

Analiza tint z metodo PIXE¹

JEDERT VODOPIVEC, MILOŠ BUDNAR

UVOD

Za pisanje so se uporabljale in se še vedno uporabljajo različne pisne snovi: tuši, svinčniki in različne vrste črnih oziroma tint. Nekatere izmed njih so na podlago vezane samo mehansko, druge tudi kemijsko. Nekatere so topne v vodi ali različnih topilih, precej jih je občutljivih na svetlobo, druge so kemijsko in mehansko odporne. (Slika 1)

Za starejše pisne snovi je značilno, da so kemijsko in fizikalno obstojne, za mlajše pisne snovi, to je tiste, ki se za zapise uporabljajo od druge polovice 20. stoletja dalje, pa je značilno, da so veliko manj obstojne. V večini primerov so bodisi vodotopne bodisi občutljive na svetlobo.

Črnila, ki jih srečamo na starejšem gradivu, delimo v tri osnovne skupine:

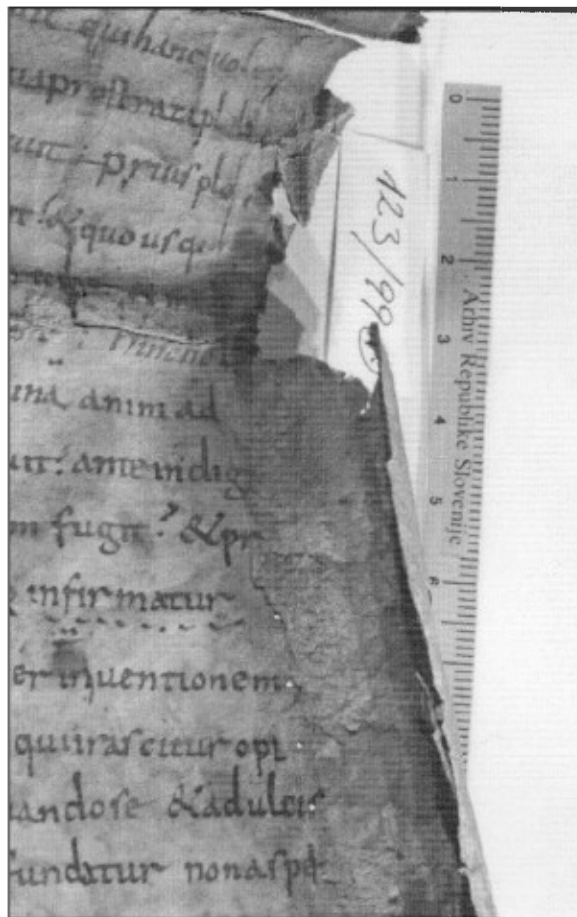
- črnila na osnovi saj,
- črnila na osnovi rastlinskih ekstraktov (Slika 1) in
- železotaninska črnila. (Slika 2)

Črnila na osnovi saj (t. i. tuši) so sicer dala intenzivno črno barvo, vendar imajo to pomanjkljivost, da se s podlago ne vežejo dovolj močno in jih je mogoče razmeroma preprosto mehansko (z drgnjenjem) odstraniti.

Črnila na osnovi rastlinskih ekstraktov se močneje vežejo s podlago ne dajo pa vedno želenega kontrasta.

Obe želeni lastnosti, intenzivnost, torej kontrastnost zapisa, in dobro povezanost s podlago, pa daje železotaninsko črnilo, ki so ga uporabljali samo ali kot dodatek prej omenjenim tintam.

Med njimi so bila vedno najbolj cenjena železotaninska črnila. Pripravljali so jih z mešanjem železovega (II) sulfata in taninskega ekstrakta z dodatkom gumiarabikuma kot veziva in vode kot medija. Za preprečevanje izločanja netopnih sestavin so dodajali tudi kisline. Navadno je bila to očetna kislina v obliki vina ali kisa, v nekaterih primerih pa so uporabili tudi močnejše kisline.

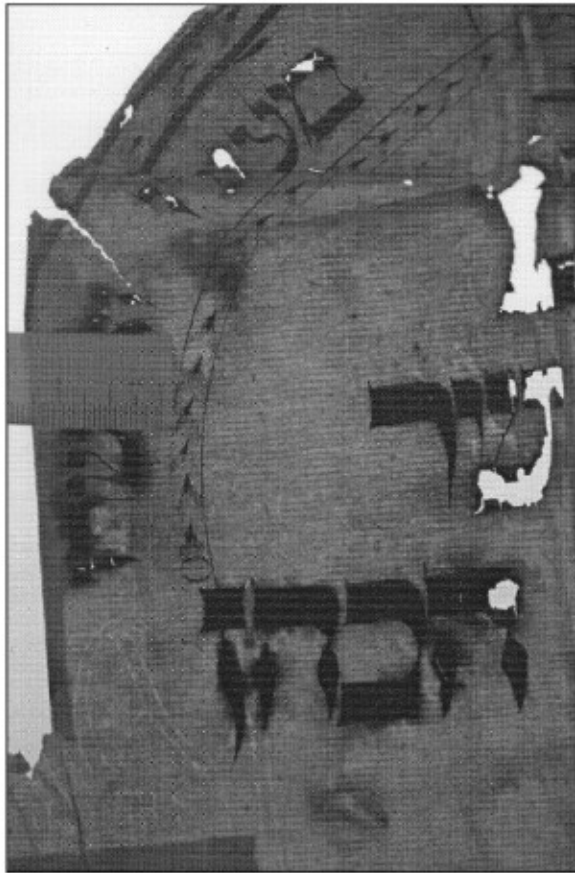


Slika 1: Bolje čitljiva, notranja stran pergamentnega fragmenta AS 1073, Zbirka rokopisov, II-1r, datujl. Stanje pred konservatorsko-restavratskim posegom.

Železotaninska črnila so bila v rabi, ker je bila njihova priprava razmeroma preprosta in poceni, ker so dala izrazito temno modro-črno žametno barvo, ker niso bledele in ker jih s podlage ni bilo mogoče ne mehansko ne kemijsko odstraniti. Imajo pravzaprav eno samo veliko slabost, ki pa ni vedno enako izražena, to je, da kemijsko razgrajujejo pisno podlago.

