

# Degradace modelových „archeologických“ usní

Mgr. Gabriela Vyskočilová, RNDr. Alois Orlita, CSc., Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.

*Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita*

## ABSTRACT

*Mechanisms of leather degradation (new and historical ones) were described in the past. However, more detailed research of archeological leather degradation has not been done yet. Archeological leather is mainly influenced by soil degradation and biodegradation. Methods used for evaluation and analysis of new and historical leather were applied (fibre cohesion, pH, shrinkage temperature, SEM-EDX, determination of tensile strength) since there are no prescribed methods for archeological leather. The measurements were taken on new and artificially aged (they were buried in soil for 12 months) experimental vegetable tanned leather and chrome-tanned leather (both cowhide). The results were compared and it was concluded which methods are applicable to testing this material.*

## ABSTRAKT

*Mechanismy degradace usně (jak nové tak historické) byly v minulosti již popsány. Oproti tomu podrobnější výzkum prohlubující znalosti degradace archeologických usní zatím nebyl šířeji popsán. Archeologická useň je ovlivněna především půdní degradací a biodegradací. V rámci výzkumu byly využity metody používané k hodnocení a analyzování usní nových a historických (koherence vláken, pH, teplota smrštění, SEM-EDX, trhací zkoušky), protože pro archeologické usně zatím žádné metody doporučeny nebyly. Zkoušky byly prováděny na modelových tříslučiněných a chromočiněných hovězinových usních a to na nových a rok stárnutých zakopáním v zemině. Výsledky byly mezi sebou porovnány a závěrem bylo řečeno, které metody jsou vhodné pro zkoušení archeologických usní.*

## ÚVOD

Archeologické nálezy předmětů a jejich fragmentů z usně poskytují významné informace o vývoji lidstva. I přes četnost nálezů se jedná o materiál velmi opomíjený jak z hlediska konzervace, tak z hlediska znalostí mechanismů degradace.

Obecně se archeologické usně vyskytují v prostředí bez přístupu vzduchu, světla, za přítomnosti mikrobů a v relativně stálých podmínkách. Ve střední Evropě se nejčastěji setkáváme s nálezy usní v zasypaných jámkách a studnách, na pohřebištích, ve vodě nebo v bažinách. V případě archeologické usně dochází k jinému mechanismu degradace než u usní historických. Ty jsou ovlivněny především světlem, teplem, polutanty a výkyvy vlhkosti.

Cílem výzkumu je prohloubit znalosti o rychlosti a způsobu degradace kolagenního materiálu v půdním prostředí. Materiál pro výzkum byl přichystán zakopáním různých druhů nových tříslučiněných a chromočiněných usní do země. Práce je rozdělena do tří cyklů. Každý cyklus obsahuje komplexní analýzu materiálů. První cyklus byl proveden na vstupním materiálu. Druhý cyklus zkoušek byl uskutečněn po jednom roce od zakopání do země. Třetí cyklus bude proveden po dvou letech od zakopání vzorků. Uváděné výsledky vychází z porovnání prvních dvou cyklů. Jedná se tedy pouze o dílčí část výzkumu. Získané výsledky budou vztaženy a aplikovány na reálné archeologické nálezy.

## POUŽITÉ METODY A VZORKY

Pro stanovení a porovnání stupně degradace byly využity následující metody, které se využívají pro určení stavu degradace historických usní<sup>1</sup>:

**vizuální porovnání vzhledu a celkového stavu**

**zkouška soudržnosti vláken**

**měření pH materiálu**

**stanovení teploty smrštění**

**skenovací elektronová mikroskopie**

**prvková analýza EDX**

**stanovení pevnosti v tahu a prodloužení dle normy ČSN EN ISO 3376**

K prezentaci byly vybrány čtyři modelové a jeden archeologický vzorek. Vzorek **V8\_0** je modelově vyrobená, **tříslučiněná**, hovězinová useň (kontrolní vzorek). Vzorek **V8\_1** je tatáž tříslučiněná, hovězinová useň, která byla rok uložena v zemině. Vzorek **V14\_0** je modelově vyrobená, **chromočiněná**, hovězinová useň (kontrolní vzorek). Vzorek **V14\_1** je tatáž chromočiněná, hovězinová useň, která byla rok uložena v zemině. Vzorek **V2132** je archeologický vzorek, pocházející z výzkumu společnosti Archaia prováděného ve Veselí nad Moravou

## VÝSLEDKY VÝZKUMU

Všechny vzorky byly zkoušeny výše uvedenými metodami a dosažené výsledky jsou následující.

