

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

**Katedra analytické chemie**

---

VYUŽITÍ SPEKTROMETRICKÝCH METOD  
PRO STUDIUM STÁŘÍ RUKOPISŮ  
(LITERÁRNÍ REŠERŠE)

Bakalářská práce  
studijního oboru klinická a toxikologická analýza

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele RNDr. Karla Nesměráka, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně citoval.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 1. května 2007.



## Obsah

1	Cíl práce .....	4
2	Hmotná stránka rukopisů .....	5
2.1	Psací materiály .....	5
2.1.1	Pergamen .....	5
2.1.2	Papír .....	6
2.2	Psací hmoty .....	7
2.2.1	Barvy .....	7
2.2.2	Inkousty .....	9
3	Spektrometrické metody pro datování rukopisů .....	11
3.1	Rentgenová spektrometrie .....	12
3.1.1	Rentgenová difraktometrie .....	12
3.1.2	Metoda PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) .....	13
3.2	Infračervená spektrometrie .....	14
3.3	Ramanova spektrometrie .....	14
3.4	Hmotnostní spektrometrie .....	15
3.4.1	Laserová desorpční hmotnostní spektrometrie .....	15
3.5	Augerova scanovací mikroskopie .....	16
4	Případ Mapy Vinlandu .....	18
4.1	Mapa Vindlandu – popis a historie .....	18
4.2	Analýzy Mapy Vinlandu a spory o jejich interpretaci .....	18
5	Závěr .....	20
	Literatura .....	21

# 1 CÍL PRÁCE

Cílem předkládané bakalářské práce je shromáždit a podat přehled o spektrometrických metodách používaných pro datování stáří starých rukopisů, a demonstrovat jejich použití na příkladu *Mapy Vinlandu*.

K řešení výtčeného cíle byla provedena důkladná rešerše pomocí Chemical Abstracts a po vyhledání a prostudování relevantních literárních dat vypracována tato rešeršní práce. V první části práce je podán základní přehled o hmotné stránce rukopisů o druzích a vlastnostech používaných psacích materiálů a psacích hmot. Druhá část práce shrnuje teoretické principy a praktické aplikace spektrometrických metod používaných pro studium stáří rukopisů ať již za účelem jejich datování či potvrzení jejich pravosti. Důvodem širokého využívání spektrometrických metod k tomuto účelu je především možnost provedení neinvazivní a nedestruktivní analýzy, případně velmi malé nároky na objem odebíraného vzorku (KOPECKÁ a NEJEDLÝ, 2005). Konečně v závěrečné kapitole je podán přehled problematiky datování *Mapy Vinlandu*, nejprozkoumanějšího rukopisu z hlediska použití spektrometrických metod.

## 2 HMOTNÁ STRÁNKA RUKOPISŮ

Z pohledu hmotné stránky rukopisu rozlišujeme psací materiály (tedy to na co je psáno) a psací hmoty (tedy to co tvoří hmotu písma). Jako psacích materiálů se ve středověku užívalo především pergamentu a papíru, zcela výjimečně jiných materiálů např. papyru. Psací hmoty se podle svého chemického složení dělí na barvy (jejichž principem je přilepení barevného pigmentu pojivem k psacímu materiálu) a inkousty založené na vzniku barevných komplexů železa s tříslovinami.

### 2.1 PSACÍ MATERIÁLY

#### 2.1.1 Pergamen

Pergamen (ZELINGER *et al.*, 1992) se jako nosič písma začal příležitostně používat už na přelomu 3. a 2. tisíciletí před naším letopočtem. S rozvojem písma ve druhém století před naším letopočtem byl postup výroby pergamentu inovován v řeckém městě Pergamon (dnes turecká Bergana) a pergamen se stal až do rozšíření papíru nejdůležitějším záznamovým materiálem. Svou fyzickou konstitucí byl přímo předurčen pro výrobu knih a stal se obecně psací látkou až do začátku 13. století. Teprve od 14. století začal být vytlačován papírem.

**Chemická stavba pergamentu.** Základní stavební jednotkou pergamentu je vláknitá bílkovina kolagen. Řetěz aminokyselin je zkroucen do levotočivé šroubovice, tři tyto šroubovice navzájem kolem sebe ovinuté a mající společnou osu tvoří molekulu tropokolagenu. Pět molekul tropokolagenu vzájemně posunutých o určitý interval tvoří mikrofibrilu. Mikrofibrily se dále sdružují do fibril a větších vláknitých útvarů. Ostatními látkami tvořící pergamen jsou globulární bílkoviny a glykoproteiny, voda, tuk, malé množství vápenatých solí a různé dusíkaté sloučeniny. Vlastnosti pergamentu je možno do značné míry odvodit od struktury kůže a od způsobu, jak byla zpracována. Důsledek toho, že kůže po loužení ve vápeném mléce nebyly odvápněny, znamená, že v pergamentu zůstalo velké množství vápenatých iontů, vázaných na karboxylové skupiny makromolekul

kolagenu. Tento přebytek alkality určuje některé vlastnosti pergamenu. Jednou z jeho vlastností je jeho vysoká odolnost vůči kyselému prostředí (alkalická rezerva). Alkalita dále zaručuje pergamenu i větší odolnost vůči plísním, které většinou potřebují pro svůj vývoj mírně kyselé prostředí. Naopak vysoká alkalita může zvláště ve vlhkém prostředí vyvolávat hydrolýzu kolagenu a především tuků, což má za následek žloutnutí pergamenu, které je zvláště výrazné v případě, že je pergamen často používán nebo vystaven prachu a zamaštění dotyky prstů. Pergamen je vysoce hygroskopický materiál a při relativní vlhkosti 80 % může rovnovážný obsah vody dosáhnout až 30 % (vztaženo na hmotnost suchého pergamenu).

