

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geochemie



Bc. Laura Minaříková

**Identifikace drahých kamenů pomocí přenosných
Ramanovských spektrometrů: výhody a omezení měření *in
situ***

**Identification of precious stones using portable Raman spectrometers: advantages
and limits during *in situ* applications**

Diplomová práce

vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Jan Jehlička, Dr.

Praha, 2016

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 12. 5. 2016

Podpis: Laura Minaříková

.....

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych touto cestou poděkovala prof. RNDr. Janu Jehličkovi, Dr. za vedení diplomové práce. Mé poděkování patří také Mgr. Kateřině Osterrothové, Ph.D. a Mgr. Adamu Culkovi, Ph.D. za cenné připomínky a odborné rady, dále Mgr. Jaroslavu Kuntošovi za historické podklady a pomoc v Židovském muzeu v Praze a v Loretě a v neposlední řadě RNDr. Dobroslavu Matějkovi, CSc. za laskavé zapůjčení referenčních minerálů ze sbírek Mineralogického muzea.

Abstrakt

V této práci byly posuzovány možnosti použití přenosných Ramanovských spektrometrů *in situ* ve sbírkových prostorách. Práce je zaměřena na identifikaci kamenů a drahých kamenů historických klenotů. Měření probíhala v Praze. První měření proběhlo v Židovském muzeu v Praze, kde byl studován stříbrný štít na Tóru z 1. poloviny 19. století. Tento štít byl ozdoben sadou kamenů a skleněných napodobenin. Štít pochází z Polska a byl zkoumán dvěma přenosnými Ramanovskými spektrometry (excitace pomocí laserů s vlnovou délkou 785 a 532 nm).

Druhé měření proběhlo v prostorách Pražské Lorety, kde jsme měli k dispozici, toho času ještě nevystavované, umělecké předměty určené pro chystanou výstavu. Jednalo se jak o šperky (náušnice, prsteny, náramky, brože), tak i o běžné předměty denní potřeby (zrcátka, mističky, flakony), či o předměty s náboženskou tematikou (převážně korunky a koruny pro Pannu Marii a jezulátko). K měření byly použity stejné přenosné Ramanovské spektrometry jako v případě štítu na Tóru.

Ramanovské pásy, získané na jednotlivých objektech pomocí přenosné instrumentace, se shodovaly s referenčními hodnotami minerálů. Odchyłka se pohybovala v řádu $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, což v mnoha případech zajistilo kvalitní a dobře čitelná spektra. Přenosné ruční Ramanovy spektrometry, pracující s laserem o vlnové délce 785 a 532 nm, dokázaly rychle a jednoznačně určit téměř 60 kamenů, které zdobily štít na Tóru. Štít byl ozdoben jediným modrým akvamarínem, třemi fialovými ametysty, třinácti červenými granáty (které byly později určeny jako almandiny), třemi bílými perlami, patnácti kousky červeného korálu a pěti chalcedony (z nichž jeden byl bílý, a zbylé čtyři byly červené). Všechny ostatní barevné kameny na štítu byly vyhodnoceny jako skleněné imitace. Poněkud chaotická koncepce usazení kamenů různých barev, tvarů a velikostí a hlavně velký objem skleněných imitací podporují domněnku, že namontované kameny byly shromážděny a darovány židovskými domácnostmi na ozdobení původně čistě stříbrného štítu. Situace v Loretě byla dosti podobná. Předměty s náboženskou tematikou byly opět hojně zdobeny barevnými skleněnými imitacemi. Cennější kousky byly zdobeny granáty a perlami. U šperků se hojně vyskytovaly diamanty a granáty. Předměty denní potřeby byly zdobeny skleněnými imitacemi a různými odrůdami křemene (acháty, chalcedony, jaspisy).

Přenosné Ramanovy spektrometry, dnes vcelku běžné i cenově dostupné, představují ideální nástroj pro rychlou a přesnou identifikaci drahých kamenů, polodrahokamů a různých imitací, které zdobí historické předměty, *in situ* v prostorách muzejních sbírek šetrným nedestruktivním způsobem. Lze je doporučit pro použití v gemologických pracovištích a všude tam, kde je požadována rychlá a jednoznačná identifikace kamenů bez možnosti destruktivního vzorkování nebo přemísťování do laboratoří.

Summary

This thesis investigates the potential and limits of portable Raman spectrometers for their application *in situ* in the environment of museum collections. The data sets were obtained at the two locations. The first measurement took place in the Jewish Museum in Prague. Here we have studied stones from a silver Torah shield from the first half of the nineteenth century. This shield is decorated with a set of precious and semi-precious stones and glass imitations. The shield originates from Poland and has been studied using two portable Raman spectrometers (785 nm and 532 nm excitations).

The second measurement took place in the premises of the Prague Loreto where we had available, at that time still unshown, objects of art for the forthcoming new exhibition. It was about jewelry like earrings, rings, bracelets and brooches, also about ordinary objects of daily use like mirrors, bowls and perfume bottles, or about the objects with religious themes, mostly crowns for the Virgin Mary and baby Jesus.

The obtained Raman bands correspond well with the reference values of the minerals, the deviation ranged in the order of $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, which in general permits unambiguous identification of phases. Portable handheld Raman spectrometers working with a laser wavelength of 785 nm and 532 nm were able to quickly and unambiguously identify almost 60 stones that adorned the Torah shield. The shield was decorated with one blue aquamarine, three purple amethysts, thirteen red garnets (which were later identified as almandines), three white pearls, fifteen pieces of red coral and five chalcedony, one of these was white, and the remaining four were red. All the other colored stones on the shield have been evaluated as glass imitation. Somewhat chaotic concept of placing stones of various colors, shapes and sizes and mainly to the large volume of glass imitations support the presumption that the mounted stones were collected and donated by Jewish households to decorate originally pure silver shield. The situation in Loreto was rather similar. Items with religious themes were, once again, profusely decorated with colorful glass imitations. The more valuable pieces were decorated with garnets and pearls. For jewelry are frequently occurring diamonds and garnets. Items of daily use have been decorated with glass imitations and the different varieties of quartz (agate, chalcedony, jasper).

Portable Raman spectrometers represent an ideal tool for the rapid and unambiguous identification of precious stones, semi-precious stones and various imitations, which are adorned with historical items, *in situ* in the premises of the museum's collections-friendly non-destructive way. They can be recommended for gemological labs and elsewhere where there is a need of fast and unambiguous identification of stones on historical artifacts.

OBSAH

1. ÚVOD	1
1. 1. Ramanova spektroskopie	2
1. 1. 1. Sir Chandrasekhara Venkata Raman	2
1. 1. 2. Spektrální metody	2
1. 1. 3. Povaha výměny energie	3
1. 1. 4. Molekulové vibrace.....	3
1. 1. 5. Podstata Ramanova jevu	5
1. 1. 6. Ramanovo spektrum.....	8
2. PŘEHLED DOSAVADNÍCH VÝZKUMŮ	8
2. 1. Publikované výsledky	10
2. 1. 1. Analýza obrazů a rukopisů	11
2. 1. 2. Analýza nástěnných maleb.....	11
2. 1. 3. Analýza keramiky, glazur, emailů a skla	12
2. 1. 4. Chemické a fyzikální úpravy minerálů	12
2. 1. 5. Analýzy inkluzí v minerálech	13
2. 1. 6. Ověřování a identifikace drahokamů	14
3. METODIKA PRÁCE	15
3. 1. Způsob řešení	15
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	16
4. 1. Použité přístroje	16
4. 1. 1. DeltaNu Inspector Raman	16
4. 1. 2. First Guard Rigaku.....	16
4. 2. Metodika měření	17
4. 2. 1. Popis zkoumaných kamenů.....	17
4. 3. Aplikace na umělecké předměty	21
4. 3. 1. Štít na tóru.....	21
4. 3. 2. Loretánský poklad.....	23
5. VÝSLEDKY	27
5. 1. Štít na Tóru.....	27
5. 1. 1. Sklo	27
5. 1. 2. Křemenné hmoty	29
5. 1. 3. Perly	30
5. 1. 4. Granáty.....	31
5. 1. 5. Koráli	34
5. 2. Loretánský poklad.....	40

5. 2. 1. Sklo	40
5. 2. 2. Křemenné hmoty - SiO ₂	42
5. 2. 3. Granáty a diamanty	47
5. 2. 4. Perly	52
6. DISKUZE.....	59
7. ZÁVĚR.....	61
POUŽITÁ LITERATURA.....	63
PŘÍLOHA I: Publikovaný článek o štítku na Tóru	69

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Energetické hladiny v molekule a kvantové přechody	3
Obrázek 2: Přechody mezi energetickými hladinami u dvouatomové molekuly	4
Obrázek 3: Vibrační hladiny v závislosti na E.....	4
Obrázek 4: Typy molekulových vibrací.....	5
Obrázek 5: Schéma dvoufotonových přechodů,	6
Obrázek 6: Typické uspořádání Ramanova spektrometru	7
Obrázek 7: DeltaNu Inspector Raman	10
Obrázek 8: Ruční spektrometr First Guard	10
Obrázek 9: a) krytalický křemen SiO ₂ , b) křemičité sklo, c) sodnokřemičité sklo.....	21
Obrázek 10: Štít na Tóru.....	23
Obrázek 11: Loretánský poklad, 1. část.....	25
Obrázek 12: Loretánský poklad, 2. část.....	26
Obrázek 13: Tetraedrická struktura křemičitého sodnovápenatého skla.....	27
Obrázek 14: Ramanova spektra (a) modrých skleněných imitací, (b) akvamarínu.....	28
Obrázek 15: Struktura berylu.....	29
Obrázek 16: Ramanova spektra křemenných hmot	30
Obrázek 17: Detail štítu na tóru s oválnou rozetou a jelenem	30
Obrázek 18: Ramanova spektra (a) korálu (kalcit) a (b) perly (aragonit)	31
Obrázek 19: Ramanova spektra granátu	32
Obrázek 20: Ramanova spektra korálů	34
Obrázek 21: Ramanova spektra červeného korálu č. 56	35
Obrázek 22: Náušnice – skleněná imitace	40
Obrázek 23: Přívěšek – skleněná imitace.	41
Obrázek 24: Pouzdro na zrcátko – imitace ametystu.	42
Obrázek 25: Stolní ozdoba.....	43
Obrázek 26: Křišťálový kalich.....	43
Obrázek 27: Ozdobné závěsy.....	44
Obrázek 28: Prsten s ametysem a skleněnými imitacem.	44
Obrázek 29: Přívěšek s monogramem.	45
Obrázek 30: Náramek z jaspisu..	46
Obrázek 31: Mistička z jaspisu.....	46
Obrázek 32: Náušnice s granátem a diamanty.	47
Obrázek 33: Brož s květinovým motivem.	47
Obrázek 34: Pouzdro na nůžky.....	48
Obrázek 35: Filigránová vidlička s granáty..	49
Obrázek 36: Flakon na svěcenou vodu.....	49
Obrázek 37: Filigránový křížek s granáty.....	50
Obrázek 38: Pala na mešní kalich.....	50
Obrázek 39: Lunula z monstrance	51
Obrázek 40: Náušnice s perlami a křišťálem.	52

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Procentuální složení vybraných granátů podle Miragem 5 – granáty ze štítu na Tóru	33
Tabulka 2: Přehled referenčních minerálů	36
Tabulka 3: Souhrn studovaných drahokamů - štít na Tóru	38
Tabulka 4: Souhrn studovaných kamenů - Loretánský poklad	53

SEZNAM ZKRATEK

RS - Ramanova spektroskopie

IR - Infračervená oblast elektromagnetického záření

UV-VIS - Ultrafialová-viditelná oblast elektromagnetického záření

NIR - blízká infračervená oblast elektromagnetického záření

XRF - rentgenová fluorescenční analýza

vs - velmi silná intenzita pásu (very strong)

s - silná intenzita pásů (strong)

m - střední intenzita pásů (medium)

w - slabá intenzita pásů (weak)

sh - raménko pásu (shoulder)

br - široký pás (broad)

1. ÚVOD

Tato diplomová práce je zaměřena na využití Ramanovy spektroskopie v gemologii, což je podobor aplikované mineralogie, který se zabývá drahými kameny. Konkrétněji se práce zabývá identifikací drahých kamenů a jejich imitací na uměleckých předmětech. Autorka v ní vychází ze svého zájmu o řemeslné umění a zálibu v drahých kamenech.

Tematicky je práce zaměřena na měření drahých kamenů pomocí přenosných Ramanovských spektrometrů *in situ* v prostorách muzejních sbírek a archivů. Přenosné přístroje se v poslední době stávají nezbytnými pro studium muzejních materiálů nebo drahokamů, které jsou umístěny v rámci uměleckých děl a která nelze z nějakého důvodu přemísťovat do laboratoří nebo destruktivně vzorkovat. Takové umělecké dílo bývá většinou velmi cenné, staré nebo příliš velké a těžké. Jeho přesunutím do laboratoře a zpět by tak mohlo dojít k jeho poškození nebo může být takový přesun technicky příliš náročný. Ve všech těchto případech je nutné mít spolehlivý přenosný spektrometr, který i v podmínkách *in situ* zvládne naměřit alespoň podobně kvalitní spektra jako laboratorní spektrometry. Zda lze tohoto dosáhnout není dosud jednoznačně prokázáno a je předmětem testování v této DP.

Důvodem výběru tématu je pořízení Ramanova spektrometru First Guard od firmy Rigaku s vlnovou délkou 532 nm a zelenou barvou laseru (VIS oblast). Spektrometr s touto vlnovou délkou má podle výrobce poskytovat „lepší výsledky při měření minerálů“. Pro porovnání bude použit druhý přenosný Ramanův spektrometr Inspector Raman od firmy DeltaNu s vlnovou délkou 785 nm a červenou barvou laseru (NIR oblast).

Předmětem práce je snaha o získání co největšího množství dat oběma typy přenosných Ramanových spektrometrů v poněkud různých podmínkách a následné vyhodnocení spekter. Případně pak doporučit vhodnost anebo omezení použití spektrometru s vlnovou délkou 532 nm pro některou problematiku v umělecké oblasti.

Záměrem a cílem této práce je vytvoření přehledného katalogu Ramanovských spekter z obou spektrometrů pro běžně používané soubory drahých kamenů na území České republiky, z období 17. - 19. století, se zaměřením na granáty. Data shromážděná ze štítku na Tóru byla již publikována v odborném časopise (Osterrothová a kol., 2014). Článek je součástí přílohy této práce.

Zdrojem informací jsou publikované výsledky v odborných článcích a vlastní terénní měření, provedené v prostorách Pražského Židovského muzea a Pražské Lorety. Srovnávací spektra byla získána kromě jiného i z internetových stránek *Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* (www.obs.univ-bpclermont.fr/sfmc/ramandb2/index.html). Metody použité v práci vycházejí z předem daných experimentálních postupů, předně se jedná o změření, analyzování a popis spekter pomocí softwaru k tomu určenému. Práce započne zjištěním současného stavu poznání dané problematiky, následovat bude stručný popis přístrojů a metodika práce. V závěrečné části jsou výsledky a zhodnocení naměřených spekter a shrnutí získaných poznatků.

1. 1. Ramanova spektroskopie

1. 1. 1. Sir Chandrasekhara Venkata Raman

Tento slavný indický fyzik se narodil 7. listopadu roku 1888. Jeho otec byl asistentem matematiky a fyziky a díky němu se Raman poprvé seznámil s akademickým prostředím. Raman později studoval na univerzitě v Madrásu a studia ukončil se zlatou medailí jako nejlepší student fyziky. Po ukončení studií pracoval jako úředník na ministerstvu financí. I když mu jeho práce zabírala většinu volného času, dál se věnoval vědecké činnosti. V roce 1911 se stal vedoucím katedry fyziky na univerzitě v Kalkatě a od roku 1947 byl ředitelem Ramanova výzkumného ústavu v Bangalore.

V roce 1928 při výzkumu rozptylu světla objevil jev, který byl na jeho počest pojmenován Ramanovým efektem. Tento vzniká při průchodu monochromatického světla plynem, kapalinou nebo průhlednou tuhou látkou a ve spektru takto rozptýleného světla lze pozorovat čáry nejen původního světla, ale i čáry jiných, delších nebo kratších vlnových délek, tzv. Ramanovo spektrum. Ramanův efekt je významný tím, že umožňuje zkoumat i víceatomové molekuly, jejichž spektra jsou komplikovaná a těžko analyzovatelná. Za tento objev získal v roce 1930 Nobelovu cenu za fyziku. Stejný objev se ve stejnou dobu podařil i L. I. Mandelštamovi a G. S. Lansbergovi, kteří však stejně jako Ramanův spoluobjevitel Krišnan Nobelovu cenu nedostali.

Raman byl poctěn velkým množstvím čestných doktorátů a členstvím v mnoha odborných společnostech. Do rytířského stavu byl povýšen v roce 1929. Až do své smrti se dál zabýval experimentálními a teoretickými studiiemi v oblasti akustiky a optiky. Zkoumal difrakci světla v různých prostředích, strukturu a vlastnosti diamantu a jiných nerostných látek. Sir C. V. Raman zemřel 21. listopadu roku 1970.

(http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html)

1. 1. 2. Spektrální metody

Optické analytické metody se zabývají měřením jevů, ke kterým dochází při interakci látky s elektromagnetickým zářením (vlněním). Může dojít k následujícím interakcím záření s hmotou: absorpce, emise, fotoluminiscence, rozptyl, lom a polarizace. Optické metody se dále dělí na spektroskopické a nespektroskopické.

Spektroskopické metody zkoumají interakce, při kterých dochází k výměně energie na atomové nebo molekulové úrovni. Výsledkem těchto interakcí jsou spektra, která vyjadřují závislost intenzity měřené veličiny na vlnové délce, vlnočtu nebo energii záření. U optických spektrálních metod dochází k výměně energie absorpcí nebo emisí, či případně může nastat fluorescence.

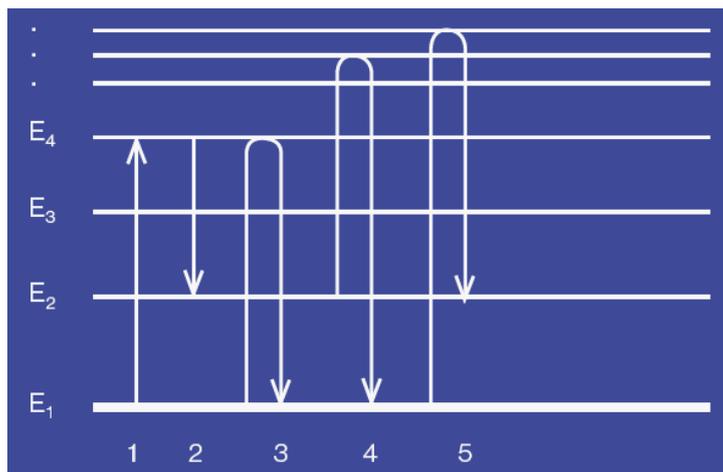
Nespektroskopické metody zkoumají interakce záření/hmota, při kterých nedochází k výměně energie. Sem patří například refraktometrie (měření indexu lomu světla) nebo polarimetrie (měří optickou otáčivost, tj. stočení roviny polarizovaného světla opticky aktivní látkou).

Optické metody dělíme na molekulové a atomové. Do molekulové vibrační spektrometrie řadíme Ramanovu (UV-VIS) spektroskopii a IR spektroskopii. Do atomové spektroskopie řadíme atomovou absorpční spektroskopii (AAS) a atomovou emisní spektroskopii (AES), případně atomovou fluorescenční spektroskopii (AFS).

1. 1. 3. Povaha výměny energie

Atomy a molekuly mohou měnit svůj energetický stav přijutím nebo vyzařením pouze určitých diskrétních hodnot energie. V atomech přijímají nebo vyzařují energii pouze elektrony, v molekulách jsou elektronové energetické hladiny rozštěpeny na vibrační a rotační podhladiny (obr. 1).

Ramanova spektroskopie spolu s infračervenou spektroskopií patří mezi analytické metody vibrační spektrometrie. Vibrační spektrometrie zkoumá vibračně rotační stavy dvou a víceatomových molekul pevných, kapalných či plynných látek při interakci s určitými vlnovými délkami.

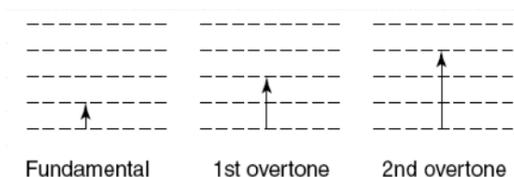


Obrázek 1: Energetické hladiny v molekule a kvantové přechody provázené: 1 - absorpcí fotonu, 2 - emisí fotonu, 3 - Rayleighovským rozptylem, 4 - Ramanovským rozptylem v anti-Stokesovské oblasti spektra, 5 - Ramanovským rozptylem v Stokesovské oblasti spektra (Otruba, 2010).

Infračervené (IR) záření má vlnočty v rozmezí $13\,000 - 10\text{ cm}^{-1}$ a dělí se na tři oblasti: blízká IR oblast ($13\,000 - 5\,000\text{ cm}^{-1}$) - Near IR, NIR, střední IR oblast ($5\,000 - 200\text{ cm}^{-1}$) - Medium IR, MIR, a daleká IR oblast ($200 - 10\text{ cm}^{-1}$) - Far IR, FIR. Infračervené záření nemá dostatečnou energii, aby při interakci s molekulou měnilo její elektronový stav, mění pouze její vibrační nebo rotační stav. IR spektra nám poskytují informace o vibračním pohybu molekul, které je možno použít při identifikaci látek a určování jejich struktury.

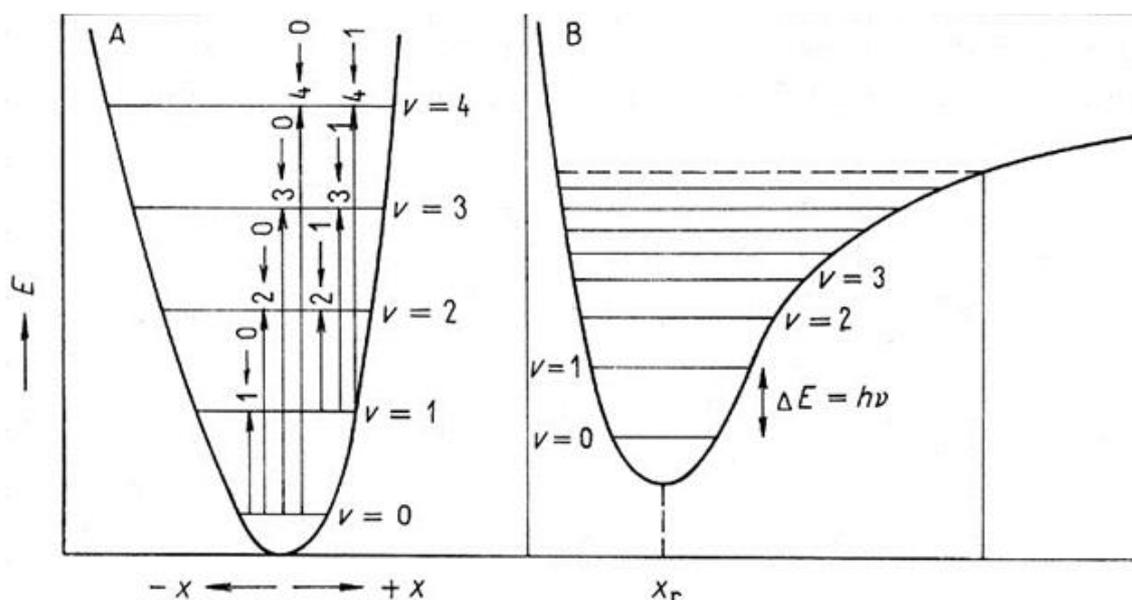
1. 1. 4. Molekulové vibrace

Pro zjednodušení předpokládejme, že molekula je v kondenzovaném stavu a nemůže rotovat. Přechody jsou možné pouze mezi vibračními hladinami. Pokud se jedná o dvouprvkovou molekulu, je vibrační pohyb popisován modelem harmonického oscilátoru. Tato soustava pak vykonává vibrační pohyb s jedinou frekvencí ν . Za laboratorní teploty je většina molekul (asi 99%) v základním stavu $\nu = 0$. Dovolené přechody u harmonického oscilátoru při $\Delta\nu = 1$ jsou: fundamentální přechody ($0 \rightarrow 1$) a horké přechody (vycházejí z tepelně excitovaných hladin, $1 \rightarrow 2$). Model harmonického oscilátoru je však pouhým hrubým přiblížením pohybu reálné dvouatomové molekuly, která se ve skutečnosti chová jako anharmonický oscilátor. V důsledku této anharmonicity se ve spektru objevují také tzv. svrchní tóny (overtone). Jedná se o přechody, kde se v mění o více než 1. (obr. 2)



Obrázek 2: Přechody mezi energetickými hladinami u dvouatomové molekuly (Milde, 2012)

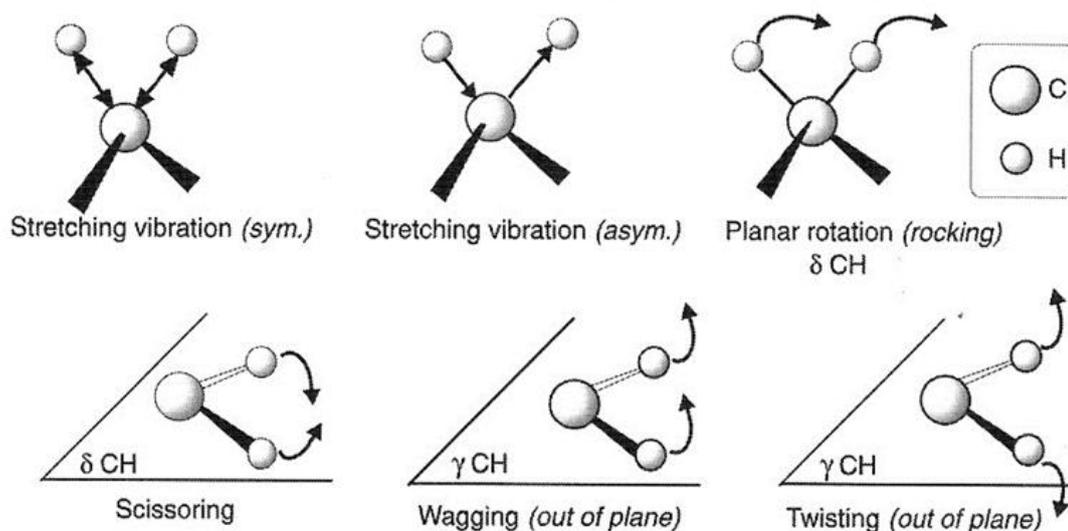
Určení vibračních frekvencí je díky této anharmonicitě komplikováno. Kvantový model energie harmonického oscilátoru je parabola, kde může energie neomezeně růst (obr. 3). V praxi však při určité energii dochází k disociaci vazby. Vibrace molekuly se s rostoucím počtem atomů komplikují. Kromě natahování a smršťování délky vazby může docházet k vibracím, kdy se mění úhel mezi vazbami.



Obrázek 3: Vibrační hladiny v závislosti na E (Milde, 2012)

Absorpce elektromagnetického záření je důsledkem jeho interakce s oscilujícím dipólem. Intenzita vibrace ve spektru závisí na změně dipólového momentu μ při změně délky vazby ($d\mu/dx \neq 0$). Ke změně vibračního stavu molekuly dojde v IR spektroskopii pouze, pokud se současně změní dipólový moment. V IR neaktivní jsou například O_2 , N_2 , S, uhlík (diamant) aj. V IR aktivní jsou: HCl, H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_{xy} , anorganické soli, $-NO_2$, $-OH$, karbonyl a karboxyl deriváty aj.

Naopak v Ramanově spektru se projeví pásy, u nichž dojde ke změně polarizovatelnosti molekuly během vibrace ($d\alpha/dx \neq 0$). Polarizovatelnost α určuje míru rozložení náboje v molekule. V Ramanově spektru tak přísluší nejintenzivnější pásy vibracím nepolárních vazeb se symetrickým rozdělením náboje, zejména C=C, C-C, $C\equiv C$, C-S, S-S vazeb, které mají v IR málo intenzivní absorpci. V IR spektru jsou intenzivní vibrace, které přísluší silně polárním skupinám, kde nastane větší změna dipólového momentu. Pro molekuly se středem symetrie platí pravidlo vzájemného vyloučení: vibrace aktivní v Ramanově spektru jsou inaktivní v IR spektru a naopak.



Obrázek 4: Typy molekulových vibrací. Valenční vibrace (ν): *stretching* (natahování/smršťování - změna v délce vazby) - symetrická a asymetrická, **deformační rovinné (δ):** *rocking* (kyvadlová - změna v úhlu mezi skupinou atomů), *scissoring* = bending (nůžková - změna v úhlu mezi protilehlými vazbami), **deformační mimorovinné (out of plane) (γ):** *wagging* (vějířová - změna v úhlu mezi rovinou skupiny atomů), *twisting* (kroutivá - změna v úhlu mezi několika rovinami dvou skupin atomů) (Milde, 2012)

Určit počet normálních vibrací a jim odpovídající počet fundamentálních vibračních přechodů u molekuly lze vypočítat pomocí jednoduchého vztahu $3N - 6$ pro nelineární molekulu a $3N - 5$ pro lineární molekulu s N atomy. Každý atom má tři stupně volnosti pohybu v trojrozměrném prostoru. Systém N atomů tak má $3N$ stupňů volnosti. Je-li N atomů vázáno v molekule, jejich pohyb není nezávislý, neboť molekula se pohybuje jako celek. K popisu polohy těžiště potřebujeme tři souřadnice a další tři pro popis rotace v souřadnicovém systému, tedy $3N - 6$. U lineární molekuly je to $3N - 5$, protože rotace kolem osy molekuly nemá smysl. (Př.: CO₂ - 3 atomy, lineární molekula → 4 fundamentální vibrace, H₂O - 3 atomy, nelineární molekula → 3 fundamentální vibrace)

1. 1. 5. Podstata Ramanova jevu

Základem metody je neelastický optický rozptyl. Tato metoda je vhodná pro identifikaci látek při určování jejich struktury a složení. Používá se při analýze pevných látek (krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů a dále též při analýze povrchů (např. sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biosystémů (od molekul až po organismy). (Dendisová a kol., 2014)

Ramanův rozptyl je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejíž energie jsou E_1 a E_2 a který je vyvolán interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci $\nu_0 > |E_2 - E_1| / h$, kde h je Planckova konstanta a který je provázený vyzařením fotonu rozptýleného záření o frekvenci ν_R (obr. 5). Zjednodušeně se jedná o současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu a emise sekundárního fotonu, za předpokladu zachování energie:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1) \quad (1)$$

Ramanův jev je možno popsat pomocí kvantové teorie, jeho základy je však možné vystihnout i v klasickém přiblížení, kde pro interagující molekulu se zářením platí, že v molekule je indukován dipólový moment \mathbf{p} :

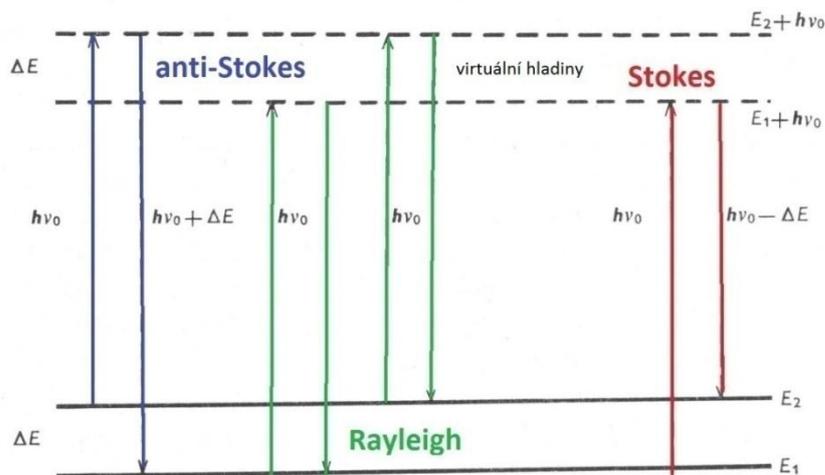
$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q \mathbf{E} \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib}) t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib}) t] \} \quad (2)$$

kde ν_0 je frekvence budícího záření, ν_{vib} je vibrační frekvence, \mathbf{E} je vektor intenzity elektrického pole dopadajícího záření, q jsou vnitřní souřadnice molekuly a α je polarizovatelnost molekuly (polarizibilita, tj. míra "obtížnosti", s níž se vychylují negativní náboje elektrickým polem). Z rovnice (2) vyplývá, že molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí (ν_0 - Rayleighův rozptyl) a záření s frekvencemi ($\nu_0 - \nu_{vib} \rightarrow$ Stokes) a ($\nu_0 + \nu_{vib} \rightarrow$ anti-Stokes), které se souhrnně nazývají Ramanův rozptyl.

Z rovnice (2) je tedy zřejmé, že pro vznik Ramanovy linie je nutné, aby při daném vibračním pohybu docházelo ke změně polarizovatelnosti, tedy aby

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0 \quad (3)$$

Tato podmínka je základním výběrovým pravidlem pro Ramanovu spektroskopii odlišující ji od infračervené spektroskopie, kde základní podmínkou je změna dipólového momentu během příslušného vibračního pohybu. Pokud je daný vibrační mód aktivní v Ramanově spektru, je principiálně možné pozorovat dvě linie symetricky rozložené kolem Rayleighova rozptylu a to ve Stokesově a anti-Stokesově oblasti. V řadě praktických případů jsou však měřena spektra pouze v oblasti Stokesova rozptylu, s nutností odfiltrovat Rayleighův rozptyl, jehož intenzita je několikanásobně vyšší než intenzita běžných Ramanových linií. (Dendisová a kol., 2014) Poloha těchto linií nás informuje o druhu vázaných atomů a o vazbách v molekule krystalu. Intenzita těchto linií je přímo úměrná koncentraci dané složky ve vzorku. Zkoumáním těchto čar bylo zjištěno, že jednotlivé linie jsou charakteristické pro rozptylující látky a nemají žádnou souvislost s vlnovou délkou budícího záření. Při interakci tohoto monochromatického záření z viditelné oblasti s molekulami vzorku dochází ke změně jejich vibračních a rotačních stavů. (Gilbert, 2010)

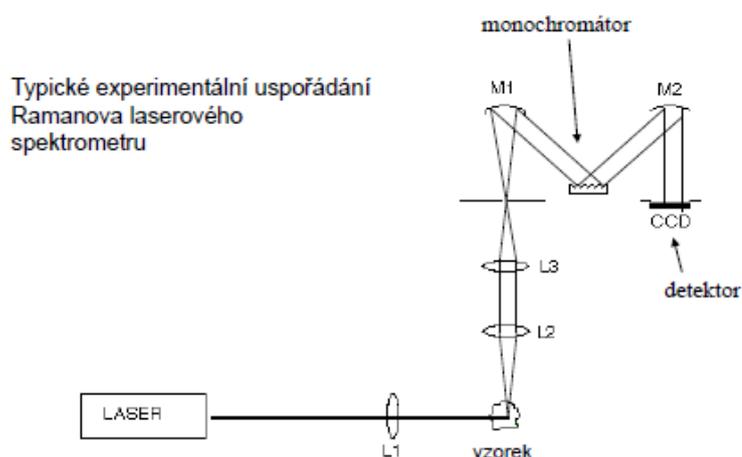


Obrázek 5: Schéma dvoufotonových přechodů, \uparrow - značí excitaci fotonu, \downarrow - značí emisi fotonu

V Ramanově spektru je intenzita pásů úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu $(\partial\alpha/\partial q)^2$, zatímco v infračerveném spektru je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu (Dendisová a kol., 2014). Vzhled infračervených a Ramanových spekter je tak silně ovlivněn symetrií molekul (buněk krystalu) a symetrií jednotlivých vibračních pohybů. Pro molekuly s nízkou symetrií jsou pásy všech vibrací pozorovatelné v obou typech spekter (samozřejmě s rozdílnou intenzitou). Pro molekuly s vysokou symetrií se Ramanovo a infračervené spektrum navzájem doplňují. Ramanova spektrometrie je však nezastupitelná při identifikaci symetrických a funkčních skupin (-C=C-, -C≡C-, -S-S-), vazeb obsahujících síru (C-S, -S-H), jakož i v dalších případech kdy infračervená spektrometrie selhává. (Čůta a Popl, 1986).

