

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

Co nás zajímá?

- použité materiály
- technika malby
- přítomnost podkresby, pentimenti, přemaleb a předchozích zásahů

Proč?

- datace díla
- autor
- provenience
- autenticita
- průzkum před konzervací/restaurování

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

Materiály použité v malbách

- pigmenty – materiály, které mění barvu odráženého světla selektivní absorpcí určitých λ , výsledná barva je dána spektrem odražených λ ; převážně anorganické, nerozpustné v pojivech; přírodní (hlinky, minerály) nebo syntetické
- barviva – organická, rostlinného i živočišného původu, rozpustná v pojivech; k výrobě pigmentů vysrážením na neutrální podklad (např. karmínová červen z červce nopálového na kamenci)
- pojiva – tvoří spojitou vrstvu pro částice pigmentu, převážně organické látky přírodního (oleje, žloutek) nebo syntetického (akrylátová pryskyřice) původu, často tvoří disperzní systémy
- plniva – nerozpustné minerály (křída, vápenec, apod.), které slouží k úpravě mechanických vlastností nebo nastavení objemu u drahých pigmentů

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

Struktura maleb

- vícevrstevný systém

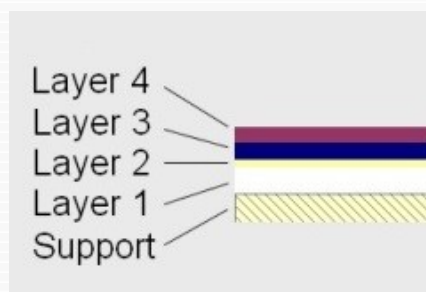


Fig. 1 Schéma struktury malby

- Vrstva 4 – karmínová červeň na kamenci
- Vrstva 3 – azurit a kobaltové sklo, arabská guma, med, olej
- Vrstva 2 – klišová izolace
- Vrstva 1 – boloňská křída, kliš
- Podklad – dřevo

- heterogenní systém, anorganické i organické materiály
--> komplikace při analýzách

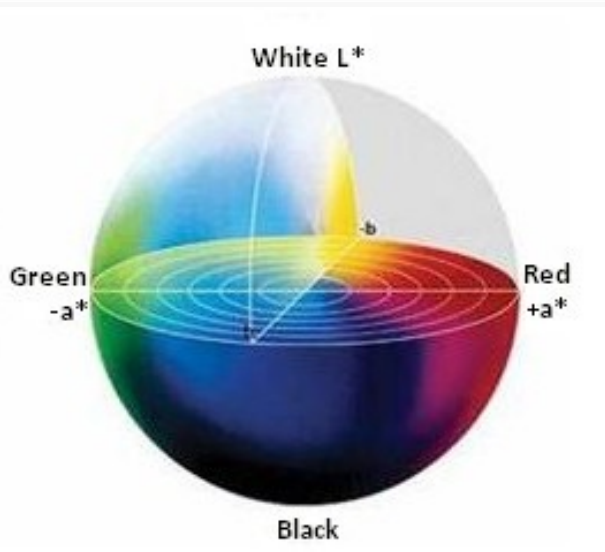
MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

Struktura maleb

- *podkresba (přípravná kresba)* = rozvržení kompozice v obrysech, obvykle tužkou, uhlem
- *pentimenti* = změna záměru autora v průběhu práce na obraze, někdy viditelné i ve výsledné verzi, ale často odhalitelné pouze pomocí reflektografických metod
- *přemalba* = odborná (autor, restaurátor) či neodborná (často laická veřejnost)
- *předchozí restaurátorské zásahy* = zdařilé či nezdařilé

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - kolorimetrie – sledování barevné změny



Koordináta **L*** spojena se světlostí objektu ve škále od **0 (černá)** do **100 (bílá)**

Koordináta **a*** ve škále od **-a* (zelená)** do **+a* (červená)**

Koordináta **b*** ve škále od **-b* (modrá)** do **+b* (žlutá)**

Celková barevná změna:

$$\sqrt{(\quad) (\quad) (\quad)}$$

Fig. 2 Barevný prostor CIE L*a*b*

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - VIS/NIR reflexní spektrometrie
 - *FORS = fibre optics reflectance spectroscopy*
 - bodová analýza (ploška o průměru cca 3 mm)
 - výsledkem měření je **reflektance** – poměr odraženého světla ze vzorku a odraženého světla ze standardu
 - nižší citlivost
 - jednoduše použitelná, rychlá, přenosná a dostupná technika
 - výsledkem je spektrální a kolorimetrická informace