Tovrstna črnila so uporabljali za zapise v najrazličnejših vrstah gradiva: listinah, rokopisnih knjigah, risbah, načrtih, zemljevidih. (Slika 2) Kronološko jih srečujemo od zgodnjega srednjega veka do današnjih dni. Z njimi so pisali tudi Leonardo Da Vinci, Galileo Galilei, J. S. Bach in France Prešeren.

¹ K spomenikom praviloma stopamo s pogledom, ki ga je oblikovala osnovna stroka raziskovalca. Vse kar je doslej nastalo, pa je zraslo iz celote človekovega delovanja, je rezultat, uresničitev mnogih pogojev, naključij in tradicij. Pričujoči sestavek in prispevek N. Golob (v pričujoči publikaciji glej str. 273 sl. in str. 277 sl.) govorijo o dveh spomenikih, o karolinškem fragmentu in osnutku nagrobnika za rabina: mišljeni so kot celota in spoznanja se sestavijo v novo kvaliteto. Sinergija naših ugotovitev lahko pove bistveno več kot ločene ugotovitve. Upamo, da bo temu prvemu multidisciplinarnemu sodelovanju sledilo nadaljevanje.



Slika 2: Zapis z železotaninskim črnilom na dokumentu AS 1080 (Collectanea), fasc. 2, židovski dokumenti, detajl z vidnimi poškodbami, strukturo papirja in delom vodnega znaka. Stanje pred konservatorsko-restavratorskim posegom.

To so črnila, ki so s trajnostnega vidika edina, ki se nepovratno kemijsko vežejo na podlago in jih zato ne moremo mehansko ali kemijsko odstraniti s podlage (zdrgniti, zradirati ali kemijsko pobeliti), zato so bila in so še vedno cenjena in priporočana kot črnila tako imenovane arhivske kakovosti, primerna za zapise trajne vrednosti. Pomembne dokumente še danes ponekod podpisujejo z zlatimi peresniki in železotaninskim črnilom.

Po drugi strani pa so tako strokovnjaki kot tudi laiki že v preteklosti opozarjali na poškodbe, ki nastajajo ob uporabi tovrstnega črnila, ker ima to črnilo tudi stranski učinek.

Poškodbe na pisni dediščini, ki so nastale kot posledica korozivnega delovanja železotaninskih črnih, so že v preteklosti vznemirjale strokovno javnost. Na problem železotaninskih črnih so med drugim resno opozorili že arhivisti in bibliotekarji na konferencah v St. Gallnu leta 1898 in v Dresdnu leto dni pozneje.² To je na prvih konferencah, ki so postavile temelje znanstvenemu pri-

stopu na področju konserviranja pisne dediščine. Odtlej je problematika stalnica pri številnih konservatorjih in restavratorjih, ki se raziskovalno in aplikativno spoprijemajo z raziskavami na področju pisne dediščine.

Železovi ioni namreč povzročajo kemijsko razgradnjo pisne podlage, ki se kaže kot povečana, pogosto pa tudi kot krhkost oziroma lomljivost podlage, kar lahko privede do uničenja zapisa. Poškodbe, ki jih povzroča železotaninsko črnilo, niso vedno enako izrazite. Odvisne so od sestave in priprave črnila, od koncentracije in od kakovosti pisne podlage. Prav zaradi poškodb zapisov in podlage ta problematika že dolgo buri konservatorske duhove. Na gradivu lahko večkrat opazimo starejše konservatorske posege, s katerimi so želeli omiliti posledice razkroja.³

Problematika je očitno kompleksna in verjetno težko povsem rešljiva. Razvoj naravoslovnih znanosti v 20. stoletju je omogočil razumevanje kemijskega procesa, vendar problematika reševanja tako nastalih poškodb še vedno ni povsem določena. Podroben mehanizem kemizma še ni dokazan tudi zato, ker se sestavine v starih receptih kemijsko razlikujejo od današnjih, večinoma industrijsko izdelanih substanc, poleg tega pa tudi zaradi dolgotrajnih medsebojnih sprememb vseh sestavin: črnila, papirja, nečistoč in razmer hrambe.

V Arhivu Republike Slovenije se že približno dvajset let skušamo resneje ukvarjati s problemom poškodb, ki so nastale zaradi delovanja železotaninskega črnila. S tako kompleksno problematiko pa se lahko uspešno spoprimemo le z ustrezno raziskovalno skupino in zahtevnejšo opremo. Poleg tega so za tovrstno delo potrebni tudi čas in finančna sredstva. Ker vsega tega tedaj nismo imeli, smo problematiko spremljali le po literaturi.

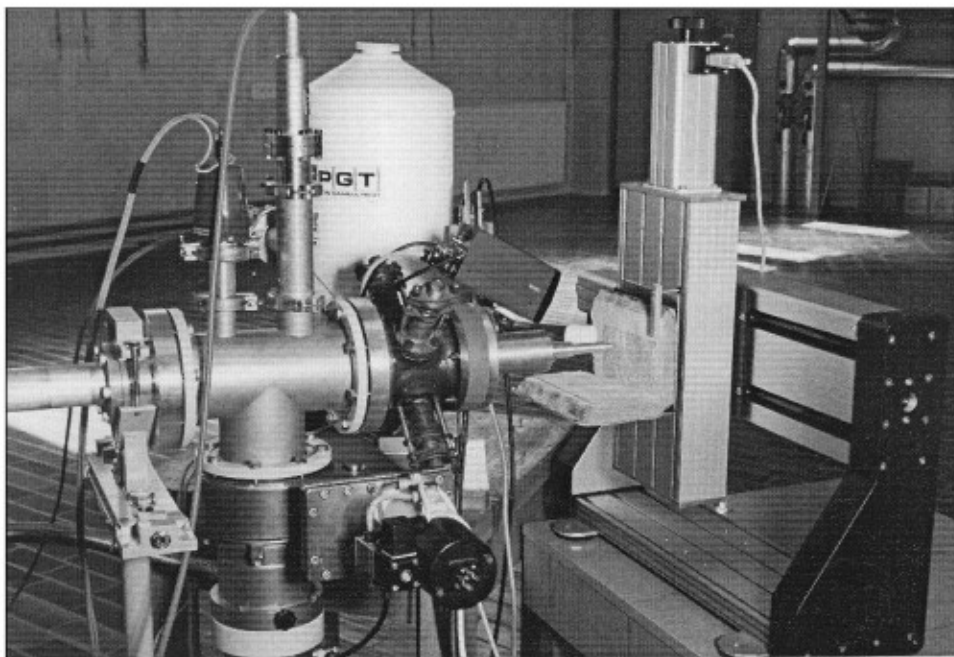
V tem obdobju (zadnjih 15 let) smo se posvetili tudi pregledu arhivskega fonda v slovenskih arhivih. Kljub temu da je skoraj do sredine 20. stoletja skoraj vse vezano in nevezano gradivo v arhivih rokopisne narave, je le manjši delež huje poškodovan zaradi korozije črnih. Večina poškodovanega gradiva, ki je zaradi uporabe ali pomembnosti na prednostni listi, ima predvsem poškodbe zaradi delovanja vlage in/ali pogoste uporabe.

