



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



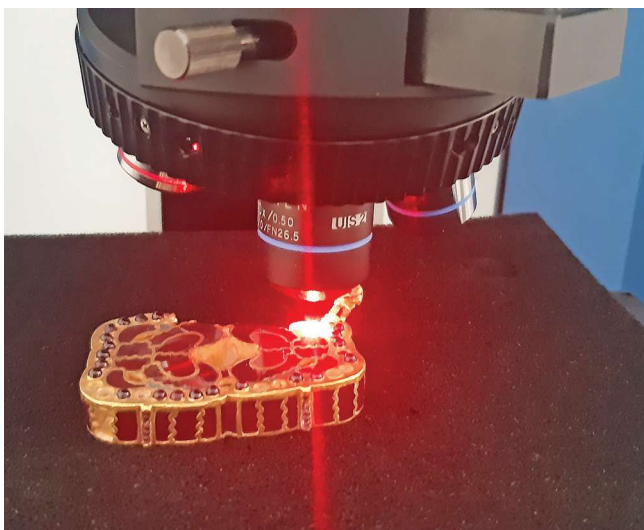
Obr. 2 Jazyček přezky z období stěhování národů zdobený českými granáty a almandiny. Foto Martin Frouz / The prong of the buckle from the Migration Period, decorated with Czech garnets and almandines



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



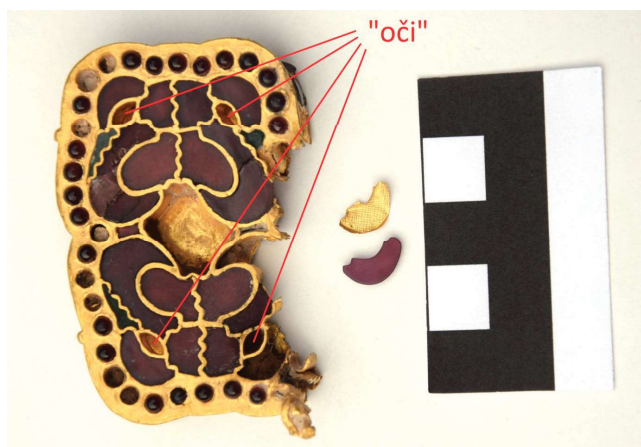
Obr. 5 Analýza záchytné ploténky přezky pomocí mikroramanového spektrometru za použití červeného laseru o vlnové délce 633 nm. Foto R. Hanus / Analysis of the buckle plate by a micro-Raman spectrometer using a red laser with a wavelength of 633 nm



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 čištění 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 vypařené 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 mikroskopických (typ Eppendorf).

Mikro-Ramanova spektroskopie a optická mikroskopie drahých kamenů

Drahokamová výplň byla studována s respektem k vysoké kulturní historické vzácnosti předmětu. Po vyhodnocení všech dostupných analytických možností se jevil jako nejvhodnější využití mikro-Ramanova spektrometru. Měření za pomoci Ramanovy spektroskopie předcházelo 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 \times 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.

Energiové disperzní spektroskopie tmelu

Další metodou, která měla odhalit případné nesourodosti tmelu, byla energiové 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 skenovací elektronový mikroskop značky TESCAN doplněný systémem 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, kliš 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 softwaru, 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 voxelích, 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 nasazenované 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 μ m/300 μ m
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/m ²
Snímače rentgenového záření (16bitová hloubka rozlišení)	Plošný detektor pro 3D tomografii (200 μ m na pixel, počet pixelů – 2000 x 2000)
	Zakřivený diodový liniový detektor pro 2D tomografii (400 μ m 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 (μ m)	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 x 0,053 x 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 x 59 x 56