Fig. 3 FORS spektrometry Zeiss

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - VIS/NIR reflexní spektrometrie

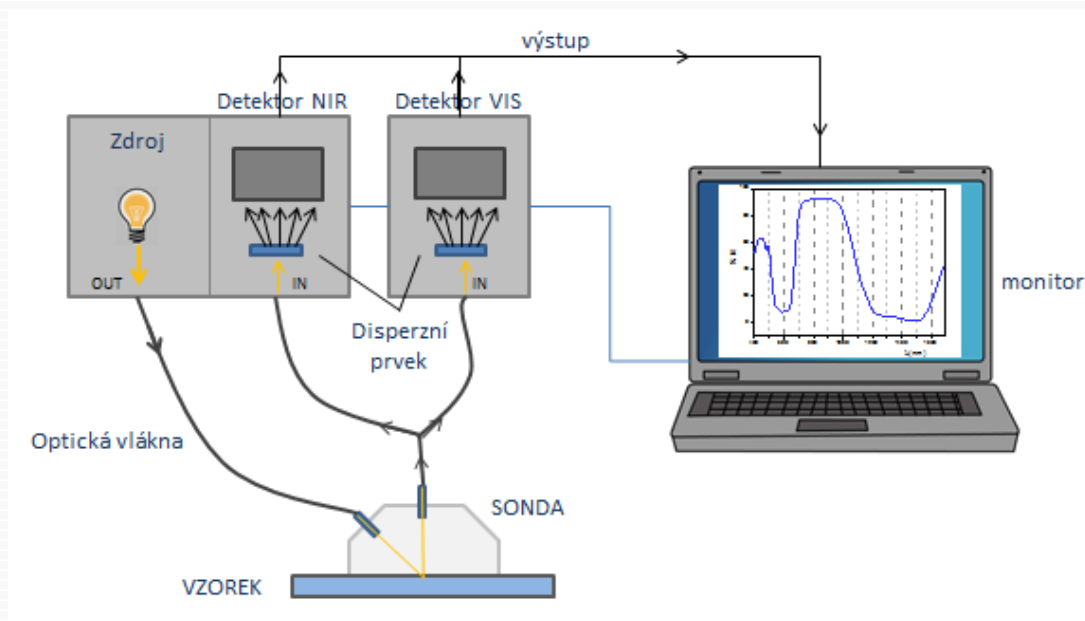


Fig. 4 Schéma FORS spektrometru

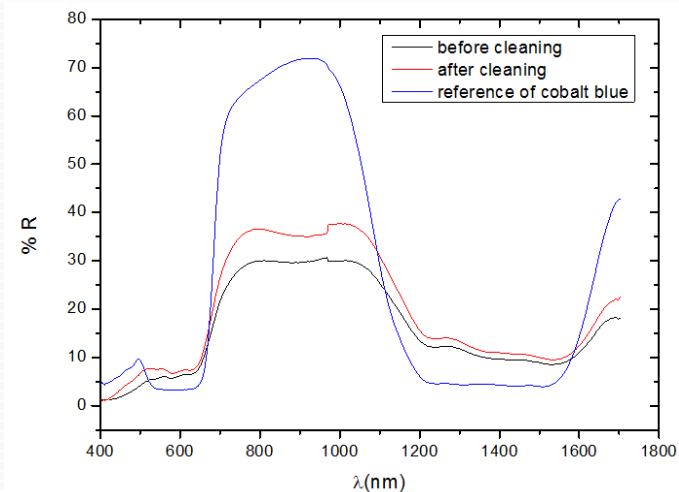


Fig. 5 FORS spektra

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Multispektrální reflektografie
 - plošná analýza – až 1 m²
 - interakce mezi zářením ze zdroje a zkoumaným objektem a detekce zpětně odraženého záření 32 kanály (400 – 2500 nm)
 - umožňuje zobrazení vrstev pod povrchem pro lidské oko neviditelných
 - chromatických aberací prosté, rozměrově správné, rovnoměrně osvětlené výstupy
 - delší čas analýzy