V zadnjih dveh letih, ko so na Institutu Jožef Stefan (IJS) priredili pospeševalnik tudi za analize pisnega gradiva, smo znova začeli raziskave na železotaninskih črnilih in del tega dela bo predstavljen v nadaljevanju.⁴

³ Jedert Vodopivec, Coppelov piranski kodeks - struktura in stanje, v: Knjižnica 2002 (v tisku).

⁴ Predstavitev problematike in izkušnje pri uvajanju metode so bile mednarodni strokovni javnosti predstavljene na konferenci v Newcastlu leta 2000 in objavljene v prispevku: Vodopivec J., Budnar M., Analysis of Iron Gall ink by PIXE, The Iron Gall Ink meeting, University of Northumbria, Newcastle upon Tyne 2001, str. 47-52.

² Handschriften-Konservierung Nach der St. Galler Konferenz 1898 sowie der Dresdener Konferenz 1899, Restaurator supplement No. 1, Kopenhagen, 1969.



Slika 3: Eksperimentalna postavitve z zunanjim žarkom na tandemskem pospeševalniku na IJS.

Odločili smo se, da bomo, glede na to da je v Ljubljani pospeševalnik, na katerem je vsaj v osnovi vpeljana ustrezna analizna metoda in kjer so strokovnjaki, ki so pripravljeni sodelovati pri tem projektu, pregledali določeno arhivsko gradivo.

Naš prvi cilj raziskave je bil:

- izpopolniti metodo dela in
- ugotoviti koncentracije ter porazdelitev kemijskih elementov v zapisih in pisni podlagi.

OPIS ANALITSKE METODE

Kot že rečeno, smo za analizo črnih uporabili možnosti, ki se ponujajo z uporabo pospeševalnika. Porazdelitev kemijskih elementov na izbranih rokopisih smo določali z metodo protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE). Pri tem smo uporabili eksperimentalno postavitve z zunanjim žarkom, ki rutinsko rabi za arheometrične meritve na tandemskem pospeševalniku na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani. (Slika 3)

Podrobna eksperimentalna postavitve ter način meritve sta v literaturi že predstavljena. Navajamo le nekaj osnovnih informacij, ki so potrebne za razumevanje poteka dela.⁵

Vzorci obsevamo z ozkim curkom protonov s premerom 0.8 mm ter z energijo 2 MeV. Da se gradivo ne bi poškodovalo, je tok protonov na vzorcu le nekaj nA. Vzbujene rentgenske žarke zaznamo s polvodniškim števcem ter na ta način

kvalitativno in kvantitativno merimo sestavo objekta. Metoda je natančna, omogoča vzporedno detekcijo skoraj vseh elementov periodnega sistema, je dokaj hitra in občutljiva, saj določamo vsebnosti nekaterih elementov tudi, ko nastopajo koncentracije pod ppm. Pridelke naštetih elementov iz merjenih spektrov izluščimo z računalniškim programom.

Objekt, ki ga želimo analizirati, vpneemo na podajalno mizo, z njo pa ga potem premikamo v protonskem curku (Slika 3). Premike nadzorujemo z videokamero na računalniškem zaslonu. Meritve opravljamo tako, da vzorec po korakih premikamo v curku. Meritev na izbranem mestu traja 600 sekund, njihovo zaporedje po izbranih točkah pa omogoča, da sestavimo koncentracijske porazdelitve kemijskih elementov v analiziranem vzorcu.

V vzorcih, ki smo jih analizirali, smo tako določali elementne koncentracije Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

PREDNOSTI METODE

Prednost metode PIXE je ta, da je z njo mogoče **analizirati** objekt **nedestruktivno**, torej brez odvzema vzorca. Z metodo lahko ugotavljamo navzočnost kemijskih elementov, težjih od Na. Kemijskih elementov, lažjih od Na, namreč zaradi absorpcije na poti do detektorja v spektru ni mogoče zaznati.

Na področju dediščine na papirju in pergamentu je metoda uporabna:

- **za identifikacijo** črnih, barvil, pigmentov in tudi papirja, saj našete komponente vedno vsebujejo v sledovih tudi kovinske ione;

⁵ Del Carmine P., Grange M., Lucarelli F., Mandò P. A., Particle-Induced X Ray-Emission with an External Beam: a non-destructive technique for materials analysis in the study of ancient manuscripts, *Ancient and Medieval Book Materials and Techniques II*, Città del Vaticano, p. 7-27, 1993.

- z njo pa je mogoče ugotavljati tudi izvirnost gradiva, na osnovi tako imenovanih **prstnih odtisov** črnih in pigmentov. Na tej osnovi je mogoče ugotoviti **izvor ali kronologijo** določenih zapisov in pripisov ter jo potrditi ali zavreči. Prav s to metodo je bila denimo ugotovljena kronologija pripisov v znamenitem Galilejevem tekstu.

POMANJKLJIVOSTI METODE

Pomanjkljivost je ta, da je mogoče analizo opraviti le na površini do globine 0,1 mm. Če želimo analizirati globlje pod površino, je potreben destruktiven poseg v objekt (prerez, odvzem vzorca). Druga pomanjkljivost pa je, da ne moremo zaznati kemijskih elementov, ki so lažji od Na, poleg tega tudi ni mogoče ugotavljati kemijske vezave posameznih elementov.

IZBOR ANALIZIRANEGA GRADIVA in REZULTATI

Na Mikroanalitskem centru Instituta Jožef Stefan so bile opravljene meritve naštetega gradiva:

1. Poskusne meritve

V prvi fazi so nas zanimali:

- koncentracije mikroelementov v papirju in lepenki,
- koncentracije mikroelementov v madežih,
- porazdelitev pričakovanih tipičnih elementov v črnilu in na mejni črti črnilo – papir,
- morebitne poškodbe zaradi obsevanja z ioni.