Pro Ramanovu spektrometrii se používají dva typy spektrometrů: disperzní a s Fourierovou transformací (FT). Hlavní části spektrometru jsou: zdroj excitujícího záření (laser - různé typy), vzorkovací prostor (komora), sběrná optika, disperzní prvek/interferometr, detektor.

Disperzní Ramanova spektrometrie (obr. 6) používá laser, který pracuje v oblasti viditelného záření (VIS) s typickými vlnovými délkami 780 nm, 633 nm, 532 nm a 473 nm. Výhodou měření v UV-VIS oblasti (10 - 900 nm), je mnohem vyšší intenzita rozptylu, která je nepřímo úměrná vlnové délce excitujícího záření. Práce s laserem, jehož excitační záření bude krátkovlnné, nám tak zajistí mnohem silnější Ramanův signál a tudíž lepší spektrum pro analýzu. Nežádoucím efektem při měření bývá velmi silná fluorescence, která ruší Ramanův signál, případně nežádoucí fotochemické reakce. Tyto problémy lze snížit pomocí nastavení v softwaru laseru anebo změnou vlnové délky primárního záření (Chalmers et al., 2012). Tok záření Ramanova rozptylu obecně též roste se zvyšujícím se tokem excitujícího laserového záření, tj. se zvyšujícím se výkonem laseru. Výkon laseru je však limitován riziky ohřevu vzorku, jeho rozkladu, příp. jiných nežádoucích fotochemických a fotofyzikálních procesů. Výkon laseru je proto vždy možné softwarově upravit a nastavit jeho hodnotu vlastnostem vzorku, požadavkům na rychlost analýzy a na hodnotu poměru signál/šum. (Dendisová a kol., 2014)



Obrázek 6: Typické uspořádání Ramanova spektrometru

Další typy laserů využívané jako zdroje záření mohou být v oblasti blízké infračervené (NIR) případně ultrafialové (UV). U jednoduchých spektrometrů je k dispozici jeden laser, obvykle pevnolátkový nebo diodový. U vědeckých systémů (př. Renishaw) jsou připraveny optické cesty pro několik laserů, umožňujících přizpůsobit vlnovou délku excitace řešené problematice.

Mikrospektrometrické měření, kdy je Ramanův spektrometr propojen s optickým mikroskopem, resp. vzorkovací prostor je nahrazen optickým mikroskopem, se využívá především v případě analýzy povrchů včetně jejich spektrálního mapování. (Dendisová a kol., 2014)

1. 1. 6. Ramanovo spektrum

Z rozptýleného záření je třeba nejprve odfiltrovat Rayleighův rozptyl, čímž pro běžné přístroje dojde ke ztrátě informace v oblasti Ramanových posuvů $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ (kvalitnější přístroje $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$) okolo polohy excitační linie (excitační linii odpovídá Ramanův posun 0 cm^{-1}). Při excitaci Ramanova efektu ve VIS (příp. UV, NIR) oblasti je používán disperzní přístroj s mřížkovým spektrografem a plošným (víceprvkovým - mnohokanálovým) CCD detektorem. Jako optický materiál je v těchto oblastech (VIS, UV, NIR) používáno křemenné sklo. (Dendisová a kol., 2014)

Výsledky měření jsou zpracovávány pomocí speciálních softwarů (např. GRAMS AI), které nám naměřené hodnoty zobrazí ve tvaru Ramanových spekter, což znamená, že nám vykreslí závislost Ramanovských posuvů (vlnočtů) na intenzitě signálu. Pro každou látku existuje jedno charakteristické spektrum. Intenzita je závislá na nastavení podmínek měření a na koncentraci dané látky.

2. PŘEHLED DOSAVADNÍCH VÝZKUMŮ

Ramanova spektroskopie se v současné době stává jednou z nejpoužívanějších analytických metod pro identifikaci neznámých látek. Důvodem této obliby je mnoho pozitivních vlastností, které tato metoda nabízí. Lze získávat informace, aniž bychom objekt převáděli do formy prášku, lze charakterizovat objekty velmi malé (cca až do velikosti $2 \mu\text{m}$) a objekty v rámci komplexů. Určení minerálů bývá jednoznačné, lze identifikovat také jiné typy vzorků například biogenní nebo anorganické, přírodní nebo syntetické pigmenty a mnoho organických sloučenin.

Ke změření této široké škály vzorků se používá několika typů přístrojů. V principu fungují všechny stejně, liší se pouze svou stavbou a velikostí. Stručný přehled o přenosných Ramanových spektrometrech podává Vandenabeele et al. (2014), který přístroje dělí na přepravitelné, mobilní, přenosné, ruční a nově také "dlaňové". Jako přepravitelné spektrometry jsou zde chápány přístroje, které lze snadno přenášet, ale nejsou navrženy na časté přemísťování z místa na místo, tzn., že po přepravě je potřeba je vždy nějakým způsobem sestavit, aby byl zajištěn optimální výkon přístroje. Pojem mobilní přístroje je zobecněním pro všechny přístroje, u nichž bylo vzato v potaz časté přenášení. Jejich konstrukce je stabilní a před měřením nevyžaduje žádné úpravy. Jako přenosné Vandenabeele označuje přístroje, které mohou být na místo přineseny jednou osobou, například v kufru nebo batohu. Ruční Ramanovy spektrometry může operátor udržet jednou rukou a zároveň přitom měřit zkoumanou látku/předmět. Mezi nejnovější typ přístrojů patří tzv. dlaňové spektrometry, které jsou variací ručních spektrometrů.

Přenosné ruční Ramanovy spektrometry poskytují možnost využití v oblastech a místech, dříve zcela nemyslitelných. Nepochybnou výhodou je váha přístroje, která nepřesahuje jednotky kilogramů, kdy manipulace při měření je poměrně nenáročná. Mezi další výhody patří i to, že Ramanova spektroskopie je, v případě správné volby laseru, energie záření a délky měření, vůči vzorku nedeštruktivní a vzorek před měřením není nutno připravovat, a pokud ano, tak jen minimálně. Tyto vlastnosti a přijatelná cena přístroje způsobují, že se aplikační oblast Ramanovy spektroskopie v poslední době rychle rozvíjí. Možnost uplatnění přenosných

Ramanových spektrometrů se dá rozdělit do tří velkých oblastí: forenzní vědy, geologie a exobiologie a umění a archeologie.

Forenzní vědy jsou vědy, které se aplikují při vyšetřování a dokazování v trestních i civilních řízeních před státními orgány. Jde o postupy vedoucí k prokázání identity osob, pravosti listin a podobně. Souhrn těchto věd se někdy zkráceně označuje jako forenzika (z angl. forensics). Ramanova spektroskopie je pro forenzní vědy výhodná schopností identifikovat biomateriály a organické prekurzory použité při nezákoně výrobě drog, jak dokázal Hargreaves et al. (2008), když na londýnském letišti Gatwick úspěšně identifikoval několik druhů drog. K měření byly použity přístroje DeltaNu a Renishaw RX210 (RIA). Maximální čas měření nepřesahoval 30s a spektra se vyhodnocovala pomocí pásů v databázi přístroje. Dále přenosné přístroje využívají civilní složky po celém světě (hasiči, celníci, policie – zjišťování drog, výbušnin a jiných neznámých látek, Čapoun a Matějka, 2007; FBI spolu s obrannými a vojenskými silami ve Spojených státech Amerických, Mathews et al., 2006). Dokonce zde byly snahy o použití přenosných přístrojů při odhalování pašeráků slonoviny, zatím ale ne zcela úspěšně (Long et al., 2008). Ve farmacii se Ramanovy spektrometry používají pro kontrolu léčiv (Pásztor, 2010; Schmitt et Popp, 2006) a pro boj s padělkami léků (Vítek et al., 2012).

Druhá neméně významná oblast, kde se využívají přenosné Ramanovy spektrometry je v geologii a v exobiologii. Tyto přenosné nebo mobilní přístroje se za posledních deset let vyvinuly v poměrně přesné spektrometry, které umožňují naměření kvalitního záznamu spekter minerálů a pevných organických látek v téměř jakémkoliv prostředí. První ruční přístroje disponovaly lasem v NIR oblasti s vlnovou délkou 785 nm. Přístroje s vlnovou délkou 532 nm se na trh dostaly až v roce 2012 (Vandenabeele et al., 2014). Přístroje se používají k měření minerálních fází na výchozech (Jehlička a kol., 2009) nebo k určování původu minerálů pomocí studia jejich inkluzí a prospekce nerostných surovin (Jehlička, 2012). Výzkum v oblasti exobiologie se zaměřuje na studium vzniku, vývoje a rozšíření života ve vesmíru a Ramanova spektroskopie se jeví jako vhodný kandidát pro exobiologické výzkumy jak uvádí Jehlička a Edwards (2014). K průzkumu výskytu života potenciálně se nacházejícího mimo Zemi je nutno předem vytipovat látky, které bez jakýchkoliv pochybností poslouží jako stopy po činnosti organismů v geologickém materiálu (tzv. biomarkery - např.: karotenoidy nebo deriváty scytoneminu aj.) (Edwards et al., 2014; Vítek a kol., 2009). Vhodnými se ukazují některé druhy bakterií, které se na Zemi vyskytují v extrémních podmínkách – extremofilové, tj. živočichové přežívající v extrémně suchých a horkých, kyselých, slaných, případně chladných podmínkách. Strategie přežití těchto tvorů je klíčová k posouzení, zda by tyto organismy mohly přežít i v extrémních mimozemských prostředích, například na povrchu Marsu. Aby mohl Ramanův spektrometr správně vyhodnotit získaná data, je potřeba předem připravit seznam vybraných molekul, změřit jejich spektra a vytvořit atlas, aby bylo možné správně interpretovat měření zaslaná mobilním výzkumným zařízením. Ke zkoumaným látkám patří různá barviva, která pomáhají bakteriím při fotosyntéze nebo naopak při odstínění vysokých dávek UV záření. (Oren et al., 2013)

Poslední oblast, která hojně využívá přenosných Ramanových spektrometrů je oblast umění a archeologie. V umění je vývoj nedestruktivních analytických přístrojů umožňujících rychlou a šetrnou analýzu vzorku velmi žádaným kritériem. Různé malby, písemnosti, keramika, drahé kameny a jiné umělecké materiály je potřeba analyzovat bez přímého ohrožení díla a do budoucna je tato oblast pro firmy vyrábějící Ramanovy spektrometry velmi perspektivní. Snahou firem zabývajících se výrobou spektrometrů je vyrobit přístroj, který bude mít malé

rozměry, bude kompaktní a cenově relativně dostupný a zároveň bude schopný naměřit bezchybná spektra v téměř jakémkoliv prostředí a za jakýchkoliv podmínek bez výrazného omezení. V posledních cca 5 letech je možno využívat nově koncipované a konstruované miniaturní (ruční) Ramanovy spektrometry. Tyto přístroje navazují na poměrně těžší přenosné přístroje a jejich hmotnost se pohybuje do 2 kg, jsou vybaveny akumulátory, které lze dobíjet, a nejčastěji laserem o vlnové délce 785 nm.

Identifikace minerálů pomocí Ramanovy spektroskopie má i svá úskalí. Jedním z nich jsou problematická měření tmavých minerálů - převážně tmavě modré a zelené barvy, u nichž dochází k jevu zvanému fluorescence. Tato práce vznikla z důvodu ověření kvality naměřených spekter v různých podmínkách při použití nižší vlnové délky, která by měla být pro identifikaci drahých kamenů vhodnější a případně odstranit problémy s fluorescencí. Měření proběhla *in situ*, tj. v prostředí muzejních sbírek. Cílem práce bylo vytvořit ucelený soubor dat, která byla získána jednak ze vzorků v mineralogickém muzeu na Přírodovědecké fakultě a jednak měřeními, která byla provedena v terénu v Pražském židovském muzeu a v Loretě. Jednotlivé výsledky se pak porovnály a aplikovaly při identifikaci drahých kamenů na vybraném uměleckém předmětu.

V této práci byly pro měření použity dva přenosné Ramanovy spektrometry: Inspector Raman od firmy DeltaNu s vlnovou délkou laseru 785 nm (obr. 7) a First Guard od firmy Rigaku s vlnovou délkou 532 nm (obr. 8).



Obrázek 7: DeltaNu Inspector Raman



Obrázek 8: Ruční spektrometr First Guard od firmy Rigaku je nyní na trhu dostupný ve třech verzích - 532, 785 a 1064 nm (www.rigaku.com)

2. 1. Publikované výsledky

V posledních letech je použití Ramanovy spektroskopie pro zkoumání uměleckých děl čím dál častější. Je to způsobeno především několika výhodnými vlastnostmi, kterými tato metoda disponuje na rozdíl od jiných analytických metod. Molekulární spektra vzorku mohou být získána z velmi malých ploch, je tedy umožněno pracovat s mikrovzorky. Pokud je vzorek směsí několika látek, přístroj dokáže změřit organické i anorganické složky bez nutnosti separace. Tato vlastnost je velice výhodná obzvláště při analýze pigmentů v barvách na obrazech. Měření vzorku je nedestruktivní, pokud se správně nastaví výkon laseru. Vzorek se během analýzy nespotřebává a může tedy být použit i pro jinou analytickou metodu, pokud je

umožněno vzorek odebrat. Tato metoda je právě pro tyto vlastnosti ceněna při přímém zkoumání uměleckých děl pomocí již zmíněných přenosných spektrometrů.

Aplikace přenosných Ramanových spektrometrů v oblasti umění se dá rozdělit do těchto hlavních okruhů:

- analýza obrazů a rukopisů
- analýza nástěnných maleb
- analýza keramiky, glazur, emailů a skla
- chemické a fyzikální úpravy minerálů
- analýzy inkluzí v minerálech
- ověřování a identifikace drahokamů.

2. 1. 1. Analýza obrazů a rukopisů

Většina anorganických pigmentů může být běžně rozpoznána například pomocí skenovací elektronové mikroskopie, která odhaluje prvkové složení látky. Tento postup ale nemůže být použit v případě organických barviv a pigmentů, které ve své podstatě mají složení velmi podobné - všechny obsahují uhlík, vodík a kyslík. Zkoumání pigmentů pomáhá při restaurování obrazu, při jeho dataci a také při ověřování pravosti obrazu. Obrazy se většinou analyzují přímo v muzeu. Velká muzea disponují svým vlastním laboratorním zázemím, pouze menší jsou odkázána na externí pracovníky s přenosnými přístroji. Muzejní prostředí má svá typická omezení znesnadňující měření přenosnými přístroji. Mezi hlavní patří nekontrolovatelné parametry prostředí, jako jsou teplota, prach, vlhkost a osvětlení, a časové omezení měření. Víc jak jedna návštěva většinou není možná. U transportovatelných Ramanových přístrojů se měření provádí tak, že se hlavice přístroje umístí do speciální konstrukce, jako tomu bylo v případě měření série uměleckých předmětů ve skotských muzeích (Vandenabeele et al., 2006). Hlavice přístroje se umísťuje těsně k plátnu, což je možné, protože výkon laseru je nízký. Měření bývá znesnadněno povrchovou vrstvou laku, která má ochrannou funkci a ve většině případů stojí za vznikem fluorescence. Z tohoto důvodu bývá lepší měřit místa bez tohoto ochranného laku.

U rukopisů je možné provádět kombinovaný průzkum (Deneckere et al., 2011) a použít i jiné analytické techniky. K analýze tohoto rukopisu z 12. století bylo využito Ramanovy spektroskopie (*in situ* i laboratorní měření), XRF, IRR a UV fluorescenční fotografie. Další rukopis zkoumaný přenosným Ramanovým přístrojem je Tourský rukopis z 9. století (Clark et Weerd, 2004), který je vázán v kůži a na obalu je ozdoben 12 kameny. Uvnitř je rukopis zdoben nádhernými iluminacemi. V dnešní době je uložen v Britské knihovně. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo možné určit složení barev a tak určit pigmenty charakteristické pro tuto dobu.

2. 1. 2. Analýza nástěnných maleb

Na rozdíl od jiných maleb je u nástěnných maleb potřeba měření *in situ* více než zřejmá. Odběr vzorků zpravidla není umožněn a jedinou možností ke studiu jsou přenosné přístroje. Pokud jsou objekty přístupné ze země, je měření relativně snadné a použijí se k němu polohovací přístroje. K problémům dochází u obrazů, které se nacházejí na stropech kaplí či katedrál. Zde je již potřeba lešení a přesné zaměření je znesnadněno jeho vratkostí a pohybem samotného operátora. Při studiu nástěnných maleb se používá opět kombinace několika analytických metod, nejčastěji to bývá Ramanova spektroskopie a XRF analýza. Příkladem tohoto přístupu je měření nástěnných maleb v údolí Aosta (Itálie, Appolonia et al., 2009), maleb na klenbách v

Antverpské katedrále (Belgie, Deneckere et al., 2010) nebo analýza antických egyptských nástěnných maleb v hrobce poblíž Luxoru (Vandenabeele et al., 2009).

2. 1. 3. Analýza keramiky, glazur, emailů a skla

Ramanova spektroskopie je ideální nástroj pro analýzu skla a glazovaných předmětů. Pro analýzu se nejčastěji používají zelené, modré a UV lasery. Výzkumná skupina vedená Colombanem úspěšně demonstrovala použití přenosných Ramanových spektroskopů ke studiu různých druhů keramiky v muzejním prostředí, jako byly například medicínský porcelán (Colomban et al., 2004), keramika Iznik (Colomban et al., 2004) a Kütahya (Colomban et al., 2005) a míšeňský porcelán (Colomban et Milande, 2006). I zde, stejně jako u analýzy nástěnných maleb, je výhodné kromě přenosných Ramanových spektrometrů použít ještě jinou doplňkovou analytickou metodu, například přenosný XRF přístroj, jak tomu bylo v případě studia polychromované sochy z kostela Santo Sepolcro v Miláně (Colombo et al., 2011). Studie, která dobře ilustruje výhody používání přenosného Ramanova spektrometru, byla provedena na barevných sklech oken kaple Sainte-Chapelle v Paříži, která byla během francouzské revoluce vážně poškozena a během 19. století obnovena (Colomban et Tournié, 2007). Měření muselo probíhat odpoledne, aby slunce nesvítlo přímo do oken a nerušilo tak měření. Při použití optických vláken a zpracování dat podobně jako pro analýzu glazur bylo možné rozlišit K/Ca středověké sklo a Na/Ca sklo z 19. století.

Smalt je hmota podobná sklu i porcelánu a často se nachází na předmětech s náboženskou tematikou. Příkladem může být relikviář z Basilejského pokladu. Ten je po obou stranách zdoben nejen kameny ale i smaltovými obrázky a nazývá se Jindřichův kříž. Pochází z 11. století a v dnešní době se nachází v Muzeu užitého umění v Berlíně. Jedná se o jeden z nejceněnějších kousků tohoto pokladu. Kříž je ozdoben 68 kameny. Kříž byl měřen *in situ* v muzeu. Většina kamenů byla identifikována jako skelná pasta, další jako formy křemene. Dále je zdoben granáty, safíry a rubíny. (Reiche et al., 2004)

2. 1. 4. Chemické a fyzikální úpravy minerálů

Aby mohl být minerál považován za drahý kámen, musí mít určité dané fyzikální a chemické vlastnosti a pokud se nějakým způsobem opracuje, musí se především líbit, tj. mít zajímavou barvu, lesk, tvar aj. Čím je kámen zajímavější a "hezčí", tím vyšší pak má i prodejní hodnotu. Z tohoto důvodu je většina drahokamů broušena a různými způsoby zušlechťována.

Zušlechťováním rozumíme vylepšení optických vlastností obvykle přírodních kamenů, především pak změnu barvy. Některé způsoby zušlechťování jsou velmi staré (vypalování, žíhání a barvení), jiné jsou relativně nové (ozáření, impregnace a odstraňování uzavřenin laserem). V dnešní době většina drahých kamenů prochází před uvedením na trh některou z rutinních úprav. Většinou se jedná o změnu nebo vylepšení barvy a o odstranění defektů typu prasklin a uzavřenin.

Tepelná úprava kamenů je známá již od starověku. Vypalováním drahých kamenů lze jejich původní barvu zesvětlit, ztmavit nebo i zcela změnit. Obvykle jsou tepelné úpravy kamenů nevratné a trvalé a vypalováním se zpravidla zvyšuje i čistota kamene. Kamenů, které lze tímto způsobem upravit je mnoho. Nejčastěji se takto upravuje ametyst, který se zahříváním mění na citrín. Brazílský ametyst po zahřátí získává zelenou barvu a stává se z něj zelený křemen – *praseolit*, který se v přírodě běžně nevyskytuje. Další známou úpravou je vylepšování zelených

a modrozelených akvamarínů, které se po zahřátí mění na typicky blankytně modré drahokamy. (Mahler, 1999)

Dalším známým a dnes komerčně hojně využívaným kamenem je tanzanit. Přírodní tanzanit je medově žlutý až hnědý nebo inkoustově modrý. Při vypalování při teplotách 480 – 680 °C se medově žluté a hnědé tanzanity mění na modrofialové a inkoustově modré tanzanity získávají intenzivně modrou barvu. Vypálením tanzanitu navíc dojde k posílení jeho pleochroismu. V závislosti na úhlu pohledu tak může vykazovat až tři rozdílné barevné odstíny (sytější modrá, modrofialová a červenofialová - platí pouze u broušených kamenů, nebroušený kámen vykazuje pouze dichroismus - sytá modrá a světle fialová).

Dalším typem úpravy je barvení. Tato metoda je rovněž starou metodou, která se k úpravě kamenů používá již několik stovek let. Barvení se provádí především u kamenů neprůhledných a porézniých. Aby barva vydržela, musí být anorganického původu a musí prosáknout do hloubky kamene. Výsledná barva kamene pak vzejde po vypálení nebo po působení dalších chemicky aktivních látek, např. kyselin. Klasickým příkladem je barvení mikrokryalického křemene (acháty a chalcedony) z něhož vznikají hodně rozšířené černé onyxy. Kameny se však mohou barvit i na povrchu. Příkladem je barvení žlutých diamantů purpurovým inkoustem, aby vypadaly bělejší. Nevýhodou je, že inkoust lze smýt alkoholem či vodou. Jiné povrchové barvy však lze smýt pouze v horké lázni ultrazvukem nebo dokonce jen vroucí kyselinou. (Mahler, 1999)

Další způsob změny barvy kamene je možný, pokud kámen vystavíme radioaktivnímu záření. Ozařování je relativně levnou metodou zušlechťování, ale při použití nevhodných radioizotopů se ozařené kameny mohou stát zářiči. To znamená, že se samy stanou zdrojem radioaktivního záření a jsou zdravotně závadné, protože intenzita záření může překračovat dané zdravotní limity. Radiací se velmi často upravují nevýrazné topazy, které se ozařením mění na tmavě (safirově) modré. Dále se touto metodou barví diamanty a některé variety křemene. (Mahler, 1999)

Další vadou, která snižuje hodnotu drahého kamene, jsou různé trhlinky a oděrky. Avšak i s tímto problémem si šperkaři uměli poradit už před několika stovkami let. K zaplnění trhlin zhoršujících vzhled kamene se používaly speciální bezbarvé oleje nebo vosky. Tato procedura byla prováděna hlavně u smaragdů a rubínů. Nevýhodou bylo, že po delším čase (roky, desítky let) olej nebo vosk začal vysychat a kámen ztratil svůj půvab, neboť trhliny se opět zviditelnily a na jeho povrchu tak nedocházelo k dokonalému odrazu světla a kámen bylo nutno znovu naolejovat. V současnosti se k vyplňování trhlin ve smaragdech, rubínech a případně jiných drahých kamenech používá syntetická pryskyřice, která na rozdíl od přírodních olejů a vosků nevysychá.

Poslední úpravou je laserové odvrtávání vad a nečistot, které se provádí hlavně u diamantů. Vzniklý otvor v kameni je následně vyplněn hmotou podobnou sklu, jejíž barevný odstín je blížký odstínu zušlechťovaného kamene a pouhým okem je téměř neviditelný.

2. 1. 5. Analýzy inkluzí v minerálech

V předchozí kapitole jsem uváděla, že pro šperkaře jsou inkluze v drahých kamenech nevítané, neboť snižují hodnotu kamene. Jiné obory ale inkluzí naopak využívají a získávají z nich cenné

informace. Příkladem může být článek Giarola a kol. (2012), který popisuje inkluze nezvyklých tvarů v komerčně velmi využívaném tanzanitu, který je hojně využíván právě ve šperkařství.

K identifikaci inkluzí použil Ramanův mikrospektrometr o vlnových délkách 514,5 nm a 568,2 nm. Cílem výzkumu bylo určit chemické složení inkluzí a určit jejich krystalovou strukturu. Inkluze měly kosočtverečný tvar a načervenalou barvu. Prvotní idea tedy byla ta, že se jedná o inkluze lepidokrokitu (γ -FeOOH), který se běžně nachází v křemenu nebo skapolitu z Tanzanie. Inkluze se nacházely v různých hloubkách pod povrchem kamene. Rozmezí hodnot se pohybovalo v řádu několika mikrometrů až po desítky mikrometrů. Po změření inkluzí Ramanova spektra vykazovala hodnoty, které odpovídaly hematitu, avšak tomu neodpovídal neobvyklý krystalový tvar inkluzí. Na základě experimentálních výsledků bylo nakonec určeno, že inkluze se skládají z polykrystalického hematitu (α -Fe₂O₃), jehož neobvyklý tvar vypovídá o značném ovlivnění dynamickými poruchami, které vznikly díky jejich růstu uvnitř hostitelské matrice. V tomto článku se Ramanův mikrospektrometr osvědčil jako velmi spolehlivý, relativně nenákladný a neinvazivní nástroj pro jednoznačnou identifikaci podpovrchových oblastí drahých kamenů.

2. 1. 6. Ověřování a identifikace drahokamů

Kromě šperkařů a gemologů využívá Ramanovu spektroskopii při své práci i řada jiných odborníků jako jsou restaurátoři a konzervátoři uměleckých děl, archeologové a jiní. Řada muzeí a památkových ústavů a nejen tyto jmenované mají na skladě nebo přímo vystavené ve svých expozicích cenné umělecké předměty většinou s náboženskou tematikou. Tyto umělecké předměty bývají bohatě zdobeny nejen nádhernými malbami, ale dost často i drahokamy a polodrahokamy. Aby bylo možné vyčíslit cenu těchto skvostů, je nutné přesně identifikovat jakými kameny je daný předmět ozdoben. U některých máme k dispozici dobový materiál, o který se můžeme opřít a případně ověřit pravost jednotlivých kamenů. U většiny ale popis chybí a je nutná identifikace. A při té je v posledních několika letech nejvíce využívána právě Ramanova spektroskopie, která poskytuje rychlou a přesnou analýzu většiny drahokamů a polodrahokamů. U kamenů zelených, modrých a černých je pak pro ověření nutné použít i jiné analytické metody. Jak tomu bylo při studiu žezla Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. (Petrová a kol., 2012) Postup byl popsán v článku, který vznikl za spolupráce několika pracovníků fakulty a při identifikaci kamenů na žezle byl použit Ramanův spektrometr First Defender od firmy Ahura s vlnovou délkou 785 nm. Kov, ze kterého je žezlo zhotoveno, byl identifikován pomocí přenosného XRF přístroje od firmy Amptek. Žezlo pochází z první poloviny 20. století z dílny zlatníka Treglera. Je zdobeno převážně různými formami křemene (SiO₂) - křišťály, ametysty, citríny, chalcedony (karneoly a mechové acháty) a granátů (pyrop - almandin). K určení typu granátu byla použita metoda MIRAGEM 5 (MICRO Raman Garnets Evaluation Method), která pracuje s předpokladem, že vybrané Ramanovy vlničky zkoumaného granátu jsou lineární kombinací koncových členů vlničtů. Jedná se o metodu, která využívá interaktivního prostředí programu Matlab (matrix laboratory), díky které je možno určit z Ramanových spekter molární složení daného granátu. Metodu Miragem 5 vyvinul Bersani (Bersani et al., 2009). Číslo 5 naznačuje pět koncových členů skupiny granátů: pyrop, almandin, spessartin, grosulár a andradit. Matice pro výpočet se skládá z šesti intervalů, do kterých se doplní hodnoty naměřených pásů z Ramanova spektra daného granátu. V ideálním případě je pásů šest a chyba výpočtu je minimální, při špatné kvalitě spektra je možné vložit i méně pásů, avšak čím méně máme pásů, tím vyšší je chyba určení složení a výsledek je pak nutno brát s rezervou. Výsledkem matice je procentuální zastoupení jednotlivých členů.

Žezlo bylo měřeno mimo laboratoř - *in situ* pomocí speciálního nástavce na Ramanově přístroji, který umožňuje přímý kontakt s měřenou oblastí. Díky tomu se eliminují okolní rušivé vlivy, zejména světlo. Pro lepší výsledky se ještě nástavec přikrývá černou látkou. Změřená spektra jednotlivých kamenů byla uspokojivá a výsledky se ve většině případů shodovaly s dobovými záznamy o žezle. Jedinými kameny, které nebylo možné změřit pomocí Ramanova spektrometru, byly tmavě modré lazurity (*lapis lazuli*) a zelené barvené chalcedony.

Pomocí Ramanovy spektroskopie je možné určit i původ kamenů. O to se pokusil Karampelas na dvou pohárech z Einsiedelnského opatství ve Švýcarsku (Karampelas et al., 2012). Jedná se o dva zlaté kalichy ze 17. století, které jsou dnes k vidění ve Švýcarském národním muzeu. Jeden z pohárů je ozdoben rubíny, granáty, SiO₂ formami (ametyst a citrín) a mořskými perlami. Druhý je ozdoben diamanty. Výsledky z Ramanovy spektroskopie byly ještě ověřeny pomocí rentgenové fluorescence. Podstatou práce bylo ověřit původ kamenů zdobících oba poháry, protože v dobovém rukopisu bývalého strážce pokladu otce Tonassiho bylo uvedeno, že všechny pocházejí z Orientu. V tomto případě to však nebylo možné dokázat.

3. METODIKA PRÁCE

V souvislosti s experimenty uvedenými ve druhé kapitole a provedenými na uměleckých předmětech víme, že ke správné identifikaci drahokamu či polodrahokamu, je potřeba mít k dispozici databázi Ramanovských spekter jednotlivých minerálů, naměřených na referenčních minerálech. Vzhledem k aplikaci přenosných přístrojů je třeba posoudit, jak přesně přístroje umožňují určit polohu a charakteristiky významných Ramanovských pásů a tak jednoznačně identifikovat minerály. K úspěšné identifikaci minerálů na konkrétním uměleckém předmětu (štit na tóru, loretánský poklad) je zapotřebí vytvořit databázi spekter pomocí námi použitých dvou přenosných spektrometrů - Rigaku a DeltaNu a výsledky pak aplikovat u konkrétního předmětu. Tento postup lze rozdělit do několika dílčích částí:

i) Proměření Ramanovských spekter sady minerálů (drahokamů) v Mineralogických sbírkách Přírodovědecké fakulty UK a vytvoření základních tabulek pro jednotlivé skupiny minerálů vyskytujících se v uměleckých předmětech

ii) Následujícím krokem je pak změření Ramanovských spekter kamenů na vybraných uměleckých předmětech. První předmět je ze sbírek Pražského židovského muzea, další jsou ze sbírek Pražské Lorety.

3. 1. Způsob řešení

Tato práce představuje další etapu pro rychlé a nedestruktivní určení minerálů a pigmentů na uměleckých předmětech. S ohledem na dosavadní nedostatky přenosných Ramanovských spektrometrů musely být na neidentifikovatelné látky, kromě spektrometru, použity i jiné analytické metody, které vyžadovaly odběr materiálu z předmětu. I když se vždy jedná o mikrovzorčky a celek není viditelně poškozen, setkává se tento způsob analýzy s velkou nelibostí památkářů, restaurátorů i konzervátorů. Proto je vyvíjen velký tlak na zdokonalení nedestruktivních metod výzkumu. Naprosto dostačujícím v tomto ohledu je zde právě Ramanův spektrometr. Pokud se tedy prokáže, že nižší vlnová délka omezí vznik fluorescence, otevřou se

nám nové možnosti analyzovat dosud sporné materiály (tj. drahokamy, pigmenty na obrazech aj.) Dílčí etapou v této práci je i aplikace přenosných spektrometrů v terénu - *in situ*, přímo na výchozech jednotlivých minerálů. Jedná se zde hlavně o posouzení vlivu jednotlivých typů záření na vzorek (muzejní prostředí - zářivky, žárovky, terén - sluneční záření). Zpracování jednotlivých dílčích částí lze rozložit do několika fází. Základem pro dosažení kvalitního souboru dat je naměření značného množství minerálů jak v muzejních tak v terénních podmínkách.

1. Fáze - sestavení sad jednotlivých charakteristických skupin minerálů ze sbírkových materiálů Mineralogického muzea Přírodovědecké fakulty UK v Praze a změření jejich Ramanovských spekter na laboratorním Ramanově spektrometru (785/514 nm). Viz tabulka č. 2.

2. Fáze - opětovné proměření nachystaných sad, tentokrát přenosnými Ramanovskými spektrometry (785/532 nm).

3. Fáze - porovnání získaných dat a vyhodnocení možnosti aplikace přenosných lehkých Ramanovských spektrometrů na konkrétních uměleckých předmětech.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4. 1. Použité přístroje

4. 1. 1. *DeltaNu Inspector Raman*

Data naměřená v terénu byla pořízena dvěma přenosnými Ramanovy spektrometry. Oba typy spektrometrů jsou v současné době nejpoužívanější a finančně dostupné pro většinu institucí. Prvním z nich je DeltaNu Inspector Raman.

Tento přenosný spektrometr váží 1,9 kg a je vybaven jedním diodovým laserem o vlnové délce 785 nm s maximálním výstupním výkonem 120 mW a termoelektricky chlazeným CCD detektorem. Spektrometr poskytuje spektra ve vlnovém rozmezí 200 - 2000 cm^{-1} se spektrálním rozlišením 8 cm^{-1} . Spektrometr je ovládán dálkově přes USB kabel, který je připojený k notebooku. Pomocí ovládacího programu v notebooku pak můžeme vybírat z široké škály nastavení pro měření, včetně podrobnějšího výběru výstupního výkonu, počtu akumulací a délce měření akumulace. Spektra se zaznamenávají a ukládají do notebooku. Spektra se tímto přístrojem měřila na 1 akumulaci (1 akumulace trvala 2 sekundy).

4. 1. 2. *First Guard Rigaku*

Dalším přenosným spektrometrem je First Guard od firmy Rigaku. Tento přístroj váží 2,7 kg a je vybaven diodovým laserem o vlnové délce 532 nm a termoelektricky chlazeným CCD detektorem. Maximální výstupní výkon laseru u zdroje je 60 mW. Spektrometr působí v rozšířené spektrální oblasti 200 - 3000 cm^{-1} se spektrálním rozlišením od 10 do 15 cm^{-1} . Přístroj je dodáván se zabudovaným operačním systémem a ovládá se přes dotykovou obrazovku. Stejně jako u předchozího přístroje i zde je široká nabídka nastavení podmínek měření. Spektra se tímto přístrojem měřila na 1 akumulaci po dobu 1 sekundy, výkon laseru 1mW.