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Multispektrální reflektografie

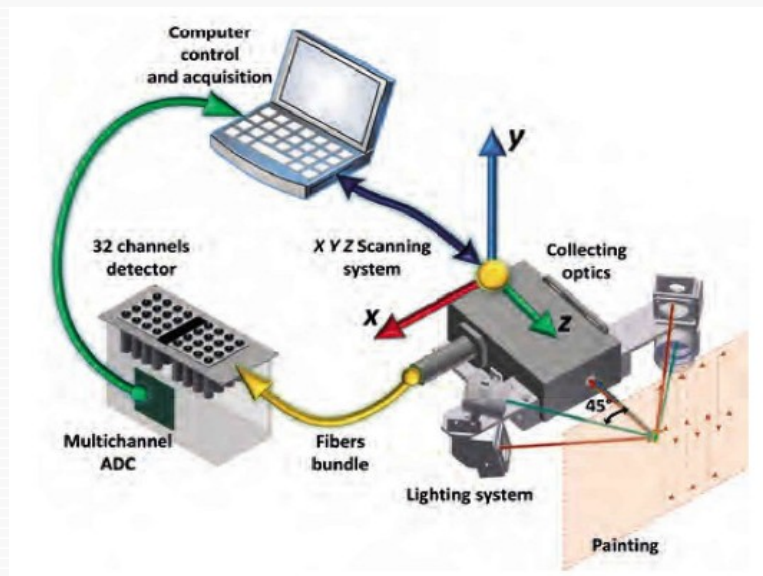


Fig. 6 Schematické znázornění multispektrálního scanneru

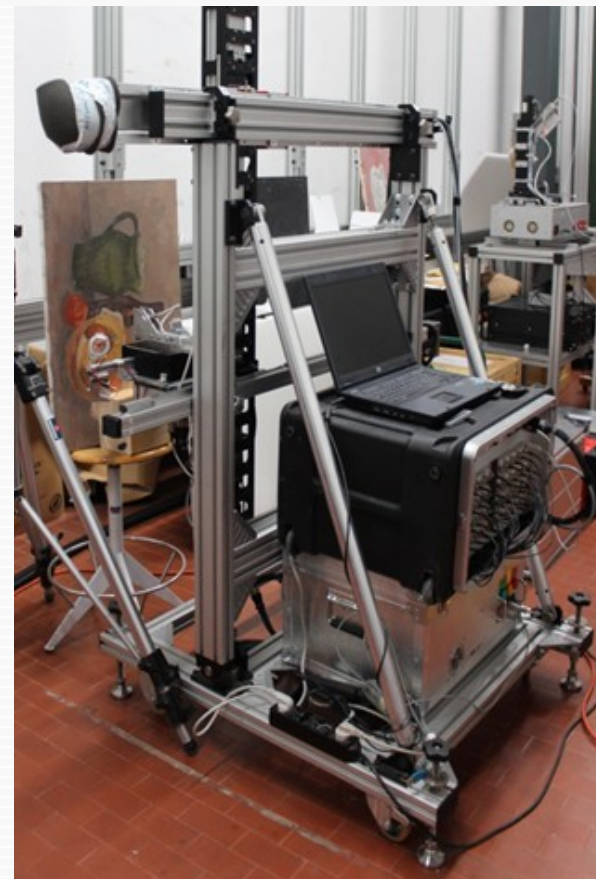


Fig. 7 Multispektrální scanner INO-CNR

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Multispektrální reflektografie (VIS/NIR imaging)



Fig. 8 Multispektrální kostka (výstupem scanneru je celkem 32 snímků v různých vlnových délkách)

- výsledek analýzy: dvourozměrná prostorová informace o objektu v různých vlnových délkách + spektrum každého zobrazeného bodu
- průhlednost vrstev malby obecně stoupá s rostoucí vlnovou délkou