**Výroba pergamenu.** Ve středověku se pro výrobu pergamenu používaly především kůže z oslů, ovcí, telat nebo kůzlat. Určitou dobu byly máčeny ve vápenné lázni, tím se odstranila vrstva chlupů a všech nežádoucích elementů. Po vytažení z lázně se posypala sádrou a uhlazovala špachtlí a pemzou. Dále se potírala olovenou nebo zinkovou bělobou rozdělanou v oleji. Získaná holina nebyla po vyprání odvápněna, nýbrž byla ve vlhkém stavu napnutá na rám, kde postupně vysychala a pečlivým škrábáním byla upravována její tloušťka a povrch do požadované kvality. Později byl povrch broušen, bělen, případně barven, byla do něj vtírána různá plniva (křída, vápno, mastek), byl mazán a konečně hlazen. Těmito zmíněnými výrobními zásahy byla měněna kvalita pergamenu. Pro psací účely a pro malbu byl používán jemný a tenký pergamen, zatímco silnější a hrubší druhy byly zpracovávány na knižní vazbu. Pergamen s nejvyšší kvalitou se nazývá *velin*. Jednalo se o pergamen vyrobený z kůže velice mladých nebo ještě nenarozených kůzlat nebo jehňat. Před vlastním psáním se pergamen upravil do žádaného formátu a provedlo se jeho linkování inkoustem, olůvkem nebo jen rydlem (tzv. suché linkování).

Protože pergamen byl drahou surovinou, jejíž produkce byla limitována středověkým hospodářstvím, bylo často užíváno pergamenů již jednou popsaných. Jejich písmo se smylo a oškrábalo. Takové pergameny se nazývají *palimpsesty*. Původní písmo je často možné zviditelnit chemickými nebo fyzikálními metodami.

### 2.1.2 Papír

**Chemická stavba papíru.** Základem papíru jsou zplstěná vlákna celulózy. Celulóza je lineární polymer  $\beta$ -D-glukózy. Hlavní surovinou pro výrobu papíru je celulóza získávaná ze dřeva. Skutečná supramolekulární struktura dřevoviny je poměrně složitá, kromě celulózy obsahuje ještě lignin, hemicelulózy, pryskyřice a další látky. Lignin, složitá

vysokomolekulární látka fenolického charakteru, spojuje vlákna celulózy. Je málo odolný vůči oxidaci a produkty oxidace jsou zbarveny hnědě. Hemicelulózy jsou polysacharidy nižšího polymeračního stupně, které obalují vlákna celulózy. Snadněji se hydratují vodou a rozpouštějí se v alkáliích. Celulóza připravená zpracováním dřeva má proto většinou horší vlastnosti (nižší molekulovou hmotnost, vyšší obsah karboxylových a karbonylových skupin, vyšší kyselost) než celulóza připravená například z bavlny (ZELINGER *et al.*, 1992).

**Výroba papíru.** Zdroje celulosových vláken v historickém vývoji papíru byly různé. V našich zemích to byly většinou lněné hadry, které se čistily, podrobovaly fermentálnímu rozkladu, bělily se na slunci a mlely. Ze vzniklých celulosových vláken se připravovala vodná suspenze (kaše), která se ručně čerpala papírenským sítem. Takto připravený vlhký papír se dále lisoval, sušil, případně klížil klihem, škrobem. V průběhu 19. století nastaly důležité změny (rozšíření zpracování dřevoviny), které ve svých důsledcích významně ovlivnily kvalitu papíru a jeho odolnost vůči stárnutí.

## 2.2 PSACÍ HMOTY

### 2.2.1 Barvy

Barvy se připravují smíšením pigmentu a pojiva. Jejich charakteristickou vlastností je, že nepronikají do hloubky psacího materiálu, jsou nerozpustné ve vodě (FELLER, 1986), (MILLS a WHITE, 1999), (ROY, 1993).

**Pigmenty** jsou barevné sloučeniny, které jsou prakticky nerozpustné, a to jak ve vodě, tak i ve většině organických rozpouštědel. Pigmenty se používají k barvení plastických hmot a umělých chemických vláken ve hmotě, dále k výrobě tiskových a olejových barviv a laků. Podle chemického složení lze rozdělit do dvou velkých skupin:

- a) *anorganické pigmenty* – mohou být buď přírodní nebo syntetické. Obvykle jsou to oxidy a sulfidy kovů (olovo, kadmium, rtuť) nebo uhlíková čern. V porovnání s organickými pigmenty jsou dosti chudé na odstíny, mají menší barvicí sílu a často jsou kalných odstínů.
- b) *organické pigmenty* – v porovnání s anorganickými pigmenty mají menší hustotu, větší povrch, jsou transparentnější, mají větší barvicí sílu, jsou čistší v odstínech, avšak úměrně tomu jsou dražší. Mohou být jak přírodního (rostliny ale i živočichové) tak syntetického původu. Příkladem může být karmín, šafrán, indigo.

Tab. 1.1. Nejčastěji užívané anorganické pigmenty ve středověké knižní malbě

barva	název pigmentu	složení
bílá	olovnatá běloba	zásaditý uhličitan olovnatý $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
žlutá	auripigment	přírodní sulfid arsenitý $\text{As}_2\text{S}_3$
	žluté okry	přírodní směs hydratovaných oxidů železitých s křemičitanem hlinitým
červená	minium (suřík)	olovičitan olovnatý $\text{Pb}_3\text{O}_4$
	rumělka (cinobr)	sulfid rtuťnatý $\text{HgS}$
modrá	azurit	přírodní zásaditý uhličitan měďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$
	ultramarín	hlinitokřemičitan sodný $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{S}_2$
zelená	malachit	zásaditý uhličitan měďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$
zlatá		práškové zlato

Středověcí iluminátoři v zásadě dávali přednost použití anorganických pigmentů, protože byly již tehdy známé jako méně těkavé a stabilnější než organické pigmenty (tab. 1.1). Nejvíce používanými anorganickými pigmenty byly zejména:

- *Rumělka (cinobr)* se připravovala mletím přírodního minerálu cinabaritu, nebo synteticky. Cinabarit byl znám již v 6. stol. př. Kr. v Řecku a pravděpodobně dlouho před tím v Asii. Metoda přípravy rumělky sublimací byla používána pravděpodobně až v pokročilém středověku, přestože byla známa už od 8. stol. Mokrý proces výroby rumělky byl objeven v roce 1687 v Německu a je to jediná metoda, která je dnes v Evropě užívána. Přestože je rumělka jedním z nejdražších pigmentů, byla identifikovaná na mnoha evropských malbách téměř ve všech obdobích.
- *Suřík (minium)*. Přírodní minerál, minium, byl používán jako pigment pouze v nejstarších dobách, suřík je jedním z nejstarších pigmentů, připravených uměle. Vyráběl se z oxidu olovnatého oxidací při 500–550 °C. Suřík byl používán od starověku, jsou o něm zmínky v čínských textech z 5. století př. Kr. Byl identifikován na římských malbách z 2.–4. století po Kr., na nástěnných malbách a obrazech na hedvábí ve střední Asii z 10.–11. století.
- *Azurit*. Přírodní pigment se získá rozemletím minerálu azuritu, promytím a proséváním. Hrubě mletý azurit poskytoval tmavý odstín, jemně mletý byl světlejší. Minerál azurit se vyskytuje na mnoha místech na celém světě, obvykle společně s malachitem, jehož naleziště jsou hojnější.



**Jako pojiv** (PICKOVÁ a ZELINGER, 1981; ZELINGER *et al.*, 1987, ZELINGER *et al.*, 1992) se užívalo rostlinných gum (arabská guma, klovatiny: třešňová, švestková, meruňková, broskvová), tragantu, vaječného bílku, želatiny, pergamenového klišu s medem, řídce pryskyřice, výjimečně vaječného žloutku, kaseinu a velice vzácně i včelího vosku.

Barvy se používaly především k výzdobě rukopisů (iluminace), ke zdůrazňování nadpisů (tzv. rubrikace), výjimečně k psaní běžného textu (psaní zlatem, stříbrem). Užívalo se jich i k psaní vodou smyitelných poznámek (glosy, překlady). Mechanismus psaní barvou tedy spočívá v přilepení upráškováného pigmentu pojivem k podložce. Protože částice pigmentu jsou poměrně velkých rozměrů, nevniká barva do pergamenu, pouze ulpívá na jeho povrchu. Pigmenty jsou většinou látky chemicky stálé, může ovšem docházet:

1. ke změně krystalové soustavy – u rumělky dochází při dlouhodobém uložení v temnu k přeměně hexagonální červené rumělky na kubickou rumělku černou, což vede ke ztmavnutí odstínu, proces je vratný;
2. ke vzniku tzv. *krakeláže* – k vytvoření mikroskopických trhlin v původně jednolitém povrchu důsledkem pohybu podkladu (pergamen je silně hygroskopický materiál, citlivě reagující na výkyvy vzdušné vlhkosti);
3. zcela výjimečně dochází vlivem prostředí ke změně barevného odstínu.

### 2.2.2 Inkousty

Inkousty (ZELINGER *et al.*, 1987; ZELINGER *et al.*, 1992) užívané k psaní běžného textu se z chemického hlediska dělí na inkousty sazové a inkousty duběnkové.

**Sazové inkousty**, neboli tuše jsou v podstatě barvami. Jedná se o disperze uhlíku různého původu v pojivu. Platí o nich co bylo řečeno výše o barvách.

**Inkousty železitoduběnkové**, (též taninové, železitogallové), se od 2. století př. Kr. do 19. století staly nejpoužívanější psací látkou pro běžný text. Podstatu inkoustu tvoří černé tanáty železa. Připravují se smíšením roztoku obsahujícího především železnaté ionty (nejčastěji byl užíván síran železnatý – zelená skalice, ale i rez ap.) a extraktu bohatého na tanin (odvary z duběnek, kůry dubu, jilmu, olše, ořešáku aj.). K inkoustu se dále přidává zahušřovací-pojivo (arabská guma, rostlinné klovatiny) a konzervační přísady (líh, ocet), aby inkoust neplesnivěl. Reakcí železnatých iontů s taninem (tvořen především estery sacharidů s kyselinou gallovou ap.) vzniká ve vodě rozpustná sloučenina nazývaná tanát

železnatý. Ten působením vzdušného kyslíku pomalu oxiduje na nerozpustný černý tanát železitý. Kromě obou tanátů obsahuje roztok dále volné železnaté a železité ionty a často i ionty měďnaté, neboť středověkou zelenou skalici často doprovázela modrá skalice (síran měďnatý) a další sloučeniny. Vzniklý inkoust je tedy chemicky velmi složitý. Takto připravený inkoust se při psaní ukládá nejen na povrch pergamenu, kde hlavní složku tvoří nerozpustný tanát železitý (mechanismus obdobný barvě), ale proniká i mezi vlákna pergamenu, do hloubky pergamenové masy, hlavní složkou je zde tanát železnatý a ostatní rozpustné sloučeniny.

Velkou nevýhodou železitoduběnkových inkoustů je jejich kyselost, která může vážně poškodit pergamen či papír tímto inkoustem popsáný. Je to způsobeno přítomností kyseliny sírové a kyseliny gallové. Významnou roli hrají i ionty železa, které působí jako oxidační katalyzátor degradace papíru.

Charakteristickým rysem železitoduběnkového inkoustu je dlouhodobá chemická přeměna tanátů železa až na hydroxidy a oxidy železa, přičemž postupně mizí i organická složka inkoustu (tanin), uplatňuje se i mikrobiologická degradace. Inkoust přechází z barvy černé na rezavou až žlutou; obecně platí, že asi po 80 letech dochází k přechodu barvy písma rukopisu z černé na nahnědlou, ve stáří 160 let do čistě hnědé a dále až na rezavou. Doba přeměny však závisí na čase, množství pojiva přidaného k inkoustu, alkalitě pergamenu, na podmínkách uložení rukopisu a dalších faktorech. Na povrchu pergamenu vzniká vrstva krusty, která pod sebou ukrývá produkty stárnutí látek proniklých do struktury pergamenu. Často se lze setkat i s přítomností zelené barvy (někdy až po odškrábnutí krusty), která je produktem přeměny měďnatých iontů na uhličitan měďnatý, byl-li v inkoustu přítomen síran měďnatý.