### Vzhled materiálu i vláken a určení soudržnosti vláken

Stanovení stupně koherence vláken bylo podrobně popsáno v literatuře [1; 2]. Tupou hranou skalpelu dojde k uvolnění několika vláken z rubové strany usně a posuzuje se jejich soudržnost, práškovitost, odpor usně proti škrábání skalpelem, délka vláken, kompaktnost, křehkost, drobnost. Vyšší citlivost metody se dosahuje zvlhčením uvolněných vláken destilovanou vodou a ponecháním vláken volně vyschnout na vzduchu. Výsledky zkoušky lze pozorovat pomocí lupy, pod mikroskopem i pouhým okem.

Podle výsledků lze materiál rozdělit do třech tříd. Do **třídy 1.** spadají vlákna dlouhá, soudržná, jejichž zastoupení je relativně větší než zastoupení prachových částic. Tato třída ukazuje na dobrý stav materiálu. Ve **třídě 2.** je zastoupení soudržných vláken a prachových částic stejné, vlákna jsou kratší než u třídy č. 1. Po namočení vláken a uschnutí není pozorováno jejich smrštění. Materiál je mírně degradovaný. V případě **třídy 3.** se jedná o vlákna málo soudržná, která se drolí a rozpadají na prach, podíl prachových částic je výrazně vyšší než podíl vláken; po smočení dochází ke smrštění a takováto useň je velmi silně degradovaná.

Ze zkoušky vyplynulo, že u vzorku **V8\_0** (obr. 1 – makrofoto) se jednalo o světle hnědou, pevnou, ale dobře ohebnou useň, jejíž vlákna byla dlouhá, pevná a světlá. Po navlhčení vodou se vlákna snadno dělila na jednotlivá vláčkénka, která vůbec nepráškovatěla, a byla tedy zařaditelná do třídy 1. Oproti tomu u vzorku **V8\_1** (obr. 2 – makrofoto) byla useň sice tmavě hnědá až černá, tvrdá, tuhá a špatně ohebná, vlákna k sobě byla slepená a tvořila silné svazky, které po zvlhčení vodou nešlo rozdělit na jednotlivá vláčkénka, ale nepráškovatěla. Vlákna tedy byla zařazena do třídy 2. V případě chromočiněných vzorků **V14\_0** a **V14\_1** došlo po roce jen k drobným změnám. Vzorek **V14\_0** (obr. 3

---

<sup>1</sup> Pro archeologické usně zatím žádné konkrétní metody vyvinuty a doporučeny nebyly

– makrofoto) byla rezavě hnědá useň s povrchovou úpravou, pevná, měkká a velmi dobře ohebná; vlákna byla pevná a dlouhá, i za sucha se dobře třepila na jednotlivá vlákénka, nepráškovatěla a byla tedy zařazena do třídy 1. Zestařený vzorek **V14\_1** (obr. 4 – makrofoto) byl lehce tmavší než vzorek nestárnutý, useň byla stále pevná, o trochu tužší, ale stále dobře ohebná; vlákna měla stejné vlastnosti jako V14\_0 a i tento vzorek byl zařazen do třídy 1.

Jediný reálný archeologický vzorek **V2132** (obr. 5 – makrofoto) byl velmi tmavě hnědý až černý, ohebný, ale nepříliš pevný; v porovnání s předchozími byla vlákna výrazně kratší a nedržela ve svazcích, snadno se lámala a lehce práškovatěla. Tato vlákna se pohybovala na rozmezí třídy 2. a 3.

## Měření pH

Měření pH se nejčastěji provádí dotykovou elektrodou na vodou zvlhčené usni. Lze ho měřit i z vodného výluhu, ale pro ten je potřeba velmi velké množství materiálu, který se musí rozstříhat a dojde tedy k destrukci, která většinou není žádoucí. Hodnota pH u historických usní<sup>2</sup> by měla být v rozmezí 4 – 5. Pokud je tato hodnota nižší než 3, jedná se o useň velmi poškozenou a to kvůli přítomnosti volných kyselin [1].