Při druhém měření v Loretě nebyl tento přístroj vhodně nakalibrován před měřením a naměřené hodnoty jsou řádově posunuty o +5 cm^{-1} jak bylo upřesněno na základě srovnávacích měření a

pozdější kalibrace. Spektra uvedená ve výsledkové části jsou nekalibrovaná, hodnoty v textu a v tabulce č. 4 uvádějí opravené hodnoty.

Všechna měření přenosnými spektrometry byla provedena se stíněním vzorku pomocí černé látky. Naměřená spektra z přenosných spektrometrů i laboratorního spektrometru byla exportována do formátu Galactic.SPC. Spektra byla upravena pomocí programu GRAMS AL (verze 8.0, Thermo Electron Corp., Waltham, MA, USA), ze kterého byly získány údaje o intenzitách Ramanových linií. Spektra nebyla podrobena jakékoli manipulaci s daty.

4. 2. Metodika měření

Měření Ramanovým spektrometrem je nedestruktivní, příprava vzorku je tudíž minimální, ne-li žádná. Při měření terénními spektrometry je nutné přístroje nejprve kalibrovat pomocí standardu, který má předem definovaný vlnočet. Ke kalibraci našich přístrojů jsme většinou použili diamant a benzonitril v malé průhledné skleněné vialce. Vlastní měření pak u přenosných spektrometrů probíhá namířením nebo přiložením hlavice na povrch měřeného vzorku, zakrytím hlavice i vzorku černou látkou, která filtruje vnější rušivé záření (sluneční záření, umělé osvětlení atd.) a spuštěním laseru.

K dosažení uspokojivých výsledků je nutné regulovat intenzitu laseru. Je vhodné začít měření na nižších intenzitách a postupně zvyšovat. Pokud se vzorek nepoškodí/nespálí, je možné kromě intenzity zvyšovat i dobu měření a počet akumulací. Obecně platí, že čím je vyšší počet akumulací, tím je spektrum kvalitnější a čitelnější (pásky jsou jasnější, šum je omezen a neruší, v případě fluorescence to neplatí). Pokud je intenzita laseru příliš vysoká a vzorek spálíme, spektrometr změří sekundární produkt a ne původní vzorek. Naštěstí jsou tyto "krátery" mikroskopických rozměrů, tedy pouhým okem neviditelné, takže poškození např. uměleckého předmětu není fatální.

4. 2. 1. Popis zkoumaných kamenů.

Níže je uveden stručný přehled všech zkoumaných drahokamů, polodrahokamů a jejich variet.

Diamant je nejtvrďší známý přírodní minerál. Jedná se o krystalickou formu C, krystaluje v krychlové soustavě, tvrdost je 10 a jeho hustota je $3,5 \text{ g/cm}^3$.

Slovo diamant pochází z řeckého *ádámas*, což znamená "neporazitelný". Diamant je jeden z nejtvrďších minerálů a patří mezi nejvzácnější drahé kameny, ačkoliv složením se jedná o čistý uhlík. Nejčastěji se vyskytuje v tmavé, neprůhledné formě jako zrnitý *bort*, radiálně paprscitý *ballas* či ve formě nepravidelných zrnitých agregátů znečištěných grafitem a jinými příměsmi tzv. *karbonádo*. Tyto tři typy diamantů se hojně využívají v diamantovém průmyslu jako brusivo na vrtné hlavice a tvoří 2/3 celkové produkce diamantů. Jen malá část přírodních diamantů má klenotnickou kvalitu. Diamanty pro klenotnictví jsou průhledné, bezbarvé nebo mohou být obarveny různými příměsmi do odstínů žluté, červenavé, modré a zelené. Diamant byl znám již v dávných dobách, v Indii jej používali již před 2300 lety. Až do 15. století však nebyl příliš ceněn, protože soudobými technikami byl prakticky neopracovatelný a do šperků se zasazoval v přírodním stavu jako zajímavý drahý kámen. V posledních dvaceti letech se diamanty barevně upravují vystavením intenzivní radiaci nebo teple. Mohou být červené, modré a zelené a na trhu se objevují další barvy. Nejvzácnější barvou přírodních diamantů je čistě oranžová, fialová, zelená a červená barva.

Akvamarín patří do skupiny berylu. Chemické složení akvamarínu je $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, tvrdost je 7,5-8, hustota je 2,63-2,90 g/cm^3 . Akvamarín je modrozelená až bleděmodrá odrůda berylu, připomínající barvu mořské vody (odtud také jeho název *aqua* - voda, *marine* - moře). Akvamarín je po smaragdu druhý nejznámější beryl a je používán také od pradávných dob. Zabarvení bývá většinou rovnoměrné a je způsobeno příměsí atomů Fe^{2+} a Fe^{3+} . Světlych akvamarínů, vhodně vybroušených, se již dávno používalo jako okének do monstrancí a různých náboženských schránek, aby jejich obsah zřetelněji vynikl. Byly to ve své podstatě první čočky křesťanského světa. Z akvamarínů byly již okolo roku 1300 broušeny právě první čočky do brýlí, jejichž název úzce souvisí se jménem beryl. (Kropáček, 1999)

Barva berylu se pohybuje od bezbarvých (*goshenit*), žlutých až zelenožlutých (*heliodor*, zlatý beryl), žlutozelených, modrozelených až bleděmodrých (akvamarín), světle modrých (*aeroid*), jemně fialových (*bazaltin*), jasně zelených (smaragd) až po růžové (*morganit*) a červené (*bixbit*).

Granáty jsou podvojně ortosilikáty různého složení podle druhu, kde se vzájemně prvky zastupují a vytvářejí tzv. pevné roztoky, takže v přírodě prakticky neexistují zcela čisté druhy. Přírodní granáty jsou vždy izomorfní směsí krajních členů. Vzniká tak široká variace nerostů. Granáty se pojmenovávají podle převažující komponenty. Dnes je v mineralogii známo 15 krajních členů řady, běžně se používá 6 z nich. Jsou to pyrop, almandin, grosulár, spessartin, andradit a uvarovit. Vzhledem k míšivosti mezi jednotlivými členy se těchto 6 granátů dělí do dvou skupin. Pyrop, almandin a spessartin se navzájem dobře mísí a patří mezi tzv. *pyralspity*. Grosulár, andradit a uvarovit tvoří druhou skupinu tzv. *ugrandity*.

Tvrdost granátů se pohybuje mezi 6,5-7,5, hustota pak mezi 3,4-4,5 g/cm^3 , barva se mění podle jednotlivých odrůd. Granáty jsou ze všech drahých kamenů nejrůzněji zbarvené, pouze modré se nevyskytují. Název pro granát vznikl pravděpodobně z latinského *grannum* – zrno.

Pyrop $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ - známější spíše pod označením český granát. Má typickou ohnivě červenou barvu a to hlavně díky příměsí chromu. Barvu ovlivňují i železo, titan a mangan, které se mohou navzájem nahrazovat a granát tak může nabývat různých odstínů od sytě červené čistého pyropu po fialově červenou, růžově červenou či oranžově červenou. Pyropy s velkým množstvím chromu mění barvu podle směru dopadu světla. (Bonewitz, 2013)

Almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ - je nejběžnější druh granátu. Jeho barva bývá malinově červená, ale může mít růžový, fialový nebo hnědý nádech. Almandin se brousí jako drahokam, ale někdy je příliš křehký a vybroušené hrany se odlamují. V takovém případě se brousí do čočkovce. Almandin v sobě může obsahovat jehličky rutilu jako uspořádané uzavřeniny, čímž vzniká fenomén hvězdy. (Bonewitz, 2013)

Spessartin $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ – čistý spessartin je velmi vzácný, obvykle se složení kamene pohybuje mezi spessartinem a almandinem, což dává dohromady typickou oranžově červenou barvu. Spessartin může být i světle žlutý, tmavočervený, černý či hnědý. (Bonewitz, 2013)

Grosulár $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ - je obvykle angreštově zelený, ale může být i bílý, krémový, bezbarvý, růžový, oranžový, červený, černý či žlutý. Rumělkově hnědá varieta se nazývá *hesonit*. Většina grosulárů je neprůhledná nebo jen průsvitná a brousí se jako čočkovce či jako ozdobné kameny. Grosulár je rozšířený, ale málokdy má drahokamovou kvalitu. (Bonewitz, 2013)

Andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ - tento typ granátu má podle lišící se barvy několik různých jmen. Žluté varietě se říká *topasolit*, žlutozelené nebo smaragdově zelené varietě se říká *démantoid* a je to nejčinnější varieta tohoto granátu. Černému andraditu se říká *melanit*. Zelená barva andraditu je způsobena přítomností chromu a žlutá až černá závisí na množství titanu. Andradity všech barev, kromě černé, jsou pozoruhodné drahokamy s velkou disperzí barev, která je dokonce větší než u diamantu. (Bonewitz, 2013)

Uvarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ - je ze všech drahokamových granátů nejvzácnější. Jeho krystaly zpravidla tvoří dvanáctistěny a jsou příliš malé na broušení. Uvarovit mívá zářivě zelenou barvu, kterou způsobuje chrom – prvek, který ovlivňuje i zelenou barvu smaragdů. (Bonewitz, 2013)

Lastury jsou výtvorem některých měkkýšů, kteří si je staví jako ochranné schránky. Převážně jsou tvořeny uhličitanem vápenatým (kalcit a aragonit). Schránka měkkýšů je tvořena ze tří vrstev uhličitanu vápenatého a z tenké organické vrstvy konchinové na povrchu. První vnější vrstva se skládá z radiálních hranolů kalcitu, střední vrstva se skládá z aragonitu ve formě zkřížených lamel a třetí vrstva je homogenní vrstva perleťové hmoty. Uvnitř těla měkkýše vzniká jako reakce na vnější podněty perla. Měkkýš začne cizí objekt obalovat vnější vrstvou pláště ektodermem. Ve vzniklém váčku se vylučují látky vytvářející lasturu a vzniká perla. V lastuře se obvykle vytváří jedna nebo více perel, vzácně až šest. Struktura perly je analogická struktuře lastury, takže je stejně jako ona tvořena ze střídajících se vrstev aragonitu a konchinu. Barva perel je různá od ocelově šedé (černé perly), přes vzácně se vyskytující oranžové, zelené a tmavohnědé až po běžně se vyskytující růžové a bílé perly. Tvrdost perel je 3-4, hustota je $2,4-2,6 \text{ g/cm}^3$. (Kropáček, 1999)

Korál je označení pro některé mořské žahavce z třídy korálnatci (Anthozoa). Korálů je v mořích a oceánech mnoho druhů, ale jen málo z nich se využívá pro šperkařské účely. Ozdoby z korálů byly objeveny již v neolitu a v Egyptě se používaly již ve Staré říši. Jako korál je někdy označována stromečková kostra živočišné kolonie, tvořená velmi drobnými kalcitovými jehlami (s příměsí oxidů železa, uhličitanu hořečnatého, manganu, stroncia, zirkonia aj.). Největší cenu mají korály růžové a sytě červené, velmi vzácné jsou černé korály – *akabar* a bledě modré až sytě modré korály *akori*. Tvrdost korálu je 3-4, hustota je $2,6-2,77 \text{ g/cm}^3$. (Kropáček, 1999)

Kalcit je chemicky CaCO_3 má tvrdost 3 a hustotu $2,7 \text{ g/cm}^3$, krystaluje v soustavě trigonální. Čistý kalcit je bezbarvý a průhledný, většinou je však v důsledku obsahu izomorfních příměsí nebo inkluzí zbarven bíle, šedě, žlutě, hnědě, růžově, červeně, fialově, zeleně, modře i černě. Kalcit vytváří mnoho půvabných krystalů, ale většina kalcitu se v přírodě vyskytuje ve formě masivu jako vápenec, mramor nebo travertin. Nejběžnější využití těchto celistvých bloků je na sochařské práce nebo jako dekorativní kámen. (Bonewitz, 2013)

Aragonit je chemicky stejný jako kalcit (CaCO_3), ale tvrdost má 3,5-4 a hustotu 3 g/cm^3 . Krystaluje v soustavě romboické. Aragonit se vyskytuje v mnoha barevných variacích. Může být bezbarvý, bílý, vínově žlutý, zelený, růžový, fialový, modrý, šedý i jinak světle zbarvený. Může být průhledný až neprůhledný. Aragonit je velmi jemný a křehký. Následkem toho se drahokamové krystaly, které se vyskytují na našem území, brousí jen pro sbírky a to ještě s velkými obtížemi. To samé ale neplatí pro páskovaný materiál z krápníků nebo z ložisek kolem horkých pramenů. Bloky travertinu se brousí a hojně se využívají jako dekorativní kámen. (Bonewitz, 2013)

Křemenné hmoty – SiO₂: tvrdost křemene je 7, jeho hustota je 2,65 g/cm³ a krystaluje v trigonální soustavě. Křemen je všeslovanské slovo, které vzniklo pravděpodobně z řeckého *chérma*, tj. křemen, mezinárodní název pro křemen – kvarc vznikl ze západoslovanského *kwardy* a znamená to tvrdý.

Křemen je v přírodě nejrozšířenějším minerálem. Je to oxid křemičitý a v přírodě se vyskytuje ve čtyřech základních formách – krystalovaný, kusový, vláknitý a skrytě krystalický.

Mezi krystalové odrůdy křemene patří čirý křišťál, kouřově hnědá záhněda, fialový ametyst a žlutý citrín. Mezi drahokamové odrůdy kusového křemene patří růžový růženín, zlatý *avanturin* a zelený *prasem*. Vláknité křemeny jsou prorostlice křemene s vlákny amfibolu či jiných vláknitých minerálů a všechny mají drahokamovou hodnotu. Patří sem hnědožluté tygří oko, šedozelené kočičí oko a modrošedé sokolí oko. Skrytě krystalické křemeny vytvářejí velkou skupinu různě zbarvených odrůd SiO₂, průhledných v tenkých vrstvičkách, jejichž předností je pozoruhodné střídání barev a odstínů, vytvářejících zajímavé kresby. Patří sem modravý chalcedon, žlutý *cerachát*, červený karneol a zelený *chrysopras*. Střídáním různobarevných proužků chalcedonu, křemene a karneolu vznikají acháty. Černobílá varianta se nazývá onyx, červenobílá *karneolonyx* a hnědobílá *sardonyx*. Pokud jsou acháty prorostlé dendrity, pak vznikají tzv. mechové acháty. Do této skupiny patří i jaspisy, které představují agregáty chalcedonu, křemene a někdy i opálu v různých barvách. (Kropáček, 1999)

Chalcedon tvoří v přírodě obvykle průsvitné vrstvy s ledvinitým povrchem. Vzniká srážením gelů kyseliny křemičité v dutinách nejen vulkanických hornin. Název chalcedon je od města Kalchidon (dnešní Kadi-Kiči) poblíž Istanbulu. Různě zbarvené chalcedony mají různá šperkařská či sběratelská jména. Karneol je červená varianta a její název je z latinského *carneus* – masový. V Podkrkonoší se dodnes některým karneolům říká masáčky. Zeleně zbarvenému chalcedonu se říká *plazma*, *sardit* je červenavě hnědý, *kašolong* je křídově bílá směs chalcedonu a opálu. Nejvíce cennou variantou chalcedonu je jablečně zelený *chryzopras*. (Kropáček, 1999)

Achát je z mineralogického hlediska odrůdou chalcedonu, pouze jednotlivé vrstvičky jsou různě zbarveny a různě průsvitné. Jejich přírůstkové zóny obvykle kopírují tvar dutiny. Acháty vznikají postupným vysrážením kyseliny křemičité, čímž se vytvářejí charakteristické různobarevné vrstvy. V případě, že je dutina, do které přicházejí křemičité gely, dostatečně velká, mohou se uvnitř ní vytvářet krystaly záhněd, ametystů či křišťálů. To jsou tzv. geody. Uvnitř těchto geod se rovněž velmi často nachází krystaly kalcitu, sideritu, goethitu a zeolitů. Acháty se nejčastěji nacházejí v dutinách melafyrů, křemenných porfyrů, ryolitů a jim příbuzných vulkanických horninách. Acháty jsou lidstvu známy víc jak sedm tisíc let. Ve starém Řecku se barevné acháty používaly k výrobě ozdobných předmětů. Střídání barevných vrstviček se dokonale využilo k rytí plastik s postupnými změnami barev – gem (Kropáček, 1999).

Jaspis je směs křemene, opálu a chalcedonu v nejrůznějších barvách. Jaspis je převážně vázán na srážení gelů z horkých roztoků. Název je pravděpodobně odvozen z akkadského *yashupí* – barevný. Jaspis obsahuje velké množství nečistot, které snižují průhlednost a mění barvu. Cihlově červený až hnědočervený jaspis obsahuje hematit, přítomnost jílu způsobuje žlutobílé nebo šedé zbarvení, goethit dodává kameni hnědou nebo žlutou barvu. Jaspis byl používán na nástroje i pro ozdobu již v době kamenné. Dodnes se široce uplatňuje v klenotnictví, glyptice (umělecké rytí minerálů) a jako leštěné kusy. (Bonewitz, 2013)

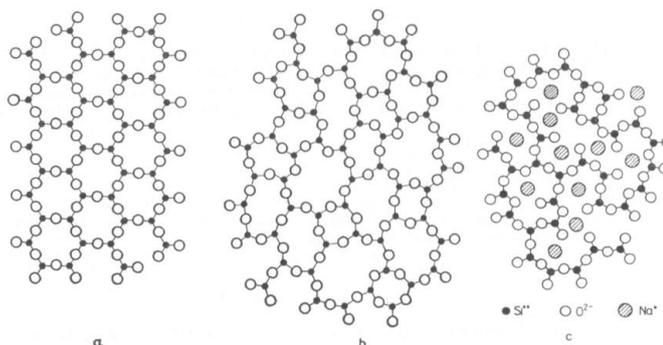
Křišťál je nejčistší formou křemene. Jméno minerálu je odvozeno od řeckého slova *krystallos*, což znamená v překladu led. Zajímavostí je, že staří Římané věřili, že křišťál je led, který zmrzl

natolik, že nemůže roztát. Křišťál byl znám a používán již v pravěku pro výrobu kamenných nástrojů (hroty oštěpů, šípů), amuletů či kultovních předmětů. (Kropáček, 1999)

Ametyst je nachový, fialový nebo červenofialový nerost, který patří mezi nejkrásnější barevné odrůdy křemene. Tato krásná fialová barva ametystu je způsobena příměsí atomárního železa a jeho radioaktivním ozářením, případně příměsí Fe^{2+} . Svě jméno dostal pravděpodobně z řeckého *a metistos* – ne opilý. Je to odkaz na víru, že tento kámen měl chránit před opilostí. Ametyst je oblíbeným kamenem už od starověku a jeho sláva vyvrcholila ve středověku, kdy se jím zdobily oltáře, mešní roucha, obrazy, poháry a monstrance. V raně křesťanské církvi patřil ametystový prsten k odznakům biskupa.

Záhněda je kouřově hnědá až černohnědá varieta křemene. Černá záhněda se nazývá *morión*. Barva záhněd je nejspíše vyvolána uvolněním některých atomů křemíku z krystalové mřížky při silném radioaktivním ozáření. Opatrným vypálením na $350\text{--}400^\circ\text{C}$ se velmi tmavé zbarvení vytrácí. Teplem se dokonce může změnit na mnohem atraktivnější a cennější citrín. (Bonewitz, 2013)

Sklo je anorganická amorfní látka vzniklá tavením vhodných surovin, které jsou následně řízeně zchlazeny bez krystalizace. Skelný stav vzniká plynulým přechodem ze stavu kapalného do stavu pevného, při ochlazování skla dochází k plynulému růstu viskozity až na tak vysokou hodnotu, že se materiál navenek jeví jako pevná látka. Na rozdíl od krystalických látek postrádá struktura skla pravidelné, symetrické a periodické uspořádání základních stavebních jednotek na delší vzdálenosti jak je vidět na obrázku 9.



Obrázek 9: a) krystalický křemen SiO_2 , b) křemičité sklo, c) sodnokřemičité sklo (Hlaváč, 1988)

4. 3. Aplikace na umělecké předměty

4. 3. 1. Štít na tóru

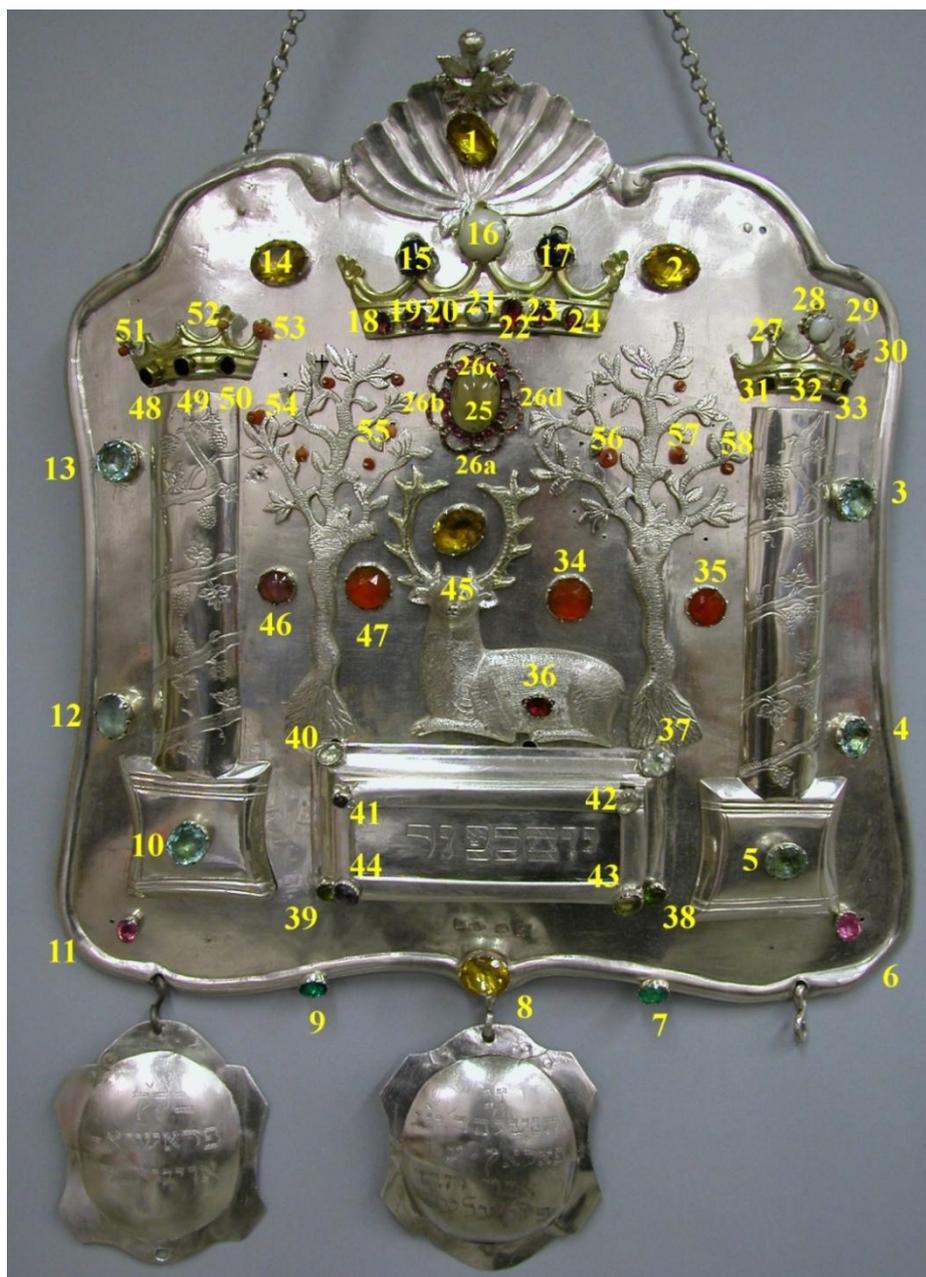
Prvním změřeným uměleckým předmětem byl stříbrný štít na tóru z Pražského Židovského muzea (obr. 10).

Štít na Tóru je součástí souboru ozdob svitku Tóry. Tóra znamená v překladu zákon, učení a je základním dokumentem v judaismu. Jedná se o pergamenový svitek, do kterého je ručně vepsán příběh židovského národa od stvoření světa až po Mojžíšovu smrt před vstupem Židů do Země zaslíbené. Celé toto vyprávění je shrnuto v Pěti knihách Mojžíšových (tj. Genesis, Exodus, Leviticus, Numeri a Deuteronomium). Čtení z Tóry je součástí židovské liturgie, kdy se předčítá

týdenní oddíl ze svitku Tóry. Těchto oddílů je celkem 54 a čtou se při ranních bohoslužbách a o svátcích. Pokud Tóra není používána, je uložena ve skříni na východní straně synagogy a opatřena různými druhy výzdoby. Před uložením je převázána textilním pásem a opatřena ochranným textilním pláštěm, obvykle bohatě vyšivaným. Na výběžky navíjecích tyčí jsou nasazeny ozdobné kovové nástavce nebo koruna, a na čelní stranu je zavěšeno ukazovátko a štít. Pláštík, koruna, ukazovátko a štít svitek chrání a zároveň tvoří soubor stříbrných ozdob, kterými Židé prokazují svitku Tóry úctu.

Vznik těchto ozdob měl většinou ryze praktický účel. Konkrétně štít na Tóru vznikl kvůli potřebě znalosti kapitoly, která se objeví bezprostředně po rozvinutí svitku. Čtení jednotlivých kapitol v průběhu roku podléhá přesným pravidlům, a toto označení tak umožňovalo vyhnout se zdlouhavému převíjení svitku na určené místo textu. Velkou roli také hrála možnost případného poškození nebo opotřebení drahocenného svitku při intenzivní manipulaci. Značná část židovských komunit vlastnila více svitků Tóry a bylo značným zjednodušením, vybrat ten, který bylo možno okamžitě použít bez převíjení. Původní štít měl podobu jednoduché stříbrné destičky zavěšené na řetízku na přední straně svitku s nápisem aktuální kapitoly. V průběhu doby se štít začal zdobit a do popředí se dostala funkce ozdobná. Plocha štítu se zvětšovala, opatřoval se různými ornamenty, nabýval různých tvarů. V ploše štítu je pak umístěna schránka s výměnnými destičkami s nápisy jednotlivých kapitol. Zkoumaný štít je ze sbírky Židovského muzea v Praze a nese inventární číslo ŽMP 001.992. Podle nedatovaného dedikačního nápisu byl kdysi věnován Židy z Prašného Újezdu, pravděpodobně do modlitebny v Rokycanech, odkud pak byl za války převezen do tehdejšího Ústředního židovského muzea (1942-1945). Na rozdíl od velké části štítů v muzejní sbírce nevznikl na českém území, nýbrž v Polsku, pravděpodobně v první polovině 19. století, o čemž kromě výrobních značek svědčí i jeho ikonografie a odlišný způsob zpracování. Špatná čitelnost výrobních značek bohužel neumožňuje bližší časové a místní zařazení

Štít je vyroben ze stříbra nezjišťované ryzosti, tepán, cizelován a částečně zlacen, některé části výzdoby jsou lity. Je zhruba čtvercového tvaru s výškou 290 mm (bez dedikačních štítků) a je završen nízkým trojitým obloukem. Po stranách stojí stylizované sloupy završené korunkami, ve střední části je umístěna scéna ležícího jelena mezi dvěma stromy, provedená technikou lití. V prostoru pod tělem jelena je usazena schránka na výměnné destičky a ke spodnímu okraji jsou přivěšeny dedikační nápisové štítky. Plocha štítu je osazena souborem drahých kamenů a jejich skleněných imitací. Část kamenů tvoří součást ozdobných prvků (obroučky a hroty korunek, ovoce na stromech), část je umístěna volně na ploše. Oválná rozeta vroubená almandiny, připevněná pod středovou korunkou, byla pravděpodobně původně součástí šperku a její využití je zřejmě druhotné. Kameny zdobící štítek jsou krystalické, amorfní, organické i anorganické povahy. Na základě jejich umístění na štítu byly rozděleny do následujících skupin: velké žluté, zelené, světle modré a světle růžové kameny po okraji štítu (1-14), kameny v centrální koruně (15-24), centrální neprůsvitná mugle tvořící brož lemovanou skupinou malých kamenů (25-26), kameny na koruně nad pravým sloupem (27-33), červenooranžové kameny v blízkosti hlavy jelena (34, 35, 46, 47), kámen umístěný mezi parožím jelena (45), červený kámen na těle jelena (36), skupina malých kamenů kolem a na schránce na výměnné destičky s názvy kapitol (37-44), kameny na koruně nad levým sloupem (48-53) a malé oranžové kameny v korunách stromů symbolizující jablka (54-58).



Obrázek 10: Štít na Tóru (popis jednotlivých kamenů viz tabulka č. 3)

4. 3. 2. Loretánský poklad

Pražská Loreta je barokní stavba z roku 1626, která se nachází na Hradčanech naproti Černínskému paláci. Loreta je poutní místo s Loretánskou kaplí tzv. Santa Casa (Svatá Chýše), která je kopií nazaretského "svatého domku". Původní Santa Casa je umístěna v italském městě Loretu a je uctívána jako místo, v němž došlo k zázraku Vtělení.

Podle legendy je Santa Casa domek, který dříve obývala Panna Marie. Před narozením Ježíše Krista odešla s Josefem do Betléma, později se znovu vrátila a žila zde až do Ježíšovy smrti. Po smrti Panny Marie byl domek hojně navštěvován a uctíván poutníky z celého světa. V 7. století během vpádu arabských muslimů byl domek téměř zničen. Legenda dále praví, že po této události se stal zázrak a domek byl zachráněn a anděly přenesen do italského města Loreta. Základem tohoto zázraku je fakt, že domek byl rozebrán a převezen na lodích do Itálie. Shodou okolností se o tento přesun nejvíce zasloužila rodina Angeli, která tak pravděpodobně dala

základ legendě o přenesení domku anděly. Podle italského vzoru pak vznikaly Svaté chýše i v jiných zemích. Základní kámen Svaté chýše v Pražské Loretě byl položen roku 1626 a o pět let později pak byla vysvěcena.

Kaple v Pražské Loretě je podle italského vzoru bohatě zdobená reliéfy a je středem celého poutního místa. Stojí volně v prostoru nádvoří obklopená patrovým ambitem s nárožními kaplemi. O Loretu od jejího založení pečují řeholníci Řádu menších bratří kapucínů. (www.loreta.cz)

Pražská Loreta je dále proslulá svým Loretánským pokladem. Loretánský poklad je unikátní historickou sbírkou vytvářenou kontinuálně od založení tohoto poutního místa. Záhy po vystavění Santa Casy se v kapli začaly shromažďovat různé cennosti a votivní dary, tj. dary věnované poutníky a příznivci Panny Marie Loretánské. Převážná většina děl Loretánského pokladu je z 2. poloviny 17. a 18. století. Některé kousky jsou i starší a datují se do 16. století. Jsou zde však i novější díla z 19. století a počátku 20. století. Tato novější umělecká díla jsou spojována s patronátním rodem Lobkowiczů. Pražská Loreta ve své stálé expozici v tzv. Nové klenotnici vystavuje část Loretánského pokladu. Větší část pokladu je běžným návštěvníkům skryta, avšak každoročně se pořádají sezónní výstavy, na kterých jsou prezentována nově restaurovaná dosud nevystavená umělecká díla.

V průběhu let byly cennosti Loretánského pokladu několikrát v ohrožení a to hlavně díky válečným kontribucím. Od některých hrozeb byla Pražská Loreta uchráněna nejen díky své výjimečnosti, ale také díky obratnému jednání kapucínů. Bohužel se jí nevyhnuly kontribuce na válku s Turky v roce 1705. Také v období napoleonských válek byla z Loretánského pokladu několikrát odevzdána řada předmětů z drahých kovů, které byly následně roztaveny na mince. Tyto konfiskace znamenaly pro klenotnici vždy velkou ztrátu, i tak se nám ale do dneška dochovalo přes 300 kusů cenných děl uměleckého řemesla a výtvarných umění. Loretánský poklad je v rámci naší republiky srovnatelný s klenotnicí svatovítské katedrály. Většina předmětů z Lorety představuje špičkovou úroveň uměleckého řemesla ve zlatě a stříbře nevyčíslitelné ceny. Nejznámější a zároveň nejcennější je tzv. Diamantová monstrance, známá též jako Pražské slunce, která je zhotovena z více jak 6000 diamantů z odkazu Ludmily Evy Františky hraběnky Kolowratové. Tato monstrance byla zhotovena ve vídeňských dvorních dílnách zlatníka Johanna B. Khünischbauera a klenotníka Mathiase Stagnera v letech 1696-99. Dalším cenným kouskem je domácí oltářík z ebenového dřeva se stříbrnou figurální skupinou Narození Páně z dílny zlatníka Abrahama Lottera mladšího z let 1618-25. Kromě různého náboženského nádobí (svícny, kalichy, talíře, lampičky, koruny aj.) obsahuje Loretánský poklad i mnoho šperků a textilií s náboženskou tematikou.

Soubor předmětů z Loretánského pokladu změřených v rámci této diplomové práce pochází z dosud nevystavených nově restaurovaných děl, které budou součástí sezónní výstavy v tomto roce. Přehled předmětů je vidět na obrázku č. 11 a 12. Popis kamenů z jednotlivých předmětů je shrnut v tabulce č. 4.



Obrázek 11: Loretański poklad, 1. část: 1 - náušnice (P-207), 2 - náušnice s granátem (P-189), 3 - jehlice s květinovým vzorem (P-187), 4 - přívěšek křížek (N-041), 5 - přívěšek s monogramem (P-219), 6 - nůžky v ebenovém pouzdře (P-210), 7 - stříbrná vidlička (P-105), 8 - pala na kalich (P-090), 9 - zrcátko (P-280), 10 - náušnice (N-082), 11 - závěs (P-234), 12 - závěs velký (P-233), 13 - náramek (P-205), 14 - lunula z monstrance (P-174)



Obrázek 12: Loretánský poklad, 2. část: 15 - kalich (P-167), 16 - prsten (N-084), 17 - mistička z jaspisu (P-131), 18 - filigránový křížek (P-103), 19 - stolní ozdoba (P-084), 20 - flakon (P-136), 21 - filigránová lampa - holubice (P-036), 22 – 27 - korunky pro sošku Panny Marie (22 - P-066, 23 - P-092, 24 - P-078, 25 - P-079, 26 - N-092, 27 - P-091)

5. VÝSLEDKY

Přehled a identifikace všech studovaných kamenů z Židovského muzea jsou přehledně shrnuty v tabulce číslo 3. Přehled a identifikace kamenů z Loretánského pokladu jsou shrnuty v tabulce číslo 4. Přehled referenčních minerálů je v tabulce číslo 2.