Vybledlá barva železitoduběnkových inkoustů je často obnovována pomocí chemických reakcí. Chemické procesy obnovení rukopisu spočívají na skutečnosti, že ve vybledlém inkoustu je sice rozrušena organická látka, ale na povrchu zůstává určité množství železitých iontů. Tyto ionty se využívají k znovuvytvoření barevných sloučenin, které obnovují čitelnost inkoustu. Je celá řada způsobů, které tento problém řeší. Jednou z nejstarších a nejčastěji používaných metod je regenerace inkoustů pomocí roztoku kyseliny gallové a taninu. Tímto způsobem by měl být obnoven inkoust podobného složení jako inkoust původní. Znalost faktu, že rukopis byl podroben chemickému procesu k obnově čitelnosti inkoustu je velmi důležitá pro případné použití datovacích metod, aby nebylo dosaženo chybného výsledku.

### 3 SPEKTROMETRICKÉ METODY PRO DATOVÁNÍ RUKOPISŮ

Spektrometrické metody jsou nejčastěji používané analytické metody při průzkumu památek. Jak bylo uvedeno výše v kap. 1 je hlavním důvodem jejich širokého užití v problematice datování starých rukopisů možnost provedení neinvazivní a nedestruktivní analýzy, nebo v případě metod nepracujících *in situ* velmi malé nároky na objem odebíraného vzorku (KOPECKÁ a NEJEDLÝ, 2005). Většina spektrometrických metod pro datování rukopisů je tzv. nepřímá, tj. stáří rukopisu se potvrzuje či vyvrací na základě složení barev nebo inkoustů použitých k psaní (např. daný pigment byl/nebyl v údajné době napsání rukopisu používán).

Spektrometrické metody se tradičně dělí podle vlnové délky elektromagnetického záření použitého v dané metodě (obr. 3.1). Podle tohoto dělení je postupováno i v dalším textu.

E [eV]						$10^4$						$10^2$						$10^0$						$10^{-2}$						$10^{-4}$						$10^{-6}$																							
$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]						$10^8$						$10^6$						$10^4$						$10^2$						$10^0$						$10^{-2}$																							
$\nu$ [Hz]						$10^{18}$						$10^{16}$						$10^{14}$						$10^{12}$						$10^{10}$																													
$\lambda$						0,1 nm						200 nm						400 nm						800 nm						2,5 $\mu$ m						25 $\mu$ m						500 $\mu$ m						1 cm						1 m					
Záření:						rentgenové						vakuové ultrafialové						blízké viditelné						blízké						střední						daleké						mikrovlnné						radiofrekvenční											
rentgenová spektrometrie						ultrafialová a viditelná spektrometrie						infračervená spektrometrie						elektronová paramagnetická rezonance						nukleární magnetická rezonance																																			

Obr. 3.1 Rozdělení spektrometrických metod podle vlnových délek elektromagnetického spektra.

### 3.1 RENTGENOVÁ SPEKTROMETRIE

Rentgenové záření je krátkovlnné elektromagnetické záření, uvolňované při dopadu urychlených nabitých částic (nejčastěji elektronů) nebo fotonů s vysokou energií na atomy látek. Vzniklá vakance je zaplněna elektronem z vyšší energetické hladiny atomu. Tento přeskok elektronu je provázen vyzářením přebytečné energie, tj. fluorescencí. Vzniklé fluorescenční záření je analyzováno buď podle své energie (energo-disperzními analyzátory), nebo podle své vlnové délky (vlnově disperzními analyzátory). Citlivost metody je až  $10^{-4}$  ppm, s výjimkou lehkých prvků (citlivost vzrůstá k těžším prvkům), i když nejmodernější přístroje analyzují i lehčí prvky.

Metoda může být i neinvazivní – nedestruktivní k celému dílu nebo jen nedestruktivní vzhledem k odebranému vzorku. Je vhodná k analýze pevných povrchů do hloubky přibližně stovek mikrometrů. Přenosnou rentgenovou fluorescencí lze analyzovat plošky o velikostech řádově desítek  $\text{mm}^2$  až jednotek  $\text{cm}^2$ .

#### 3.1.1 Rentgenová difraktometrie

Rentgenová difraktometrie se využívá pro analýzu krystalové struktury látek. Lze ji rovněž využít pro rozklad spojitého (polychromatického) rentgenového záření a získání monochromatické složky. Dopadá-li rentgenové záření na látku s krystalovou strukturou, dochází k difrakci části rentgenového záření, při níž se toto záření odráží od pravidelné struktury krystalové mřížky, s následnou interferencí. Při dopadu monochromatického rentgenového záření o vlnové délce  $\lambda \approx 0,1$  nm (srovnatelné se vzdáleností mezi ionty vytvářejícími krystalovou mřížku) mohou být paprsky v určitém směru zesíleny, v ostatních zeslabeny či vyrušeny. Rentgenové záření je zesíleno a tvoří interferenční maximum, je-li splněna tzv. Braggova podmínka:

$$n \lambda = 2 d \sin \vartheta \quad (3.1)$$

kde  $n$  je celé číslo,  $\lambda$  je vlnová délka použitého rentgenového záření,  $d$  je vzdálenost mezi dvěma sousedními rovinami krystalu (mřížková konstanta) a  $\vartheta$  úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Interferenčního maxima při difrakci je tedy dosaženo jen při

určitých hodnotách  $\lambda$  a  $\vartheta$ . Zařízení pro měření difrakce, tzv. difraktometr, je tvořen goniometrem, v jehož středu je uložena analyzovaná látka a na jehož jednom rameni je zdroj rentgenového záření a na druhém rameni detektor. Otáčením goniometru se měří úhly  $\vartheta$ , pro něž je detekována maximální intenzita odraženého rentgenového záření, tj. interferenční maximum.

Rentgenová difrakční spektra pro grafity a příklady pro nekystalické typy popsal WINTER (1983). V práci shrnuje některé lépe známé pigmenty založené na uhlíku, včetně udání, které formy uhlíku pigment obsahuje.