U všech vzorků bylo proměřeno pH pomocí již zmíněné dotykové elektrody a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Pro porovnání bylo proměřeno i pH půdy, v níž byly usně uloženy. Z výsledků je patrné, že v zemině dochází k ovlivnění pH usně dle složení půdy. Půda zde účinkuje jako jakýsi pufr a uchovává useň ve stabilním prostředí.

## Stanovení teploty smršťení

Je-li useň nebo jiný kolagenní materiál zcela promáčen umístěním ve vodě a postupně zahříván, dosáhne teplota bodu, kdy vzorek bude náhle a nevratně smršťen asi na třetinu své původní velikosti. Teplota, při které dojde ke smršťení, se nazývá teplotou smršťení  $T_s$ , a je závislá na druhu usně, způsobu činění, množství a typu poškození a podmínkách, za kterých byla  $T_s$  stanovena. Rozdíl mezi  $T_s$  historické<sup>3</sup> a nové usně je považován za informaci o různých chemických přeměnách, které se v činěném kolagenním materiálu vyskytly.  $T_s$  velmi dobře odráží stav usně a je proto vhodnou metodou určení stavu poškození v případě historických usní<sup>4</sup>. Do  $T_s$  se promítá i způsob činění a ze získaných hodnot lze tento diskutovat. [1; 3]

Zkouška se provádí na mikroskopu s elektricky vyhříváním stolkem. Vzorek vláken se umístí na mikroskopovací sklíčko s jamkou a po dobu 10 min je smáčen destilovanou vodou. Vlákna jsou následně rozvlákněna tupou hranou skalpelu. Takto připravený vzorek se přikryje krycím sklíčkem a umístí pod mikroskop. Stolek se zahřívá konstantní rychlostí 2 °C za minutu. V rámci správnosti měření se provádí alespoň dvě měření stejného vzorku a v případě odchylky větší než 2 °C se provede třetí měření.

Z naměřených hodnot  $T_s$  (tabulka 2) vyplývá, že kromě vzorku V2132, jsou všechny ve velmi dobrém stavu<sup>5</sup>.  $T_s$  reálného archeologického vzorku V2132 byla nižší než u modelových usní, nicméně byla tato hodnota překvapivě stále dostatečně vysoká a tuto useň nelze označit jako značně

---

<sup>2</sup> Viz pozn. 1

<sup>3</sup> Viz pozn. 1

<sup>4</sup> Použití na archeologické usně zatím nebylo popsáno.

<sup>5</sup> Hodnoty  $T_s$  pro tříslučiněné usně se pohybují mezi 70 – 85°C, pro chromočiněná usně je tato hodnota v okolí 100°C.

degradovanou<sup>6</sup>. Co se způsobu činění týče, je patrné, že vzorky V8\_0, V8\_1 a V2132 jsou tříslučinně oproti chromočiněným vzorkům V14\_0 a V14\_1.

### Skenovací elektronový mikroskop

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo pozorováno poškození a rozpad jednotlivých vláken. U vzorku **V8\_1** (obr. 2 – foto SEM) degradace již započala. Degradovaná vlákna byla slepená k sobě, mnohdy nebyla ani dobře pozorovatelná a došlo k celkovému rozpadu struktury. Byla již viditelná počáteční degradace bílkovin, kdy dochází k naleptání vláken a ztrátě popletenosti kolagenních snopců. Oproti tomu měl vzorek **V8\_0** (obr. 1 – foto SEM) pevná, dlouhá vlákna, která se neštěpila, a degradace bílkovin zde ještě nezačala. V případě obou vzorků **V14** nebyly viditelné výrazné rozdíly. Jednalo se o chromočiněnou useň, která je vůči degradaci obecně odolnější. Nicméně i zde byla na vzorku V14\_1 (obr. 4 – foto SEM) vidět počínající degradace bílkovin. Vlákna byla sice pevná a dlouhá (stejně jako V14\_0), ale jejich povrch se začínal pomalu narušovat a neměla tak hladkou strukturu jako v případě V14\_0 (obr. 3 – foto SEM).