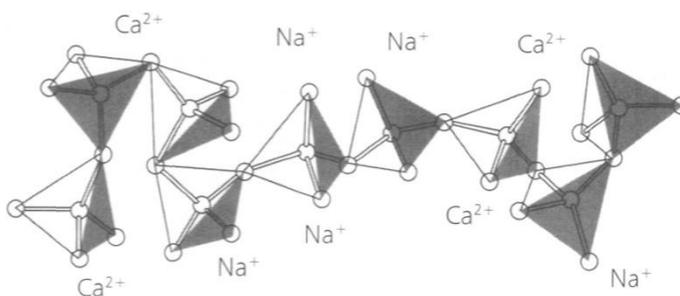
5. 1. Štít na Tóru

5. 1. 1. Sklo

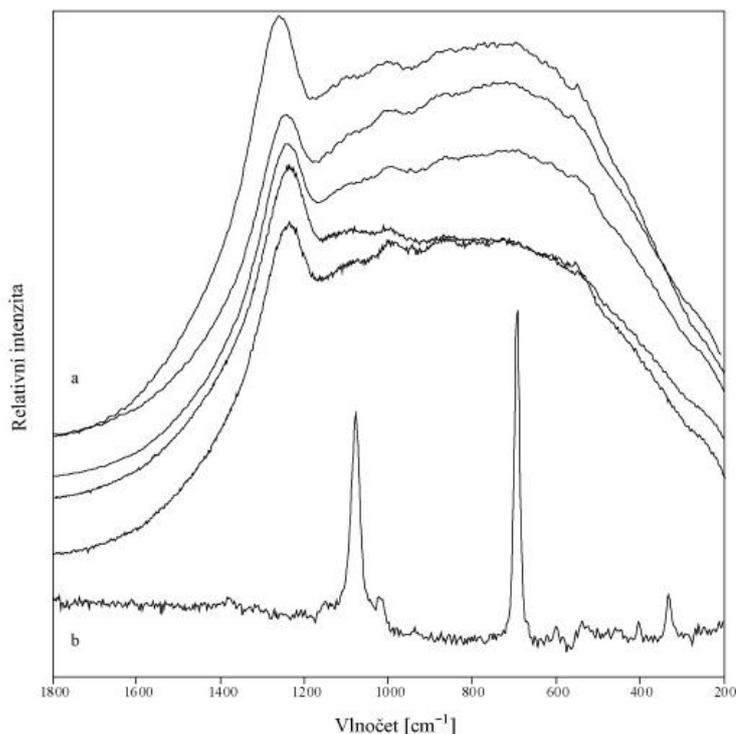
Kameny na štítu na tóru (obr. 10) byly podle Ramanových spekter identifikovány následovně: třináct kamenů lemujících okraj štítu (č. 1-11, 13 a 14), bezbarvé kameny (č. 37, 40 a 42), zelené kameny umístěné na krabičce pro vyměnitelné destičky (č. 38, 39 a 43) a velký žlutý kámen mezi parohy ležícího jelena (č. 45) lze popsat jako skleněné imitace. Ramanovo spektrum křemičitého skla má charakteristické pásy v oblasti 490 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

Naměřená spektra (obr. 14) pro skla nelze v mnoha případech jednoznačně interpretovat, protože místo jednotlivých charakteristických pásů se zde objevuje pouze jeden široký pás. To je u přenosných přístrojů poměrně běžné. I přesto lze u některých vzorků v jejich spektrech najít charakteristický pás na pozici $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ stejně jako zdvojený pás vazby Si-O na pozicích 970 a 1030 cm^{-1} .

V čistém oxidu křemičitém je síť tetraedrů uspořádána tak, že každý atom kyslíku je vázán ke dvěma atomům křemíku a každý atom křemíku je vázán ke čtyřem tetraedricky uspořádaným atomům kyslíku. Nahrazením některých atomů křemíku kationty různého charakteru (M^+ , M^{2+}), například alkalickými kovy nebo kovy alkalických zemin (obr. 13), dojde k depolymeraci sítě a přerušení vazby Si-O a vzniku nových iontových vazeb mezi atomy kyslíku a kationty. Ramanův signál křemičitého skla je tedy tvořen signálem zdvojených módů SiO_4 a M^+/M^{2+} kationty s překrývajícími molekulovými signály různých typů SiO_4 tetraedru. (Colomban, 2008)



Obrázek 13: Tetraedrická struktura křemičitého sodnovápenatého skla (Svoboda et al. 2004)



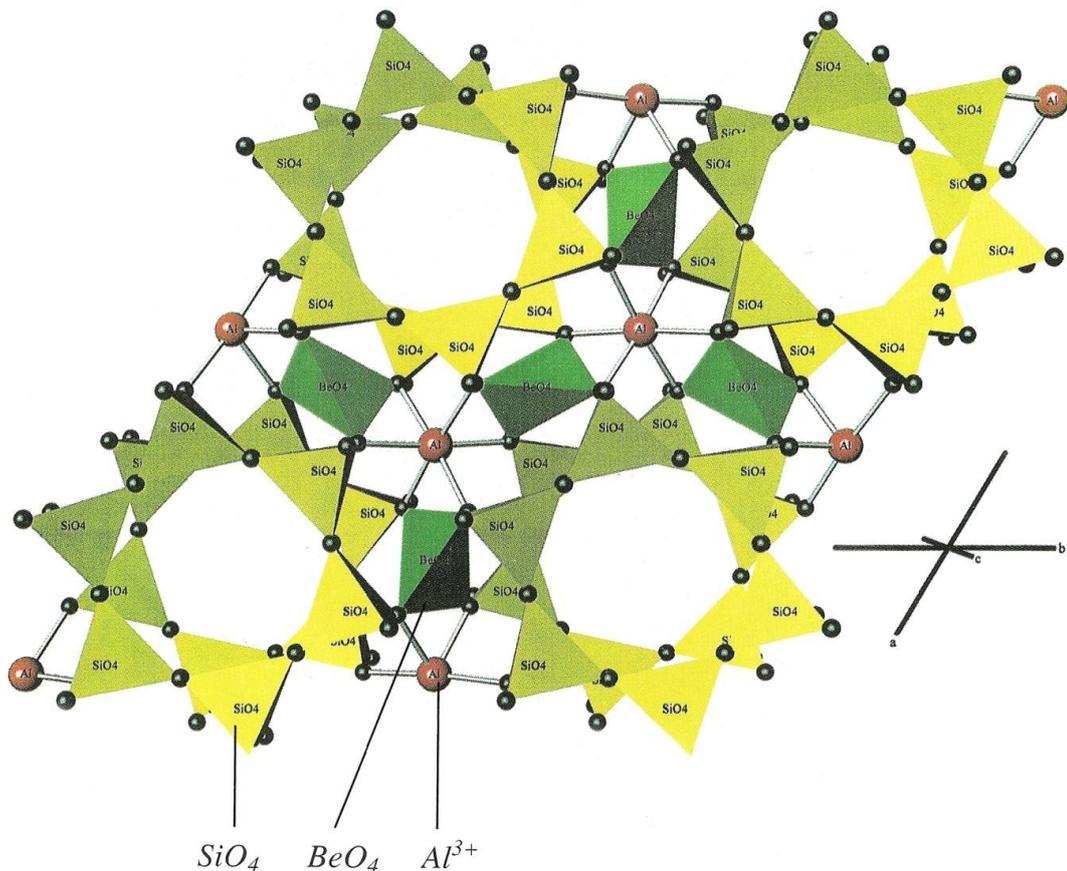
Obrázek14: Ramanova spektra (a) modrých skleněných imitací, (b) akvamarínu

Skupina šesti světle modrých kamenů (č. 3-5, 10, 12 a 13) na štítu (obr. 9) byla zpočátku vzhledem ke stejné barvě, umístění i řezu a také k množství imitací považována zpočátku také za sklo. Překvapení však poskytl předposlední světle modrý kámen (č. 12), který se ukázal jako jediný z této skupiny jako skutečný drahokam. Na obrázku číslo 14 je jasně vidět rozdíl mezi amorfními skleněnými imitacemi z křemičitého skla (a) a mezi krystalickým drahým kamenem – určeným podle poloh diagnostických páسů jako akvamarín (b). Dá se předpokládat, že jeho umístění na štítu je náhodné a při zdobení byl mylně považován za skleněnou imitaci.

Beryl je členem skupiny cyklosilikátů s kruhovou vazbou tetraedrů SiO_4 . Krystalová struktura berylu je tvořena samostatnými hexagonálními prstenci, které jsou složeny z šesti tetraedrů SiO_4 . Prstence jsou do prostoru spojovány přes tetraedry BeO_4 a oktaedry AlO_6 (obr. 15). Zjednodušeně je tedy krystalová struktura berylu tvořena šestičlennými prstenci tetraedrů SiO_4 , které alternují podél osy c s dvanáctičlennými prstenci sestávajícími se ze šesti tetraedrů BeO_4 a šesti oktaedrů AlO_6 . (Deer et al. 1986)

Tato složitá stavba berylu se odráží i na charakteristických pásech v Ramanově spektru. Jednotlivé pásy odpovídají následujícím vibračním módům: 319 cm^{-1} (prstencové vibrace), 529 cm^{-1} (prstencové vibrace), 682 cm^{-1} (prstencové valenční vibrace vazby $\text{Be} - \text{O}$), 1009 cm^{-1} (valenční vibrace vazby $\text{Si} - \text{O}$), 1066 cm^{-1} (valenční vibrace vazby $\text{Si} - \text{O}$ nebo $\text{Be} - \text{O}$), 1242 cm^{-1} (vibrace vnitřního prstence). (Bersani et al., 2014)

V Ramanových spektrech akvamarínu (obr. 14) naměřených zde můžeme vidět tyto pásy: 329 cm^{-1} (prstencové vibrace), 401 cm^{-1} (prstencové vibrace), 688 cm^{-1} (prstencové valenční vibrace vazby $\text{Be} - \text{O}$), 1008 cm^{-1} (valenční vibrace vazby $\text{Si} - \text{O}$), 1070 cm^{-1} (valenční vibrace vazby $\text{Si} - \text{O}$) a 1148 cm^{-1} (shoulder), které jsou charakteristické pro přírodní beryly. (Charoy et al., 1996)

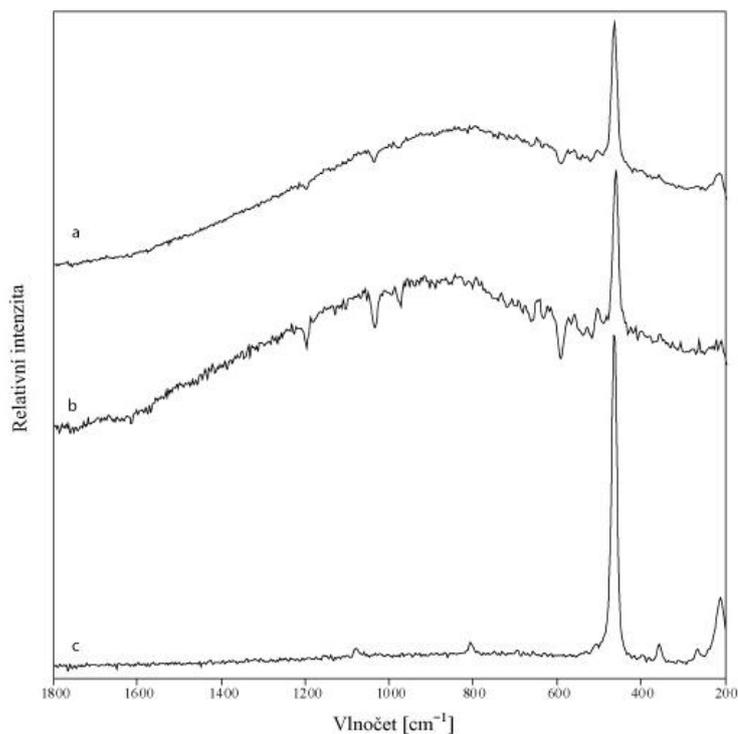


Obrázek 15: Struktura berylu (Hochleitner, 2002)

5. 1. 2. Křemenné hmoty

Fialové kameny (č. 15 a 17, obr. 10), které zdobí centrální korunu a schránku na výměnné destičky (č. 44) mají intenzivní pás na pozici 468 cm^{-1} , který ukazuje na symetrickou valenčně deformační vazbu Si-O-Si a doplňující pás na 216 cm^{-1} (O-Si-O deformační mód tetraedrové vazby). (Kingma et Hemley, 1994) Jedná se tedy o kameny, které mohou být popsány jako ametysty (odrůda křemene). Spektra jsou na obrázku 16.

Ametysty nejsou na tomto štítu jediné formy křemičitých hmot. Dalším příkladem je oválná světlá růžice (č. 25), viditelná na obrázku 17, která je pod centrální korunkou, je ohraničena granáty (č. 26 a, b, c, d) a byla identifikována jako chalcedon (mikrokrystalická forma oxidu křemičitého SiO_2) s příměsí křemičitého polymorfu - moganitu (mechový achát). Ramanova spektroskopie je vhodný nástroj pro identifikaci minerálních fází (např. rozlišení různých fází SiO_2) jak vidíme na obrázku 16. Na uvedených spektrech vidíme pás na 217 cm^{-1} pravděpodobně odpovídající směsi křemen-moganit a silný pás na pozici 468 cm^{-1} , který je charakteristický pro křemen (vazba Si-O-Si, valenčně – deformační vibrace). Široký pás (shoulder) kolem hodnoty 500 cm^{-1} představuje hlavní hodnoty valenčně deformačního módu pro moganit. Tato oválná růžice s klenutými hranami a středovým chalcedonem byla původně pravděpodobně broží nebo sponou a na štít byla přidána až ve druhé fázi zdobení, kdy byl štít již aktivně používán. Dalšími formami SiO_2 hmot jsou červené kameny (č. 34, 35, 46 a 47) v blízkosti hlavy ležícího jelena (obr. 17), které poskytly podobná spektra jako chalcedon, tj. α -křemen s příměsí moganitu. Díky své barvě byly tyto kameny identifikovány jako karneoly. Spektra jsou na obrázku 16.



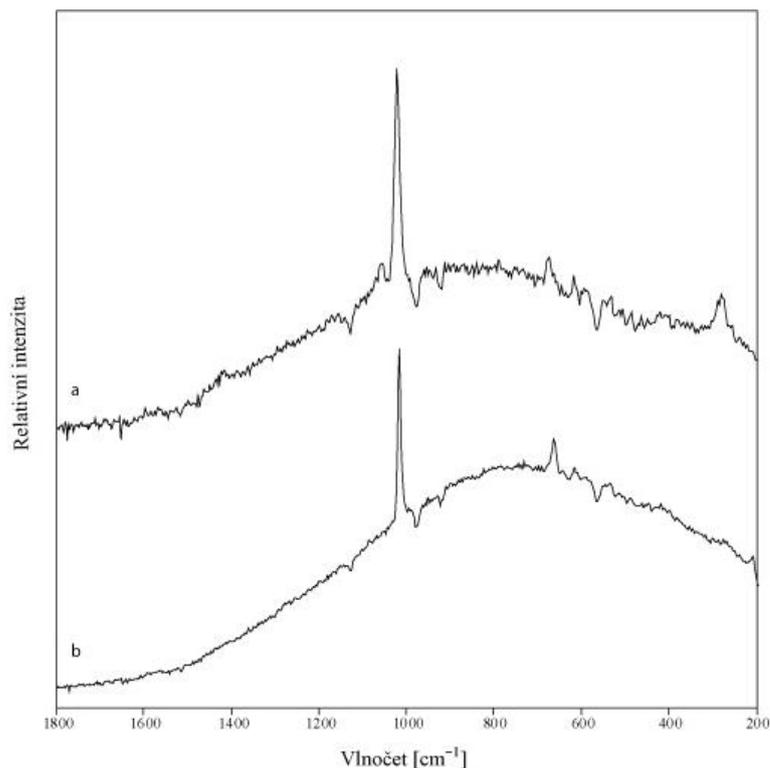
Obrázek16: Ramanova spektra křemenných hmot naměřených in situ přístrojem DeltaNu s excitací 785 nm: (a) chalcedon s mechovým achátem (moganit), (b) karneol a moganit, (c) ametyst



Obrázek17: Detail štitu na tóru s oválnou rozetou a jelenem

5. 1. 3. Perly

Dalšími kameny v pořadí jsou bílé perly (čísla 16, 21 a 28, obr. 10) zdobící hroty na centrální korunce i na dvou menších korunkách nad sloupy, částečně viditelné na obrázku 17. Ramanova spektra bílých perel ukazují pásy na pozicích 217cm^{-1} (mřížkový mód vibrací) a 706cm^{-1} (režim uhlíčanového iontu, běžně tvoří dublet, v tomto případě, vzhledem k nízké rozlišovací schopnosti přístrojů, vidíme pouze jeden pás) a nejintenzivnější pás při 1088cm^{-1} (symetrický valenční režim uhlíčanového iontu). Tyto pozice pásů jsou charakteristické pro aragonit. Původ perel v této práci nebyl dále zkoumán. Ramanovo spektrum je na obrázku 18.



Obrázek18: Ramanova spektra (a) korálu (kalcit) a (b) perly (aragonit) naměřených in situ přístrojem DeltaNu s excitací 785 nm

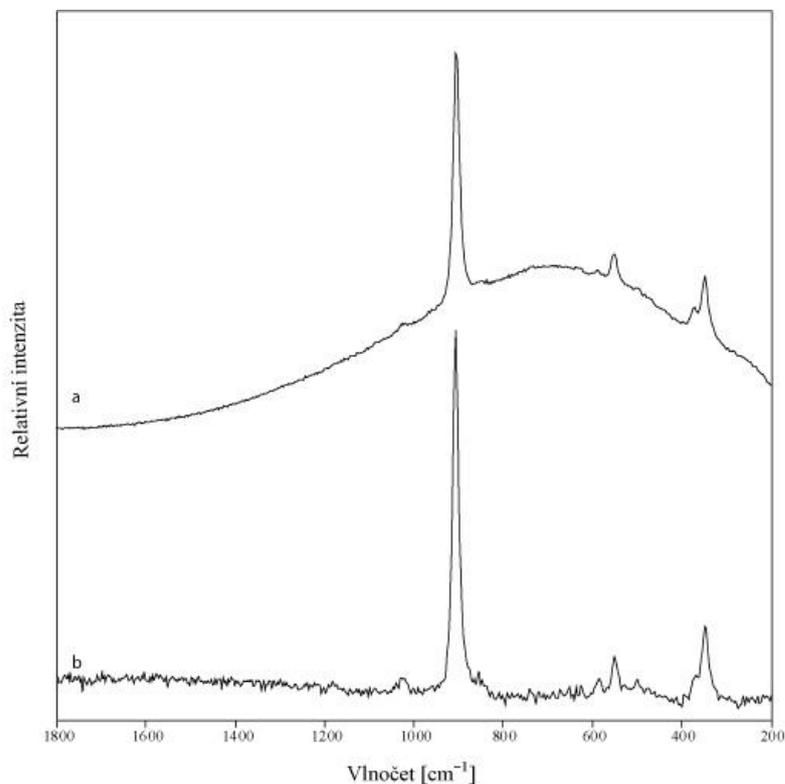
5. 1. 4. Granáty

Všech šest kamenů (č. 18-20 a 22-24, obr. 10) na spodku centrální koruny ukázaly podobné Ramanovské pásy: zdvojený pás na hodnotách 350 a 377 cm^{-1} (librace vazby SiO_4), méně intenzivní pásy na pozicích 506 a 560 cm^{-1} (deformační mód vazby O-Si-O) a silný pás nacházející se na hodnotě 921 cm^{-1} (valenční mód vazby Si-O). Na základě polohy těchto pásů (Ganetsos et al., 2013) bylo všech šest kamenů určeno jako granáty, konkrétně almandiny ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$).

Zastoupení koncových členů v granátech bylo určeno pomocí metody MIRAGEM 5 (Micro-Raman-Garnet-Evaluation-Method), kterou navrhl Bersani a kol. (2009). Tato metoda je založená na posunu poloh Ramanových pásů se změnou složení granátů, která pracuje s předpokladem, že vybrané Ramanovy vlnočty odpovídající několika hlavním typům vibrací v granátech jsou lineární kombinací koncových členů vlnočtů. Jedná se o metodu, která využívá interaktivního prostředí programu Matlab (matrix laboratory), díky které je možno určit z Ramanových spekter molární složení daného granátu. Číslo 5 naznačuje pět koncových členů skupiny granátu - pyrop, almandin, spessartin, grosulár a andradit. Matice pro výpočet se skládá z šesti intervalů, do kterých se doplní hodnoty naměřených pásů z Ramanova spektra daného granátu. Aby tato metoda dobře fungovala, je nejprve potřeba získat kvalitní spektra a pak správně odečíst polohy charakteristických pásů. Pokud je těchto pásů dostatek, je metoda velmi přesná a odchylka se pohybuje v řádu jednotek. Pokud je pásů méně, tj. 5 a 4 anebo méně, odchylka samozřejmě roste a metoda není schopná procentuálně vyjádřit ostatní příměsi, které jsou v granátu přítomny (viz Tab. 1).

Přibližné složení granátů (č. 18-20 a 22-23, obr. 10) bylo vypočteno jako 80-90% almandiny s odchylkou do 10 cm^{-1} . Malé granáty kolem brože pod středovou korunkou byly pomocí

Miragem 5 určeny jako směs almandinu a pyropu (53% a 44% v uvedeném pořadí) s odchylkou 2 cm^{-1} . Červené kameny na korunce nad pravým sloupem (č. 31 a 33), červený kámen uprostřed těla ležícího jelena (č. 36), červený kámen na schránce na vyměnitelné destičky (č. 41) a červené kameny na koruně nad levým sloupem (č. 48-50) lze všechny definovat jako almandiny. Hodnoty spočtené z Miragem 5 ukazují, že granát č. 36 je směsí almandinu a spesartinu v poměru 39%/51% s odchylkou 5 cm^{-1} . Viz tabulka číslo 1. Spektra vybraných granátů ukazuje obrázek č. 19.



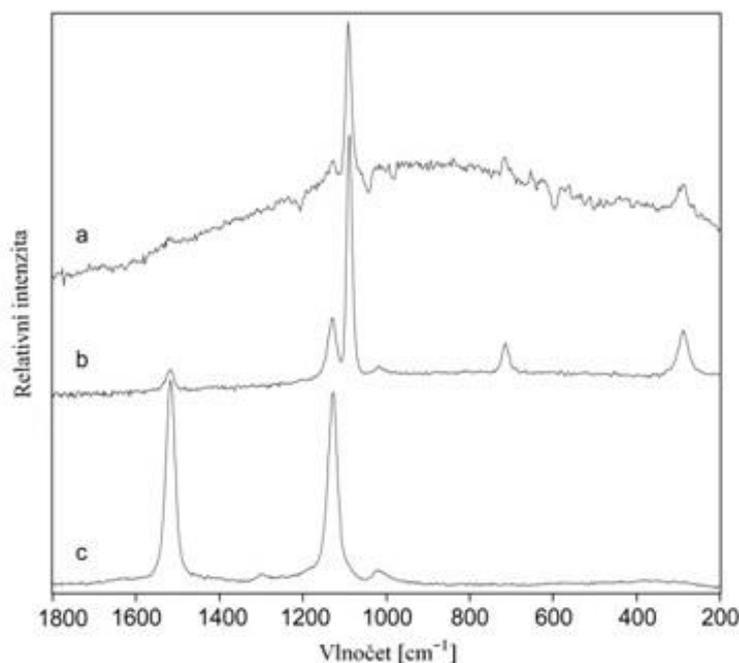
Obrázek19: Ramanova spektra granátů naměřená in situ přístrojem DeltaNu s excitací 785 nm: (a) velký almandin na těle jelena, (b) malé almandiny kolem oválné rozety

Tabulka 1: Procentuální složení vybraných granátů podle Miragem 5 – granáty ze štítu na Tóru

číslo/vzorek	pás 1	pás 2	pás 3	pás 4	pás 5	pás 6	Odchylna [cm ⁻¹]	% zastoupení jednotlivých složek				
	210-245	340-368	369-380	515-560	800-870	870-927		ALM	PYR	SPE	AND	GRO
1/18	225	350	378	560	868	921	9,83	78,9	<1	<1	11,2	9,86
2/19	221	350	374	560	868	921	6,35	79,9	8,48	<1	4,19	7,41
3/20	233	350	378	561	871	920	9,06	83,9	<1	<1	5,49	10,6
4/22	x	350	377	560	x	920	7,27	55,9	<1	36,6	2,81	4,75
5/23	x	350	377	559	879	920	12,11	87,8	<1	<1	12,2	<1
6/24	245	350	378	557	861	920	16,97	46,3	<1	<1	33,1	20,6
7/26a	x	351	x	559	868	921	165,56	100	<1	<1	<1	<1
8/26b	x	350	x	553	686	920	165,54	100	<1	<1	<1	<1
9/26c	x	353	373	559	686	921	1,87	53,8	44,6	<1	1,55	<1
10/26d	228	358	x	560	686	920	151,31	100	<1	<1	<1	<1
11/31	x	362	x	559	861	920	165,73	100	<1	<1	<1	<1
12/33	213	366	x	560	861	920	151,40	100	<1	<1	<1	<1
13/36	x	350	374	559	861	920	4,69	39,4	9,14	51,5	<1	<1
14/41	x	365	x	560	861	920	165,82	100	<1	<1	<1	<1
15/48	242	365	x	561	862	921	151,75	100	<1	<1	<1	<1
16/49	240	366	x	560	862	921	151,72	100	<1	<1	<1	<1
17/50	x	367	x	560	x	921	186,55	61,2	38,8	<1	<1	<1

5. 1. 5. Koráli

Poslední skupinou kamenů zdobících štít (obr. 10) jsou červené koráli na hrotech koruny nad pravým (č. 29-30) i levým (č. 51-53) sloupem a malé kousky korálu na stromech imitující ovoce (č. 54 - 58), které vykazovaly následující pásy: 290cm^{-1} (librační mód), 714 cm^{-1} (rovinný deformační mód karbonátových iontů) a výrazným pás na 1091 cm^{-1} (symetrický valenční mód karbonátových iontů), které odpovídají kalcitu. Srovnání naměřených pásů aragonitu a kalcitu je znázorněno na obrázku č. 20.

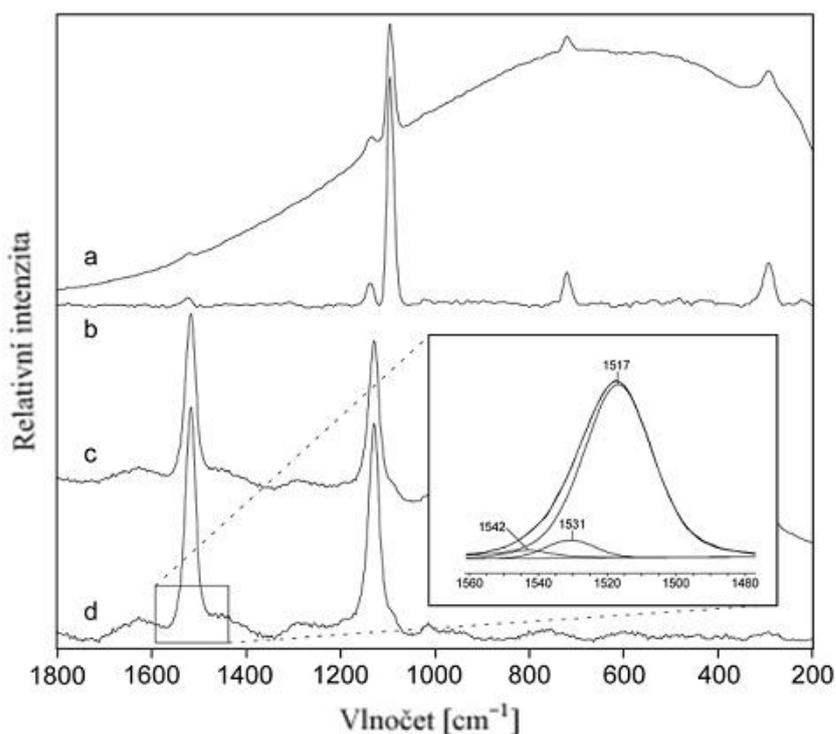


Obrázek 20: Ramanova spektra korálů: (a) in situ přístrojem Delta Nu s laserovou excitací 785 nm, (b) referenční spektrum *Corallium rubrum* v laboratorních podmínkách přístrojem Delta Nu s laserovou excitací 785 nm, (c) referenční spektrum *Corallium rubrum* v laboratorních podmínkách přístrojem Rigaku s laserovou excitací 532 nm

Vzhledem k červené barvě korálů, byla zaměřena pozornost i na identifikaci korálových pigmentů, protože Ramanův spektrometr s vlnovou délkou 532 nm umožňuje získávat signály rezonančního zesílení vhodnou zejména pro identifikaci pigmentů ze skupiny karotenoidů a dalších polyenů. Ty jsou právě charakteristické pro různé mikroorganismy, řasy i korály (např. Jehlička et al., 2014).

Signály polyenů a karotenoidů lze získat při použití excitace cca 500 nm i při velmi nízkých koncentracích pigmentů (Merlin, 1985). Při měření přístrojem s vlnovou délkou 785 nm byly slabší pigmentové pásy (zde nesplněna rezonanční podmínka) překryty silnějšími pásy karbonátu, zejména u korálů s méně intenzivním zbarvením, případně měly tak vysoký šum na pozadí, že nebylo možné rozeznat jednotlivé charakteristické pásy. Nicméně dva intenzivní pásy při 1517 cm^{-1} (odpovídá valenčnímu vibračnímu módu dvojně vazby -C=C- (ν_1)) a 1128 cm^{-1} (valenční vibrační mód jednoduché vazby -C-C- (ν_2)) změřené v rezonančním módu (spektrometr s vlnovou délkou 532 nm) mohou být přiřazeny k nemethylovým polyenům, tj. molekulám, které obsahují několikanásobné vazby uhlík-uhlík s jednoduchými nebo dvojnými vazbami. Jejich základní chemické složení je $\text{R-(CH=HC)-}_n\text{-R'}$ (n = počet dvojných vazeb, R a R' značí koncové skupiny). Intenzita těchto Ramanových pásů je podstatně lepší než původní

spektra z kalcitové matrice. Nedávné studie ukázaly (Bergamonti et al., 2013, Karampelas et al., 2009), že různé barvy korálů jsou způsobeny rozdílnou směsí nemethylovaných polyenů nebo karotenoidů v nich. Ke zjištění přibližného podílu jednotlivých karotenoidů se někdy používá dekonvoluce komplexních Ramanových pásů. Optimalizace proložení například pomocí Gauss-Lorentzovy křivky, může naznačit podíly odlišných karotenoidů (obr. 21, rámeček vpravo dole). Zde byly výsledkem optimalizované dekonvoluce tři pásy s hodnotami maxim 1516.8, 1530.7 a 1542.9, což znamená, že ve vzorcích námi změřených korálů nebyl pravděpodobně přítomen pouze jeden karotenoid. (Osterrothová et al., 2014)



Obrázek 21: Ramanova spektra červeného korálu č. 56: (a) *in situ* s laserovou excitací 785 nm, (b) upravené spektrum a, (c) *in situ* s laserovou excitací 532, (d) upravené spektrum c. Dva pásy, ν_1 na $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ a ν_2 na $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$, ukazují na nemethylované polyeny. Příklad rozkladu pásu ν_1 změřeného vlnovou délkou 532 nm je v rámečku v pravém dolním rohu.