Zato smo se najprej lotili analiz različnih testnih vzorcev. Ugotovitve so bile spodbudne, saj smo z uporabo omenjenega postopka lahko ločevali med različnimi papirji in črnili ter dovolj natančno identificirali vsebnost določenih kemijskih elementov. Zaradi primerne prečne preciznosti metode smo lahko spremljali, kako se koncentracije kemijskih elementov spreminjajo pri prehodu prek črk, kar poleg same identifikacije črnila lahko pripomore k ugotavljanju difuzije črnih oziroma njihovih sestavin ter s tem povezane poškodbe. Poleg tega se je pokazalo, da niti na papirju niti na črnilih ni opaziti nobenih poškodb zaradi obsevanja.⁶

2. Meritve na izvirnem gradivu

- koncentracije elementov v različnih papirjih v odvisnosti od starosti in sestave,
- koncentracije elementov v črnilih,
- koncentracije elementov v barvnih tintah, pečatih, madežih, in podobnem,

- morebitna povezava med koncentracijo elementov v črnilu in stopnjo poškodovanosti,
- migracija elementov.

Glede na zelo vzpodbudne rezultate smo se v naslednji fazi odločili za analize na originalnem gradivu. V ta namen smo izbrali nekaj primerkov. Vsi so imeli kot nosilec star ročno izdelan papir in zapis z železotaninskim črnilom.⁷

EKSPERIMENTALNI DEL

1. Opis meritve na dokumentu "Predloga za židovski nagrobnik" AS 1080, Collectanea, fasc. 2, 19. stol.

V nadaljevanju je predstavljena meritev na dokumentu, ki je tako rekoč idealen za študij in prikaz problema. (Slike 2, 4 in 16)

Izbrani dokument predstavlja predlogo za židovski nagrobni spomenik iz 19. stoletja in je podrobneje predstavljen v prispevku Nataše Golob "Nagrobnik za Chaima ha Choena". Objekt je razmeroma velikega formata (910 x 770 mm) in ima na več mestih izrazite poškodbe. Zanj smo se odločili iz več razlogov:

V prvi vrsti je izbran dokument ugoden za meritve z metodo PIXE, saj je širina črk velika, kar olajša topografijo in s tem pripomore k večji natančnosti odčitavanja. Črke zapisa so namreč široke okoli 8 mm, kar je dokaj veliko v primerjavi s širino protonskega žarka, ki je na mestu obsevanja znašal okoli 0.8 mm. Seveda je s takšno širino curka natančnost pri prehodu prek robu merjene črke še vedno slabša, kot bi si želeli. Za res dobro merjenje porazdelitve elementov na prehodu z zapisa na papir bi potrebovali curek širine okrog 0.1-0.2 mm. Taka možnost bi omogočila, da bi lahko preučevali zapise, pri katerih je širina črk pogosto manjša od 1 mm. V trenutni eksperimentalni izvedbi pri zunanem žarku na tandemskem pospeševalniku na IJS taka natančnost za zdaj še ni na razpolago, jo pa načrtujemo.⁸

Drug pomemben vidik, ki govori o izbiri tega dokumenta, so dobro vidne poškodbe na papirju, ki so posledica delovanja železotaninskega črnila. Te poškodbe so na različnih mestih različne in se vrstijo od takih, pri katerih korozivnega delovanja skoraj ni videti, do tistih, kjer so poškodbe tako izrazite, da je črnilo prežrlo papir in je le-ta na teh mestih izpadel. Tak nabor se nam je zdel zelo primeren s stališča preučevanja vzrokov poškodb in posledično izbire postopka konserviranja.

⁶ Budnar M., Vodopivec J., Šmit Ž., PIXE analiza papirjev, črnih in pigmentov, neobjavljen tekst, Ljubljana, 1998.

⁷ Budnar M., Vodopivec J., Pelicon P., Čadež I., Porazdelitev kemijskih elementov v železotaninskih črnilih, neobjavljen tekst, Ljubljana 1999.

⁸ Od leta 2002 teče v okviru Petega okvirnega programa Evropske unije, tudi projekt INKCOR, katerega nosilci so slovenski strokovnjaki. Predvidevamo, da bo v sklopu INKCOR projekta prišlo do nadgraditve predstavljene metode.



Slika 4: Detajl analiziranega območja na židovskem dokumentu (AS 1080 zbirka Muzejskega društva za Kranjsko, Muzejskega društva za Slovenijo in Historičnega društva za Kranjsko (Collectanea), fas. 2, židovski dokumenti). Črke A, B, C in D označujejo dele, ki smo jih prešli s protonskim žarkom.

Kot kaže, je dokument na nekaterih mestih prišel v stik z vodo, zato so robovi črk tam bolj razmazani, hkrati pa je videti, kot da so sledovi črnila zaradi tega tudi v bližnji okolici zapisa samega. Odgovor na te domneve lahko da le kvantitativna meritev, pri kateri izmerimo koncentracijske profile prek zapisa in njegove okolice.

Dokument ima na nekaterih mestih še druge madeže. Analiza je pokazala, da niso povezani s črnilom.

V prizadevanju, da bi preverili zgornje domneve, smo izbrani dokument merili na različnih mestih.

Izbrali smo štiri reprezentativna mesta, ki smo jih označili z A, B, C in D. (Slika 4)

Mesto A predstavlja lokacijo, ker je zapis vidno razmazan zaradi delovanja vlage. Podobno, vendar v precej manjšem obsegu, je tako tudi **mesto C**.

Lokacija B je zelo pregledna, robovi zapisa so ostri, na robovih ni vidno, da bi se črnilo razlezlo.

Pregledali smo tudi **lokacijo D**, kjer v bližini ni zapisa, je pa papir tam nekoliko temnejši kot sicer.

Elementni koncentracijski profili so prikazani na sliki 5, ki ustreza prehodu prek mesta B, tako kot je to nakazano s puščico. Slika 6 pripada mestu C, sliki 7 in 8 izhajata iz meritev na mestih A in D. V diagramih so prikazani relativni pridelki rentgenskih žarkov, ki pripadajo elementom Fe, S, K in Ca glede na pridelek argona (en odstotek Ar je namreč z 1% vsebovan v zraku in se uporablja za normalizacijo pri meritvah). Merjene pridelke ocenjujemo z okrog 10-15 odstotno natančnostjo.