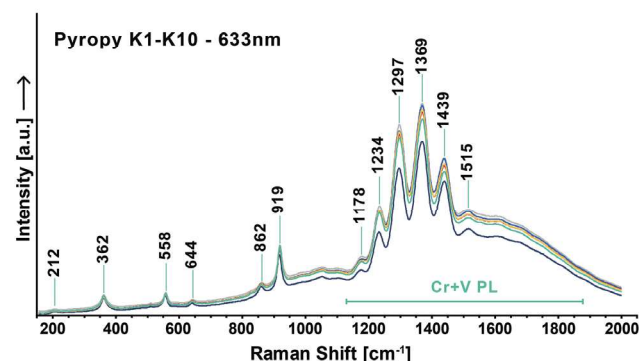
Z důvodu poměrně vysokého rozdílu objemové hmotnosti zlata (cca 19,3 g/cm³) a použitých drahých kamenů a současně tmelu v komůrkách (příhrádkách) přezky (cca 2–4 g/cm³) bylo možné prakticky analyzovat pouze její zlatý skelet a jeho další části (podkladová fólie pod drahými kameny), vysouvací nýty s jejich 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

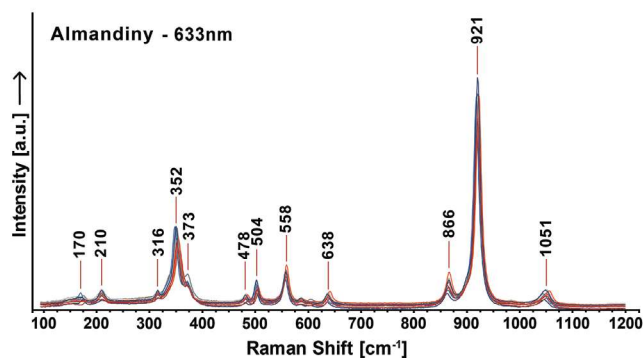
Výsledky mikro-Ramanovy spektrometrie drahých kamenů

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.

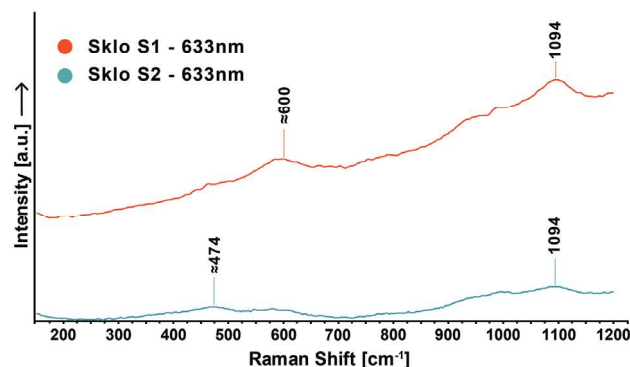
Hlavním cílem analytika na Ramanově spektrometrii je vybrat takovou excitační vlnovou délku laseru, aby způsobovala co nejmenší emisi fotoluminiscence, jak je jen možné. Pro toto měření však byl zvolen jiný přístup, a to záměrné vyvolání luminiscence, díky čemuž se právě podařilo potvrdit přítomnost 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 SiO₄ tetraedru, jeho rotace či ohýbání a natahování vlivem vnitřního uspořádání struktury. Za stejných podmínek byly měřeny i almandiny, které mají oproti pyropům spektrum rozdílné (viz obr. 10 a 11). Na samotném začátku lze vidět drobné projevy Fe²⁺ a poté opět rozmístění jednotlivých pásů dle uspořádání SiO₄ 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 [Nasdale – 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 zabývají 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 zbarvení.



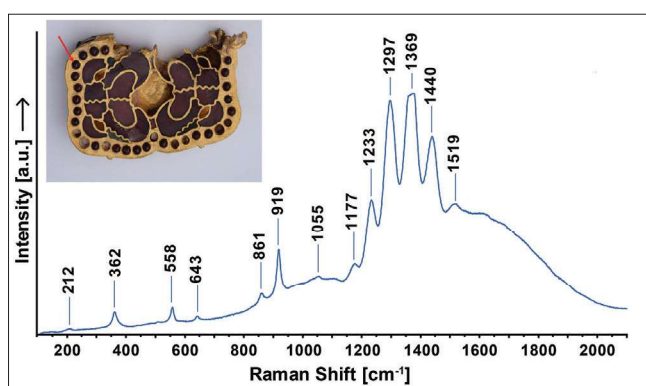
Obr. 10 Spektrum s výrazným luminiscenčním projevem od 1200 do 1800 cm⁻¹ (vyznačeno zelenou barvou). Měření pyropů pocházejí ze zachytne plotěnky / Spectrum with a distinct luminescence from 1200 to 1800 cm⁻¹ (indicated in green). The measured pyropes come from the buckle plate