Tabulka 2: Přehled referenčních minerálů

minerál	odrůda	barva	lokalita	Ramanův posun (cm ⁻¹)	vlnová délka a síla	pozn.
beryl Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	akvamarín	modrá		323, 325, 400vs, 689vs, 1008, 1014, 1070, 1072, 1240	514.5 nm, 600 mW	(Griffiths et Nassau, 1980)
	smaragd	zelená		325, 400, 526, 686vs, 1008, 1068vs, 1234	514.5 nm, 600 mW	
	heliodor	žlutá	Brazílie	325, 400, 530, 687vs, 1008, 1014vs, 1070, 1073, 1242	514.5 nm, 600 mW	
	morganit	růžová		325, 400, 689vs, 962, 1011, 1014, 1073, 1075vs	514.5 nm, 600 mW	
	bixbit	červená		280, 325, 398, 400, 444, 526, 684vs, 919, 1009, 1070vs, 1148, 1175, 1234vs	514.5 nm, 600 mW	
chryzoberyl BeAl ₂ O ₄	goshenit	bezbarvý	Brazílie	77, 79, 122, 136, 159, 178, 235, 248, 269, 295, 304, 324, 401, 419, 445, 454, 488, 496, 536, 539, 575,616, 686vs, 751, 911, 1006, 1010, 1066, 1068, 1108, 1123, 1142, 1201, 3596vs,3606vs	488 nm, 400 mW	
	diamant C	žlutá		348, 369, 458, 477, 517vs, 547, 638vs, 711, 779, 821, 937vs	514.5 nm, 800 mW	
korund Al ₂ O ₃	safír	modrá		1332vs	514.5 nm, 200 mW	
	leukosafír	bezbarvý		380, 418vs, 428, 644vs 380vs, 416vs, 432m 577, 645, 751	514.5 nm, 800 mW 514.5 nm, 600 mW	přírodní Syntetický (Kadlčíková a kol., 2001)
topaz Al ₂ SiO ₄ (F, OH) ₂	rubín	červená				
		bílá	Thomas-Range,USA	155, 164, 239vs, 267vs, 285vs, 317, 331, 358, 374, 402, 456, 480, 491, 519, 546, 561, 643, 854, 927, 934, 983, 1008, 1164, 3639, 3648vs	488 nm, 400 mW	
sk. granátů	grosulár Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	žlutá		181, 245, 276, 373, 415, 548, 824, 879vs	514.5 nm, 600 mW	
		zelená	Keňa	180, 232, 243, 275, 328, 372vs, 415, 510, 545, 585, 625, 639, 824, 875vs, 1004vs	514.5 nm, 200 mW	
	oranžová		180, 245, 275, 373vs, 547, 824, 879vs	514.5 nm, 200 mW	hessonit	
			Tanzanie, Merelani Hills severní Řecko Jakutsko, Sibiř	374, 551, 1155, 1348, 1396, 1521, 1576, 1601vs, 1790, 2064, 2250 182, 243, 280, 374, 548, 820, 875, 1158, 1344, 1399, 1518, 1576, 1601vs, 1796, 2061,2247 177, 240, 267, 369vs, 537, 624, 820, 878, 992	780 nm, 50 mW 780 nm, 50 mW 785 nm,120 mW	μRaman, tsavorit (Ganetsos et al., 2013) μRaman (Ganetsos et al., 2013) Přenosný Raman, (Ganetsos et al., 2013)

křemen SiO ₂	andradit		Mexico, Santa	173, 236, 270, 365vs, 537, 620, 768, 824, 875, 984	785 nm, 120 mW	Přenosný Raman (Ganetsos et al., 2013) μRaman (Ganetsos et al., 2013) Přenosný Raman (Ganetsos et al., 2013) Přenosný Raman (Ganetsos et al., 2013) μRaman
			Eulalia Atlas Mts.	161, 357vs, 443, 510, 745, 812, 866, 980	780 nm, 50 mW	
	almandin		Tyroly, Rakousko	354s, 504, 557, 912vs, 1037	785 nm, 120 mW	
			Turecko	351s, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263	785 nm, 120 mW	
			Turecko	338s, 494, 549, 910vs, 1035	780 nm, 50 mW	
	chalcedon	bílá		129, 205, 211, 222, 263, 431, 463vs, 502vs, 504vs, 696, 797, 842, 1162	514.5 nm, 400 mW	
	ametyst	fialová	Brazílie	129, 208vs, 263, 356, 400, 466vs, 680, 800, 1070, 1152, 1230	514.5 nm, 400 mW	
rodochrozit MnCO ₃	křišťál	bezbarvý		128vs, 207vs, 265, 356, 394, 402, 465vs, 511, 696, 808, 1084, 1161	488 nm, 800 mW	
		červená	jižní Afrika	184, 289, 718.5, 1064.5, 1085.5vs, 1414.5, 1725.5	514.5 nm, 300 mW	

Tabulka 3: Souhrn studovaných drahokamů - štít na Tóru (silně jsou vyznačeny hodnoty shodné s referenčními pásy)

č.	Barva	Ramanovské pásy DeltaNu 785 nm	Ramanovské pásy - literatura	Identifikace
1	žlutá	400, 1091, 1354vs	490, 600vs(Lyon)	sklo
2	žlutá	1360vs		
3	bleděmodrá	598 , 1371vs		
4	bleděmodrá	598 , 1361vs		
5	zelená	1090, 1372vs		
6	růžová	440 , 967, 1028, 1361vs		
7	zelená	400, 598, 970, 1043		
8	žlutá	1031, 1360vs		
9	zelená	595 , 1040		
10	bleděmodrá	600 , 1365vs		
11	růžová	440 , 1050, 1370vs		
12	tyrkysová	329, 401, 688vs, 1008, 1070vs	323, 325, 400vs, 689vs, 1008, 1014, 1070vs, 1072, 1240(Clermont)	akvamarín (beryl)
13	bleděmodrá	1370vs	490, 600vs (Lyon)	sklo
14	žlutá	594 , 1360vs		
15	fialová	216 , 361, 401, 468vs, 699 , 812, 1163	128, 206, 264, 354, 390, 450, 464vs, 697, 796, 808, 1069, 1162 (Lyon)	ametyst (křemen)
16	bílá	217, 706, 1088vs	155, 180, 209vs, 217, 275, 702, 706, 1084vs (Lyon)	perla (aragonit)
17	fialová	216, 468vs	128, 206, 264, 354, 390, 450, 464vs, 697, 796, 808, 1069, 1162 (Lyon)	ametyst (křemen)
18	purpurová	225, 350, 378, 503 , 560, 868, 921vs , 1044	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
19	purpurová	221, 350, 374, 505 , 560, 868, 921vs , 1043		
20	purpurová	350 , 378, 561, 872, 921vs		
21	bílá	213, 705, 1088vs	155, 180, 209vs, 217, 275, 702, 706, 1084vs (Lyon)	perla (aragonit)
22	purpurová	350 , 378, 506 , 560, 597, 879, 921vs , 1039	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
23	purpurová	350 , 378, 560, 597, 879, 921vs , 1163, 1278		
24	purpurová	351 , 378, 921vs		
25	zelená	217, 468vs , 512	116, 129, 205, 262, 463, 502, 842 (Clermont)	chalcedon-mechovec
26a	purpurová	351, 506 , 560, 869, 921vs , 1047	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
26b	purpurová	350, 921vs		
26c	purpurová	354, 374, 560, 869, 921vs		
26d	purpurová	358, 507, 560, 868, 921vs		
27	X	X	X	vypadlý kámen
28	bílá	217, 706, 1088vs	155, 180, 209vs, 217, 275, 702, 706, 1084vs (Lyon)	perla (aragonit)
29	červenooranžová	289, 714 1091vs , 1128	283.5, 714.2, 1087.4 (Kupka a kol.)	červený korál (kalcit)
30	červenooranžová	286, 1091vs		
31	purpurová	362, 560, 861, 921vs	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
32	X	X	X	vypadlý kámen

33	purpurová	366, 560, 646, 861, 921vs	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
34	červená	464vs , 509	129, 205, 262, 463, 502, 842, 1161 (Clermont)	karneol (chalcedon)
35	červená	468vs , 507		
36	purpurová	350, 374, 560, 921vs	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
37	bezbarvá	1360vs	490, 600vs (Lyon)	sklo
38	zelená	598 , 980, 1044		
39	zelená	595 , 1044		
40	bezbarvá	1360vs		
41	purpurová	366, 561, 595, 643, 861, 921vs	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
42	bezbarvá	1360vs	490, 600vs (Lyon)	sklo
43	zelená	1037, 1365vs		
44	fialová	213, 266, 358, 467vs , 811, 1083	128, 206, 264, 354, 390, 450, 464vs, 697, 796, 808, 1069, 1162 (Lyon)	ametyst (křemen)
45	žluta	1358vs	490, 600vs (Lyon)	sklo
46	purpurová	217, 468vs , 510	129, 205, 262, 463, 502, 842, 1161 (Clermont)	karneol (chalcedon)
47	červená	221, 468vs , 510		
48	purpurová	366, 561, 597, 647, 862, 921vs , 1040	351vs, 508, 555, 638, 744, 917vs, 1039, 1177, 1263 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
49	purpurová	366, 560, 595, 647, 862, 921vs		
50	purpurová	370, 560, 921vs , 990	1)177, 240, 267, 369vs, 537, 624, 820, 878, 992 (Ganetsos a kol.)	granát (almandin)
			2) 178, 238, 246, 278, 369, 374vs, 416, 478, 509, 526, 549, 629, 826, 881vs, 1007 (Lyon)	
51	červenooranžová	1090vs	283, 714, 1087 (Kupka a kol.)	červený korál (kalcit)
52	červenooranžová	290, 1091vs		
53	červenooranžová	290, 1091vs		
54	červenooranžová	290, 716, 1090vs		
55	červenooranžová	1088vs		
56	červenooranžová	1091vs		
57	červenooranžová	290, 714, 1090vs		
58	červenooranžová	1091vs		

5. 2. Loretský poklad

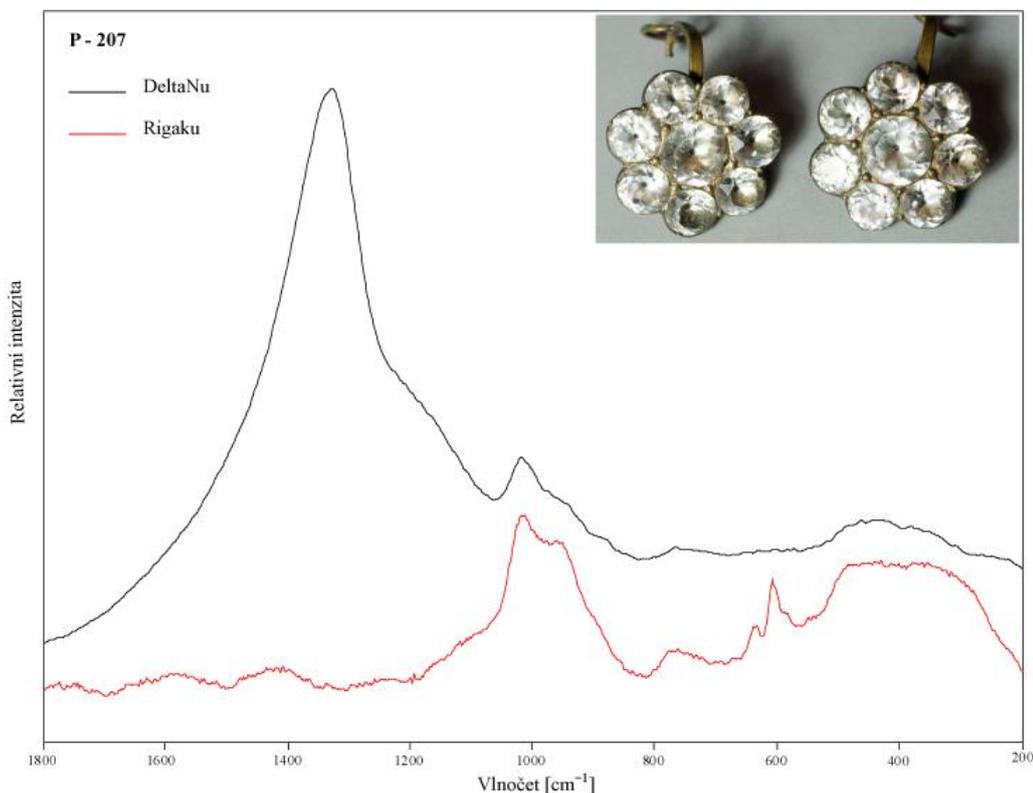
V Loretské bylo celkem změřeno 87 kamenů z 27 předmětů. Jednalo se jak o předměty světské, tak i náboženské. Seznam jednotlivých předmětů a identifikace kamenů jsou přehledně shrnuty v tabulce číslo 4. Také v případě této sady klenotů se pomocí přenosné instrumentace podařilo ve většině případů získat kvalitní Ramanova spektra. Pomocí naměřených hodnot vlnočtů byly minerály nebo skla identifikovány velmi rychle a jednoznačně. Dílčí problémy a odchylky, se kterými jsem se setkala, jsou popsány konkrétně u jednotlivých artefaktů dále. S ohledem na dílčí technický problém a recalibraci přístroje teprve po proměření jsou v druhé části práce - měření Loretského pokladu uvedeny obrázky se spektry s pásy systematicky posunutými o cca 5 cm^{-1} . Správná hodnota je vždy uvedena v textu a tabulce.

Následující přehled a popis dokumentuje jednotlivé problematiky, spektroskopickou identifikaci, dokládá přítomnost minerálů několika málo skupin mineralogického systému. Z přehledu vyplývají dílčí aspekty a technické problémy jednotlivých použitých spektrometrů. Pro větší přehlednost nejsou u jednotlivých popisů uváděny konkrétní hodnoty vlnočtů, které jsou shrnuty v tabulce č. 4.

5. 2. 1. Sklo

Ve všech třech případech se, stejně jako na skleněných kamenech na šítu na Tóru, nepodařilo naměřit kvalitní spektra. Přenosné přístroje zatím nejsou schopny podat komplexnější informace o sklu. Nicméně v několika případech jsou opět vidět pásy v oblasti 600 cm^{-1} , stejně jako zdvojené pásy vazby Si-O na pozicích 970 a 1030 cm^{-1} . Obrázky 22, 23 a 24.

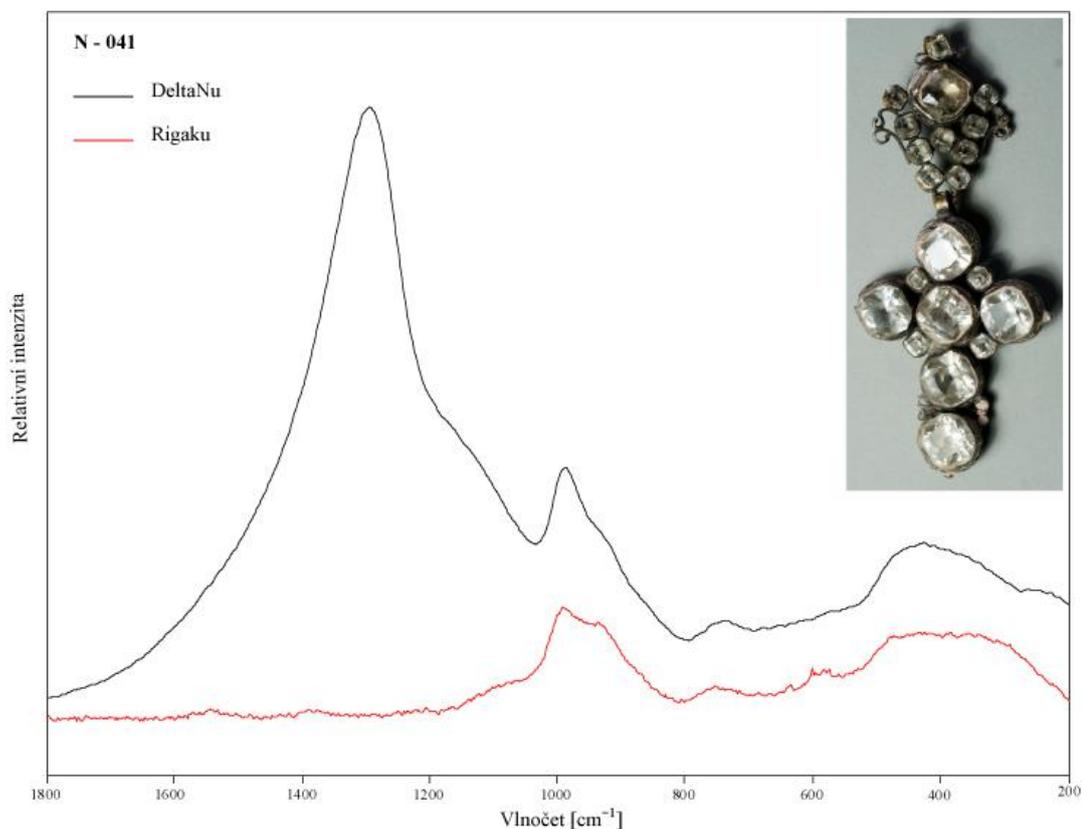
Jako skleněné imitace byly identifikovány kameny v následujících předmětech: náušnice (obr. 22, P-207), křížek (obr. 23, N-041) a pouzdro na zrcátko (obr. 24, P-280).



Obrázek 22: Náušnice – skleněná imitace. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5 cm^{-1} .

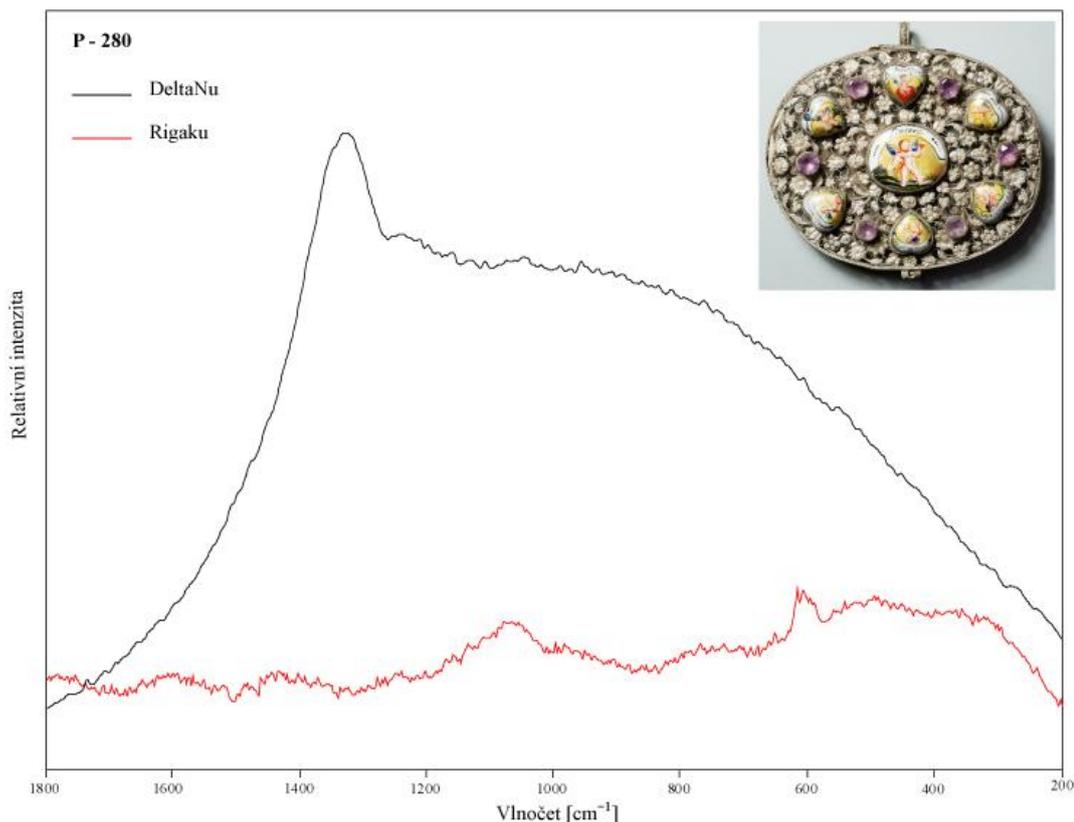
Pár náušnic na obrázku 22 byl zdoben pouze 8 skleněnými výbrusy, které měly pravděpodobně imitovat diamanty nebo křišťál. Oba přístroje dokládají amorfní artefakt (900 - 1100 cm^{-1}), měření pomocí excitace 785 nm dokládá přítomnost skla (široký pás při cca 1360 cm^{-1}).

Podobná situace nastala i druhého předmětu (obr. 23), kde byly kameny opět identifikovány jako sklo. I zde můžeme v oblasti 900 - 1100 cm^{-1} vidět artefakty, které mají charakter Ramanovských pásů a mohou být zavádějící při identifikaci kamene



Obrázek 23: Přívěšek – skleněná imitace. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5 cm^{-1} .

Poslední předmět, s kameny identifikovanými jako sklo, je pouzdro ze stříbrného filigránu na zrcátko (obr. 24). Pouzdro je zdobené opět z obou dvou stran. Na každé straně pouzdra se nachází sedm smaltovaných obrázků se světskou tematikou a amorky a mezi nimi je šest světle nebo tmavě fialových kamenů. Původní odhad byl ten, že se jedná o vybledlé ametysty, Ramanovo spektrum ale ukázalo, že se nejedná o krystalickou látku a spektrum navíc neobsahovalo charakteristické pásy pro křemen na pozici 464 cm^{-1} . Kameny byly identifikovány jako sklo díky pásům v oblasti 600, 970 a 1030 cm^{-1} .



Obrázek 24: Pouzdro na zrcátko – imitace ametystu. Měření DeltaNu nekalibrovaná. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .

5. 2. 2. Křemenné hmoty - SiO_2

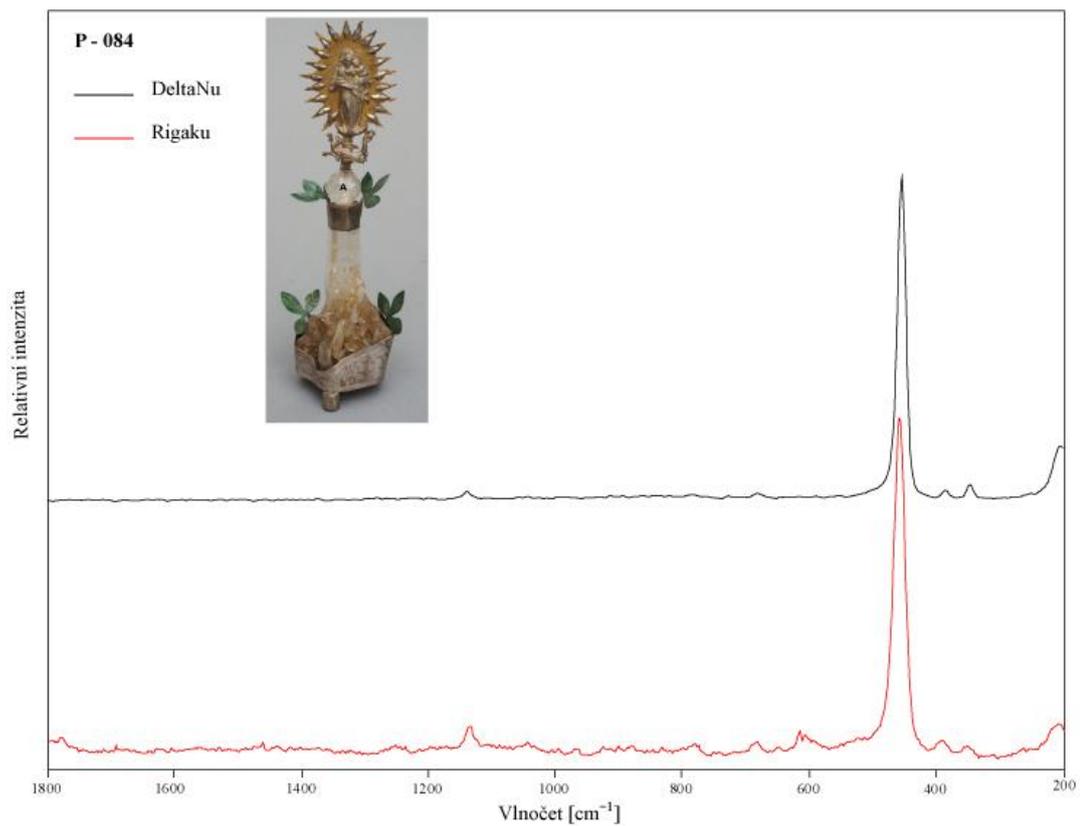
Z Lorety jsme získali spektra pro následující variety křemene: křišťál, záhněda, ametyst, jaspis a karneol.

Na obrázku 25 je zobrazena zvláštní stolní ozdoba vyrobená z křišťálové drúzy, která je jen velmi málo opracovaná. Na vrcholku se nachází stříbrná destička s Pannou Marií a Jezulátkem v náručí. Ve spektrech jsou opět dobře zřetelné pásy pro křemen na pozicích 463 a 696cm^{-1} .

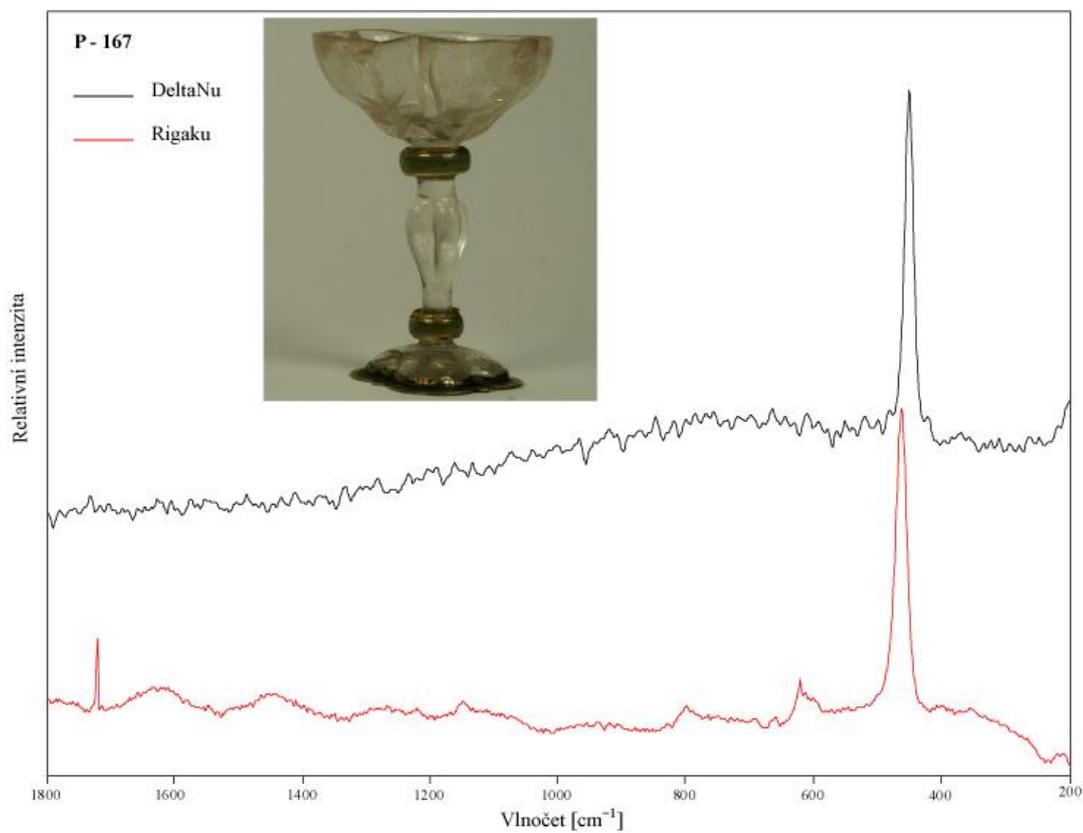
Podobného zaměření je i křišťálový pohár (obr. 26), jehož tělo je vyřezáno z jednoho kusu křemene. Pravděpodobně byl používán jen při bohoslužbách. V Ramanových spektrech vidíme nejsilnější pás na pozici 466cm^{-1} .

Další dva předměty - masivní závěsy (obr. 27) mají ve svých spektrech opět krásně viditelný pás na pozici 465cm^{-1} a o něco méně silný pás na pozici 695cm^{-1} . Tmavě hnědý závěs byl identifikován jako záhněda, světlý závěs jako křišťál. Funkce obou závěsů je neznámá. Oba závěsy jsou umístěné v mosazném pouzdru s řetízkou na zavěšení.

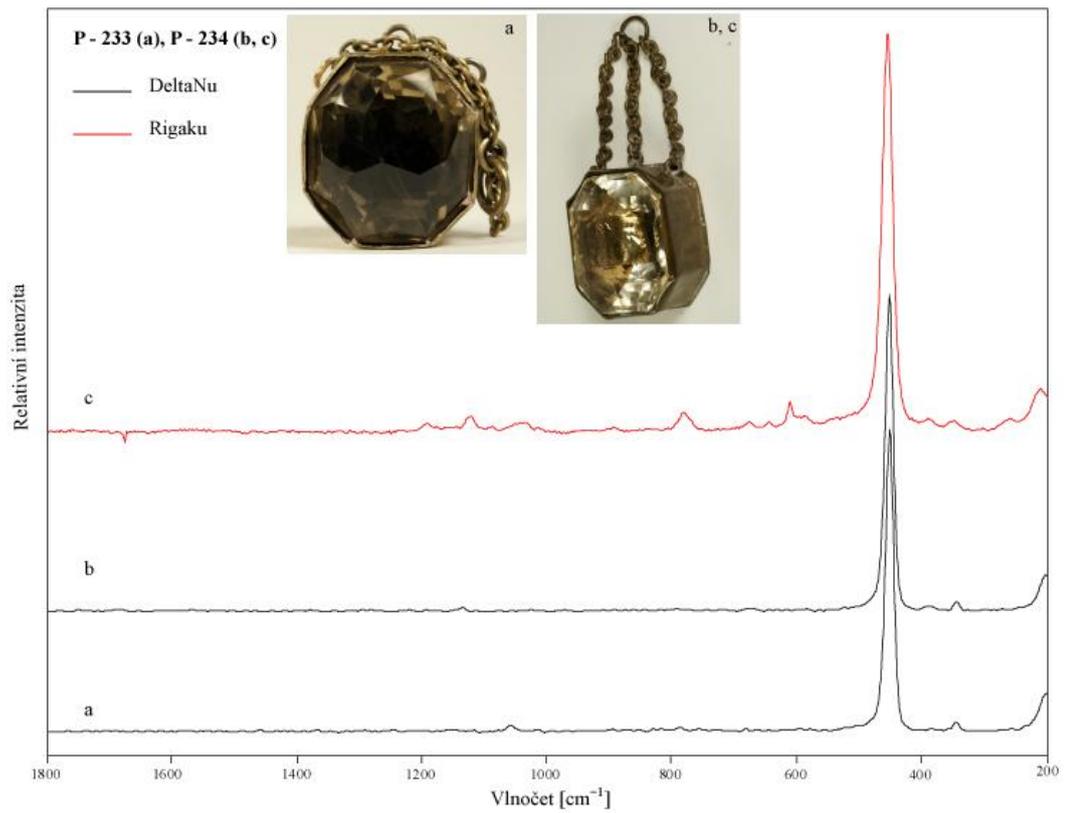
Posledním předmětem s průhlednou varietou křemene je biskupský prsten s velkým centrálním ametystem (obr. 28). Ametyst je roubený 15 průhlednými kameny, které byly po změření identifikovány jako sklo. Ve spektru ametystu lze kromě charakteristického pásu na pozici 464cm^{-1} vidět i zdvojený pás artefaktu kolem hodnoty 600cm^{-1} .



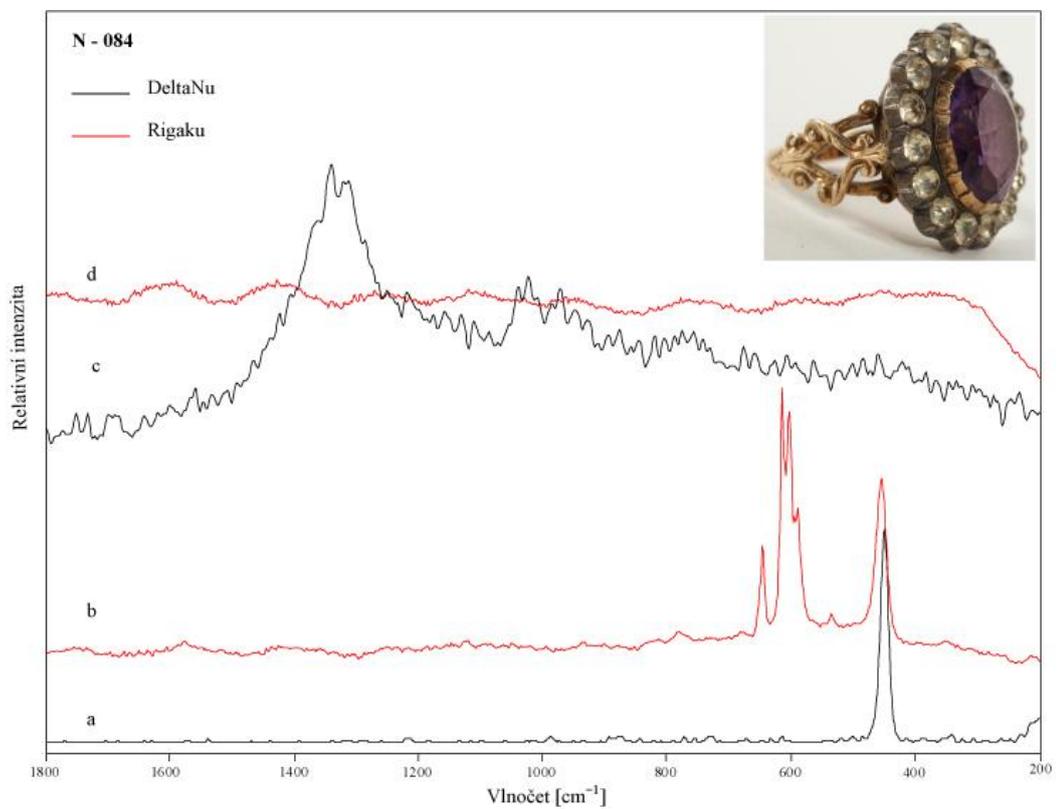
Obrázek 25: Stolní ozdoba. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .



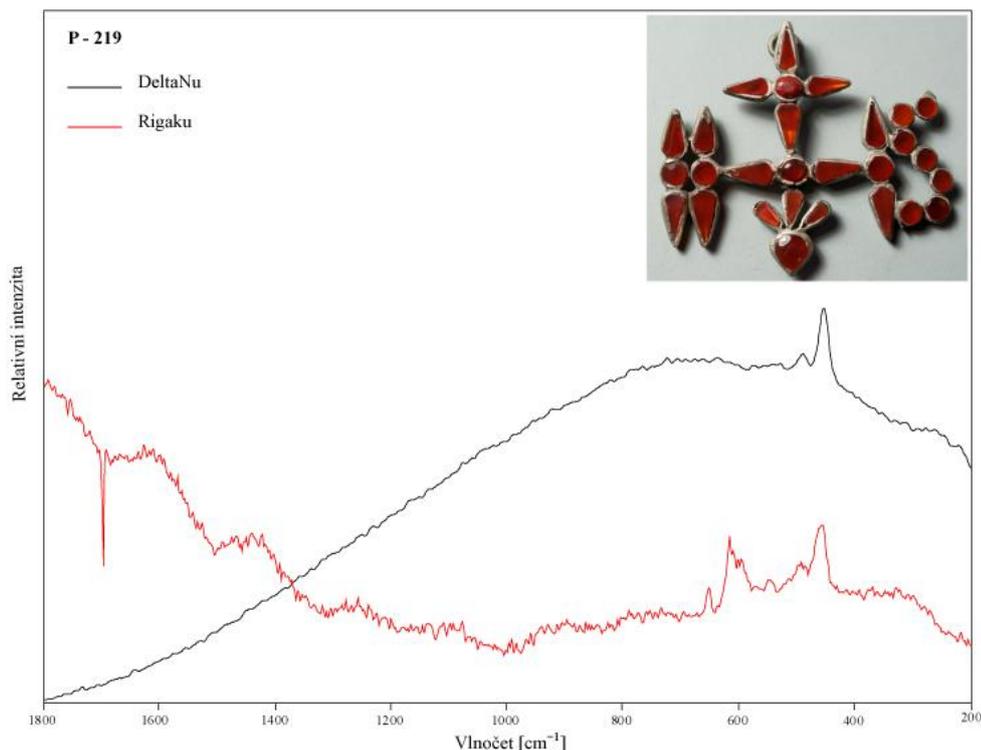
Obrázek 26: Křišťálový kalich. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .



Obrázek 27: Ozdobné závěsy. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .



Obrázek 28: Prsten s ameytsem a skleněnými imitacem, (a, b) spektra křemene, (c, d) spektra skla. DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .

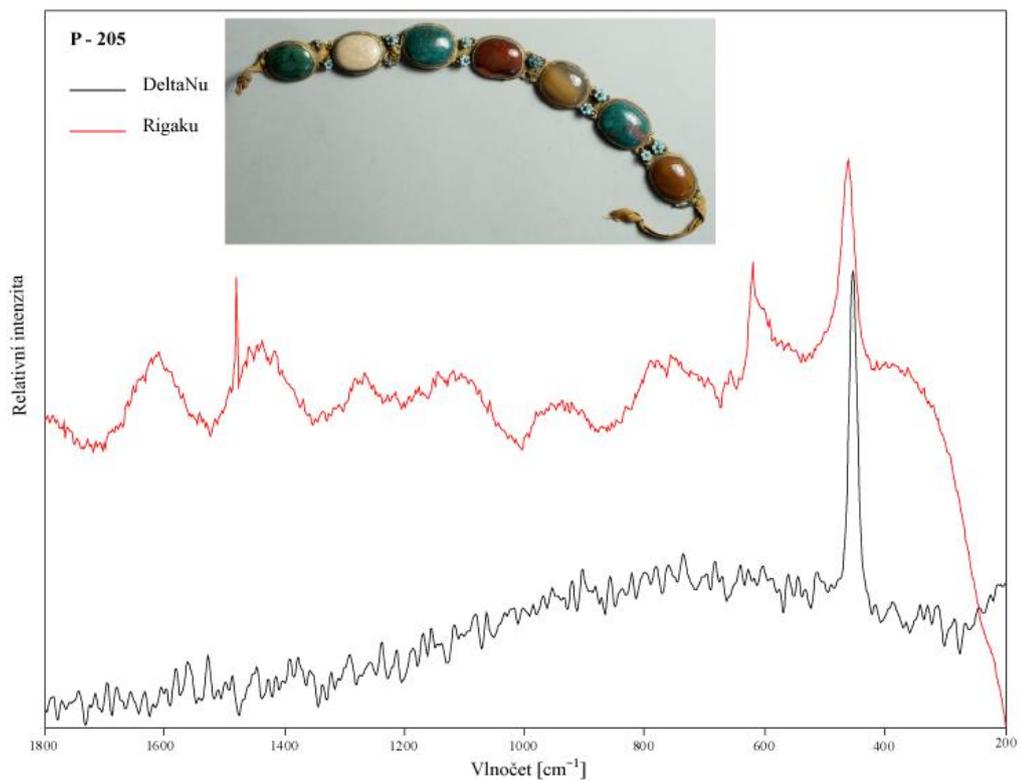


Obrázek 29: Přívěšek s monogramem. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .