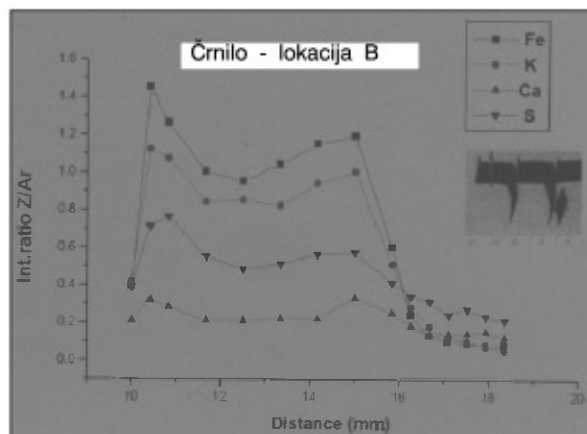
Ob pomoči analize smo, kot pričakovano, na mestih z zapisom ugotovili veliko vsebnost Fe in

S, pa tudi navzočnost drugih značilnih slednih elementov: Mn, Cu, Zn in nekaterih netipičnih, kot sta Ni in Ti. (Slika 9) Velika je tudi vsebnost K in Ca, ki verjetno pripadata tako papirju kot tudi črnilu. Zanimivi sta tudi vsebnosti P, Cl, ki sta v večjih koncentracijah navzoča na mestih brez zapisa in zagotovo pripadata samo papirju. (Slika 10)

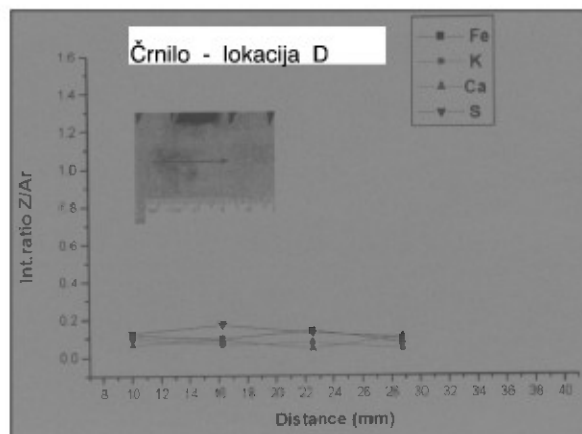
Ugotovili smo torej, da se porazdelitve koncentracij elementov, ki so značilni za črnilo, pri prehodu prek zapisa regularno spreminjajo in se dobro ujemajo z vidno porazdelitvijo črnila v zapisu. Ta prehod je najočitnejši v porazdelitvi železa. Pregledano je tudi bilo, kako se spreminjajo koncentracije preostalih elementov, ko s protonskim curkom preidemo prek širine črke. Kaže, da so si koncentracijski profili različnih elementov med seboj podobni, čeprav vidimo, da so profili za elemente K, Ca in še posebej S manj ostri kot za Fe.

Pri analizi na črkah, kjer so bile poškodbe zaradi delovanja črnila majhne ali celo neznatne, smo opazili, da koncentracije elementov naraščajo od sredine zapisa proti robovom. To verjetno potrjuje domnevo o kromatografskem vedenju črnila na papirju.

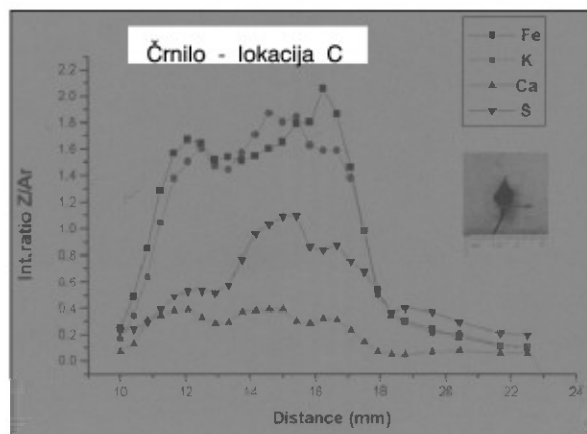
Oblike koncentracijskih profilov se spreminjajo, če je bil zapis izpostavljen delovanju vode. To potrjuje slika 6, ki pripada prehodu prek mesta C. Profil ob robu ni več tako izrazit in oster kot na lokaciji B, kjer so porazdelitve elementov od roba navzven nekoliko bolj razvlečene. (Slika 5) Imajo tudi manj značilen maksimum ob robu, razmerja med elementi pa so nekoliko drugačna. Porazdelitev na sliki 8 (prve 4 točke) ustreza prehodu prek mesta D. Koncentracije elementov so tam nizke in kot kaže pripadajo elementom, ki so vsebovani v papirju.



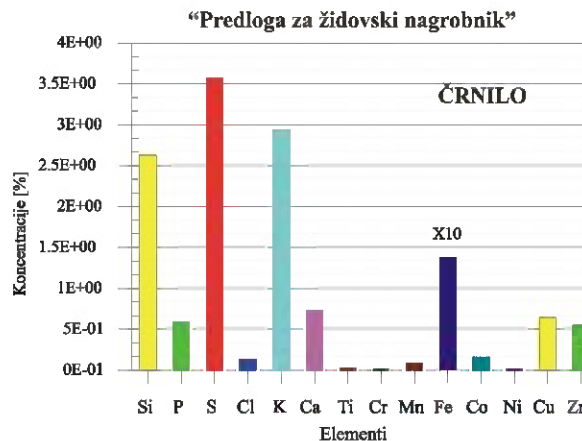
Slika 5: Porazdelitev elementov Fe, K, Ca in S, kot smo jih izmerili pri prehodu prek lokacije B.



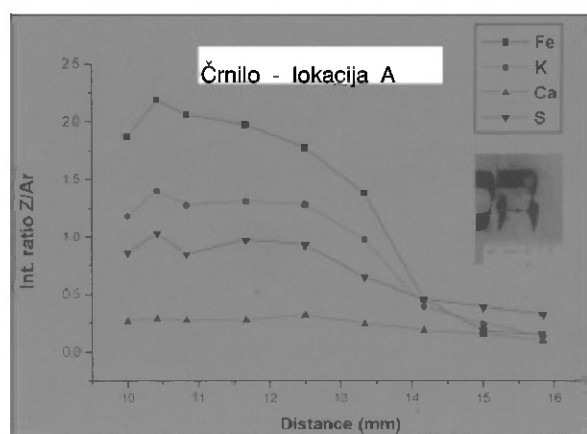
Slika 8: Porazdelitev elementov, kot smo jih izmerili pri prehodu prek lokacije D. Koncentracijskih profilov tu ne moremo pričakovati, saj smo prešli del dokumenta, na katerem zapisa ni.