Na archeologickém vzorku V2132 (obr. 5 – foto SEM) byla sice viditelná jednotlivá, relativně hladká vlákna, ale jejich meziprostor byl prázdný a držela tak pospolu pouze díky vzájemné propletenosti.

### EDX prvková analýza

Pomocí EDX prvkové analýzy bylo pozorováno, zda se prvky půdy váží na kolagenní substrát. Porovnáním vzorku **V8\_0** (obr. 1 – EDX spektrum) a **V8\_1** (obr. 2 – EDX spektrum) bylo patrné, že po umělém stárnutí v půdě se v usni výrazně snížilo množství N a S (v obou případech téměř o polovinu), naopak se zvýšil obsah C a Ca. Oproti vzorku V8\_0 se ve vzorku V8\_1 navíc vyskytovaly prvky běžně obsažené v půdě jako je Mg, Si, Cl, Al, K a především Fe (ačkoli jen v malém množství)<sup>7</sup>. Podobné výsledky poskytly i oba vzorky **V14** (obr. 3 a 4 – EDX spektra). I zde se zvýšilo množství C a snížil se obsah N a S (až o polovinu). Jediným rozdílem oproti vzorkům V8 byla naprostá absence Fe, které zde nebylo navázáno, a naopak přítomnost Cr použitého při činění. V případě vzorku **V2132** (obr. 5 – EDX spektrum) byly prvky, přítomné v usni, víceméně totožné se vzorkem V8\_1. Obsah Fe byl v tomto přirozeně stárnutém vzorku přibližně dvojnásobný. Stejně tak byl vyšší i obsah C a Ca a oproti tomu nižší obsah N a S.

Lze říci, že při dlouhodobém kontaktu usně se zeminou dochází k výraznému snížení obsahu N a S v porovnání s usní kontrolní, tedy nedegradovanou. Naopak se zvyšuje obsah C a Ca. Ze zeminy se do usně dostávají i některé další prvky jako např. Mg, Al, Si, K a především Fe způsobující zčernání. V případě chromočiněných usní se ve hmotě nevyskytovalo Fe a u tříslučinných usní se naopak nevyskytoval Cr. Tuto orientační prvkovou analýzu lze použít i k určení druhu činění.

### Trhací zkoušky

Při této zkoušce dochází ke stanovení pevnosti usně. Zaznamenává se maximální síla, při které dojde k přetržení zkušební tělesa. Zkouška byla provedena dle příslušné normy [4]. Porovnáním hodnot nových usní a uměle stárnutých lze pozorovat, zda v usni došlo k degradaci a zhoršení mechanických vlastností. Nevýhodou této zkoušky je potřeba velkého množství materiálu a jeho destrukce. Metoda je tedy vhodná pouze pro zkušební vzorky.

<sup>6</sup> Za silně degradovanou se považuje useň, jejíž Ts je nižší než 45°C.

<sup>7</sup> Ve spektru přítomné Au je důsledkem nutnosti zvodivit vzorek před samotnou analýzou.

V případě vzorku **V8\_1** došlo k výraznému snížení mechanických vlastností (graf 1) oproti kontrolnímu vzorku **V8\_0**. U vzorku **V14\_1** došlo k relativně malému zhoršení mechanických vlastností. Zkouška opět potvrdila, že chromočiněná useň je výrazně odolnější k půdní degradaci. Pro vzorek **V2132** nebyla tato zkouška prováděna z důvodu nedostatečného množství materiálu.

## **SHRNUTÍ A ZÁVĚR**

Cílem práce bylo pozorovat a porovnat změny, ke kterým po roce stárnutí došlo, a to jak mezi usní novou a zestařenou, tak mezi usní tříslučiněnou a chromočiněnou. Pro porovnání byl zkoušen i jeden reálný archeologický vzorek.

U tříslučiněných usní došlo podle očekávání již po jednom roce k barevné změně, způsobené reakcí třísliva s ionty Fe. Stejně tak došlo i ke změně mechanických vlastností. V případě chromočiněných usní po jednoročním intervalu nedošlo k výraznější degradaci a to díky přítomnému Cr, poskytujícímu usní zvýšenou odolnost vůči degradaci. Z výsledků vyplynulo, že mechanické vlastnosti jsou po jednom roce uložení v zemině částečně ovlivňovány biochemickými i mechanickými vlivy (abraze, tlak). K totální degradaci kolagenního substrátu ale po takto krátké době nedochází.