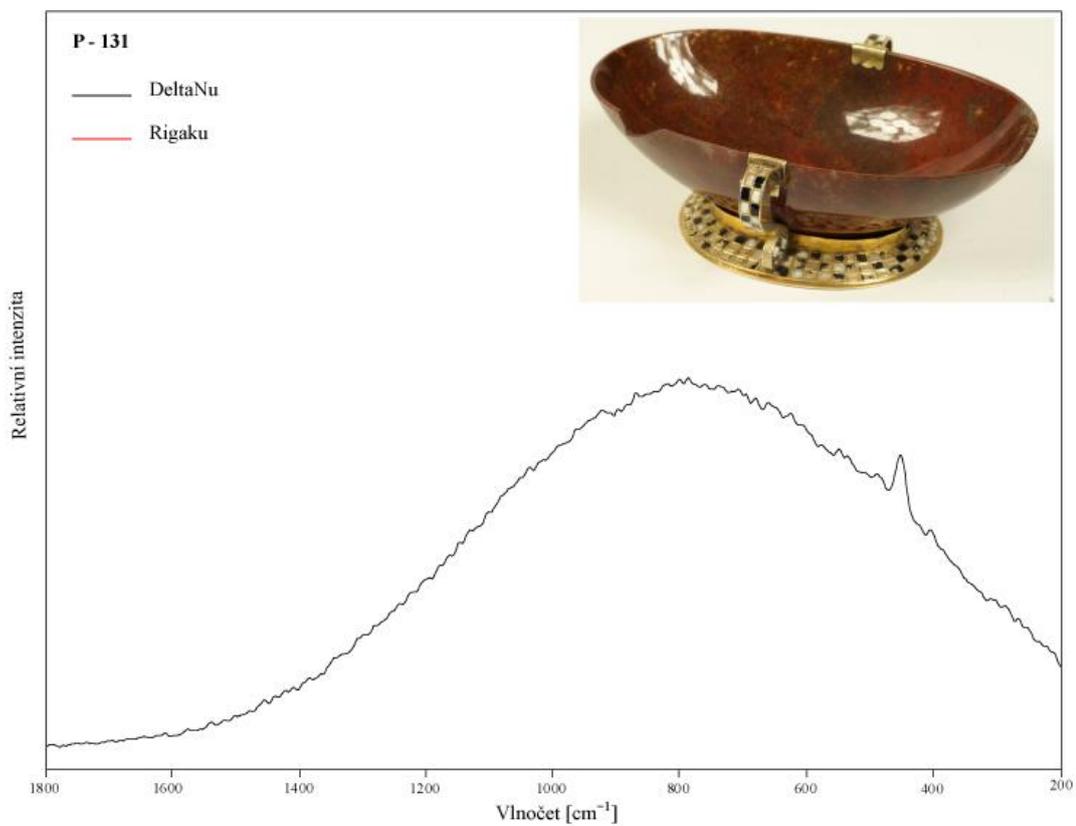
Následující předměty jsou z neprůhledných variet křemene.

Na obrázku 29 je karneolový přívěšek s Kristovým monogramem. Na spektrech je patrný charakteristický pás pro křemen na pozici 463 cm^{-1} . Kolem hodnoty 600 cm^{-1} lze opět vidět pásy artefaktu, které potlačují slabý signál karneolu na pozici 696 cm^{-1}

Dalšími předměty, které jsme měli k dispozici na měření, jsou: jaspisový náramek (obr. 30) a jaspisová miska (obr. 31), která zřejmě sloužila k dekorativním účelům. Na náramku je krásně vidět kolika barevných variací může jaspis nabývat. Vidíme zde červenou, zelenomodrou, šedivou, hnědou a červenou. Jaspisová miska je naproti tomu vyřezána z jednoho kusu červenohnědého kamene a položena na zlatém podkladu se šachovnicí z černobílého smaltu. Jaspis je průsvitná odrůda chalcedonu (kryptokrystalická odrůda křemene) vyskytující se v několika barevných variantách - červená, zelená, žlutá, hnědá aj. Hlavní složkou jaspisu je oxid křemičitý s příměsí různých prvků, které určují jeho konečné zabarvení. Mohou to být uzavřeniny chloritu, příměsí železa, manganu a jiných prvků. Jaspis má charakteristické pásy stejně jako křemen v oblasti 460 a 600 cm^{-1} . Získaná spektra odpovídají záznamům získaným měřením mikrokrytalického křemene (Kingma et Hemley, 1994).



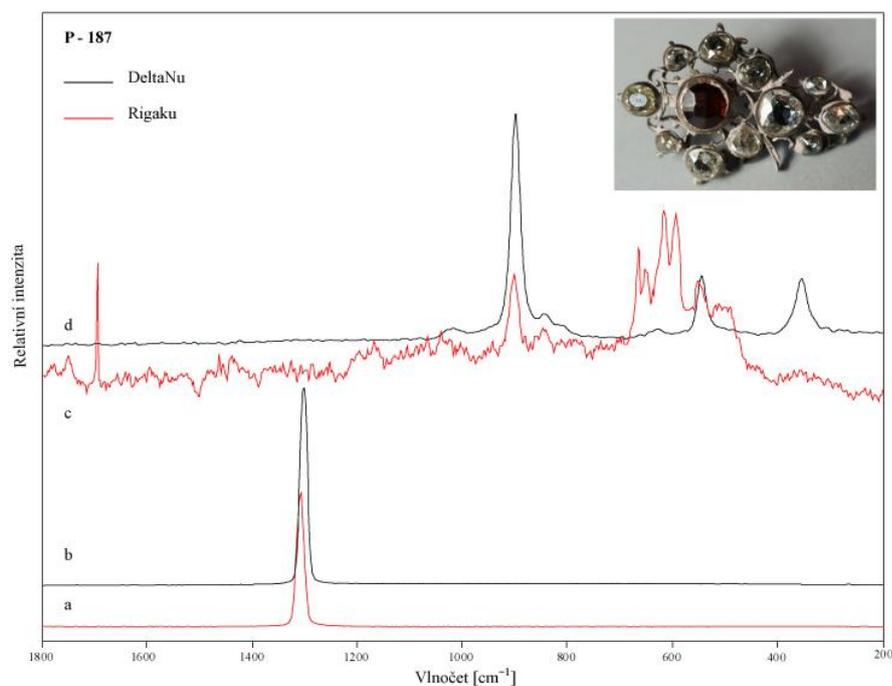
Obrázek 30: Náramek z jaspisu. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .



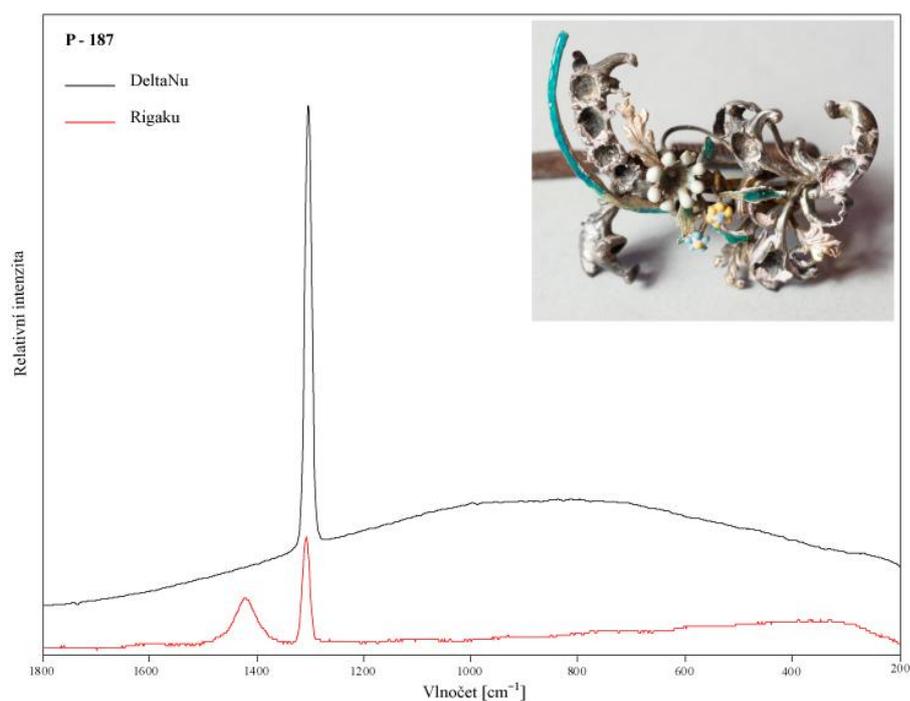
Obrázek 31: Mistička z jaspisu. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .

5. 2. 3. Granáty a diamanty

Další pár náušnic (obr. 32) byl již mnohem cennější a byl ozdoben centrálním granátem (almandin) lemovaným 7 diamanty různé velikosti. Ve spektrech obou přenosných přístrojů je přítomen intenzivní charakteristický pás diamantu (Rigaku 1332 cm^{-1} , Delta Nu po kalibraci 1331 cm^{-1}). Měření pomocí excitace 532 nm a přístroje Rigaku se zdá v tomto případě přesnější a správnější. Diamant se v Ramanových spektrech se projevuje jediným silným pásem na pozici 1332 cm^{-1} což odpovídá valenčnímu módu C-C vazby uhlíku. (Prawer et Nemanich, 2004)



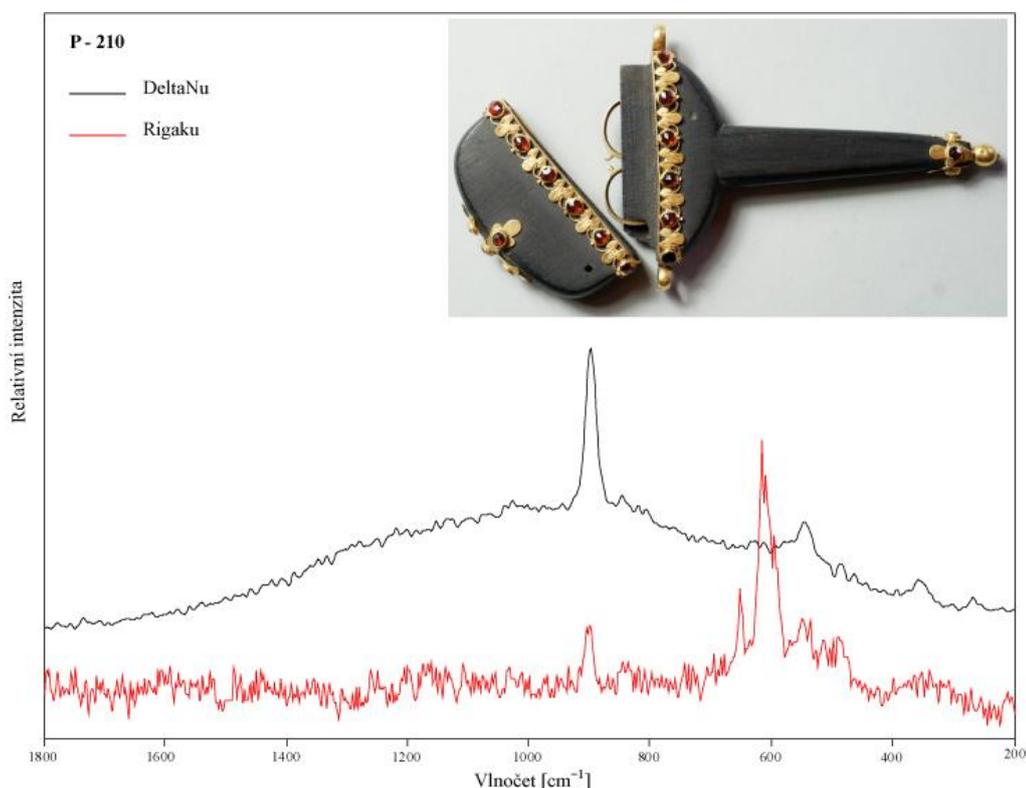
Obrázek 32: Náušnice s granátem a diamanty. (a, b) - spektra diamantu, (c, d) - spektra granátu. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5 cm^{-1} .



Obrázek 33: Brož s květinovým motivem. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5 cm^{-1} .

Dalším předmětem byla ozdobná jehlice s květinovým vzorem (Obr. 33), která byla původně zdobena 8 diamanty, ty se však postupem času ztratily během manipulace s jehlicí a dodnes se na ní zachoval pouze jediný, špatně viditelný. Ve spektrech obou přenosných přístrojů je přítomen intenzivní charakteristický pás diamantu (Rigaku 1332 cm^{-1} , Delta Nu po kalibraci 1331 cm^{-1}).

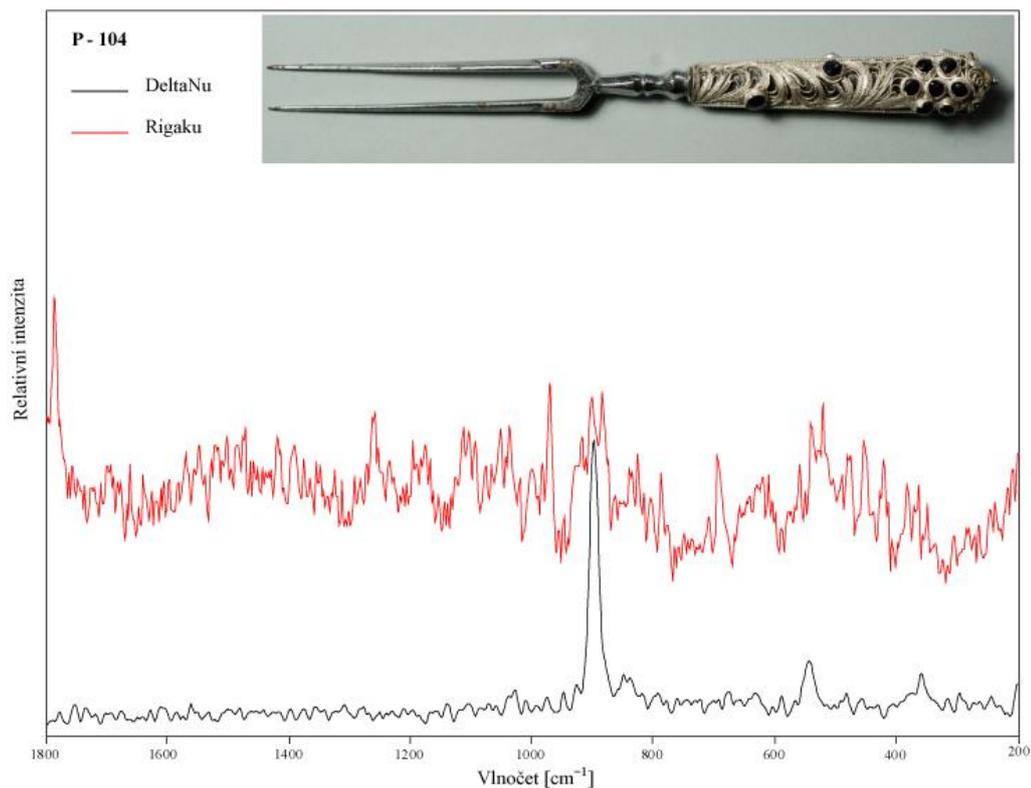
Následující předmět z pokladu byly zlaté nůžky v černém pouzdru z ebenového dřeva (obr. 34), zdobené na okrajích a špičce jemnou zlatnickou prací, do které bylo vsazeno celkem 33 drobných granátů. Přístroj Rigaku měl s měřením granátů problém, protože díky velmi tmavé barvě granátů docházelo k fluorescenci. Přesto se podařilo naměřit spektrum s charakteristickými pásy pro granáty - 505, 558, 915 cm^{-1} . DeltaNu měřilo bez problémů, po recalibraci vycházely pro granáty charakteristické pásy. V oblasti pod 400 cm^{-1} to byly pásy 218-245 cm^{-1} , 345-362 cm^{-1} a v oblasti nad 400 cm^{-1} to byly především pásy 554-560 cm^{-1} , 853-870 a 917-920 cm^{-1} .



Obrázek 34: Pouzdro na nůžky. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5 cm^{-1}

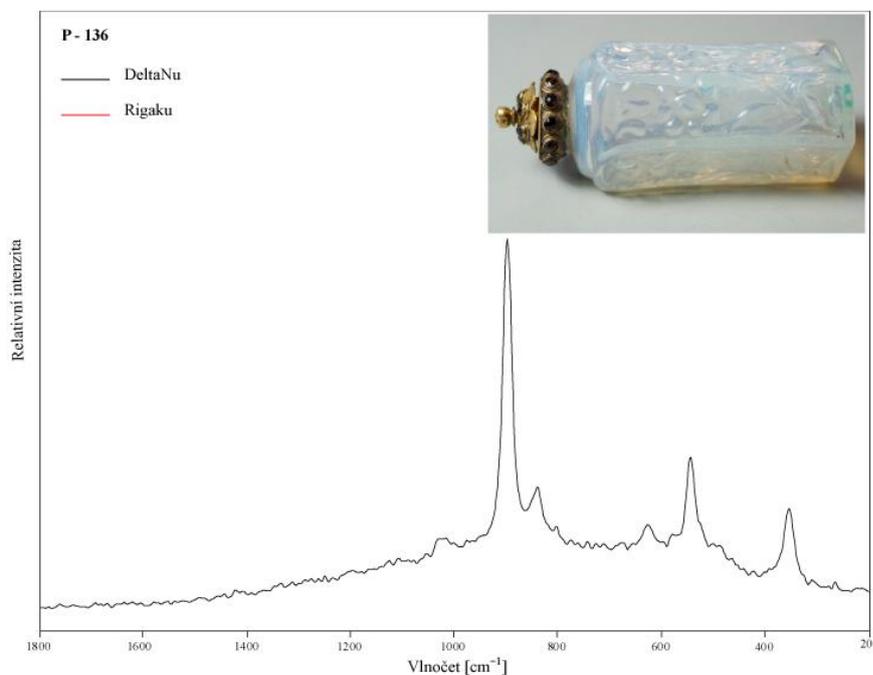
Další předměty, které byly také zdobeny granáty, jsou jídelní příbor – nůž i vidlička, na obrázku 35 pouze vidlička z filigránového stříbra. Nůž i vidlička jsou z obou stran ozdobeny drobnými granáty, které jsou pravděpodobně almandiny a dohromady jich je 36, ale vzhledem k ne příliš kvalitnímu spektru nevíme s jakou příměsí. Obecně se ukázalo, že přístroj s vlnovou délkou 532 nm, není schopen změřit spektrum granátů tak, aby bylo možné jednoznačně určit, o jaký minerál se jedná, na rozdíl od přístroje s vlnovou délkou 785 nm, kde i na méně kvalitních spektrech lze odečíst charakteristické pásy granátu na pozicích 340-368 cm^{-1} 515-560 cm^{-1} , 800-870 cm^{-1} a $\approx 919 \text{ cm}^{-1}$.

1.

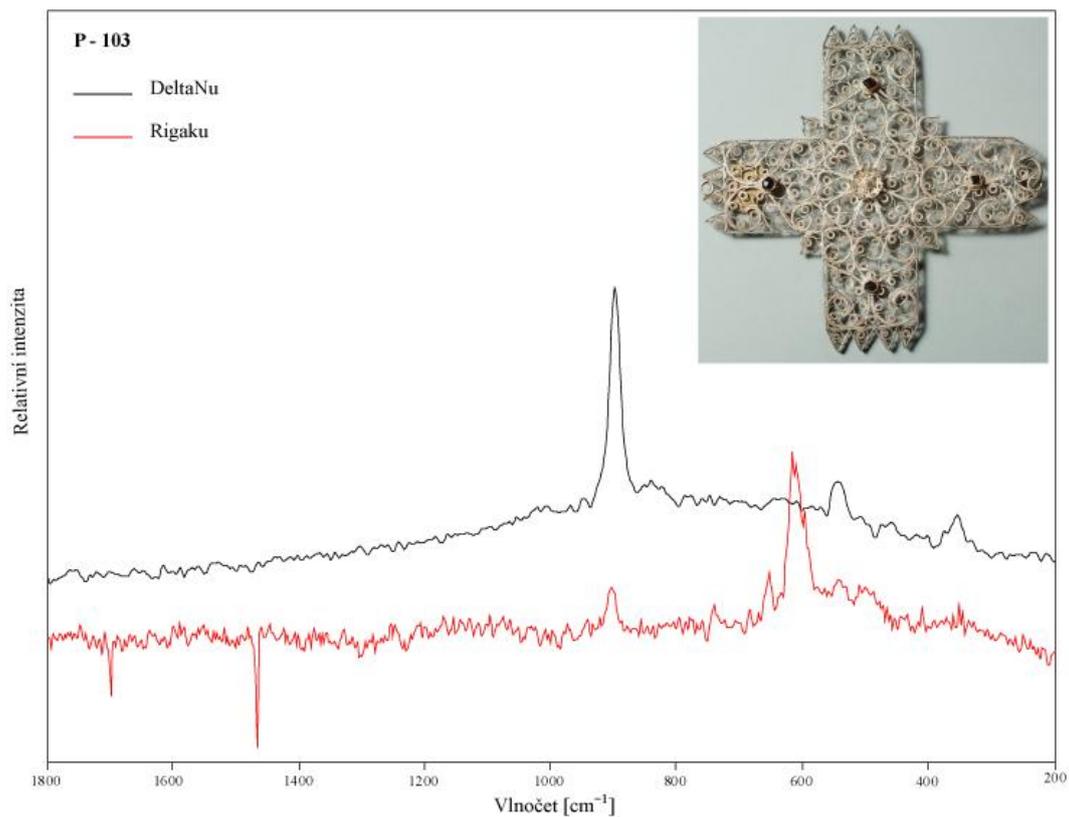


Obrázek 35: Filigránová vidlička s granáty. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm⁻¹.

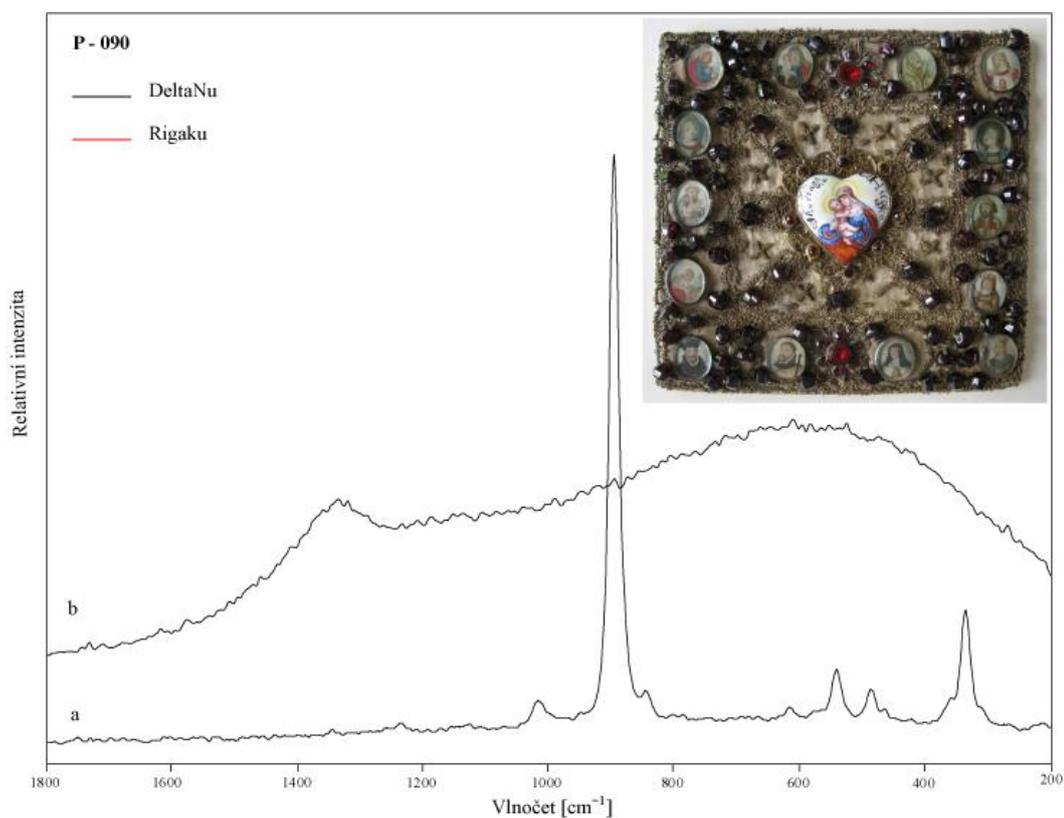
Zbytek předmětů z loretánského pokladu je s náboženskou tematikou. Ať už se jedná o flakon z opálového skla (obr. 36) na svčenu vodu, jehož zlaté víčko i hrdlo je po obvodu zdobeno 18 granáty (almandiny) nebo o dekorativní stříbrný filigránový křížek (obr. 37) se 4 granáty (almandiny) na každém rameni z obou stran.



Obrázek 36: Flakon na svčenu vodu, spektra granátů změřena pouze vlnovou délkou 785 nm. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm⁻¹.



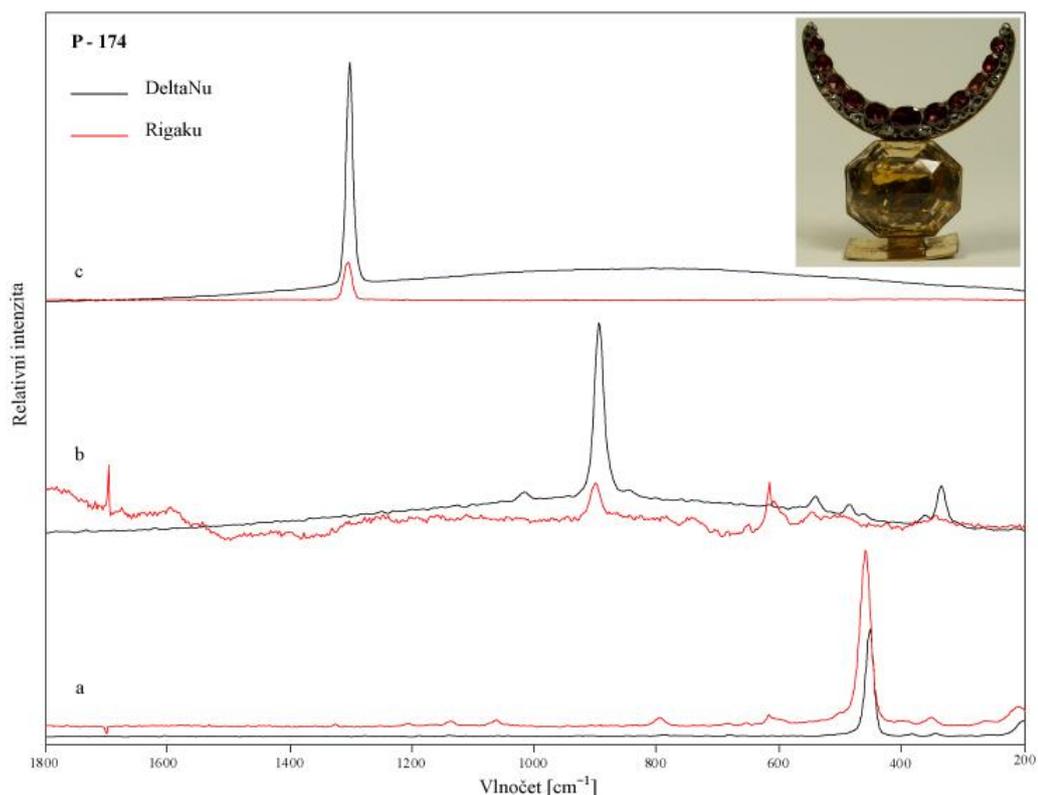
Obrázek 37: Filigránový křížek s granáty. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .



Obrázek 38: Pala na mešní kalich. (a) spektrum granátu, (b) spektrum červené skleněné imitace. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .

Při bohoslužbách, kdy je kalich naplněn mešním vínem, vznikla praktická potřeba zakrýt pohár a uchránit tak jeho obsah před znečištěním, k čemuž se používá pala (obr. 38).

Pala, kterou jsme měli k dispozici, byla čtvercového tvaru, bohatě vyšívána zlatou nití a ozdobená velkým množstvím granátových i skleněných korálek. Po obvodu měla 14 malých smaltových obrázků se světci, ve středu bylo smaltované srdce s obrázkem Panny Marie s jezulátkem. Přístroj s vlnovou délkou 785 nm potvrdil, že se jedná o granáty. Na pale bylo celkem změřeno 11 granátů.

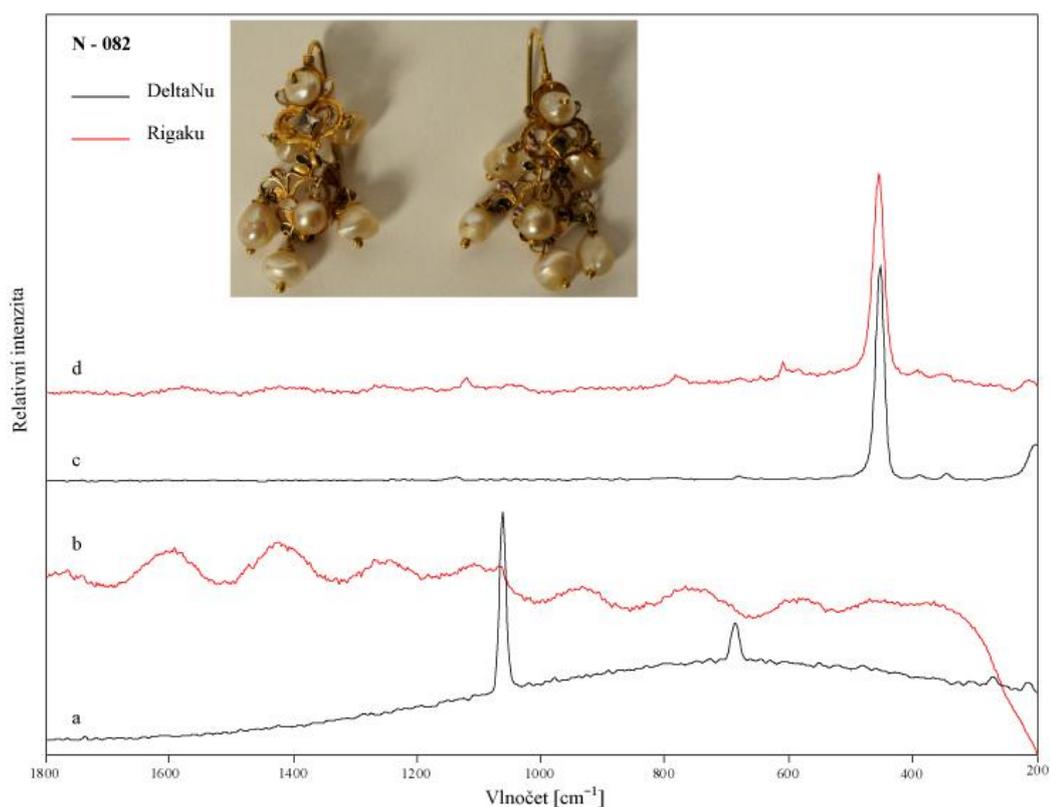


Obrázek 39: Lunula z monstrance, (a) spektra křemene, (b) spektra granátu, (c) spektra diamantu. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1}

Loreta je proslulá svými monstrancemi a každá monstrance má ozdobu zvanou lunula (obr. 39). Jednu takovou jsme měli příležitost změřit. Lunula se skládá z centrálního masivního krystalu záhnědy, nad ním je půlměsíc zdobený 11 různě velkými granáty, které se střídají s diamanty, jichž je dohromady 12.

Kromě nádherných monstrancí má Loreta i velkou sbírku korun a korunek pro sošky Panny Marie (Madona Loretánská) a Ježíška. Tyto koruny (obr. 11) jsou z různých materiálů a různě zdobené a používaly se pro různé slavnostní účely. Některé jsou jednoduché a jsou pouze ze zlata, zdobené třeba perlami a granáty, jiné jsou sice vyrobené jen z látky, ale zato bohatě zdobené barevnými skleněnými imitacemi drahých kamenů.

5. 2. 4. Perly



Obrázek 40: Náušnice s perlami a křišťálem.(a, b) - spektra perly, (c, d) - spektra křišťálu. Měření DeltaNu nekalibrována. Kalibrace ex-post - 5cm^{-1} .

Poslední pár náušnic (obr. 40) byl ozdoben sedmi perlami (jejich původ se neurčoval) a centrálním kamenem, který byl identifikován jako křišťál. Při měření přístrojem Rigaku se nepodařilo naměřit spektrum perel, neboť jejich signál byl pravděpodobně velmi slabý a byl přehlušen spektrálními artefakty, které do výsledků měření zaváděl samotný spektrometr. Jak je na obrázku č. 40 vidět, artefakt měl charakter „vln“, pravidelně jdoucích širokých pásů, jež nenesly žádnou užitnou informaci. Tyto spektrální artefakty jsou pravděpodobně způsobeny špatným zachycením a přečtením signálu na CCD detektoru. Při použití excitace 785 nm lze doložit přítomnost aragonitu perly (cca 1081 cm^{-1})

Tabulka 4: Souhrn studovaných kamenů - Loretánský poklad

Č.	Inv. č.	Předmět	Vzorek	Rigaku 532 nm	Vzorek	DeltaNu 785 nm (kalibrace + 5cm ⁻¹)	Identifikace
1	P-207	náušnice	lr1-a	620s, 3189	ld1c_ciry_5x	435, 1042, 1367s	sklo
			lr1-d	594, 617, 1031	ld1h_ciry_5x	1043, 1340s	
			lr1-g2	619, 1031, 1727			
			lr1-h	619s, 2607, 2639			
2	P-189	náušnice s granátem	lr2-a	561, 626, 919, 1087	ld2a_cerv_1x	343m, 555m, 640, 858, 917s, 1050	granát
					ld2a_cerv_5x	364m, 557m, 863, 918s, 1039	
			lr2-b	1332	ld2c_ciry_5x	1331vs	diamant
			lr2-c	1328			
			lr2-cc	1328			
			lr2-ccc	1332			
			lr2-d	1332			
			lr2-f	1332			
lr2-g	1333						
3	P-187	jehlice s květinovým vzorem	lr3-a	1331	ld3a_ciry	1331	diamant
4	N-041	přívěšek křížek	lr4-a	487, 625, 663, 971, 1042	ld4a_ciry	475, 1044, 1363	sklo
			lr4-e	490, 626, 661, 981, 1040	ld4Ab_ciry	454, 1044, 1364	
					ld4e_ciry	445, 1040, 1365	

5	P-219	přívěšek s monogramem	lr5-d	463, 1098	ld5B2_cerv	256, 464	karneol (křemen)
			lr5-l	463, 792	ld5D_cerv	465, 502	
					ld5I_cerv	256, 349, 464	
6	P-210a, P-210b	nůžky v ebenovém pouzdru	lr8xxx	505, 558, 915	ld8uuu_cerv	367, 561, 646, 865, 919vs	granát
					ld8vvvv_cerv	367, 559, 640, 780, 860, 919vs	
					ld8xxx_cerv	559, 641, 748, 866, 919vs, 1050, 1179, 1278	
					ld8zxzx_cerv	560, 920	
					ld8zzz_cerv	366, 516, 645, 759, 861, 920vs, 1176, 1278	
7	P-104	stříbrná vidlička	lr9-a	917, 1071	ld9A_cerv	918vs	granát
			lr9-aa	493, 508, 841, 924	ld9-I	919vs	
			lr9-i	921			
8	P-090	pala na kalich	X	nenaměřeno čitelné spektrum	ld10a_cerv	275br	sklo
					ld10b_cerv	276br	
					ld10c_cerv	345, 554, 628, 866, 917vs, 1041	granát
					ld10d_cerv	345, 555, 630, 867, 917vs, 1040	
					ld10e_cerv	344, 555, 631, 865, 917vs, 1040	
					ld10f_cerv	367, 552, 866, 918vs, 1042	
					ld10g_cerv	345, 561, 866, 917vs, 1049	
		ld10i_cerv	364, 558, 861, 919vs, 1048				

					ld10j_cerv	364, 555, 919vs, 1053	
					ld10k_cerv	364, 557, 861, 919vs, 1051	
					ld10l_cerv	364, 558, 859, 918vs	
					ld10m_cerv	365, 559, 863, 919vs, 1042	
					ld10n_cerv	364, 558, 862, 919vs, 1051	
9	P-280	zrcátko	lr11-b	626, 1156	ld11b	566br, 781, 1354	sklo
					ld11f	1077br, 1353	
					ld11g	697br, 1067, 1346	
10	N-082a, N-082b	náušnice	lr12-a	464vs	ld12Aa	463vs	křišťál (křemen)
			lr12b	464vs	ld12Bb	355, 399, 464vs, 1160	
			lr12bb	215, 401, 466vs, 806, 1157			
			lr12-10	1089w	ld12Bb-perla	275, 703, 1086vs	perla
					ld12-ccc	275, 704, 1086vs	
					ld12-4	703, 1086vs	
					ld12-6	221, 278, 703, 1086vs	
11	P-234	velký závěs	X	nenaměřeno čitelné spektrum	ld13-a	354, 463vs	křišťál (křemen)
					ld13-b	463vs	
12	P-233	velký závěs	lr14-a	212, 398, 465vs, 695, 804, 1157	ld14	353, 463vs	záhněda (křemen)

13	P-205	náramek	lr15c	464	ld15-c	466	jaspis (křemen)
			lr15e	466	ld15-e	462	
14	P-174	lunula z monstrance	lr16a	211, 356, 466vs, 809, 1081, 1157	ld16-a	354, 393, 463vs, 698, 805, 1164	křišťál (křemen)
			lr16b	347, 555, 917s	ld16b	344, 554, 867, 916vs, 1041	granát
					ld16c	345, 916vs	
					ld16cb	345, 371, 555, 916vs, 1039	
			lr16-1	1332vs	ld16-1	1334s	diamant
			lr16-7	1332vs	ld16-7	1335vs	
			lr16-8	1331vs	ld16-8	1334vs	
15	P-167	kalich	lr16-12	1332vs	ld16-12	1334vs	
			lr17a	466vs, 804	ld17a	463vs	křišťál (křemen)
16	N-084	prsten	lr18a	464vs, 804	ld18a	461	ametyst (křemen)
			lr18b	315, 978, 1326	ld18b	1342br, 1361	sklo
					ld18c	1224br, 1364	
17	P-131	mistička z jaspisu	X	nenaměřeno čitelné spektrum	ld19	464, 698	jaspis (křemen)
18	P-103	filigránový křížek	lr20b	919s	ld20a	359, 556, 860, 919s	granát
			lr20c	921s	ld20b	363, 557, 918vs	
					ld20d	363, 556, 918s	

19	P-084	stolní ozdoba	lr21a	208, 356, 396, 466vs	ld21	354, 393, 463vs	křemen
20	P-136	flakon z opálového skla	X	nenaměřeno čitelné spektrum	ld22a	365, 558, 860, 918vs	granát
					ld22b	367, 560, 920vs	
					ld22c	363, 558, 859, 918vs	
21	P-036	filigránová lampa - holubice	X	nenaměřeno čitelné spektrum	ld23a	366, 559, 861, 919vs	granát
					ld23b	363, 557, 863, 918vs	
22	P-066	korunka Panny Marie	X		ld24a	345, 555, 864, 917vs, 1042	granát
					ld24a2	347, 373, 557, 918vs, 1041	
					ld24b1	346, 371, 555, 867, 918vs, 1041	
					ld24c	275, 622, 1367	sklo
					ld24d	318, 539, 1364	
					ld24f	500, 1374	
					ld24g	464vs	křemen
					ld24h	465vs	
ld24j	465vs						
23	P-092	koruna			ld26a	1332vs	diamant
					ld26b	465vs	
					ld26z	466	záhněda (křemen)
					ld26kr	553, 587, 866, 920s	
ld26kr	367, 560, 919vs, 1042	granát					

24	P-078	koruna	lr28-cerv	1463, 1989	X	nenaměřeno čitelné spektrum	sklo
			lr28-cire	211, 355, 464s, 806, 1157			křišťál (křemen)
			lr28kr	460, 1986			sklo
25	P-079	koruna	X	nenaměřeno čitelné spektrum	ld29-kriz	463s, 696, 795	křemen
26	N-092	koruna	X	nenaměřeno čitelné spektrum	ld30a	364, 558, 862, 920s, 1051	granát
					ld30b	365, 558, 860, 920s	
					ld30c	363, 557, 861, 919s, 1052	
					ld30d	364, 558, 863, 920s	
					ld30k	704, 1087	perla (kalcit)
27	P-091	koruna	lr31a	1930, 2492	X	nenaměřeno čitelné spektrum	sklo

6. DISKUZE

Využití Ramanovy spektroskopie v oblasti mineralogie patří k nejstarším. Používání Ramanova mikrospektrometru v oblasti charakterizace minerálů uměleckých artefaktů je poněkud mladší, několik studií je z například z 80 a 90. let (Hänni et al. 1998, Reiche et al., 2004). Pomocí Ramanovy spektrometrie lze velmi vhodně identifikovat řadu minerálů. S ohledem na konstrukci starších laboratorních zařízení nebylo původně umožněno měřit součásti větších artefaktů (větších horninových vzorků, sošek) což souviselo s používáním standardních optických mikroskopů (a nemožnosti vložit takové objekty pod objektiv).