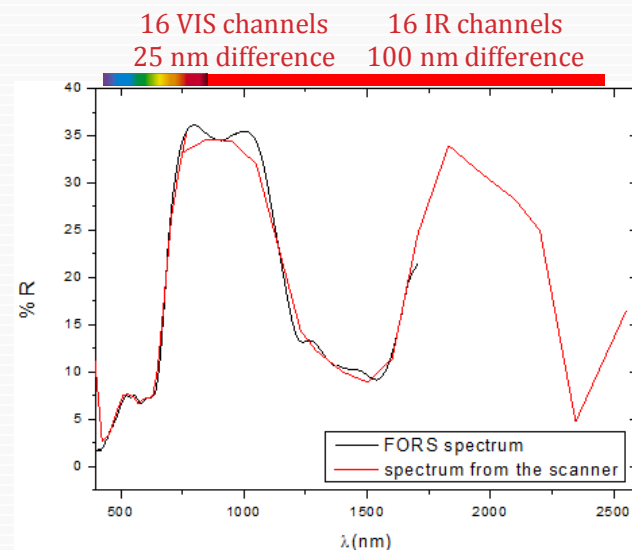


Fig. 9 Srovnání spekter

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

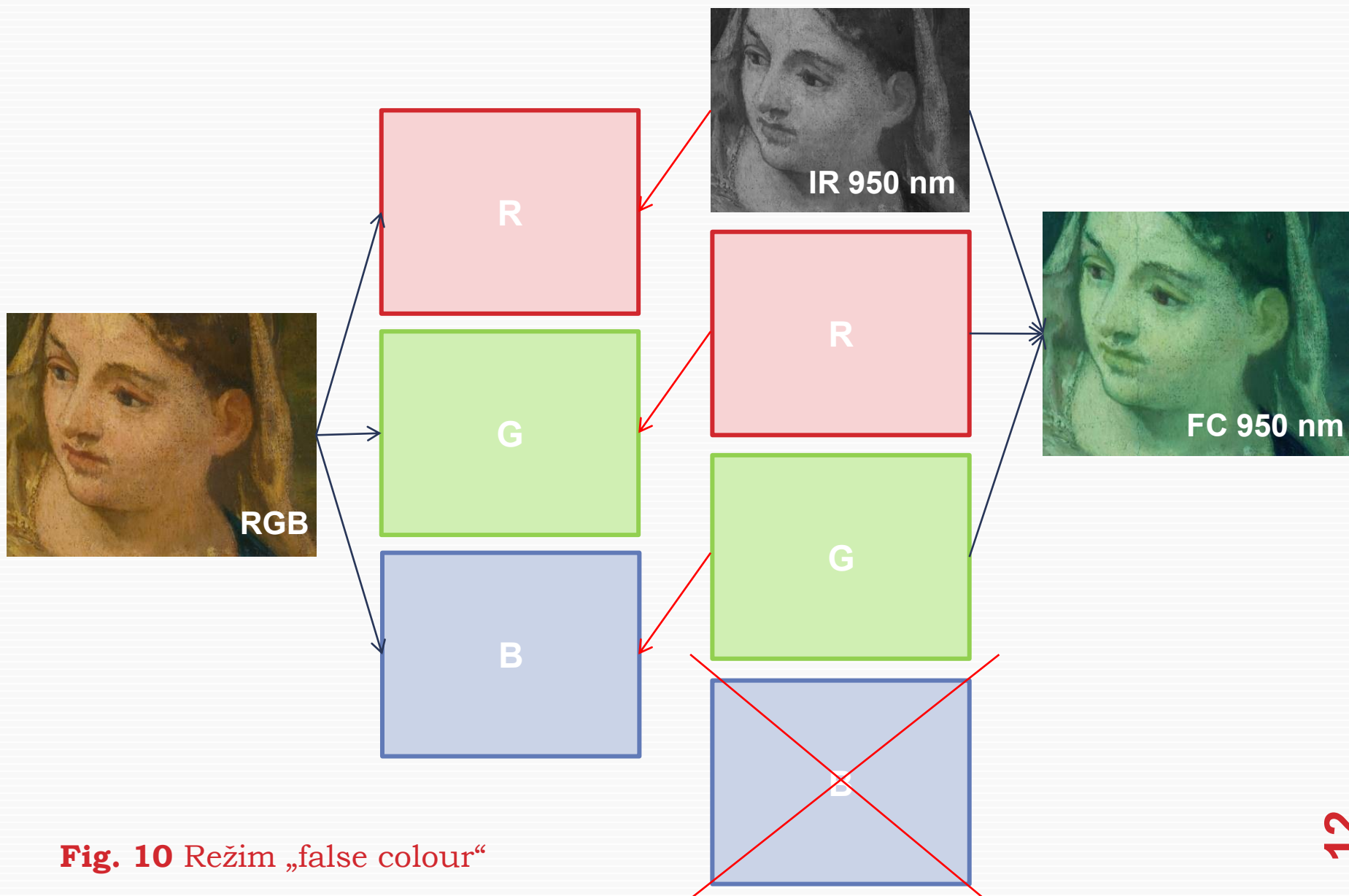


Fig. 10 Režim „false colour“

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Vyhodnocení barevné změny

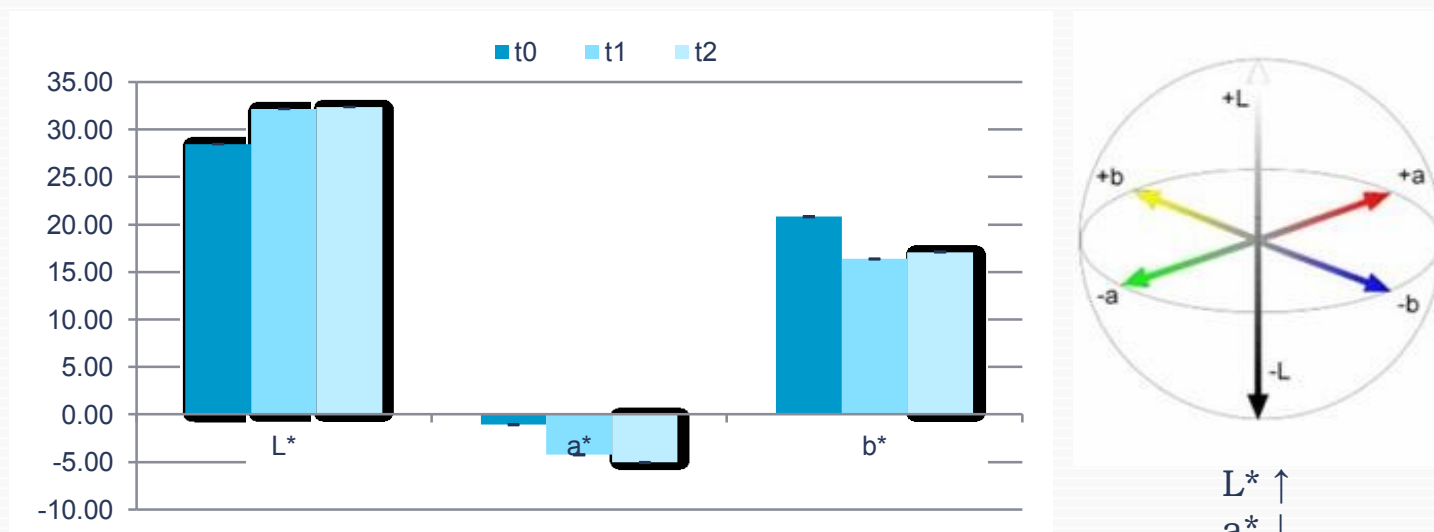