Dalším poznatkem vyplývajícím z měření pH je, že půda účinkuje jako pufr kyselosti. Pokud je pH půdy v neutrální oblasti, zvyšuje se pak i pH usně. V neutrální či zásadité půdě je kyselá hydrolyza blokována a uplatňuje se především biodegradace. Tato zkouška se ukázala jako nevhodná pro určování stupně degradace usně.

Teplota smršnění se po roce stárnutí výrazně nezměnila a hodnoty odpovídaly předpokládaným teplotám (činění tříslím cca 75 °C, činění chromem cca 100 °C). V případě archeologické usně byla  $T_s$  nižší (59 °C), což potvrzuje jistou degradaci materiálu. Nicméně teplota byla stále dostatečně vysoká v porovnání se vzhledem a celkovým stavem materiálu. Ani tato zkouška se tedy bohužel neukázala jako vhodný postup k určení úrovně degradace.

Skenovací elektronový mikroskop poskytuje zvětšení vhodné pro pozorování rozpadu kolagenního substrátu.

Analýza EDX potvrdila předpoklad, že je useň ovlivněna složením půdy. Prvky, které se vyskytují v půdě, přecházejí do usně a dále ji ovlivňují (např. ionty Fe způsobují zčernání). Na rozdíl od historických usní zde ale např. S nemá hlavní vliv na průběh rozkladu.

Pro historické usně běžně používané měření pH a  $T_s$  nejsou bohužel v případě archeologických usní příliš vhodné metody určení úrovně rozkladu. Trhací zkoušky je možné provádět pouze na dostatečně velkém množství materiálu, kdy dochází k jeho destrukci, což je v případě archeologických nálezů nežádoucí. Tato metoda je tedy vhodná pouze pro modelové vzorky. SEM-EDX analýza se zdá být vcelku vhodná jak k zobrazení rozpadu vláken, tak k určení způsobu činění, ale kvůli své finanční nákladnosti je třeba zvážit, zda má smysl ji využít. Pouze určení koherence vláken se zdá být odpovídající skutečnému stavu materiálu a úrovni degradace. Nevýhodou této metody je značná subjektivnost vyhodnocení. Žádnou z použitých metod tedy nelze doporučit jako naprosto vhodnou k určení stupně degradace usně a je třeba pokračovat ve výzkumu a hledat další možné metody.

## **Poděkování**

Děkujeme Mgr. D. Pavlíňákovi z Regionálního VaV centra pro nízkonákladové plazmové a nanotechnologické povrchové úpravy (CEPLANT) za provedení trhacích zkoušek a analýz SEM-EDX a Mgr. A. Hochovi ze společnosti Archaia Brno o.p.s.

## Literatura

- [1] **Odvárková, Jana**, et al. *Metodické pokyny ke konzervaci usňových nebo pergamenových knižních vazeb a ostatních sbírkových předmětů vyrobených z kůže a pergamenu*; 1999
- [2] **Ďurovič, Michal**, et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*; 2002
- [3] **Kite, Maria; Thomson, Roy**. *Conservation of leather and related materials*; 2006
- [4] International standard ČSN EN ISO 3376: Leather – Physical and mechanical tests – Determination of tensile strength and percentage extension; 2011
- [5] **Kopecká, Ivana**. *Průzkum historických materiálů*; 2005

