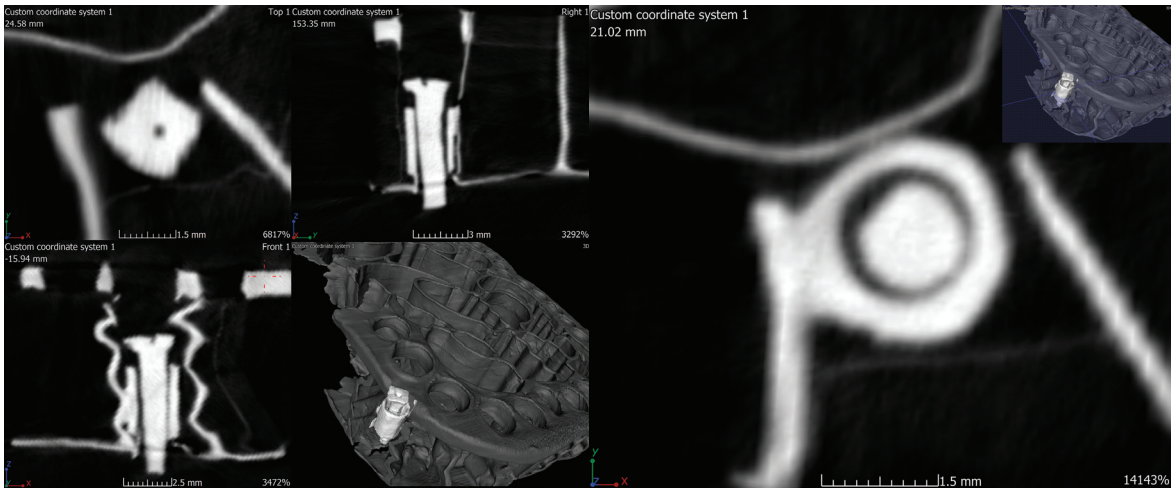
Obr. 22 *Vizualizace celého zlatého skeletu přezky (vlevo), vpravo detail skeletu s pozicí osazení perforované zlaté fólie. Foto Kamil Souček*
Visualisation of the whole gold skeleton of the buckle (on the left), on the right – detail of the skeleton with the position of the perforated gold foil



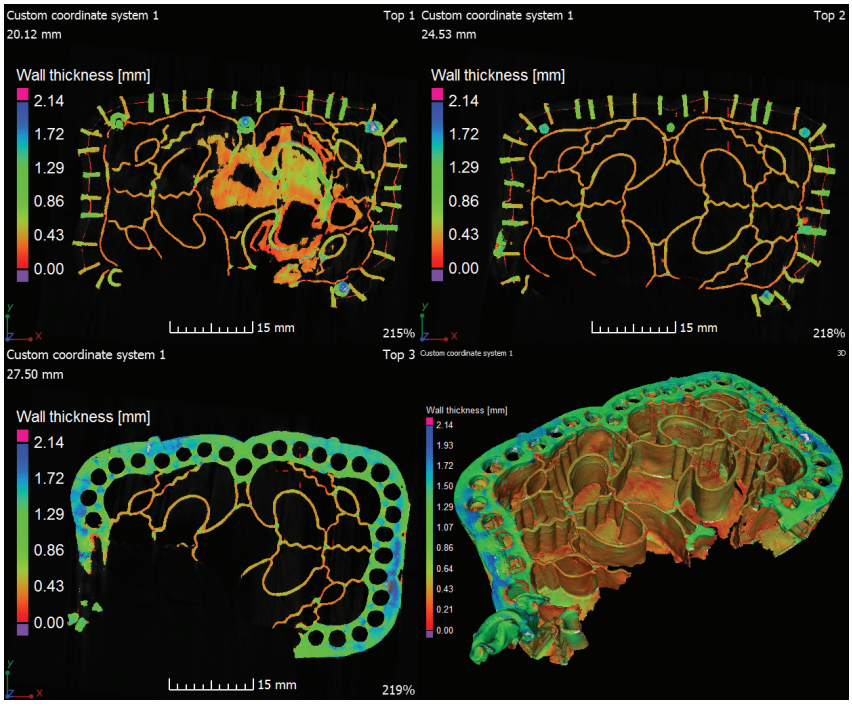
Obr. 23 *Vizualizace projektovaných 2D tomografických řezů v půdorysné rovině „YX“ (vlevo) a nárysné rovině „ZX“ (vpravo) znázorňující umístění posuvných nýtů s pouzdry. Foto Kamil Souček / Visualization of the projected 2D tomographic sections in the ground plane "YX" (on the left) and in the ground plane "ZX" (on the right) showing the location of sliding rivets with bushings*