Fig. 11 Změna koordinát $L^*a^*b^*$ před, během a po čištění

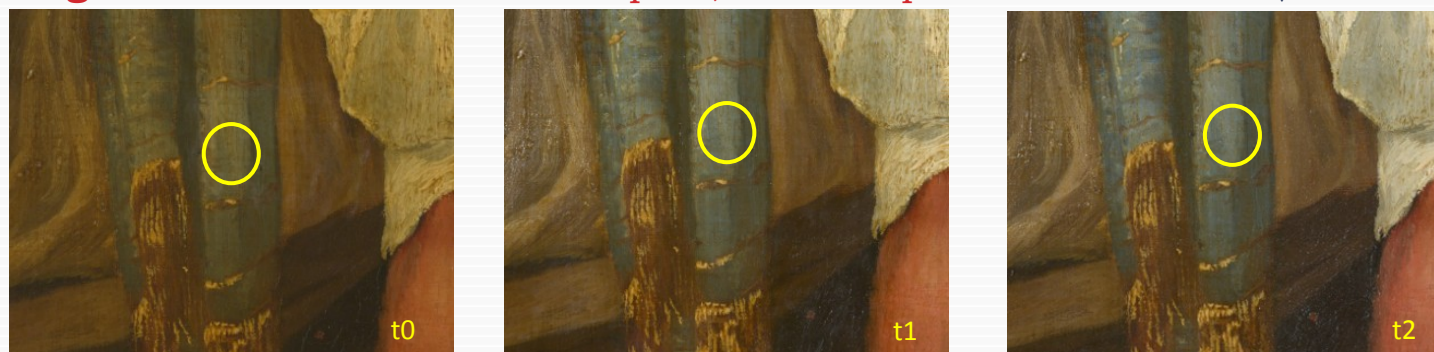


Fig. 12 Změna koordinát $L^*a^*b^*$ před, během a po čištění

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Multispektrální reflektografie (VIS/NIR imaging)



RGB

1292 nm

Fig. 13 Madona s králíkem