*Tabulky, grafy, obrázky*

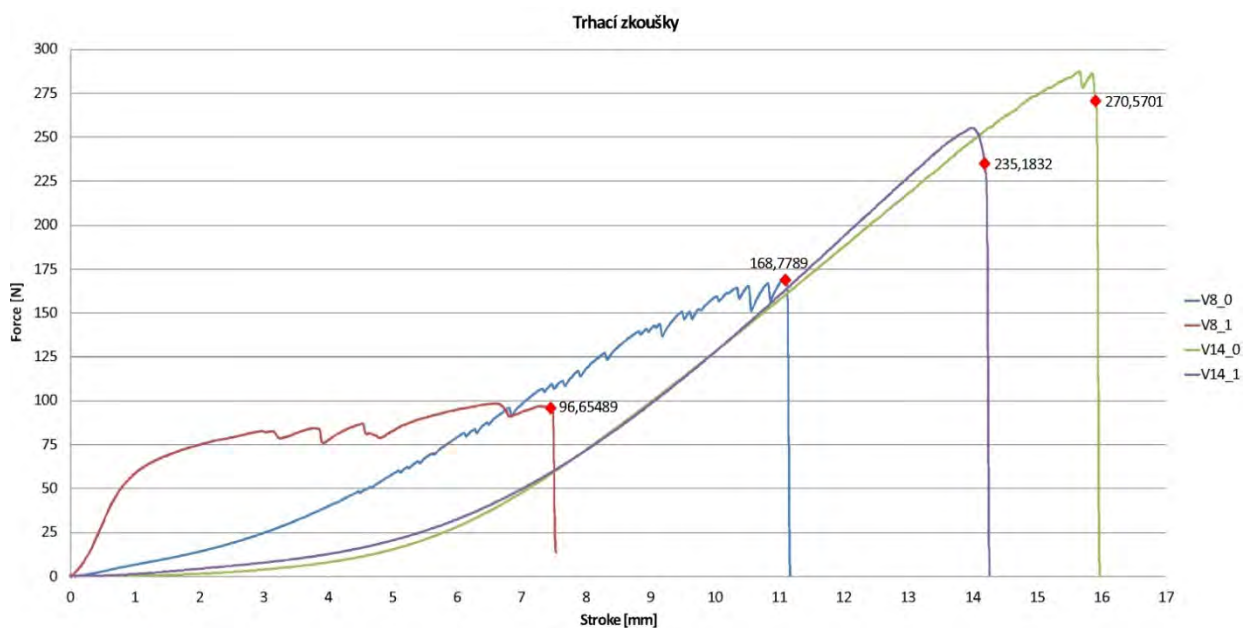
*Tabulka 1: Naměřené hodnoty pH*

Vzorek	pH
V8_0	4,6
V8_1	6,4
V14_0	4,2
V14_1	7,1
V2132	6,0
půda	6,9

*Tabulka 2: Naměřené teploty smrštění*

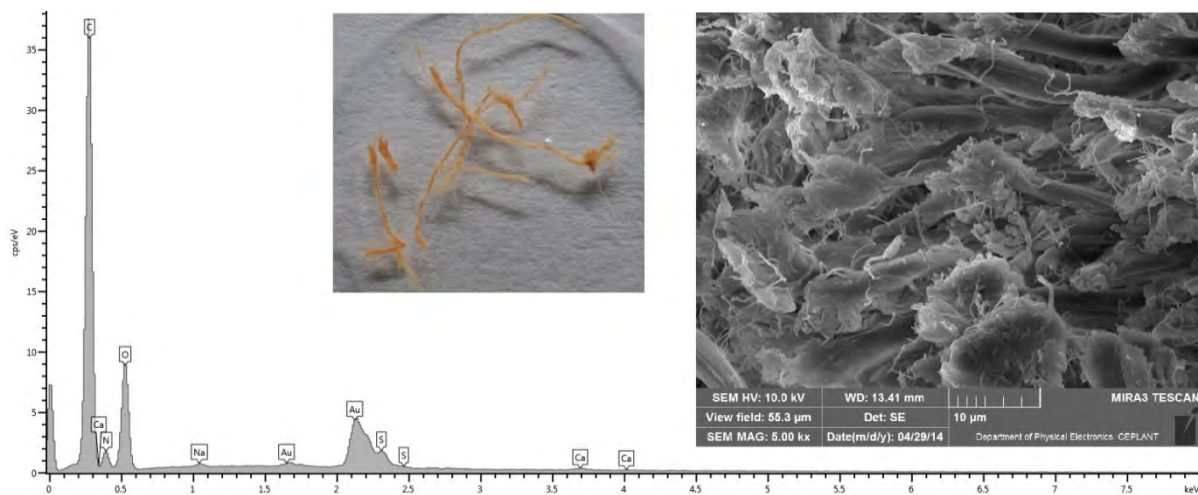
Vzorek	T <sub>s</sub> [°C]
V8_0	75
V8_1	78
V14_0	103
V14_1	101
V2132	59