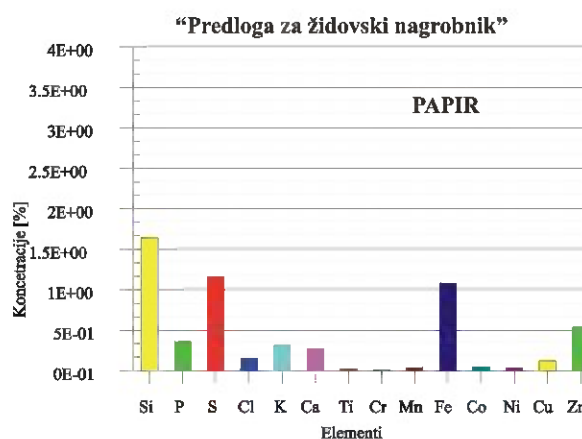
Slika 6: Porazdelitev elementov Fe, K, Ca in S, kot smo jih izmerili pri prehodu prek lokacije C.



Slika 9: Koncentracije kemijskih elementov (%), ki smo jih merili na lokaciji B in pripadajo črnilu.



Slika 7: Porazdelitev elementov Fe, K, Ca in S, kot smo jih izmerili pri prehodu prek lokacije A.



Slika 10: Koncentracije kemijskih elementov (%) na papirju, merjene na mestu brez zapisa, pripadajo lokaciji D.



Slika 11: Pergamentni fragment med pripravo za umestitev v paspartu.

2. Predstavitev rezultatov meritve na bifoliju "Cura Pastoralis" AS 1073, Zbirka rokopisov, II-1r

Pergamentni fragment hrani Arhiv republike Slovenije pod signaturo AS 1073, Zbirka rokopisov, II-1r in je bil konserviran v Sektorju Arhiva RS pod evidenčno številko 123/99. (Slike 1, 11, 12, 17 in 18)

Pergamentni fragment je bil dolgo obdobje prevleka na platnici poročne matične knjige v župniji Trbovlje. Podrobneje je predstavljen v prispevku Nataše Golob "Karolinški fragment Cura Pastoralis".

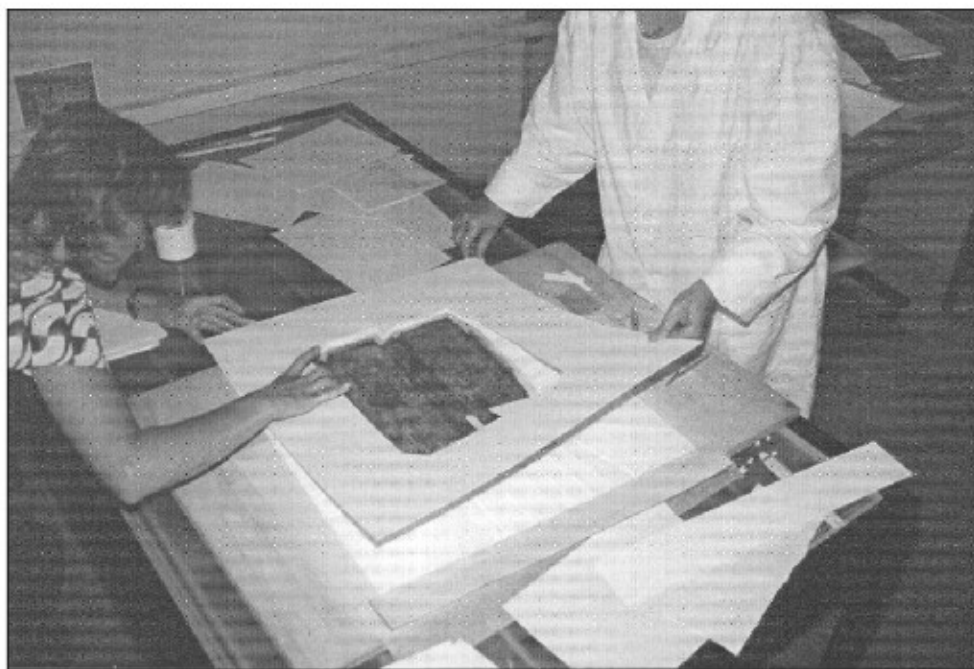
V pričujočem zapisu pa so predstavljeni rezultati metode PIXE s pomočjo katere so bile opravljene nedestruktivne analize pigmentov in črnila.

ANALIZIRANA MESTA

Na rokopisnem fragmentu smo analizirali črnila in pigmente na obeh straneh bifolija. Meritve so bile opravljene pred konservatorskim posegom.

Na boljše ohranjeni (notranji) strani bifolija je bilo pregledano:

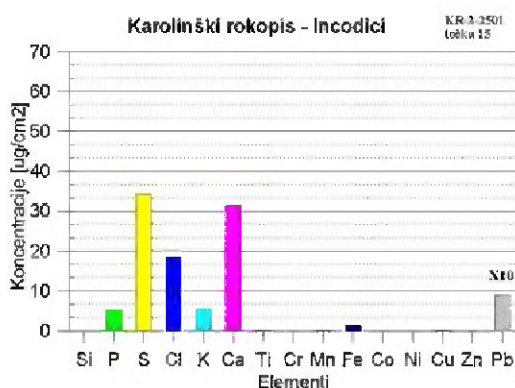
- tinta zapisa IN CODICI REGULI PASTORALIS III,
 - črna tinta, s katero je zapisana večina besedila,
 - pergamentna podlaga;
- na zunanji (slabše čitljivi) strani pa:
- zapis IN EXPOSITIONI,
 - črka D - notranjost (rdeči del),
 - črka D - rob (črni del).



Slika 12: Vlaganje pergamentnega fragmenta v paspartu.