### 3.1.2 Metoda PIXE (Proton Induced X-Ray Emission)

Budícím zářením jsou zde protony (energie řádově MeV), excitovanými částicemi pak ionty z povrchu analyzovaného materiálu. Zdrojem protonů je urychlovač, čímž je dostupnost této metody značně omezena. Emitované primární záření má oproti záření excitovanému elektrony malou intenzitu brzděného (spojitého) záření. Metodou lze analyzovat plochy řádově  $0,1 \text{ mm}^2$ , maximální hloubka analyzované vrstvy je  $50 \text{ }\mu\text{m}$ . Metoda je vhodná pro stanovení prvků s atomovým číslem větším než 15. Současně je možno stanovit 10–20 prvků ve vzorku. Užívá se především pro analýzu kovů nebo pigmentů na bázi kovů.

Metodu PIXE použili CARRIVEAU a SHELLEY (1982) k charakterizaci inkoustů používaných Rembrandtem. LUCARELLI a MANDO (1996) ve své práci široce diskutují možnosti použití PIXE k analýzám středověkých inkoustů. Rovněž uvádí řadu analýz, včetně na této metodě založené chronologie dosud nedatovaných rukopisů Galilea Galieiho. Stejnému tématu se věnuje GIUNTINI *et al.* (1995).

Základní rysy PIXE a analýzy částic indukovanými emisí gama-paprsků (PIGE) popsali a jejich použití v nedestruktivní elementární analýze pigmentů na několika starověkých obrazech ukázali TIMO a HARVA (1985).

### 3.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

Infračervená spektrometrie je metoda založená na interakci elektromagnetického záření o vlnové délce 800–1000  $\mu\text{m}$  (infračervené záření) s měřeným vzorkem. Principem infračervené spektrometrie je absorpce infračerveného záření, při níž se mění vibrační a rotační energetické stavy molekuly při současné změně dipólového momentu molekuly. V současné době se obvykle dává přednost infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR), při níž se interferometricky získaný signál převede matematickou operací na infračervené spektrum.

Možnosti využití infračervené spektrometrie pro studium uměleckých děl souhrnně shrnuje EDWARDS (2000). Z aplikací této metody pro datování rukopisů si zaslouží zmínku charakterizace inkoustu poštovních známek z let 1841–1880 (FERRER a VILA, 2006) nebo studium historických vzorků inkoustu (SENVAITIENE *et al.*, 2005).

### 3.3 RAMANOVA SPEKTROMETRIE

Ramanova spektrometrie je metoda založená na tzv. Ramanově jevu (Ramanově rozptylu). Prochází-li světelný paprsek nějakým prostředím, je určitá jeho část absorbována, část projde beze změny a část je rozptýlena. Zdrojem monochromatického záření pro tuto metodu bývá laser. Vzorek může být plynný, kapalný i pevný (krystalický i amorfní).

Ramanův rozptyl v závislosti na vlnové délce záření se detekuje a zaznamenává. Výsledkem je tzv. Ramanovo spektrum, poloha Ramanových pásů je dána stejnými faktory jako v infračervené spektroskopii počtem a hmotností vibrujících atomů, silovými konstantami a geometrií molekuly. Obecně tedy Ramanovo spektrum poskytuje informace o skeletu a nepolárních vazbách molekul.

Výhodou Ramanovy spektroskopie je, že zahrnuje nedestruktivní charakter, vysokou citlivost a vysoké prostorové rozlišení. K provedení analýzy je potřeba pouze malé množství vzorku.

Možnosti využití Ramanovy spektrometrie pro studium uměleckých děl shrnuje EDWARDS (2000). Metoda je užívána zejména k identifikaci jednotlivých pigmentů v rukopisech, review o tom podává CLARK (1995) a CLARK (1999). Z novějších aplikací této metody lze uvést studium německých (BURGIO *et al.*, 1997a), latinských (BURGIO *et al.*, 1997b), islandských (BEST *et al.*, 1995), čínských (CLARK *et al.*, 1997) a egyptských

(BURGIO a CLARK, 2000) rukopisů. Jinou zajímavou aplikací je použití této techniky ke studiu čtyř ručně kolorovaných litografií z 19. století (CASTRO *et al.*, 2004).

### 3.4 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

Principem hmotnostní spektrometrie je separace nabitých částic v magnetickém nebo vysokofrekvenčním poli podle jejich hmotnosti. Přístroje zde používané se nazývají hmotnostní spektrometry. Pevný vzorek je obvykle nutno nejprve převést do roztoku. Roztok je v prostředí plynného argonu za velmi vysoké teploty atomizován. Současně dojde k ionizaci atomů. Vzniklé ionty jsou urychleny průchodem mezi urychlovacími elektrodami. Výsledkem je tzv. hmotnostní spektrum, které umožňuje velmi přesně určit složení vzorku.

Speciální technikou hmotnostní spektrometrie (jako zdroj se používá bombardování ionty cesia) lze stanovit přímo poměr izotopů uhlíku a tím datovat stáří památky v relativně krátkém čase ve srovnání s metodou  $^{14}\text{C}$ .

#### 3.4.1 Laserová desorpční hmotnostní spektrometrie

Řada pigmentů používaných k iluminacím může absorbovat laserové záření. Výsledkem pohlcení energie je to, že je desorbováno malé množství materiálu a podíl desorbovaných atomů a molekul je také ionizován. Takže, ačkoliv je technika velmi často zmiňována jako desorpční hmotnostní spektrometrie, bylo by mnohem přesnější popisovat ji jako laserovou desorpčně/ionizační hmotnostní spektrometrii.

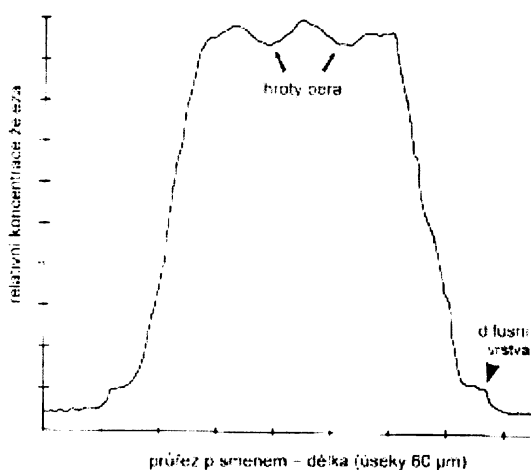
Tato technika byla použita k analýze dvou iluminovaných rukopisů, jejichž původ byl předpokládán z 17., resp. 19. století (GRIM a ALLISON, 2004). Analýza pigmentů přítomných v dokumentech potvrdila autenticitu zkoumaných rukopisů.