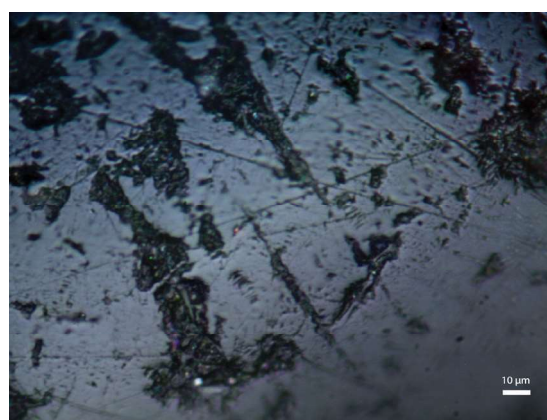
Obr. 11 Spektrum bez projevu luminiscence s charakteristickými projevy Fe^{2+} okolo 170 cm^{-1} . Měření almandiny pocházejí ze záchytné ploténky / Spectrum without luminescence with characteristic Fe^{2+} manifestations of around 170 cm^{-1} . The measured almandines come from the buckle plate



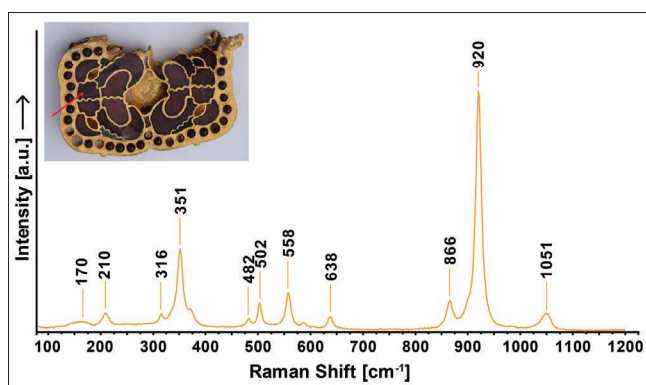
Obr. 12 Spektrum obsahuje měření ze dvou rozdílných skel S1 a S2, kdy vzhled cirka odpovídá sodnovápenatým sklům. Luminiscence je zde taktěž přítomná / The spectrum contains measurements from two different glasses S1 and S2, where the appearance corresponds to soda-lime glasses. Luminescence is also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



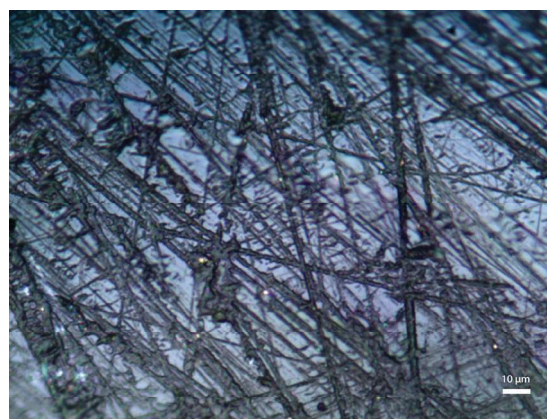
Obr. 13 Pozice měřeného kamene – českého granátu (vzorek K5) / Position of the measured stone – Czech garnet (sample K5)



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 bližší 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 skenovací elektronovým mikroskopem byly sestrojeny snímky zpětně odražených elektronů (BSE), kde bylo objeveno několik různých 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.