Výhodou některých novějších laboratorních zařízení se ukázala možnost aplikovat měřicí hlavu Ramanova spektrometru na optickém kabelu a tedy možnost měřit objekty ležící mimo stolek optického mikroskopu. Tak vznikaly práce charakterizující např. pigmenty starých tisků (Vandenabeele et al., 2006), pigmenty náboženských sošek (Colombo et al., 2011) a podobně. Postupný vývoj umožnil konstrukci zařízení umožňujících získat Ramanova spektra mimo laboratoř, avšak pomocí více či méně přenositelných/transportovatelných přístrojů (řada prací ze skupiny prof. Vandenabeele, souhrnná práce Vandenabeele et al., 2014).

Pouze další technické možnosti miniaturizace byly předpokladem pro vývin opravdu malých, lehkých a zcela přenosných spektrometrů. Ty jsou využívány v kriminalistice a boji s terorismem, v oblasti umělecké i geovědní.

Tato DP doplňuje jiné studie vzniklé v posledním desetiletí s použitím přenosných Ramanových spektrometrů na pracovišti ÚGMNZ. Předchozí studie zabývající se měřením organických minerálů na výchozech (Jehlička a kol., 2009a,b) a měřením síranů jak na výchozech, tak v laboratoři (Jehlička a kol., 2009, Culka et al., 2014) ukázaly, že zejména miniaturní přístroje vybavené lasery s vlnovou délkou 785 nm umožňují získávat uspokojivou identifikaci běžných minerálů. Jejich testování proběhlo nejprve v laboratoři a později i v terénu a na výchozech (Jehlička a kol., 2011).

Tmavé minerály nepředstavují ideální objekty studia pomocí RS což ovšem není specificky vázáno na jejich studium pomocí přenosných miniaturních přístrojů, ale vychází z jejich strukturních a optických vlastností. Tyto minerály dopadající záření různých vlnových délek většinou značně absorbují. Při využití excitace pomocí laseru o $\lambda=785$ nm dochází často k fluorescenci, která překrývá slabý signál Ramanova rozptylu. To se týká například černých nebo tmavě červených minerálů - granátů (Jehlička a kol., 2011). Další studie se zabývají posouzením využitelnosti miniaturních spektrometrů pro identifikaci zemíťých směsných agregátů převážně bílých a chemicky podobných karbonátů (Vítek et al., 2013). Zde se podařilo ukázat, že při dokonalé kalibraci a při optimalizaci podmínek při měření v terénu, lze získat velmi kvalitní Ramanova spektra a dosáhnout velmi dobrého rozlišení chemicky podobných minerálů. Obdobné platí například o minerálech ze skupiny zeolitů (Jehlička et al., 2012).

Poněkud složitější může být použití těchto přenosných přístrojů pro rozlišování strukturně a chemicky komplexnějších minerálů – např. sulfátů, arzeničnanů navíc i v terénních podmínkách. (Culka et al., 2014, Culka et al., 2016)

Ve všech uvedených případech se prokázalo, že přístroje s $\lambda=785$ nm (s červeným laserem) jsou pro mineralogické aplikace nejvhodnější. To může být také ovlivněno výsledky získanými konkrétním zařízením (firmy Rigaku) vybaveným laserem s $\lambda=532$ nm (se zeleným laserem).

Přístroj, který je na pracovišti ÚGMNZ využíván patří k vůbec prvním prodaným a některé jeho technické vlastnosti nejsou vyhovující. Výrobci se tyto nedostatky snaží odstraňovat. Jedná se zejména o vznik vlnovitého artefaktu s maximy v cca 644, 624 a 598 cm^{-1} nespecifického původu, který se objevuje ve spektrech v případě slabšího Ramanova signálu. Jeho přítomnost tak zakrývá Ramanův signál a neumožňuje tak jeho získání ani identifikaci měřených objektů (viz typicky perly, obr. 34) anebo spektrum komplikuje (granáty, obr. 37 a 38). V případě silného signálu, jako v případě diamantů byl vždy tento artefakt potlačen. Jinak lze konstatovat, že přístroj s $\lambda=785$ nm je pro mineralogické i gemologické aplikace nejvhodnější. To se prokázalo tím, že se pomocí tohoto zařízení podařilo získat Ramanova spektra všech minerálů velmi dobré kvality (výtečný poměr signál/šum), data zaměřená na popis minerálů štítu na Tóru jsou již opublikována (Osterrothová et al., 2014). Platí to i pro sadu artefaktů Loretánského pokladu. Podobné výsledky a zkušenosti byly získány i na drobných objektech - špercích ze 17.-19. století z Muzea v Messině (Barone et al., 2015).

Drahé kameny jsou minerály, které člověk vyděluje jako zvláštní skupinu pouze s ohledem na jejich vzácný výskyt v přírodě a jejich potenciální tržní cenu. Jinak se jedná o minerály nejčastěji ze skupin a) prvků (diamant), b) oxidů (korund a jeho variety) nebo c) silikátů (beryl a jeho variety). Ze spektroskopického hlediska představují takové minerály spíše řadu výhod, bývají světlé nebo zbarvené, v artefaktech použité často jako vybroušené, kdy lze měřit na jejich rovných plochách.

Je třeba upozornit na specifické podmínky měření artefaktů v rámci muzejních sbírek. Objekty bývají k dispozici v rámci nějaké uzavřené místnosti a je třeba zajistit opatrnou manipulaci tak, aby nedošlo k poškození často velmi vzácných starožitností. Dále je třeba věnovat pozornost i zajištění vhodných podmínek pro akumulaci signálu. Kritickým zde může být udržení hlavy miniaturního spektrometru ve vhodné a stálé vzdálenosti a poloze vůči studovanému objektu. V případě této DP bylo dostatečné měření bez využití stativu. To souviselo s poměrně krátkými časy akumulace dostatečnými pro získání přijatelného Ramanova spektra. To je poněkud odlišné od studií, které se věnují používání přenosných zařízení v terénních podmínkách – na výchozech odlišných typů. Zde je často třeba věnovat pozornost prostředí (slunečnímu osvětlení, vlhkosti, teplotě měření) a také stabilizace a polohování spektrometru pro získání optimálního spektra se může ukázat jako kritické.

Výhodou využití spektrometru Rigaku s vlnovou délkou 532 nm je možnost získání informací o korálech artefaktů pomocí silných rezonančních signálů jejich karotenoidů. To navazuje a potvrzuje zkušenosti získané na mikrobiologických objektech v terénních podmínkách eilatských solanek (Jehlička et al., 2013; Jehlička et Oren, 2013).

Identifikace drahých kamenů v této práci proběhla pouze na základě spekter získaných ze dvou Ramanových spektrometrů podobně, jako tomu bylo v případě Hänni et al. (1998), kteří studovali dva předměty z Basilejské katedrály (kříž na ostatky a Dorotinu monstranci). Ti však kromě Ramanovy spektrometrie využili také mikroskopická pozorování. Spojení těchto dvou metod vedlo k jednoznačnému určení všech kamenů a jejich imitací.

Další studie, která použila kromě Ramanovy spektrometrie i jiné metody identifikace, zkoumala žezlo Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy (Petrová a kol. 2012). Kameny na žezle byly zkoumány přenosným Ramanovým spektrometrem, kovové součásti přenosným rentgen-fluorescenčním spektrometrem (XRF). Naopak tomu bylo v případě měření dalšího předmětu z Basilejského pokladu, Jindřichova kříže (Reiche et al. 2004), kdy se sice opět objevily problémy

s fluorescencí u zelených a modrých kamenů při použití vlnové délky laseru 785 nm a jedenáct kamenů z celkového množství šedesáti osmi nebylo možné určit, avšak zbylé kameny byly určeny jednoznačně. V této práci se problémy s fluorescencí projevily pouze u velmi tmavě červených granátů. Problémy s pořízením optimálních spekter granátů měl obecně spektrometr First Guard Rigaku s vlnovou délkou 532 nm. Spektrometr DeltaNu s vlnovou délkou 785 nm, byl schopen změřit velmi dobrá spektra granátů, která byla později využita při jejich určování pomocí programu MIRAGEM 5, avšak hůře se podařilo získat optimální spektra korálů a perel, na které byl naopak mnohem lepší přístroj First Guard Rigaku.

Naznačení chemizmu granátů bylo získáno pomocí metody MIRAGEM 5, kterou navrhl Bersani a kol. (2009). Tato metoda je založená na systematickém posunu Ramanových pásů s měnícím se složením granátů. Aby tato metoda dobře fungovala, je nejprve nezbytné získat kvalitní spektra a co nejpřesněji odečíst polohy charakteristických Ramanových pásů. Pokud se v naměřených spektrech projeví takřka kompletní sada pásů granátů, je metoda velmi vhodná. Pokud je pásů méně, tj. 5 a 4 nebo méně, odchylka samozřejmě roste a metoda neumožňuje procentuálně vyjádřit ostatní příměsi, které jsou v granátu přítomny (viz Tab. 1).

7. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo posouzení možností využití Ramanovy spektroskopie v gemologii jako neinvazivního a nedestruktivního nástroje vhodného pro identifikaci neznámých minerálů v uměleckých dílech. Při této práci jsem vycházela ze svého zájmu o drahé kameny. Tematicky se práce zaměřila na měření drahých kamenů v místě jejich uložení - *in situ* – v restaurátorské dílně Židovského muzea v Praze a v sakristii kostela Narození Páně v pražské Loretě bez nutnosti jejich převážení do laboratoře.

Otázkou, na kterou se tato práce snažila najít odpověď, byla, zda dva různé spektrometry vybavené lasery odlišné vlnové délky umožní poměrně rychle změřit přijatelná Ramanova spektra neznámých minerálů v konkrétních uměleckých předmětech v muzejních/archivních podmínkách uložení.

Prvním z nich je vývojově starší spektrometr DeltaNu s vlnovou délkou 785 nm. Tento spektrometr při měření umožnil vhodnou analytickou práci, vysokou rychlost získání přijatelných spekter a značnou přesnost poloh diagnostických pásů. To se potvrdilo při identifikaci všech drahých kamenů i skleněných imitací na špercích i uměleckých předmětech v Pražském židovském muzeu i v Loretě.

Druhý spektrometr je typově novější s vlnovou délkou 532 nm. Tento spektrometr měl při měření větší problémy s naměřením čitelných a přijatelných spekter ve srovnání se spektrometrem DeltaNu. Spektra granátů nebylo možno změřit takřka vůbec díky silnému šumu a fluorescenci. Rigaku se však na rozdíl od DeltaNu osvědčil při měření červených korálů, kde umožnil jednoznačně identifikovat jak minerály, tak pigmenty, u kterých to dříve bylo velmi obtížné.

Cílem práce bylo identifikovat všechny kameny a vytvořit databázi naměřených dat pro případné další využití. Zdrojem informací byly zkušenosti vedoucího práce, průzkumná měření a publikované články v domácích i zahraničních učebnicích a publikacích, jejichž kompletní seznam je uveden v závěru práce v seznamu literatury. Metody užití v práci vycházely z výše uvedených zkušeností a cíleně volených parametrů měření. Práce započala zjištěním

dosavadního stavu poznání. Následovalo terénní měření ve všech jeho etapách, které zahrnovalo přípravu souboru vhodných vzorků pro měření, výběr uměleckých předmětů, změření Ramanových spekter, zpracování změřených spekter a jejich vyhodnocení následované sepsáním této práce a zhodnocením výsledků. Výsledkem této práce je databáze spekter několika nejběžnějších drahých kamenů. Tato databáze by se dala použít i do budoucna, případně by se dala rozšířit o pro naši oblast exotičtější kameny, jako jsou smaragdy, rubíny a mnohé další.

Z uvedených výsledků vyplývá, že pro měření běžných drahých kamenů je v tuto chvíli nejvhodnější aplikace spektrometru DeltaNu s vlnovou délkou 785 nm. Spektrometr Rigaku s vlnovou délkou 532 nm (přístroj testovaný v této práci) je použitelný zejména pro určení diamantu a několika dalších běžných minerálů. Jak vyplývá z několika dalších prací (např. Jehlička a Oren, 2013, Osterrothová et al., 2014, Rosado et al., 2014) a několika měření na srovnávacích materiálech je tento přístroj s touto excitací velmi vhodný pro detekci a rozlišení karotenoidů.

POUŽITÁ LITERATURA

Appolonia, L., Vaudan, D., Chatel, V., Aceto, M., & Mirti, P., 2009: Combined use of FORS, XRF and Raman spectroscopy in the study of mural paintings in the Aosta Valley (Italy). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), 2005-2013.

Barone, G., Bersani, D., Jehlička, J., Lottici, P. P., Mazzoleni, P., Raneri, S., Vandenabeele, P., Di Giacomo, C., & Larinà, G., 2015: Nondestructive investigation on the 17-18th centuries Sicilian jewelry collection at the Messina regional museum using mobile Raman equipment. *Journal of Raman Spectroscopy*.doi: 10.1002/jrs.4649.

Bergamonti, L., Bersani, D., Mantovan, S., & Lottici, P. P., 2013: Micro-Raman investigation of pigments and carbonate phases in corals and molluscan shells. *European Journal of Mineralogy*, 25(5), 845-853.

Bersani, D., Andò, S., Vignola, P., Moltifiori, G., Marino, I. G., Lottici, P. P., & Diella, V., 2009: Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(3), 484-491

Bersani D., Azzi G., Lambruschi E., Barone G., Mazzoleni P., Raneri S., Longobardo U., and Lottici P. P., 2014: Characterization of emeralds by micro-Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 45, 1293–1300, doi: 10.1002/jrs.4524

Bonewitz R., 2013. *Drahé kameny*, Dorling Kinderslay, Londýn, 224 str.

Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D., 2012: Vibrational Spectroscopy Techniques: Basic and Instrumentation, In: Chalmers, J.M., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D. (ed) *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. Wiley, 2nd edition, str. 38 – 73

Charoy, B., De Donato, P., Barres, O., & Pinto-Coelho, C., 1996: Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goias, Brazil): spectroscopic characterization. *American Mineralogist*, 81(3), 395-403.

Clark, R. J. H., Van der Weerd, J., 2004: Identification of pigments and gemstones on the Tours Gospel: the early 9th century Carolingian palette, *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: str. 279-283

Colarusso, P., Kidder, L. H., Lewin, I. W., Lewis, E. N., 2010: Raman and infrared microspectroscopy, In: Lindon, J. C., Tranter, G. E., Koppelaar, D. (ed.) *ONLINE Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, 2nd Edition: 3 volume set, str. 2349 - 2357

Colomban, P., 2008: On-site Raman identification and dating of ancient glasses: a review of procedures and tools. *Journal of Cultural Heritage*, 9, 55-60.

Colomban, P., Milande, V., & Lucas, H., 2004: On-site Raman analysis of Medici porcelain. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(1), 68-72.DOI: 10.1002/jrs.1085

Colomban, P., Milande, V., & Le Bihan, L., 2004: On-site Raman analysis of Iznik pottery glazes and pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(7), 527-535.DOI: 10.1002/jrs.1163

Colomban, P., De Laveaucoupet, R., & Milande, V., 2005: On-site Raman spectroscopic analysis of Kütahya fritwares. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(9), 857-863. DOI: 10.1002/jrs.1372

Colomban, P., & Milande, V., 2006: On-site Raman analysis of the earliest known Meissen porcelain and stoneware. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(5), 606-613. DOI: 10.1002/jrs.1494

Colomban, P., & Tournié, A., 2007: On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris. *Journal of Cultural Heritage*, 8(3), 242-256.

Colombo, C., Bevilacqua, F., Brambilla, L., Conti, C., Realini, M., Striova, J., & Zerbi, G., 2011: Terracotta polychrome sculptures examined before and after their conservation work: contributions from non-invasive in situ analytical techniques. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 401(2), 757-765.

Čapoun, T., Matějka, J.: Ramanův spektrometr, *Věda - výzkum - zkušebnictví* 112, 2007, s. 24-25

Čůta, F., Popl, M. a kol. 1986: *Instrumentální analýza*. Praha: SNTL, 294 stran. ISBN 04-601-86.

Culka, A., Kindlová, H., Drahot, P., & Jehlička, J., 2016: Raman spectroscopic identification of arsenate minerals in situ at outcrops with handheld (532nm, 785nm) instruments. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 154, 193-199.

Culka, A., Košek, F., Drahot, P., & Jehlička, J., 2014: Use of miniaturized Raman spectrometer for detection of sulfates of different hydration states—Significance for Mars studies. *Icarus*, 243, 440-453.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J., 1986: *Rock-forming minerals, Disilicates and ring silicates*, v. 1B.

Dendisová, M., Žvátora P., Matějka, P., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Ramanova spektroskopie. (cit. 27. 1. 2014). Dostupné online: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>

Deneckere, A., De Reu, M., Martens, M. P. J., De Coene, K., Vekemans, B., Vincze, L., De Maeyer, Ph., Vandenabeele, P., & Moens, L., 2011: The use of a multi-method approach to identify the pigments in the 12th century manuscript Liber Floridus. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 80(1), 125-132. doi:10.1016/j.saa.2011.03.005

Deneckere, A., Schudel, W., Van Bos, M., Wouters, H., Bergmans, A., Vandenabeele, P., & Moens, L., 2010: In situ investigations of vault paintings in the Antwerp cathedral. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(2), 511-519.

Edwards, H. G. M., 2010. Art works studies using IR and Raman spectroscopy, In: Lindon, J. C., Tranter, G. E., Koppelaar, D. (ed.) ONLINE *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, 2nd Edition: 3 volume set, str. 23 - 38

Edwards, H.G.M., Hutchinson, I.B., Ingle, R. & Jehlička, J., 2014: Biomarkers and their Raman spectroscopic signatures: a spectral challenge for analytical astrobiology. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 372. DOI: 10.1098/Rsta.2014.0193

Ganetsos, T., Katsaros, T., Vandenabeele, P., Greiff, S., & Hartmann, S., 2013: Raman Spectroscopy as a Tool for Garnet Analysis and Investigation on Samples from Different Sources. *International Journal of Materials and Chemistry* 3(1): str. 5-9

Giarola, M., Mariotto, G., Ajó, D., 2012: Micro-Raman investigations on inclusions of unusual habit in a commercial tanzanite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43: str. 556 - 558

Gilbert, A. S., 2010: Vibrational, rotational and Raman spectroscopy, Historical perspective, In: Lindon, J. C., Tranter, G. E., Koppelaar, D. (ed.) ONLINE *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, 2nd Edition: 3 volume set, str. 2938 – 2948

Griffiths, J. E., & Nassau, K., 1980: Raman spectra of light-coupling prism and gemstone materials. *Applied Spectroscopy*, 34(4), 395-399.

Handbook of Minerals Raman Spectra (cit: 5.11.2013) Ecole normale supérieure de Lyon, Lyon. <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/index.php>

Hänni, H. A., Schubiger, B., Kiefert, L., Häberli, S., 1998: Raman Investigations on Two Historical Objects from Basel Cathedral: the Reliquary Cross and Dorothy Monstrance. *Gems & Gemology*, 34 (2):102–125.

Hargreaves, M. D., Page, K., Munshi, T., Tomsett, R., Lynch, G., & Edwards, H. G., 2008: Analysis of seized drugs using portable Raman spectroscopy in an airport environment - a proof of principle study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(7), 873-880.

Hlaváč, J.: Základy technologie silikátů. Praha: SNTL/Alfa, 1988, 515s.

Hochleitner, R., 2002: The emerald: mineralogically a beryl! — In: Giuliani G., Jarnot M., Neumeier G., Ottaway T., Sinkankas J., Staebler G. (eds.): Emerald – the most valuable beryl, the most precious gemstone. Lapis International, LLC, East Hampton, 100 s.

Jehlička, J., 2012: Infrared and Raman Spectroscopy: Forensic Applications in Mineralogy, In: Chalmers, J.M., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D. (ed) *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. Wiley, 2nd Edition, str. 421 – 446

Jehlička, J., Culka, A., Vandenabeele, P., Edwards, H. G. M., 2011: Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785 nm) excitation for field identification of minerals. *Spectrochimica Acta A*, 80(1): 36– 40. DOI: 10.1016/j.saa.2011.01.005

Jehlička, J., Edwards, H.G.M., 2014: Raman spectroscopy meets extremophiles on Earth and Mars: studies for successful search of life. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 372, DOI: 10.1098/Rsta.2014.0207

Jehlička, J., Edwards, H.G.M. and Vitek, P., 2009: Assessment of Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals and biomolecules for Mars studies. *Planetary and Space Science* 57, 606-613. DOI: 10.1016/j.pss.2008.05.005

Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Hargreaves, M. and Čapoun, T., 2009: Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 73, 410-419. DOI: 10.1016/j.saa.2008.09.004

Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Hargreaves, M. and Čapoun, T., 2009: Rapid outdoor non-destructive detection of organic minerals using a portable Raman spectrometer. *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 1645-1651. DOI: 10.1002/Jrs.2313

Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Hargreaves, M.D. and Čapoun, T., 2009: Fast detection of sulphate minerals (gypsum, anglesite, baryte) by a portable Raman spectrometer. *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 1082-1086. DOI: 10.1002/Jrs.2246

Jehlička, J., Vandenabeele, P., & Edwards, H. G. M., 2012: Discrimination of zeolites and beryllium containing silicates using portable Raman spectroscopic equipment with near-infrared excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 341-346.

Jehlička, J., Edwards, H.G.M., & Oren, A., 2013: Bacterioruberin and salinixanthin carotenoids of extremely halophilic Archaea and Bacteria: a Raman spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 106, 99-103.

Jehlička, J., & Oren, A., 2013: Use of a handheld Raman spectrometer for fast screening of microbial pigments in cultures of halophilic microorganisms and in microbial communities in hypersaline environments in nature. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(9), 1285-1291.

Kadlečková, M., Breza, J., & Veselý, M., 2001: Raman spectra of synthetic sapphire. *Microelectronics journal*, 32(12), 955-958.

Karampelas, S., Fritsch, E., Mevellec, J. Y., Sklavounos, S., & Soldatos, T., 2009: Role of polyenes in the coloration of cultured freshwater pearls. *European Journal of Mineralogy*, 21(1), 85-97.

Karampelas, S., Wörle, M., Hunger, K., Lanz, H., 2012: Micro-Raman spectroscopy on two chalices from the Benedictine Abbey of Einsiedeln: Identification of gemstones, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(11): str. 1833 - 1838

Kiefert, L., Karampelas, S., 2011: Use of Raman spectrometer in gemological laboratories: Review, *Spectrochimica Acta A*, 80: str. 119-124

Kingma, K. J., Hemley, R. J., 1994: Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, 79(3-4), 269-273.

Kropáček V., 1999: *Drahé kameny v historii, pověrách a ezoterice*, nakl. ONYX, Praha, 132 str.

Kupka, T., Lin, H. M., Stobiński, L., Chen, Ch-H., Liou, W-J., Wrzalik, R., Flisak, Z., 2010: Experimental and theoretical studies on corals. I. Toward understanding the origin of color in precious red corals from Raman and IR spectroscopies and DFT calculations, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41 (6), str. 651-658

Long, D. A., Edwards, H. G. M., & Farwell, D. W., 2008: The Goodmanham plane: Raman spectroscopic analysis of a Roman ivory artefact. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(3), 322-330. DOI: 10.1002/jrs.1949

Mahler, M., 1999: Oceňování drahých kamenů, Příručka pro starožitníky, Pomůcka pro školu Asociace starožitníků České republiky, Praha

Matthews, R. L., Longworth, T. L., Ong, K. Y., Zhu, L., & Brown, C. D., 2006: Testing of Ahura's First Defender handheld chemical identifier against toxic industrial chemicals (No. ECBC-TR-528). EDGEWOOD CHEMICAL BIOLOGICAL CENTER ABERDEEN PROVING GROUND MD RESEARCH AND TECHNOLOGY DIR.

Milde, D., 2012: Vibrační spektrometrie [online, cit.: 30. 4. 2016]. Dostupné z WWW: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/06-im-ir-1351625867.pdf>

Merlin, J. C., 1985: Resonance Raman spectroscopy of carotenoids and carotenoid-containing systems. *Pure and Applied Chemistry*, 57(5), 785-792.

Oren, A., Bardavid, R.E., Kandel, N., Aizenshtat, Z. and Jehlička, J., 2013: Glycine betaine is the main organic osmotic solute in a stratified microbial community in a hypersaline evaporitic gypsum crust. *Extremophiles* 17, 445-451. DOI: 10.1007/s00792-013-0522-z

Osterrothová, K., Minaříková, L., Culka, A., Kuntoš, J., & Jehlička, J., 2014: In situ study of stones adorning a silver Torah shield using portable Raman spectrometers. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(9), 830-837. DOI: 10.1002/jrs.4541

Otruba, V., 2010: Lasery – Ramanova spektrometrie [online, cit.: 30. 4. 2016]. Dostupné z WWW: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2015/C7080/um/6_LA_RamanKN.pdf

Pásztor, J., Výběr z aplikací Ramanské spektrometrie. 2010. (cit. 28.1.2014). Dostupné online: http://nanosystemy.upol.cz/upload/17/raman_workshopupol_25102010-2-.pdf

Petrová, Z., Jehlička, J., Čapoun, T., Hanus, R., Trojek, T., Goliáš, V., 2012: Gemstone and noble metals adorning the scepter of the Faculty of Science of the Charles University in Prague: integrated analysis by Raman and XRF handheld instruments, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(9): str. 1275 – 1280

Praver, S., & Nemanich, R. J., 2004: Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2537-2565.

Reiche, I., Pages-Camagna, S., Lambacher, L., 2004: In situ Raman spectroscopic investigation of the adorning gemstones on the reliquary Heinrich's Cross from the treasury of Basel Cathedral. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: str. 719-725

Ramanova spektroskopie - knihovna souboru dat. (cit. 26. 3. 2013). Dostupné online: <http://www.obs.uni-v-bpclermont.fr/sfmc/ramandb2/index.html>

Rosado, T., Reis, A., Mirao, J., Candeias, A., Vandenaabeele, P., & Caldeira, A. T., 2014: Pink! Why not? On the unusual colour of Évora Cathedral. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 94, 121-127.

Schmitt, M., Popp, J., 2006: Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(1-3), 20-28.

Svoboda, L. et al, 2004.: *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 471 s.

Šittler E., Podlaha A., 1901: *Loretánský poklad v Praze*. Praha. vl. n. Dostupné online: <http://kramerius.mlp.cz/kramerius/MShowMonograph.do?id=5524>

Vandenaabeele, P., Edwards, H. G. M., & Jehlička, J., 2014: The role of mobile instrumentation in novel applications of Raman spectroscopy: archaeometry, geosciences, and forensics. *Chemical Society Reviews*, 43(8), 2628-2649. DOI: 10.1039/C3CS60263J

Vandenaabeele, P., Tate, J., & Moens, L., 2007: Non-destructive analysis of museum objects by fibre-optic Raman spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(3), 813-819.

Vandenaabeele, P., Garcia-Moreno, R., Mathis, F., Leterme, K., Van Elslande, E., Hocquet, F. P., Rakkaa, S., Laboury, D., Strivay, D., & Hartwig, M., 2009: Multi-disciplinary investigation of the tomb of Menna (TT69), Theban Necropolis, Egypt. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(3), 546-552. doi:10.1016/j.saa.2008.07.028

Vítek, P., Ali, E. M., Edwards, H. G., Jehlička, J., Cox, R., & Page, K., 2012: Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064nm excitation for geological and forensic applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 320-327.

Vítek, P., Osterrothová, K. and Jehlička, J., 2009: Beta-carotene-A possible biomarker in the Martian evaporitic environment: Raman micro-spectroscopic study. *Planetary and Space Science* 57, 454-459. DOI: 10.1016/j.pss.2008.06.001

Vítek, P., Jehlička, J. and Edwards, H.G.M., 2013: Practical Considerations for the Field Application of Miniaturized Portable Raman Instrumentation for the Identification of Minerals. *Applied Spectroscopy* 67, 767-778. DOI: 10.1366/12-06774

Zap, K. V., 1868: *Popis královského hradu, hlavního chrámu u sv. Víta a všech jiných kostelův a světských stavení na Hradčanech v Praze*. Praha, nakl. Kober. Dostupné online: <http://kramerius.mlp.cz/kramerius/MShowMonograph.do?id=6516>

In situ study of stones adorning a silver Torah shield using portable Raman spectrometers

Kateřina Osterrothová,^{a*} Laura Minaříková,^a Adam Culka,^a
Jaroslav Kuntoř^b and Jan Jehlička^a



A silver Torah shield fitted with a set of precious stones and glass imitations crafted in Poland in the first half of the 19th century was investigated using two of the currently distributed portable and relatively low-cost Raman spectrometers *in situ* at the Jewish Museum in Prague. Observed Raman peaks corresponded well ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$) to the reference values. The hand-held instruments operated at 785- and 532-nm laser excitations showed good performance in the fast and unambiguous identification of nearly 60 stones which were fitted on the shield: one blue aquamarine, three purple amethysts, thirteen red garnets (all classified as high-percentage almandines), three white pearls, fifteen pieces of red coral and five chalcedonies (one white and four red). All of the other stones were identified as colored glass. The rather chaotic mixture of stones of various colors, cuts and sizes and the total volume of imitation glass support the theory that the mounted stones were gathered from Jewish households and donated for the adornment of the shield. The common portable Raman instruments represent an ideal tool for the quick and accurate identification of gemstones mounted in historical artifacts *in situ* in the framework of museum or collection sites in a non-destructive way. Copyright © 2014 John Wiley & Sons, Ltd.

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

Keywords: Torah shield; pearls; corals; portable Raman spectrometry; gemstones

Introduction

Raman spectroscopy has become a high-powered instrument for rapid analysis in the field of archaeometry, art and conservation work in recent years. *In situ* Raman analysis of historical art objects in the area where they are stored was made possible thanks to several years of development of mobile Raman spectrometers, which were gradually reduced from transportable to palm-sized devices^[1] while preserving the quality of the measured spectra. Moreover, using instruments equipped with more than one laser (different wavelengths) allows one to identify even minerals and pigments which previously would have been difficult to assign because of strong photoluminescence (for instance, turquoise, opals, pearls, ambers, rubies, spinels or emeralds).

Raman spectroscopy is starting to be routinely used as a primary method for studying gemstones mounted in many historical objects *in situ* (Heinrich's cross dating from the late Middle Ages,^[2] scepter of Faculty of Science of Charles University^[3]) or in the laboratory (golden chalices from the Einsiedeln Abbey crafted in the 17th century,^[4] the Reliquary cross and Dorothy monstrance of the late Gothic period,^[5] the cover of an elaborately decorated leather-bound manuscript, the Tours Gospel, 'Evangelia Quatuor'^[6]), analyses of pigments,^[7–10] glass and glass products^[11–16] and ceramics.^[17,18]

We present here the rapid and accurate *in situ* identification of stones using portable instruments equipped with 785-nm and 532-nm lasers, the second of them used for the identification of the red coral's pigments in resonance conditions. In previous studies, such a lightweight, compact and power-supply independent (battery-operated) system was only used to detect carotenoid pigments in gypsum crusts.^[19] Several other studies show applications of 'so-called' portable instruments frequently that

are used much more like laboratory-based spectrometers that use the power supply of buildings. Due to the rarity of the shield, it was not possible to temporarily transfer it to the laboratory, so the analysis of stones was carried out *in situ* at the Prague Jewish Museum. Identification of the gemstones in such works of art is very important for a comprehensive assessment of the artifact. Lately, an increasing number of facilities (museums, galleries) are buying their own devices,^[20–22] because they need to gain as much information as possible in a short amount of time, without damaging the artworks and without needing to move the objects.