### 3.5 AUGEROVA SCANOVACÍ MIKROSKOPIE

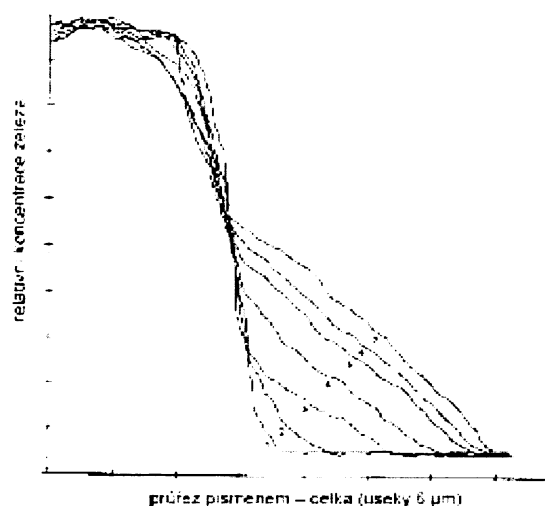
Augerova scanovací mikroskopie byla využita k vypracování metody pro přesné datování stáří písma rukopisů (MCNEIL, 1984). Protože se jedná o jednu z mála skutečně přímých datovacích metod, je jejímu popisu věnováno více místa.

Metoda vychází ze skutečnosti zjištěné při podrobném studiu písma starých rukopisů, že vlivem migrace iontů přítomných v inkoustu do okolí, dochází k rozmývání ostroty tahů písmene, přičemž se kolem písmene objevuje tzv. difúzní vrstva. Změří-li se tloušťka hmoty inkoustu průřezem přes dřík písmene, získáme tzv. koncentrační profil inkoustu (obr. 3.2), na jehož okrajích je možno stanovit tloušťku difúzní vrstvy. Tato tloušťka roste úměrně s časem, a to nezávisle na způsobu uložení příslušného dokumentu (obr. 3.3).

K měření tloušťky difúzní vrstvy použil McNeil právě Augerovu scanovací mikroskopii, která umí vytvořit mapu koncentračního rozložení zvoleného chemického prvku v dané oblasti. Jako vhodný prvek si vybral železo, které je v inkoustu přítomno v poměrně velkém množství. Při vlastní studii použil 37 rukopisů z let 1272-1972 psaných na papíru, pergameni a velínu.

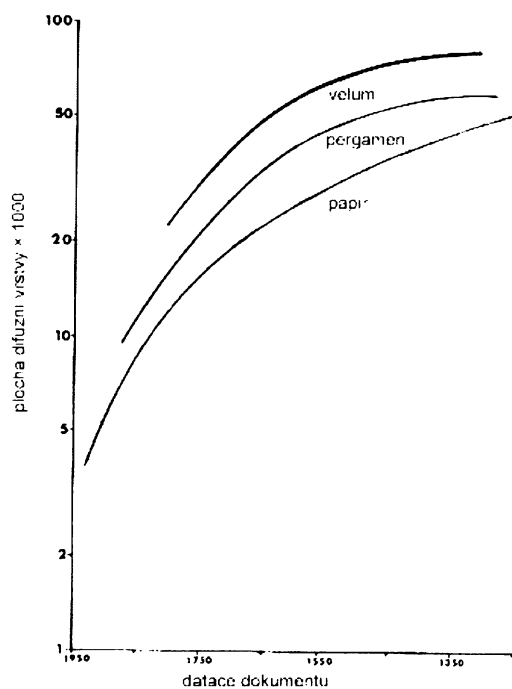


Obr. 3.2 Koncentrační profil inkoustu; upraveno podle (MCNEIL, 1984).



Obr. 3.3 Růst tloušťky difúzní vrstvy pro sedm rukopisů psaných na papíru: 1–1972, 2–1904, 3–1857, 4–1747, 5–1587, 6–1357 a 7–1272. Upraveno podle (MCNEIL, 1984).





Obr. 3.4 Křivka závislosti velikosti plochy difúzní vrstvy na stáří dokumentu. Upraveno podle (MCNEIL, 1984).

Na každém rukopisu bylo měření provedeno na pěti různých místech vždy třikrát. Jako měrná plocha byla použita integrovaná plocha v průřezu difúzní vrstvy. Takto získaná kalibrační křivka je uvedena na obr. 3.4.

Metoda byla otestována na čtyřech rukopisech, jejichž rok zápisu byl pomocí této metody stanoven na 1450, 1630, 1680 a 1730. S výjimkou prvního se data lišila maximálně o  $\pm 22$  let od skutečného vzniku dokumentu, který byl stanoven jen paleograficky a není tedy jistý. Za deset měsíců bylo měření zopakováno bez detekované změny velikosti plochy difúzní vrstvy.

Regresní analýza velikostí ploch v závislosti na čase vykazovala korelační koeficient 0,95. Dokumenty byly známého stáří z velké soukromé sbírky. Pro dokumenty psané na velinu byl nalezen korelační koeficient 0,90. Při zkoušení velínových papírů je obtížnější zvolit odpovídající zkoušenou plochu kvůli nepravidlostem povrchu.

## 4 PŘÍPAD MAPY VINLANDU

Nejznámějším rukopisem na nějž byly aplikovány spektrometrické metody pro datování stáří rukopisů je v současné době rukopis tzv. Mapy Vinlandu.

### 4.1 MAPA VINLANDU – POPIS A HISTORIE

Mapa Vinlandu je rukopis na pergamentu rozměrů 278 × 410 mm, znázorňující mapu světa, která zobrazuje Atlantický oceán, část Grónska a území označená jako Helluland, Markland a Vinland (dnešní Newfoundland, Labrador a Baffinův ostrov). Jako objevitele nového kontinentu označuje islandské Vikingy Bjarniho a Leifa kolem roku 1000. Rukopis Mapy Vinlandu byl původně svázan s rukopisem Zprávy o Tatarech, zprávou o expedici Johna de Plano Carpini do Mongolska v letech 1245–1247.