**Grafy:**

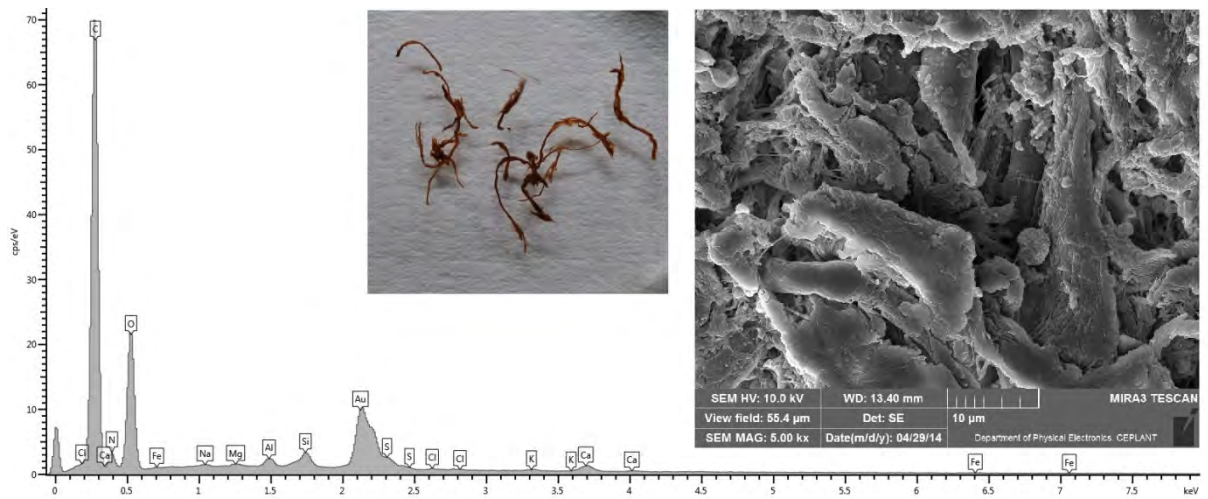


*Graf 1: Grafický průběh trhacích zkoušek. Vyznačené body znázorňují sílu, při které došlo k přetržení tělesa.*