Historical background

The Torah shield is historically the youngest part of the set of decorations of the Torah scroll. The parchment, with its hand-inscribed text of the Five Books of Moses, is the subject of the utmost respect in Judaism. When not in use, it is stored in a closet on the east side of the synagogue and adorned with various kinds of decorations. Before being put away, the scroll is tied up with a fabric belt and provided with a protective textile cover, which is usually richly embroidered. Decorative metal finials or a

* Correspondence to: Kateřina Osterrothová, Charles University in Prague, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic.
E-mail: osterrot@natur.cuni.cz

a Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, 128 43, Prague 2, Czech Republic

b The Jewish Museum in Prague, 110 00, Prague 1, Czech Republic

crown are mounted at the base of the winding rods, and a pointer and a shield are hung in the front.^[23]

The emergence of the Torah shield as a new type of the decoration of the scroll developed thanks to the practical need to know what section of text appears immediately after the unrolling of the scroll. The reading of each section during the year is subject to specific rules, and therefore this marker allowed for the avoidance of a lengthy unwinding of the entire scroll to the given point in the text. An important role was also played by the possibility of damage or wear to the valuable scroll during intensive handling. Most Jewish communities owned more than one Torah scroll, and it was much easier to simply choose the one that could be used immediately without unrolling.^[24]

The inspiration for today's appearance of the Torah shield was a silver plate hanging by a chain on the front of the scroll with the inscription which scroll is intended for current use. This practice was first recorded in Germany in the first third of the 16th century.^[25] Over time, the decorative function of the shield predominated; the surface of the shield increased, an ornament was added to it and it took various shapes. A box with interchangeable plates with inscriptions informing about what text will appear after unrolling began to appear on the shield. The oldest extant Torah shield of this type comes from 1587.^[26]

The shield from the collection of the Jewish Museum in Prague that was examined bears the inventory number JMP 001.992.^[27] According to the dedicatory inscription, dated 1846 in Hebrew letters, the shield was once dedicated by Jews from Prašný Újezd, probably to the temple in Rokycany, from where it was transferred during the war to the former Central Jewish Museum (1942–1945). Unlike most shields in the museum's collection, this shield was not created in the Czech lands but in Poland before 1846, evidenced not only by its official hallmarking but by its iconography and the different method of its fabrication. Poor legibility of the hallmarks unfortunately does not allow for further classification of time and place.

Experimental

Samples

The shield is made of silver of undetermined purity, hammered, chiseled and partly gilded; some of the decorations are casted. It is roughly square in shape with a height of 290 mm (without the dedication labels), and it is capped by a low triple arc. On the sides are styled columns topped with crowns; a scene of a deer lying between two trees is located in the middle part, made by a casting technique. A box for removable plates can be found in the space below the body of the deer, and dedicatory inscription labels are attached to the bottom of the shield. The surface of the shield is fitted with a set of precious stones and glass imitations. Some of the stones form parts of the decorative elements (frames and spikes of the crowns, fruits on the trees), while some are placed freely on the surface. An oval rosette bordered with almandines, attached under the center crown, was likely originally part of the jewelry, and its use is probably secondary. The stones studied in the frame of this work were crystalline, amorphous, inorganic as well as organic in nature. They were grouped on the basis of their situation in the Torah shield as follows (Fig. 1): the big yellow, blue, pink and green stones at the periphery of the shield (1–14), the stones in the central crown (15–24), the central non-translucent cabochon and small associated stones (25–26), the stones at the crown of the right column 27–33, the



Figure 1. A silver Torah shield crafted in Poland in the first half of the 19th century and fitted with a set of stones (nos. 1–58).

red stones close to the deer head (34,35,46,47), the big stone between deer's antlers (45), the red stone in the deer's body (36), the small stones on the box for removable plates (37–44), the stones at the crown of the left column (48–53) and small stones as apples in the tree crowns (54–58).

Instrumentation

Two of the several currently distributed portable and relatively low-cost Raman spectroscopic instruments were used in this study, namely an Inspector Raman by Delta Nu and a FirstGuard instrument by Rigaku.

The portable Inspector Raman instrument weighs 1.9 kg and is equipped with a 785-nm diode laser with a maximum output power of 120 mW and a thermoelectrically cooled CCD detector. It gives Raman data over the wavenumber range 200–2000 cm^{-1} with a spectral resolution of 8 cm^{-1} . This instrument is controlled remotely via a USB cable-connected laptop. It allows the operator to select from a wider range of settings for measurements including a more detailed power output selection, a number of accumulations and long accumulation times. The spectra were typically recorded *in situ* in this setting: 1 accumulation each of 10 s' duration. Laser power was set to 'high' in most measurements, while analyzing some stones better results were obtained when set to 'medium' (to avoid fluorescence). The estimated output laser power is close to 120 mW for the 'high' and close to 60 mW for the 'medium' settings.

Another handheld system, which was used *in situ* for the comparative study of corals, was the FirstGuard instrument by Rigaku equipped with a 532-nm laser. It weighs 2.7 kg and is equipped with a 532-nm diode laser and a thermoelectrically cooled CCD detector. This is one of the first truly handheld Raman

instruments permitting the use of 532-nm excitation. The maximum laser power output at source is 60 mW. It operates in the extended spectral range of 200–3000 cm^{-1} with the spectral resolution of 10–15 cm^{-1} as reported by the manufacturer. It uses a resistive touch display and allows a wider range of experimental settings. In this study, the spectra were collected at the following setting: 1 accumulation 10 s long and 10 mW laser power.

All measurements were carried out by shielding the specimen and the instrument's contact area using a black cloth. Raman spectra were exported into the Galactic *.SPC format. The spectra were compared using GRAMS AI (Version 8.0, Thermo Electron Corp., Waltham, MA, USA); the Raman spectra were not subjected to any data manipulation or processing techniques and are reported generally as collected. A baseline correction was applied where mentioned. The peak fitting procedure in the GRAMS AI software was used with following parameters: peak fitting region 1570–1460, baseline function linear, function mixed G + L.

Results

A summary of the studied gemstones, their sizes, shapes/cuts, their subsequent identification and reference data from the literature is given in Table 1. According to Raman spectra, 13 stones at the periphery of the shield (nos. 1–11 and 13–14), the colorless stones (nos. 37, 40, 42) and the green stones (nos. 38, 39, 43) on the box for removable plates and the big yellow stone between deer's antlers (no. 45) could be described as glass imitations. The Raman spectrum of a silicate glass is represented by the signature of coupled modes of SiO_4 and M^+/M^{2+} cations (Boson peak, which can be observed only with a high-resolution instrument in order to record the scattered light down to 15–20 cm^{-1}) and by the superimposition of the molecular signatures of the different types of SiO_4 tetrahedron (~500–1000 cm^{-1} multiplets).^[11] Collected Raman spectra are in general poorly resolved, which is typical for portable instruments. However, in a few cases, bending vibration ~600 cm^{-1} and stretching vibrations double-peak at ~970 and 1030 cm^{-1} of Si—O were visible. Quite odd is the occurrence of a single detected aquamarine (no. 12), which thanks to its cut, color and dimensions closely resembles the mounted glass imitations, which means that it was probably added to the shield in the belief that it was also from glass. The Raman spectrum of the blue stone (12) showed bands at 329 (ring), 401 (ring), 688 (Be—O symmetric ring deformation), 1008 (Si—O), 1070 (Si—O) and 1148 cm^{-1} (shoulder),^[28] which are characteristic for natural beryl (aquamarine) (see Fig. 2).

The purple stones adorning the central crown (nos. 15 and 17) and the purple stone (no. 44) placed on the box for removable plates revealed an intense Raman band at 468 cm^{-1} , which is due to symmetric stretching–bending Si—O—Si and an additional band at 216 cm^{-1} (O—Si—O bending mode).^[29] These stones could therefore be described as amethysts (a purple variety of quartz). An oval white rosette (no. 25) bordered with garnets (nos. 26 a,b,c,d), attached under the center crown, was identified as chalcedony (microcrystalline silica) with the presence of a new silica polymorph moganite.^[30] It is well known that Raman spectroscopy is a powerful tool for the identification of mineral phases (such as the various SiO_2 phases).^[31] In the spectrum bands are located at 217 cm^{-1} (a broad peak probably a combination band originated from quartz and moganite) and a strong band at 468 cm^{-1} , which could be attributed to the Si—O—Si stretching–bending mode of quartz.^[29] The shoulder band located around 500 cm^{-1} represents the main symmetric stretching–bending

mode of moganite.^[32] This oval rosette with the arched edges and central white chalcedony (no. 25) was originally used as a brooch or buckle, its use was secondary, and therefore it was probably added to the shield in the second stage, when the shield was already in use. The Raman spectra of the red stones close to the deer head (nos. 34, 35, 46 and 47) were similar to the spectrum obtained from chalcedony (no. 25), a mixture of α -quartz + moganite, respectively. These stones were identified as carnelians. Different SiO_2 forms are depicted in Fig. S1 (Supporting Information).

The Raman spectra of the white pearls adorning the crowns (nos. 16, 21 and 28) show bands at 217 (lattice-mode vibration), 706 (in-plane bending mode of the carbonate ion, which normally occurs as a doublet; however, in this case, it is presented as a singlet, due to the lower resolution of the instruments) and the most intense band at 1088 cm^{-1} (the symmetric stretching mode of the carbonate ion).^[33] These features are characteristic of aragonite. Further nature of the pearls was not studied in this *in situ* work.

All six red stones (nos. 18–20 and 22–24) on the base of the central crown show similar main bands: double peaks at 350 and 377 cm^{-1} , which could be assigned to the librations of the SiO_4 units; less intense features at 506 and 560 cm^{-1} , which are due O—Si—O bending modes; and a strong band situated at 921 cm^{-1} , which is due the Si—O stretching mode.^[34] Based on the position of ν (Si—O), the stretching band, these six garnets were identified as almandines ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$).^[10] The approximate composition of the garnets was also calculated by Miragem 5 (Micro-Raman Garnets Evaluation Method), Matlab running simple software based on the assumption that in a solid solution belonging to the garnet family the Raman wavenumbers are linear combinations of end-member wavenumbers, weighted by their molar fraction, proposed by Bersani *et al.*^[35] The results of Miragem 5 using portable instrument are satisfactory only if the quality of the spectrum is excellent and the program is working with four up to six Raman bands. The approximate compositions of the garnets (nos. 18–20 and 22–23) were calculated as 80–90% almandine garnets with a deviation of about 10. Small associated red garnet under the center crown (nos. 26 c) was calculated using Miragem 5 as mixture of almandine and pyrope (53% and 44%, respectively) with a deviation of 2. The red stones at the crown of the right column (nos. 31 and 33), the red stone mounted in the deer's body (no. 36), the red stone on the box for removable plates (41) and the red stones at the crown of the left column (48–50) could be defined also as almandine garnets. The calculated values determined that the stone (nos. 36) is a mixture of almandine and pyrope (65% and 22%, respectively) with a deviation of 3. A comparison of the different garnets presented as a raw data and after simple baseline correction, which can easily improve their quality, can be seen in Fig. 3. The Miragem 5 results are summarized in the Table S1 (Supporting Information).

The red corals at the crown of the right column (29–30), the red corals at the crown of the left column (51–53) and the small stones as fruits on the trees (54–58) showed bands at 290 cm^{-1} (librational mode), 714 cm^{-1} (in-plane bending mode of carbonate ions) and a strong feature at 1091 cm^{-1} (the symmetric stretching mode of the carbonate ion), which corresponds to calcite.^[33] The comparison of the collected bands of calcite and aragonite is depicted in Fig. S2 (Supporting Information). In the identification of coral pigments, we also employed the handheld device equipped with a 532-nm laser to collect pigment features in the resonant mode. Resonance Raman spectra of the simple polyenes and carotenoids are greatly enhanced and could be obtained even at very low pigment concentrations.^[36] Features

Table 1. Summary of studied gemstones and their identification using a 785-nm laser excitation

No.	Color	Shape/cut	Size (mm)	Raman bands Delta Nu 785 nm	Raman bands from literature	Identification
1	Yellow	Oval/brilliant	17.6 × 12.3	400, 1091, 1354	490, 600 ⁽⁴⁴⁾	Glass
2	Yellow	Oval/brilliant	16.6 × 12.9	1360		
3	Blue	Round/brilliant	Ø 12	598, 1371		
4	Blue	Round/brilliant	Ø 11.6	598, 1361		
5	Blue	Oval/brilliant	12.4 × 11	1090, 1372		
6	Pink	Oval/brilliant	10 × 7.4	440, 967, 1028, 1361		
7	Green	Oval/brilliant	9.7 × 7.3	400, 598, 970, 1043		
8	Yellow	Oval/brilliant	16.4 × 13.3	1031, 1360		
9	Green	Oval/brilliant	9.2 × 7	595, 1040		
10	Blue	Oval/brilliant	13.4 × 11.6	600, 1365		
11	Pink	Oval/brilliant	8 × 6.5	440, 1050, 1370		
12	Blue	Oval/brilliant	13.8 × 10.6	329, 401, 688 , 1008, 1070	323, 325, 400 , 689 , 1008, 1014, 1070 , 1072, 1240 ⁽⁴⁶⁾	Aquamarine (beryl)
13	Blue	Round/brilliant	Ø 12	1370	490, 600 ⁽⁴⁴⁾	Glass
14	Yellow	Oval/brilliant	16.4 × 12.4	594, 1360		
15	Purple	Irregular oval/cabochon	10.6 × 8.5	212, 354, 401, 461 , 696, 809, 1162	128, 206, 264, 354, 390, 450, 464 , 697, 796, 808, 1069, 1162 ⁽⁴⁴⁾	Amethyst (quartz)
16	White	Irregular oval/cabochon	15.4 × 13.5	212, 703, 1086	155, 180, 209 , 217, 275, 702, 706, 1084 ⁽⁴⁴⁾	Pearl (aragonite)
17	Purple	Irregular oval/cabochon	10.3 × 8.4	216, 468	128, 206, 264, 354, 390, 450, 464 , 697, 796, 808, 1069, 1162 ⁽⁴⁴⁾	Amethyst (quartz)
18	Red	Oval/rosette	6.2 × 5.2	225, 350, 378, 503, 560, 868, 921 , 1044	351 , 508, 555, 638, 744, 917 ,	Garnet (almandine)
19	Red	Oval/brilliant	7.3 × 6	221, 350, 374, 505, 560, 868, 921 , 1043	1039, 1177, 1263 ⁽⁴⁵⁾	
20	Red	Oval/brilliant	8 × 6.2	350, 378, 561, 872, 921		
21	White	Round/cabochon	Ø 6	216, 703, 1086	155, 180, 209 , 217, 275, 702, 706, 1084 ⁽⁴⁴⁾	Pearl (aragonite)
22	Red	Oval/brilliant	8.2 × 6.4	350, 378, 506, 560, 597, 879, 921 , 1039	351 , 508, 555, 638, 744, 917 ,	Garnet (almandine)
23	Red	Oval/brilliant	7.7 × 6	350, 378, 560, 597, 879, 921 , 1163, 1278	1039, 1177, 1263 ⁽⁴⁵⁾	
24	Red	Oval/brilliant	6 × 5.2	351, 378, 921		
25	White	Oval/cabochon	18.8 × 13.7	213, 269, 465 , 507	129, 205, 262, 463, 502, 842, 1161 ⁽⁴⁶⁾	Chalcedony/moganite
26a	Red	Octagon/baguette	3 × 3	351, 506, 560, 869, 921 , 1047	351 , 508, 555, 638, 744, 917 ,	Garnet (almandine)
26b	Red	Oval/brilliant	3 × 2.4	350, 921	1039, 1177, 1263 ⁽⁴⁵⁾	
26c	Red	Octagon/baguette	3 × 3	354, 374, 560, 869, 921		
26d	Red	Octagon/baguette	2.7 × 2.7	358, 507, 560, 868, 921		
27	X	Originally by position drilled cylinder		X	X	Fallen off stone
28	White	Oval/cabochon	8 × 7.2	217, 706, 1088	155, 180, 209 , 217, 275, 702, 706, 1084 ⁽⁴⁴⁾	Pearl (aragonite)
29	Red	Drilled cylinder	Ø 3.7	289, 714 1091 , 1128	283.5, 714.2, 1087.4 ⁽⁴⁷⁾	Red coral (calcite)
30	Red	Drilled cylinder	Ø 3	286, 1091		
31	Red	Rectangle/baguette	5 × 3.9	362, 560, 861, 921	351 , 508, 555, 638, 744, 917 , 1039, 1177, 1263 ⁽⁴⁵⁾	Garnet (almandine)
32	X	Originally by position square/baguette		X	X	Fallen off stone

(Continues)

Table 1. (Continued)

No.	Color	Shape/cut	Size (mm)	Raman bands Delta Nu 785 nm	Raman bands from literature	Identification
33	Red	Square/baguette	4.5 × 4.5	366, 560, 646, 861, 921	351 , 508, 555, 638, 744, 917 , 1039, 1177, 1263 ^[45]	Garnet (almandine)
34	Red	Round/rosette	Ø 13.5	464 , 509	129, 205, 262, 463, 502, 842, 1161 ^[46]	Carneian (chalcedony)
35	Red	Round/rosette	Ø 11.4	468 , 507		
36	Red	Oval/brilliant	8.3 × 6.3	350, 374, 560, 921	351 , 508, 555, 638, 744, 917 , 1039, 1177, 1263 ^[45]	Garnet (almandine)
37	Colorless	Round/brilliant	Ø 9.2	1360	490, 600 ^[44]	Glass
38	Green	Oval/brilliant	8.5 × 6.4	598, 980, 1044		
39	Green	Oval/brilliant	8.3 × 6.5	595, 1044		
40	Colorless	Oval/brilliant	8 × 5.9	1360		
41	Red	Oval/rosette	5.2 × 4	366, 561, 595, 643, 861, 921	351 , 508, 555, 638, 744, 917 , 1039, 1177, 1263 ^[45]	Garnet (almandine)
42	Colorless	Oval/brilliant	7.8 × 5.3	1360	490, 600 ^[44]	Glass
43	Colorless	Oval/brilliant	7.6 × 5.8	1037, 1365		
44	Purple	Oval/cabochon	8.2 × 6.4	213, 266, 358, 467 , 811, 1083	128, 206, 264, 354, 390, 450, 464 , 697, 796, 808, 1069, 1162 ^[44]	Amethyst (quartz)
45	Yellow	Oval/brilliant	16 × 12.5	1358	490, 600 ^[44]	Glass
46	Red	Round/cabochon	Ø 10.5	212, 354, 398, 464 , 503	129, 205, 262, 463, 502, 842, 1161 ^[46]	Carneian (chalcedony)
47	Red	Round/rosette	Ø 13.4	220, 465 , 503		
48	Red	Octagon/baguette	5.4 × 4.8	366, 561, 597, 647, 862, 921 , 1040		
49	Red	Octagon/baguette	5.4 × 4.5	366, 560, 595, 647, 862, 921	351 , 508, 555, 638, 744, 917 , 1039, 1177, 1263 ^[45]	Garnet (almandine)
50	Red	Octagon/baguette	5.6 × 4.7	370, 560, 921 , 990		
51	Red	Drilled cylinder	Ø 2.9	1090	283, 714, 1087 ^[47]	Red coral (calcite)
52	Red/white	Drilled cylinder	Ø 2.8	290, 1091		
53	Red	Drilled cylinder	Ø 4	290, 1091		
54	Red	Drilled cylinder	Ø 4.2	290, 716, 1090 ,		
55	Red	Drilled cylinder	Ø 3.5	1088		
56	Red	Drilled cylinder	Ø 5.4	290, 717, 1090 , 1132, 1520		
57	Red	Drilled cylinder	Ø 4.2	290, 714, 1090 ,		
58	Red	Drilled cylinder	Ø 3.7	1091		

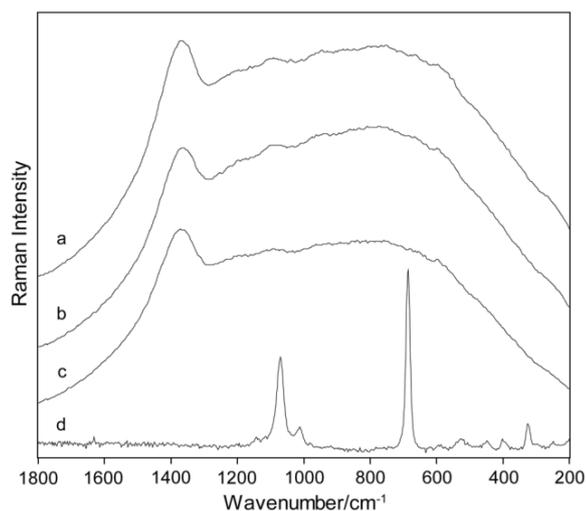


Figure 2. Raman spectra of the blue stones at the periphery of the shield: (a–c) nos. 3–5, which could be described as glass imitations and (d) a single detected aquamarine no. 12 obtained *in situ* by using 785-nm laser excitation.

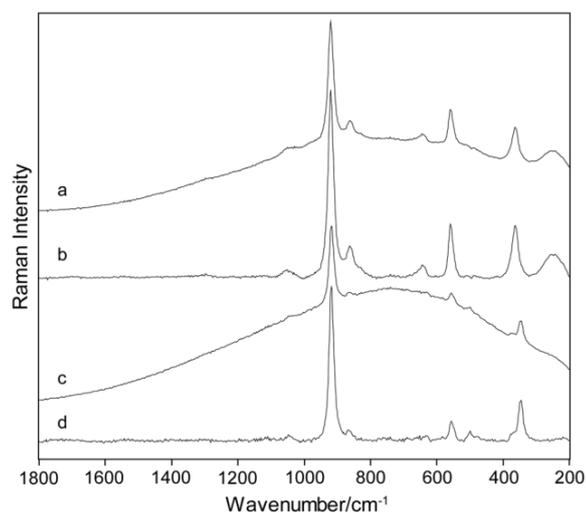


Figure 3. Raman spectra of the red garnets: (a) the first stage stone (no. 49) calculated using Miragem 5 as a almandine, insertion occurred when the shield was initially created (b) no. 49 baseline corrected, (c) the second stage stone (no. 36) calculated using Miragem 5 as mixture of almandine and pyrope (65% and 23%, respectively), fitted later probably when the shield was already in use, (d) no. 36 baseline corrected. Presented Raman spectra were collected *in situ* by using 785-nm laser excitation.

collected by 785-nm laser excitation wavelength had either poor quality (high background noise) or the strong calcite bands where masking weak pigment features, especially resulting from corals with less intense coloring, and therefore it was almost impossible to conclusively distinguish them.

However, the two intense bands at 1517 corresponding to stretching vibrations of —C=C— double bonds (ν_1) and 1128 cm^{-1} due to the stretching vibrations of —C—C— single bonds (ν_2) collected in the resonant mode (532 nm) could be assigned as unmethylated polyenes,^[37–39] molecules with multiple conjugated carbon–carbon single and double bonds. Their general chemical formula is $\text{R—(—CH=CH—)}_n\text{—R'}$ (n = number of

double bonds; R and R' = their terminal groups).^[40] The intensities of these Raman bands are significantly enhanced over the bands of the calcite matrix, which are not visible in the collected spectra. Using standard 785-nm excitation it was also possible in some cases to detect, aside from calcite bands, weak features at 1520 and 1134 cm^{-1} , which are also characteristic of unmethylated polyenes (as visible in Fig. 4). Recent studies have shown that different colors of corals are due to the different mixtures of unmethylated polyenes or carotenoids.^[38,41] For this purpose, we also tried to fit the ν_1 band with Gauss–Lorentzian peak fitting procedure (Fig. 4, spectrum in the bottom right box) with the result of 3 peaks with wavenumbers 1516.8 , 1530.7 and 1542.9 cm^{-1} . Thus, more than one pigment may be present in the sample.

Discussion

The use of precious stones in Jewish ceremonial art could be seen as early as in biblical texts describing the fabrication of the two epaulets, or shoulder pieces, and the golden breastplate for the high priest Aaron, which were mounted with various kinds of stones symbolizing the different tribes of Israel (Exodus 28: 9–12 and Exodus 28: 17–21). A relatively detailed description allows us, albeit with some reservations, to identify different types of these adorning stones. For the modern era, from which the vast majority of surviving Jewish ritual objects come, this information does not have much explanatory power. Since the existence of the First Temple of Jerusalem, religious rituals have changed and gradually adapted to existing conditions, including the emergence of new kinds of ritual items. The symbolism of the stones was then complemented by the concept of the antique and subsequently interpreted by Christian authors. In this context, it is possible to mention the erroneous perception of the breastplate of the high priest as a precursor to the Torah shield, which was usually described by the Christian historians,

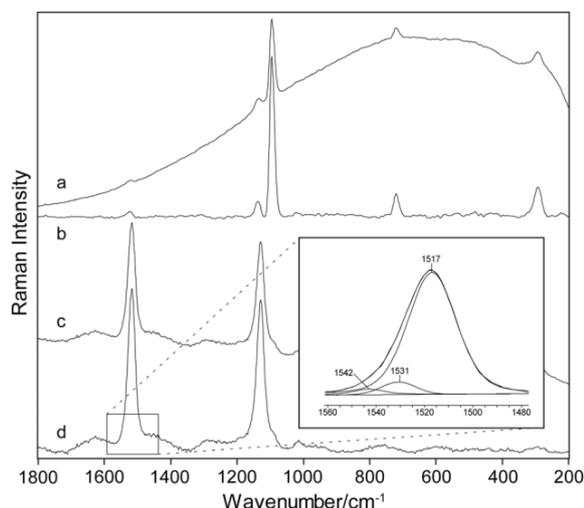


Figure 4. Raman spectra of red coral no. 56: (a) *in situ* with laser excitation at 785 nm, (b) baseline corrected, (c) *in situ* with laser excitation at 532 nm and (d) baseline corrected. The two bands, the ν_1 at ~ 1520 and ν_2 at $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$, are due to unmethylated polyenes. An example of a decomposition of ν_1 band obtained with excitation at 532 nm is presented in the bottom right box.

especially during the 19th century. However, in the Jewish community, this perception registered a minimal response.

The various kinds of Torah scroll decorations, which also include those on the Torah shield, developed gradually over a very long period of time. Their specific form is not normatively determined but rather reflects the tradition, local conditions and style of the given period, with the input of the person who ordered the object also playing a role. From surviving religious objects we can conclude that the use of precious stones as decoration of ritual items was not too widespread in Central and Western Europe. A definite exception is Poland, from whose territory the examined Torah shield comes from, and in particular a very specific region of Galicia.

In some cases, it is quite difficult to determine whether the stones were a part of the object at the time of its creation or whether their presence is the result of subsequent modifications and improvements. Among Torah shields originating in Prague, we can only confirm with absolute certainty that the adorning stones are original on one single specimen: an elaborate shield from 1784 whose upper part is richly decorated with a number of emeralds, rubies and pearls.^[42] In some cases, the non-originality of the inserted stones can be determined by the continuous relief decoration under the bed of the stones or by the rather illogical position of the stones on the shield's surface, while in some cases, the subsequent addition of the stones is obvious at first glance, such as on the Prague shield from 1810, whose multicolored round cabochons were implanted in roughly processed copper settings.^[43]

The explanation for the relatively high incidence of precious stones, or their glass imitations, which were mounted later is that pious members of the religious community, were making an effort to participate in some way in the decoration of the Torah scroll. The actual shields were usually quite large and made of silver, and therefore very expensive. Only the very wealthy members of the community could afford to acquire them for the synagogue, while complementing and improving existing shields allowed poorer believers to take part as well. Other equipment of the synagogue were supplemented and subsequently decorated in this way as well.

When considering the location of the stones on the surface, their correspondence to the individual iconographic elements, the methods of their implantation in the settings and the types of cut of the stones, we can assume in the case of the examined Torah shield that the insertion of the stones was done in two stages. The first stage, when the shield was initially created, includes most of the stones adorning the crowns (nos. 15–24, 27–33 and 48–53) and the corals mounted on the surface of the shield among the branches of both of the trees (nos. 54–58). With exception of the oval almandines set in the frame of the central crown (nos. 18–20 and 22–24), which were probably not inserted during the first stage due to the type of their cut and the setting in the frames with nails. In their place appear to have been stones of the same shape and cut as found on either side of the crown. All of the other stones placed freely on the surface were inserted in the second stage and for the most part are, according to Raman spectra, glass imitations.

Conclusion

The tested portable Raman spectrometer equipped with a 785-nm diode laser, offered good performance, high speed and accuracy, for the identification of all of the gemstones and glass imitations *in situ* at the Jewish Museum in Prague. In the case

of the red corals it was beneficial to use for the unambiguous identification of their natural pigments resonance Raman mode (another handheld Raman spectrometer using 532-nm laser excitation). Multi-wavelength approach allows identifying even minerals and pigments which previously would have been difficult.

According to Raman spectra, the surface of the Torah shield is fitted with a set of stones: one blue aquamarine, three purple amethysts, thirteen red garnets (all classified as high-percentage almandines), three white pearls, fifteen pieces of red coral, five chalcedonies (one white and four red) and 20 (a relatively high amount) glass imitations.

The rather chaotic mixture of stones of various colors, cuts and sizes and the total volume of imitation glass support the theory that the material was gathered from Jewish households and donated for the adornment of the shield.

We can assume that the insertion of the stones was done in two stages. The first stage, when the shield was initially created, includes most of the stones adorning the crowns and the corals mounted on the surface of the shield among the branches of both of the trees. All of the other stones placed freely on the surface were inserted in the second stage. It is not possible to determine exactly when the second stage of the insertion of the stones occurred. It could have been due to the activities of donors mentioned in the dedication inscription, meaning in 1846 or shortly before, but it could also have been an endeavor of any of the community members in the subsequent period, when the shield had already been used for a while.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge grant no. P210/10/0467 from the Grant Agency of the Czech Republic and institutional support MSM0021620855 from the Ministry of Education of the Czech Republic for their financial support.

References

- [1] D. Lauwers, A. G. Hutado, V. Tanevska, L. Moens, D. Bersani, P. Vandenebeele, *Spectrochim. Acta A* **2014**, *118*, 294.
- [2] I. Reiche, S. Pages-Camagna, L. Lambacher, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 719.
- [3] Z. Petrová, J. Jehlička, T. Čapoun, R. Hanus, T. Trojek, V. Goliáš, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1275.
- [4] S. Karamelas, M. Wörle, K. Hunger, H. Lanz, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1833.
- [5] H. A. Hänni, B. Schubiger, L. Kiefert, S. Häberli, *Gems Gemol.* **1998**, *34*, 102.
- [6] R. J. H. Clark, J. van der Weerd, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 279.
- [7] K. L. Brown, R. J. H. Clark, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 217.
- [8] A. Jurado-Lopez, O. Demko, R. J. H. Clark, D. Jacobs, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 119.
- [9] A. Deneckere, M. De Reu, M. P. J. Martens, K. De Coene, B. Vekemans, L. Vincze, Ph. De Maeyer, P. Vandenebeele, L. Moens, *Spectrochim. Acta A* **2011**, *80*, 125.
- [10] D. Bersani, P. P. Lottici, F. Vignali, G. Zanichelli, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1012.
- [11] P. Colomban, *J. Cult. Herit.* **2008**, *9*, e55.
- [12] P. Ricciardi, P. Colomban, A. Tournié, V. Milande, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 604.
- [13] P. Colomban, M.-P. Etcheverry, M. Asquier, M. Bounichou, A. Tournié, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 614.
- [14] P. Colomban, A. Tournié, L. Bellot-Gurlet, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 841.
- [15] P. Colomban, *Arts* **2013**, *2*, 77.
- [16] P. Colomban, A. Tournié, *J. Cult. Herit.* **2007**, *8*, 242.
- [17] P. Colomban, F. Treppoz, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 93.

- [18] P. Colomban, G. Sagon, X. Faurel, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 351.
- [19] J. Jehlička, A. Oren, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 1285.
- [20] P. Vandenabeele, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 607.
- [21] L. Bellot-Gurlet, S. Pagés-Camagna, C. Coupry, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 962.
- [22] P. Baraldi, A. Tinti, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 963.
- [23] J. Guttman, *Jewish Ceremonial Art*, Thomas Yoseloff, New York, **1964**, pp. 15–19.
- [24] R. Grafman, *Crowning Glory: Silver Torah Ornaments of the Jewish Museum*, New York, Jewish Museum, New York, **1996**, pp. 13–15.
- [25] A. Margaritha, *Der Gantz Jüdisch Glaub*, Lanckirsch, Leipzig, **1705**, pp. 267–268.
- [26] R. Grafman, *Crowning Glory: Silver Torah Ornaments of the Jewish Museum*, New York, Jewish Museum, New York, **1996**, p. 14.
- [27] J. Kuntoš, *Silver Judaica from the Collection of the Jewish Museum in Prague*, Židovské muzeum v Praze, Prague, **2012**, p. 120.
- [28] B. Charoy, Ph. de Donato, O. Barres, C. Pinto-Coelho, *Am. Mineral.* **1996**, *81*, 395.
- [29] K. J. Kingma, R. S. Hemley, *Am. Mineral.* **1994**, *79*, 269.
- [30] J. D. Grice, G. Ferraris, *Can. Mineral.* **2000**, *38*, 245.
- [31] D. Pop, C. Constantina, D. Tătar, W. Kiefer, *Studia UBB Geologia*, **XLIX** **2004**, *49*, 41.
- [32] J. Götze, L. Nasdala, R. Kleeberg, M. Wenzel, *Contrib. Mineral. Petr.* **1998**, *133*, 96.
- [33] J. Urmos, S. K. Sharma, F. T. Mackenzie, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 641.
- [34] B. A. Kolesov, C. A. Geiger, *Phys. Chem. Miner.* **1998**, *25*, 142.
- [35] D. Bersani, S. Andò, P. Vignola, G. Moltifiori, I.-G. Marino, P. P. Lottici, V. Diella, *Spectrochim. Acta A* **2009**, *73*, 484.
- [36] J. C. Merlin, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 785.
- [37] S. Karamelas, E. Fritsch, J.-Y. Mevellec, J.-P. Gauthier, S. Sklavounos, T. Soldatos, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 217.
- [38] L. Bergamonti, D. Bersani, S. Mantovan, P. P. Lottici, *Eur. J. Mineral.* **2013**, *25*, 845.
- [39] L. W. Fan, Y. Zhang, Y. Hu, *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi* **2013**, *33*, 2329.
- [40] J. C. Merlin, M. L. Delé-Dubois, *Comp. Biochem. Physiol.* **1986**, *84B*, 97.
- [41] S. Karamelas, E. Fritsch, B. Rondeau, A. Andouche, B. Métivier, *Gems Gemol.* **2009**, *45*, 48.
- [42] J. Kuntoš, *Silver Judaica from the Collection of the Jewish Museum in Prague*, Židovské muzeum v Praze, Prague, **2012**, p. 100.
- [43] J. Kuntoš, *Silver Judaica from the Collection of the Jewish Museum in Prague*, Židovské muzeum v Praze, Prague, **2012**, p. 110.
- [44] *Handbook of Minerals Raman Spectra*, Ecole normale supérieure de Lyon, Lyon, **2013**. <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/index.php> Accessed 5 Nov 2013
- [45] T. Ganetsos, T. Katsaros, P. Vandenabeele, S. Greiff, S. Hartmann, *Int. J. Mater. Chem.* **2013**, *3*, 5.
- [46] Clermont university Raman spectra database, **2013** <http://www.wobs.univ-bpclermont.fr/sfmc/ramandb2/> Accessed 8 Nov 2013
- [47] T. Kupka, H. M. Lin, L. Stobiński, C. H. Chen, W. J. Liou, R. Wrzalik, Z. Flisak, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 651.

Supporting information

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.