Rukopis byl ze soukromého majetku nabídnut k dražbě, a roku 1959 byl zakoupen pro Beineckeho knihovnu vzácných knih a rukopisů Univerzity Yale. První zpráva o rukopisu byla publikována SKELTONEM *et al.* (1965). Otázka skutečného stáří rukopisu byla rozporuplná hned od jeho objevu. Pokud je rukopis autentický a byl skutečně nakreslen v první polovině 15. století v Basileji (což je přibližně padesát let před Kolumbem), pak se jedná o první známou mapu, která zobrazuje Severní Ameriku.

### 4.2 ANALÝZY MAPY VINLANDU A SPORY O JEJICH INTERPRETACI

Právě pro nejasnosti okolo datace Mapy Vinlandu byl rukopis podroben celé řadě analýz, které měly vyřešit otázku jeho skutečného stáří.

Prvním analytickým průzkumem rukopisu se zabýval MCCRONE (1976). Pomocí scanovací elektronové mikroskopie s rentgenovým analyzátozem a transmisní elektronové mikroskopie byl v inkoustu rukopisu identifikován minerál anatas (oxid titaničitý TiO<sub>2</sub>). To ukazuje na novodobý původ Mapy Vinlandu (po roce 1920), protože anatas ještě nikdy nebyl nalezen na středověkých artefaktech. Navíc analýza pojiva inkoustu iontovou

mikrosondou ukázala, že použité pojivo se diametrálně liší od pojiv používaných ve středověkých rukopisech.

Těmto výsledkům oponovali CAHILL *et al.* (1987), kteří se ve své práci pokusili za použití rentgenové protonově indukované emise (PIXE) dokázat, že anatas a ostatní sloučeniny těžkých prvků v inkoustu jsou přítomny jen ve stopách, a že je třeba celou záležitost ještě podrobněji prozkoumat.

MCCRONE (1988) nicméně podpořil výsledky svého staršího průzkumu (MCCRONE, 1976) i dalšími metodami (mikroskopie v polarizovaném světle, rentgenová difrakce, scanovací elektronová mikroskopie, transmisní elektronová mikroskopie, iontová mikrosonda). Analýza ukázala, že anatas na Mapě Vinlandu je ve formě stejných oblých jednoduchých krystalů o průměru 0,1 až 0,3  $\mu\text{m}$  úzkého rozměru, který je charakteristický pro synteticky kalcinovaný anatas, ale ne pro minerál. Navíc při mletí vznikají nepravidelné zubaté tvary širokého rozměrového rozmezí. Protože krémově bílý anatas nemohl být syntetizován před rokem 1920 a bílý anatas před rokem 1923, musí Mapa Vinlandu pocházet z doby po roce 1920 (ačkoli pergamen může být staršího původu). Tyto výsledky podpořil ve svém článku i TOWE (1990). Později MCCRONE (1999) identifikoval kromě anatasu v inkoustu ještě titanovou bělobu, a jako pojivo inkoustu stanovil želatinu.

Černý pigment v inkoustu byl identifikován pomocí studie Ramanovou mikro-spektroskopií (BROWN a CLARK 2002), která ukázala, že černý inkoust, jímž je kreslena Mapa Vinlandu je tvořen uhlíkem. Inkoust však překrývá žluté čáry, jimiž bylo provedeno předkreslení tahů černého inkoustu. Inkoust Zprávy o Tatarech, s níž byla původně Mapa Vinlandu svázána do jednoho svazku, je zcela odlišný, jedná se o železitoduběnkový inkoust s malým podílem uhlíku. V rubrikacích byla identifikována rumělka.

Stanovením stáří pergamenu Mapy Vinlandu pomocí metody  $C^{14}$  měřenou akcelerovanou hmotnostní spektrometrií se zabývali DONAHUE *et al.* (2002). Stáří pergamenu bylo stanoveno na  $1434 \pm 11$  let (interval spolehlivosti 1411–1468). Datace je v souladu s datací papíru Zprávy o Tatarech, získanou studiem filigránu.

Na základě radiokarbonové datace pergamenu Mapy Vinlandu vystoupila OLIN (2003) s hypotézou o středověkém původu rukopisu. Tvrdí, že na mapu byl použitý železitoduběnkový inkoust s velkým obsahem uhlíku. Přítomnost anatasu je vysvětlitelná jeho přítomností v železné rudě použité při přípravě inkoustu. Tvzení v tomto článku obsažená striktně odmítli TOWE (2004), CLARK (2004), a HENCHMAN (2004); ukázali, že autorka většinu svých tvrzení nepodložila fakty, nehodící se výsledky analýz mlčky přešla a pro teorii o železitoduběnkovém inkoustu nemá žádné podklady.

## 5 ZÁVĚR

Předkládaná bakalářská práce se zaměřila na podání přehledu o spektrometrických metodách používaných pro datování stáří starých rukopisů.

V první části práce je podán základní přehled o hmotné stránce rukopisů o druzích a vlastnostech používaných psacích materiálů a psacích hmot. Druhá část práce shrnuje teoretické principy a praktické aplikace spektrometrických metod používaných pro studium stáří rukopisů. Jak plyne ze shromážděné literatury, je většina užívaných metod ve své podstatě nepřímá – umožňuje rozhodnout o stáří rukopisu jen na základě identifikovaných pigmentů či obsahu minoritních složek v inkoustu. Skutečně přímou datovací technikou je použití Augerovy scanovací mikroskopie. Ve třetí části práce je nastíněna problematika analýzy stáří Mapy Vinlandu spektrometrickými metodami a spor o interpretaci takto získaných dat.