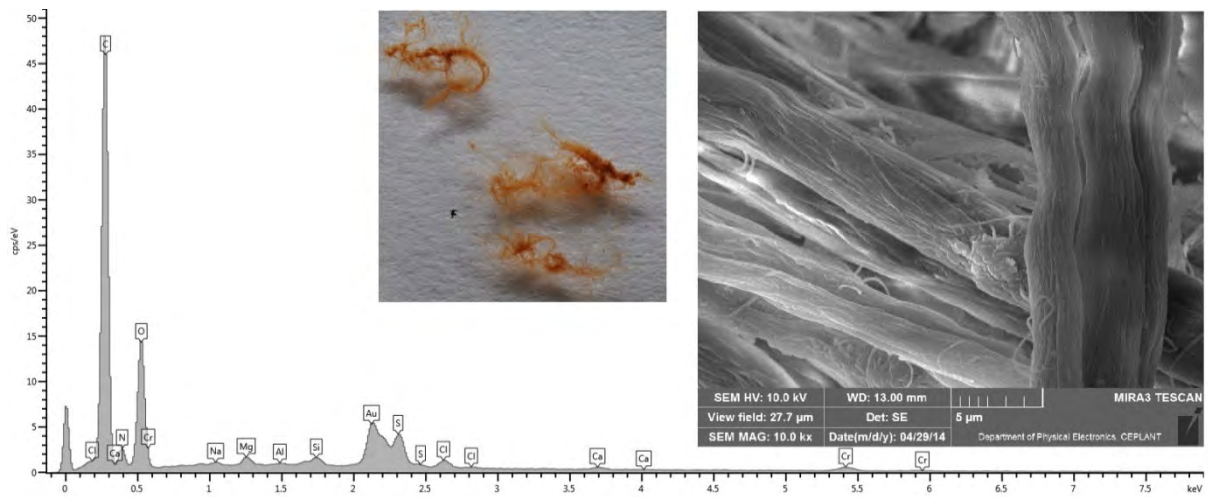
**Obrázky:**



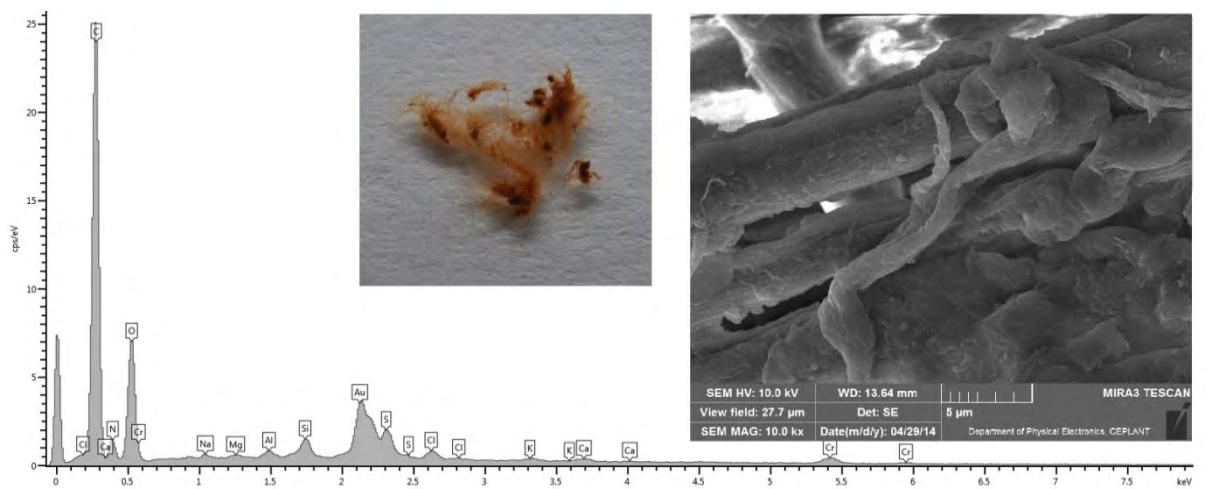
*Obr. 1: V8\_0 - EDX spektrum, makrofoto, foto SEM*



Obr. 2: V8\_1 - EDX spektrum, makrofoto, foto SEM

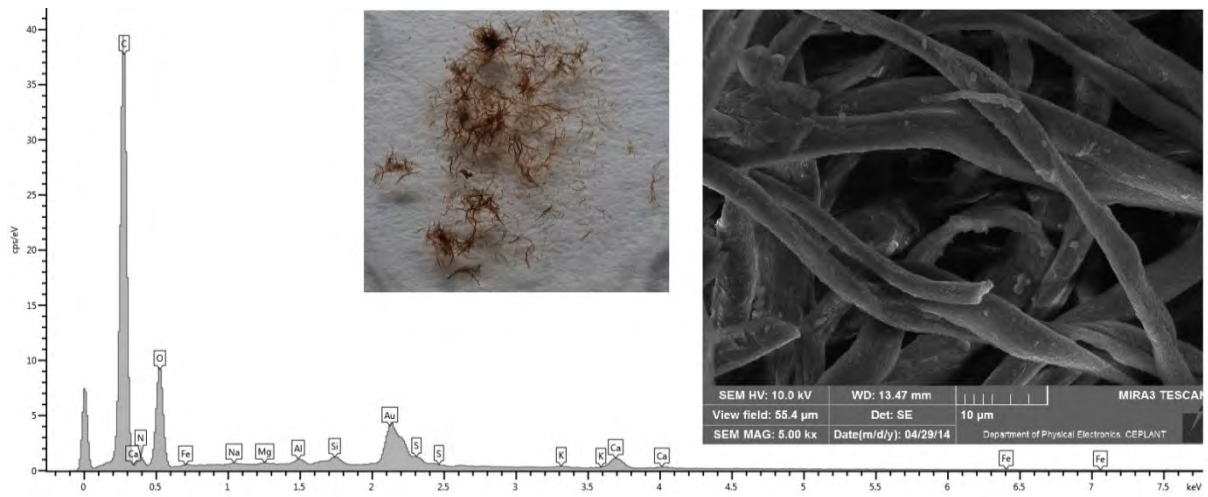


Obr. 3: V14\_0 - EDX spektrum, makrofoto, foto SEM



Obr. 4: V14\_1 - EDX spektrum, makrofoto, foto SEM





Obr. 5: V2132 - EDX spektrum, makrofoto, foto SEM