REZULTATI

Zapis IN CODICI REGULI PASTORALIS III, ki se nahaja na boljše berljivi (notranji) strani, je temno sive barve z rahlo kovinskim leskom. Na prvi pogled je podoben oksidiranemu srebru. Iz kvalitativne analize z metodo PIXE je bilo mogoče ugotoviti, da pigment ne vsebuje srebra (Ag) ampak veliko svineca (Pb) in povišano vsebnost žvepla (S). (Slika 13)



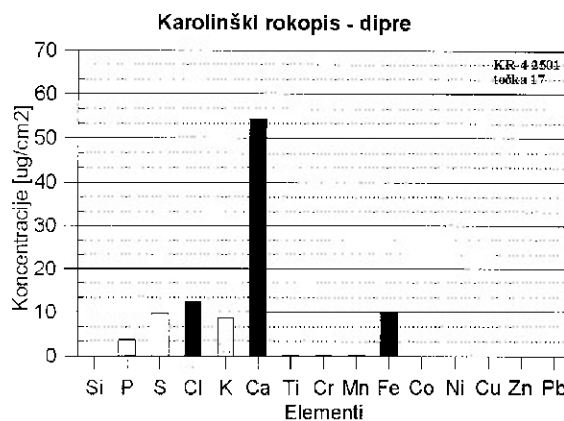
Slika 13: Elementna sestava, merjena na boljše berljivi strani, na zgornjem delu prve črke (I) na zapisu *IN CODICI REGULI PASTORALIS III*. Meritev je bila opravljena na točki 15. (Glej sliko 17)

Iz dobljenih rezultatov analize vidimo, da preiskovan pigment vsebuje zelo velik delež svineca (Pb), sledove železa (Fe), komaj zaznavno količino bakra (Cu), mangana (Mn) in titana (Ti) določeno vsebnost kalcija (Ca), žvepla (S) in klor (Cl) ter sledove kalija (K) in fosforja (P).

Iz dane elementne sestave lahko sklepamo, da je bil za ta del zapisa uporabljen svinčev pigment. Glede na izgled je možna le svinčeva bela $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$, za katero je značilno, da na zraku zaradi navzočnosti žveplovih spojin (H_2S ali SO_2), sčasoma potemni, ker se zgornji sloj pretvori v temno sivo črni svinčev sulfid (PbS). Pojav je v konservatorsko-restavratorskih krogih dobro znan.

Kalcij, klor in vsebnost kalija pripisujemo primesem, ki so dodane pigmentu in nečistočam, ki izhajajo iz tehnološkega procesa priprave pigmenta. Ostali kovinski ioni so prisotni v minimalnih količinah, kar kaže na razmeroma veliko čistost pigmenta.

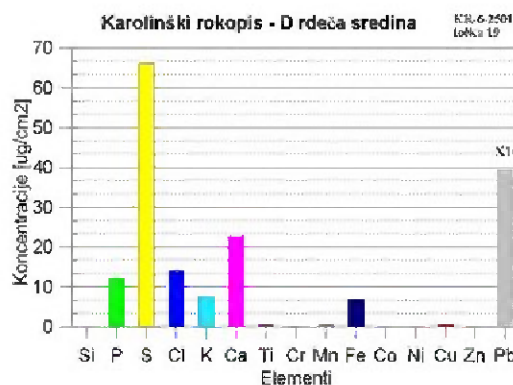
Analiza črnila z metodo PIXE, s katero je zapisan črni tekstovni del, je pokazala le vsebnost sledov železovih in kalcijevih ionov. Drugih elementov ni zaznala. Iz analize ni mogoče ugotoviti na kakšni osnovi je bilo črnilo pripravljeno. Iz podatkov je moč sklepati le, da črnilo ni železotaninske narave. (Slika 14)



Slika 14: Elementna sestava, merjena na notranji strani, na prvi črki tretje besede predzadnje vrstice besedila pisanega z rjavo-črno tinto. Meritev je bila opravljena v točki 17. (Glej sliko 17)

Meritve površine pergamenta ne kažejo, razen sledov železovih ionov, nikakršne vsebnosti drugih kovinskih ionov.

Zapisa IN EXPOSITIONI na slabše berljivi (zunani) strani je rdečkaste barve. Analiza je pokazala vsebnost svinčevih ionov, zaradi česar lahko z gotovostjo trdimo, da je bil kot pigment uporabljen rdeč svinčev pigment – minij (Pb_3O_4) in ne cinober (HgS) – rdeč živosrebrni pigment. Podobno sliko kaže tudi analiza **notranjosti črke D**, katere elementna analiza je prikazana na sliki 15.



Slika 15: Elementna sestava, merjena na slabše berljivi strani, na rdečem delu črke D. Meritev je bila opravljena na točki 19. (Glej sliko 18)

Iz dobljenih rezultatov PIXE metode vidimo, da analiziran pigment vsebuje zelo veliko svineca (Pb) izrazite sledove železa (Fe), komaj zaznavno količino bakra (Cu), mangana (Mn) titana (Ti) in kroma (Cr), razmeroma veliko žvepla, nekaj kalcija (Ca) izrazite sledove klor (Cl), fosforja ter kalija (K).

Rdeče obarvan pigment in prisotnost svinca dokazujeta, da je bil kot pigment uporabljen minij in ne cinober.

Povečano koncentracijo žvepla lahko pripišemo tudi določeni prisotnosti žveplovih spojin, ki so lahko posledica onesnaženosti iz zraka. Kalcij, klor, fosfor in vsebnost kalija pripisujemo primsem, ki so dodane pigmentu in nečistočam, ki izhajajo iz tehnološkega procesa priprave pigmenta. Ostali kovinski ioni so prisotni v minimalnih količinah, kar tudi tu kaže na razmeroma veliko čistost pigmenta.

Analiza črne obrobe inicialne D je pokazala le navzočnost sledov železovih ionov. Elementna sestava na tej obrobi je zelo podobna sestavi črnila, s katerim je zapisan preostali del zapisa v črno rjavi barvi.

V danem primeru so rezultati dobljeni z metodo PIXE zadovoljivi kot dopolnilna informacija k umetnostnozgodovinski in kodikološki analizi preučevanega fragmenta.

Prisotnost značilnih elementov in razmerje med koncentracijami posameznih elementov v pigmentu daje karakteristično sliko materiala oziroma tako imenovani prstni odtis, s pomočjo katerega lahko primerjalno ugotavljamo skladnost sestave določenih snovi, kar je zelo pomembno npr. pri ugotavljanju avtentičnosti in datiranju.