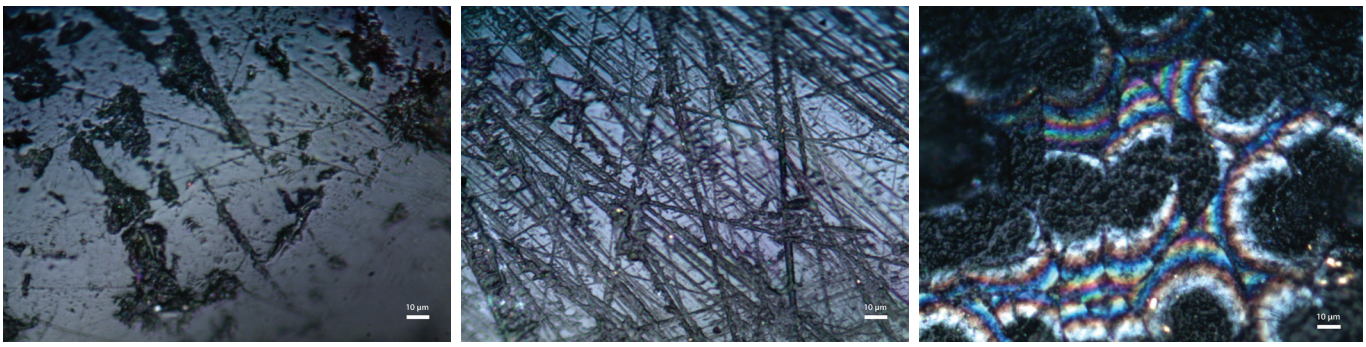
Obr. 24 *Vizualizace charakteristického tvaru krajního postranního posuvného nýtu s pouzdrem. Foto Kamil Souček / Visualization of the characteristic shape of the side sliding rivet with a bushing*



Obr. 25 *Vizualizace charakteristického tvaru krajního postranního posuvného kolíků (čepu) s pouzdrem. Foto Kamil Souček / Visualization of the characteristic shape of the side sliding rivet with a bushing*



Obr. 26 *Vizualizace – analýza tloušťky stěn zlatého skeletu mediteránní přezky. Foto Kamil Souček Visualization – wall thickness analysis of the gold skeleton of the Mediterranean buckle*



Obr. 27 Srovnání povrchů povrchu stop po broušení Cr-pyropu, almandinu a skla / Surface comparison of grinding marks on Cr-pyrope, almandine and glass

DISKUZE

Proces broušení je u jednotlivých identifikovaných drahých kamenů (Cr-pyrop, almandin) a skla odlišný. Zatímco pro povrchy Cr-pyropů jsou typické nejen tenké rovné škrábance, ale i silné linie vytrhaného materiálu, na površích almandinových destiček a kabošonů jsou přítomny výhradně tenké rovné škrábance na povrchu (obr. 27). Podle těchto mechanických stop zjištěných na povrchu všech analyzovaných kamenů je patrné, že celý proces broušení a leštění (velmi pravděpodobně i řezání) byl prováděn ručně [Rejl, 1998]. Na povrchu nebyl zaznamenán žádný opakující se motiv, který je charakteristický pro rotační brusky nebo pro ruční broušení krouživým pohybem. Zjištěné stopy naopak odpovídají stylu broušení, kdy se broušený (leštěný) kámen pohybuje vodorovně po brousicí (lešticí) podložce [Klein, 2005]. Ramanova spektroskopie poukázala na dva rozdílné typy granátu, které svým složením odpovídají i odlišným zdrojům, odkud tyto kameny mohou pocházet. Pyrop s největší pravděpodobností pochází z lokality nacházející se na českém území, jelikož právě zde jsou drahokamové pyropy s vysokým obsahem Cr, který se výrazně projevuje ve spektrech [Hanus et al., 2019]. Naopak spektra almandinů nejsou narušována žádnými artefakty a vzhledem k charakteristické almandinové komponentě (včetně specifických minerálních inkluzí), bude zdroj těchto kamenů na vzdálené zahraniční lokalitě (nejpravděpodobněji Indie či Srí Lanka) [Hanus et al., in press; Kos et al., 2020].
Nalezené zlaté hobliny ve tmelu („oči") s velkou pravděpodobností svědčí o tom, že finální tvar výrobku byl upravován, když byl tmel již v jednotlivých přihrádkách. Další variantou vysvětlení nálezu zlatých hoblin je přimíšení hoblin při přípravě tmelu na pracovním stole zlatníka, kde se samozřejmě nacházely jemné hobliny a piliny vzniklé při opracování vyráběného šperku. Při kontaminaci tmelu jemnými zlatými částečkami z pracovního stolu by mělo být zlato nalezeno ve více vzorcích a ve větším množství. Zlaté částečky byly nalezeny ve více exemplářích, ale není možné na základě exaktních důkazů jednoznačně odpovědět, která varianta je více pravděpodobná.
Velmi zajímavý je objev posuvných nýtů, které se nacházejí ve vrchní části záchytné ploténky. Tento objev byl možný hlavně díky pokročilým znalostem v oblasti rentgenové výpočetní tomografie, která se dá také aplikovat na historicky a kulturně významných předmětech se zachováním maximální ostražitosti při jejich manipulaci a během analýzy [Hughes, 2011].