## Literatura

- BEST, S.P., CLARK, R.J.H., DANIELS, M.A.M., PORTER, C.A., WITHNALL, R. 1995. Identification by Raman microscopy and visible reflectance spectroscopy of pigments on an Icelandic manuscript. *Studies in Conservation* 40: 31–40.
- BROWN, K. L. a CLARK, R.J.H. 2002. Analysis of pigmentary materials on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman microprobe spectroscopy. *Analytical Chemistry* 74 (15): 3658–3661.
- BURGIO, L., CIOMARTAN, D. A., CLARK, R. J. H. 1997a. Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artefacts by Raman microscopy; applications to the study of three German manuscripts. *Journal of Molecular Structure* 405: 1–11.
- BURGIO, L., CIOMARTAN, D. A., CLARK, R. J. H. 1997b. Raman microscopy study of the pigments on three illuminated mediaeval Latin manuscripts. *Journal of Raman Spectroscopy* 28: 79–83.
- BURGIO, L. a CLARK, R.J.H. 2000. Comparative pigment analysis of six modern Egyptian papyri and an authentic one of the 13th century BC by Raman microscopy and other techniques. *Journal of Raman Spectroscopy* 31: 395–401.
- CAHILL, T.A., SCHWAB, R.N., KUSKO, B.H., ELDRED, R.A., MOLLER, G., DUTSCHKE, D., WICK, D.L., POOLEY, A.S. 1987. The Vinland Map, revisited: new compositional evidence on its inks and parchment. *Analytical Chemistry* 59 (6): 829–833.
- CARRIVEAU, G.W. a SHELLEY, M. 1982. A study of Rembrandt drawings using x-ray fluorescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 193 (1–2): 297–301.
- CASTRO, K., VANDENABEELE, P., RODRÍGUEZ-LASO, M.D., MOENS, L., MADARIAGA, J.M. 2004. Micro-Raman analysis of coloured litographs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379: 674–683.
- CLARK, R.J.H. 1995. Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy. *Journal of Molecular Structure* 347: 417–428.

- CLARK, R.J.H. 1999. Raman microscopy: sensitive probe of pigments on manuscripts, paintings and other artefact. *Journal of Molecular Structure* 480–481: 15–20.
- CLARK, R. J. H., GIBBS, P.J., SEDDON, K.R., BROVENKO, N.M., PETROSYAN, Y.A. 1997. Non-destructive in situ identification of cinnabar on ancient Chinese manuscripts. *Journal of Raman Spectroscopy* 28: 91–94.
- CLARK, R.J.H. 2004. The Vinland Map – still a 20th century forgery. *Analytical Chemistry* 76 (8): 2423.
- DONAHUE, D.J., OLIN, J.S., HARBOTTLE, G. 2002. Determination of the radiocarbon age of parchment of the Vinland Map. *Radiocarbon* 44 (1): 45–52.
- EDWARDS, H.G.M. 2000. Art works studied using IR and Raman spectroscopy. In: *Encyclopaedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Edited by J.C.Lindon. London, Academic Press, p. 2–17.
- FELLER, R. L. 1986. *Artist's Pigments: a handbook of their history and characteristics Vol. 1*. New York, Oxford University Press.
- FERRER, N. a VILA, A. 2006. Fourier transform infrared spectroscopy applied to ink characterization of one-penny postage stamps printed 1841–1880. *Analytica Chimica Acta* 555: 161–166.
- GIUNTINI, L., LUCARELLI, F., MANDO, P.A., HOOPER, W., BARKER, P.H. 1995. Galileo's writings: chronology by PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 95 (3): 389–389.
- GRIM, D.M. a ALLISON, J. 2004. Laser desorption mass spektrometry as a tool for the analysis of colorants. The identification of pigments used in illuminated manuscripts. *Archaeometry* 46: 283–299.
- HENCHMAN, M. 2004. On the absence of evidence that the Vinland Map is medieval. *Analytical Chemistry* 76 (9): 2674.
- LUCARELLI, F. a MANDO, P.A. 1996. Recent applications to the study of ancient inks with the Florence external-PIXE facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics B*, 109–110: 644–652.
- KOPECKÁ, I. a NEJEDLÝ, V. 2005. *Průzkum historických materiálů*. Praha, Grada.
- MCCRONE, W.C. 1976. Authenticity of medieval document tested by small particle analysis. *Analytical Chemistry* 48 (8): 676A–679A.
- MCCRONE, W.C. 1988. The Vinland Map. *Analytical Chemistry* 60 (10): 1009–1018.
- MCCRONE, W.C. 1999. Vinland Map 1999. *Microscope* 47 (2): 71–74.

- MCNEIL, R. J. 1984. Scanning Auger microscopy for dating of Manuscript Inks. In: *Archeological Chemistry. Volume III*. Edited by J. B. Lambert. American Chemical Society, Washington, p. 225–269.
- MILLS, J. S. a WHITE, R. 1999. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Second edition. Oxford, Oxford University Press.
- OLIN, J.S. 2003. Evidence that the Vinland Map is medieval. *Analytical Chemistry* 75 (23): 6745–6747.
- PICKOVÁ, I. a ZELINGER, J. 1981. Metody identifikace organických poživ v barevné vrstvě. *Sborník VŠCHT S 6*, 157–201.
- ROY, A. 1993. *Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics Vol. 2*. New York, Oxford University Press.
- SENVAITIENE, J., BEGANSKIENE, A., KAREIVA A. 2005. Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks. *Vibrational Spectroscopy* 37 (1): 61–67.
- SKELTON, R.A., MANSTON, T.E., PAINTER G.D. 1965. *The Vinland Map and The Tartar Relation*. New Haven and London, Yale University Press.
- TIMO, H.A. a HARVA, K. 1985. Nondestructive analysis of paintings by PIXE and PIGE. *Studies in Conservation*, 30 (2): 93–99.
- TOWE, K. M. 1990. The Vinland Map: still a forgery. *Accounts of Chemical Research* 23 (3), 84–87.
- TOWE, K.M. 2004. The Vinland Map ink is not medieval. *Analytical Chemistry* 76 (3): 863–865.
- WINTER, J. 1983. The characterization of pigments based on carbon. *Studies in Conservation* 28 (2): 49–66,
- ZELINGER, J., HEIDINGSFELD, V., KOTÍK, P., ŠIMŮNKOVÁ, E. 1987. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha, Academia.
- ZELINGER, J., BRABEC, M., FRIES, T., ŠIMŮNKOVA, E. 1992. *Konzervace pergamenu a jeho uložení*. Praha, Národní knihovna.