Iz rezultatov, dobljenih z metodo PIXE je bilo mogoče ugotoviti navzočnost določenih ionov, značilnih za posamezne tinte in pigmente. Za natančnejšo in podrobnejšo analizo, zlasti organskih sestavin, pa bi bile gotovo potrebne še dodatne, a žal destruktivne, fizikalno-kemijske preiskave.

SKLEP

Opisano delo kaže, kakšne so možnosti, ki so dane na razpolago z metodo PIXE pri analizah tint. Na enak način je mogoče, brez odvzema vzorca, pregledovati tudi pergament, papir, barvila, pigmente in druge površinske nanose.

Velika prednost predstavljene metode je prav nedestruktivnost, omogoča pa le študij dogajanja na površini.

Predstavljeni rezultati analize potrjujejo, da se elementne koncentracije lepo ujemajo z vidnimi nanosi tint na pisno podlago. Očitno je, da je oblika analitskega profila določena z difuzijskimi procesi, ki se dogajajo med črnilom in podlago, preden se črnilo posuši. Merjenje koncentracije elementov na tintah in na pisnih nosilcih daje dobro podlago za razumevanje poškodb, ki jih povzročajo železotanijska črnila na podlagi. Hkrati pa so informacije dragocene za študij in presojo konservatorskih postopkov ter v pomoč zgodovinarjem in drugim raziskovalcem pri ugotavljanju vrste in sestave črnil. To je lahko izjemno koristno in pomembno pri datiranju dokumentov ali identifikaciji sorodnosti in skladnosti zapisov.

Pri študiji smo bili kadrovsko in časovno omejeni, zato ni bilo mogoče izvesti analiz na vseh želenih vzorcih. V nadaljevanju raziskave bi želeli sliko stanja gradiva izpopolniti, saj bi bilo le na temelju tako dobljenih informacij mogoče napraviti stvarnejše sklepe, s katerimi bi lahko dopolnili znanje na področju pisnih medijev, njihovih poškodb in uporabe primernih konservatorskih postopkov.

Metoda je uporabna in zanimiva vse raziskave, ki se nanašajo na tovrstno gradivo in niso le naravoslovne, ampak tudi a področja humanistike in družboslovja, saj je z njo je mogoče primerjalno potrditi ali zavrniti morebitno medsebojno skladnost črnil, pigmentov in tudi pisnih podlag. Navsezadnje so ti podatki uporabni pri dataciji in identifikaciji določenega besedilnega ali likovnega zapisa.

ZAHVALA

Opisana raziskava je sodila v okvir mednarodnega projekta EU COST G1 "Ion Beam Analysis applied to Art and Archeology", ki ga je finančno podprlo tudi Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Avtorja prispevka se zahvaljujeta vodstvu Arhiva Republike Slovenije, da je omogočilo analizo arhivskega gradiva, ki smo ga pri študiju potrebovali.

REFERENCE

- (1) Handschriften-Konservierung Nach der St. Gallener Konferenz 1898 sowie der Dresdener Konferenz 1899, Restaurator supplement No. 1, Kopenhagen 1969.
- (2) van Gulik R., Kerten-Pampiglione N.E., A Closer Look at Iron Gall Ink Burn, Restaurator 15, p. 173-187, 1994.
- (3) Vodopivec J., Conservation of a Manuscript Written with Iron Gall Ink, Book and Paper Conservation, Budapest, p. 331-337, 1992.
- (4) Neevel J. G., Phytate: a potential Conservation Agent for the Treatment of Iron Corrosion Caused by Iron Gall Inks, Restaurator 16, p. 143-160, 1995.
- (5) Ed: Banik G., Weber H., Tintenfrassschäden und ihre Behandlung, Landesarchivdirektion Baden-Württemberg, Stuttgart 1999.
- (6) del Carmine P., Grange M., Lucarelli F., Mandò P. A., Particle-Induced X Ray-Emission with an External Beam: a non-destructive technique for materials analysis in the study of ancient manuscripts, Ancient and Medieval Book Materials and Techniques II, Città del Vaticano, p. 7-27, 1993.
- (7) Ur: Johansson S.A.E., Campbell J. L., Malmqvist K. G., Particle Induced X-Ray Emission Spectroscopy (PIXE), John Wiley & Sons, New York 1995.
- (8) Lucarelli F., Mandò P. A., IBA techniques for the study of ancient manuscripts, ur: Demortier

G., Adriaens A., Ion Beam study of Art and Archeological Objects, COST G1 Action, European Communities, Luxemburg 2000.

(9) Šmit Ž., Budnar M., Pelicon P., Zorko B., Knific T., Istenič J., Trampuž Orel N. in Demortier G., Analysis of gold artefacts from Slovenia, Nucl. Instrum. Meth. B 161, p. 753-759, 2000.

(10) Budnar M., PIXE analiza arhivskih dokumentov, neobjavljen tekst, Ljubljana 1999.

(11) AS 1080 zbirka Muzejskega društva za Kranjsko, Muzejskega društva za Slovenijo in Historičnega društva za Kranjsko (Collectanea), fas. 2, židovski dokumenti.

(12) Vodopivec J., Budnar M., Analysis of Iron Gall ink by PIXE, The Iron Gall ink meeting, University of Northumbria, Newcastle upon Tyne 2001, str. 47-52.

(13) Vodopivec J., Materialna podoba Piranskega kodeksa Pietra Coppia "De summa totius orbis", r.k. Petrus Cippus Fecit: De summa totius orbis, Piran 2001, str. 23-33.

(14) Budnar M., Vodopivec J., Mandò P.A., Lucarelli F., Casu G., Signorini O., Distribution of Chemical Elements of Iron-Gall Ink Writting Studied by the PIXE Method, Restaurator, Vol. 44, No. 4 (2001) str. 228-241.

SUMMARY

PIXE METHOD ANALYSIS OF INKS

The contribution presents an application of a non-destructive analytical method for the identification and study of inks. The method mentioned is called Proton Induced X-ray Emission (PIXE). On the selected locations concentrations and distributions of chemical elements were determined. The analysis of the studied manuscripts shows the possibilities given by the PIXE method for identification and study of ink and paper before and after conservation treatment. The information obtained could be interpreted only in combination with other analytical methods to reveal the complex situation dealing with iron-gall inks, pigments and writing supports.