ZÁVĚR

Tato studie představuje detailní výzkum zlaté mediteránní přezky, drahých kamenů a tmelu, s využitím nejmodernějších analytických metod. Ramanova spektroskopie se ukázala jako velmi vhodná metoda pro určování drahokamových výplní mediteránní přezky. Díky rychlé analýze šlo snadno rozpoznat dva odlišné typy granátů (Cr-pyrop a almandin) a rozpoznat výplň v podobě skla bez nutné destrukce vzorku. Při detekci minerálních inkluzí v kombinaci s pozorováním na optické mikroskopii je zároveň možné určit přibližnou provenienci těchto kamenů. Výzkumem tmelu byla zjištěna pravděpodobná zlatnická manipulace se vzorkem, blíže však kromě minerální povahy nebylo možné tmel podrobněji z důvodu stáří a uložení depotu identifikovat. S využitím rentgenové výpočetní tomografie se podařilo získat trojrozměrnou vnitřní vizualizaci zlatého skeletu všech částí depotu. Díky této nepříliš dostupné analýze bylo možné nahlédnout do ukrytých částí artefaktu, provést analýzu tloušťky stěn zlatého skeletu, vypočítat objem zlata potřebného na výrobu šperku či hloubku uložení zlaté fólie (cca 1,3–1,6 mm). Rentgenová výpočetní tomografie taktéž odhalila posuvné nýty, uložené ve vnitřní stavbě přezky. Výsledkem této trojrozměrné vizualizace může být přesná kopie sestrojená pomocí 3D tisku, která může sloužit k dalším výzkumným a muzejnickým účelům.

POZNÁMKY

[1] Voxel reprezentuje základní stavební jednotku CT objemu a je obdobou ke dvourozměrnému pixelu v CT řezech, jedná se tedy o prostorový (3D) prvek nesoucí informaci o vypočtené úrovni šedi.

PODĚKOVÁNÍ

Rádi bychom poděkovali především vedení Muzea T. G. M. Rakovník, p.o., za umožnění studia tohoto mimořádně cenného sbírkového předmětu (uložen v archeologické sbírce), jmenovitě Mgr. K. Blažkové a ředitelce muzea Mgr. Magdaleně Elznicové Mikeskové.
Finančně studium podpořili: Středočeský kraj, zřizovatel Muzea T. G. M. Rakovník, p.o. Momentálně probíhající výstavu (28. 6. 2022 – 25. 6. 2023) finančně podpořilo Ministerstvo kultury ČR, Středočeský kraj a Město Rakovník. Připravovanou populárně naučnou publikaci rovněž podpořil Středočeský kraj.

Článek vznikl za podpory projektu dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace (RVO: 68145535).

LITERATURA

- Donais, M. K. – Van Pevenage J. – Sparks A. et al. Characterization of Roman glass tesserae from the Coriglia excavation site (Italy) via energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and Raman spectroscopy. Appl. Phys, 2016. A, 122, 1050.
- Hanus, R. Český granát: historie, geologie, mineralogie, gemologie a šperkařství. Granit, Praha, 2013. ISBN 978-80-7296-088-0.
- Hanus, R. Atlas inkluzí v českém granátu a jeho imitacích. Praha, 2019. ISBN 978-80-7568-134-8.

- Hanus, R. – Hladký, P. – Hyršl, J. – Jiránek, J. – Kotrlý, M. Gemologická definice českého granátu. – Český granát – historie, identifikace a zpracování v kontextu muzejních sbírek (R. Hanus, A. Selucká, P. Stohrová (eds.), Technické museum v Brně, 2019. ISBN 978-80-8789896-73-0.
- Hanus, R. – Hladký, P. Odborné vyjádření. MS, archiv Národního muzea, Praha, 2020.
- Hanus, R. – Sobek, K. – Souček, K. – Saš, L. – Georgiou, L. – Hladký, P. – Hanus, T. – Jungmannová K. Identifikace nekovových částí germánské přezky. in Záhada zlatých šperků (nález královských insignií v Mšeci u Rakovníka). – TGM, Rakovník, in press.
- Hughes, W. S. CT Scanning in Archaelogy in L. Saba (ed.), Computed Tomography: Special Applications, IntechOpen, London, England, 2011, s. 57–70.
- Jiřík, J. Nové nálezy spjaté s kulturou elit doby stěhování národů knížecího charakteru z Mšece, Řevničova a Lipan ve středních Čechách. Sborník z konference ARCHEOLÓGIA BARBAROV 2021, Trnava, in press.
- Klein, G. Faceting History: Cutting diamonds and colored stones. Xlibris Corporation, 2005.
- Kolesov, B. A. – Geiger, C. A. Raman spectra of silicate garnets. Phys Chem Minerals, 25, 1998, s. 142–151.
- Kos, S. – Dolenec, M. – Lux, J. – Dolenec, S. Raman Microspectroscopy of Garnets from S-Fibulae from the Archaeological Site Lajh (Slovenia). Minerals, 10, 2020, s. 325.
- Nasdala, L., Schmidt C. Applications of Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. – Elements, 16, 2020, s. 99–104.
- Rejl, L. Historie upravování a broušení drahých kamenů (1.). Minerál, 6, (2), 1998, 131–135.
- Šálková, K. Restaurátorská zpráva, Mšec – depot zlatých šperků. MS, archiv Muzeum T. G. M. Rakovník, 2020.