- Édouard Manet
pentimenti



RGB



? nm

Fig. 14 Starý kytarista
- Pablo Picasso
starší plátno

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Identifikace pigmentů

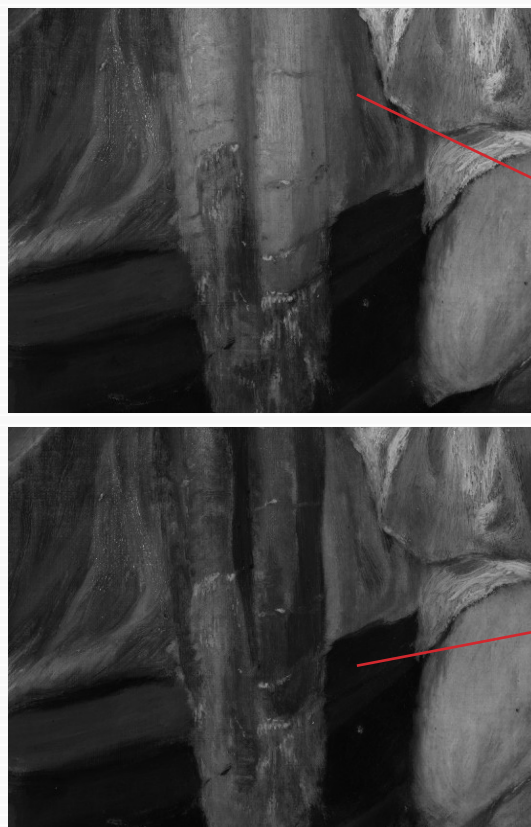
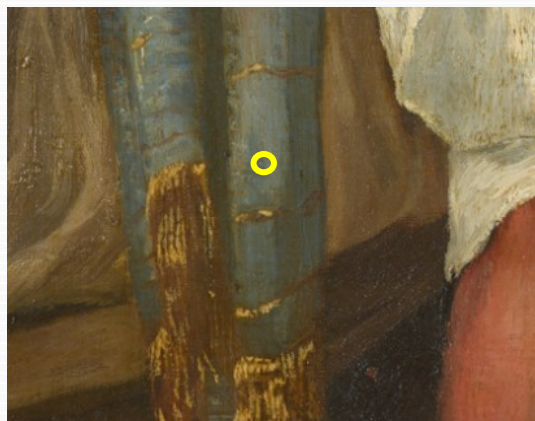
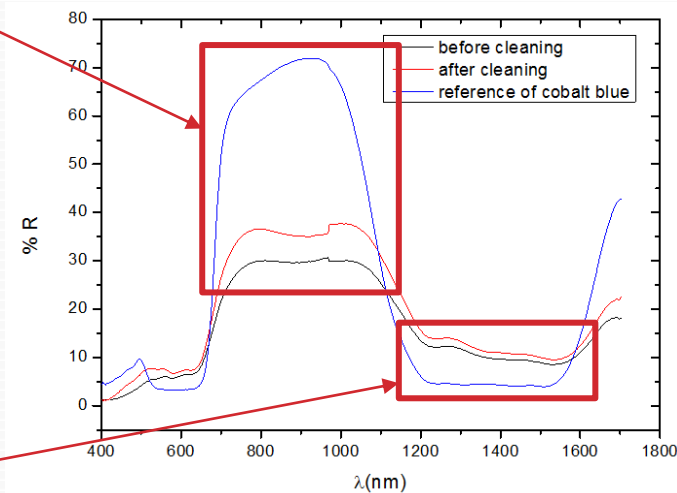


Fig. 15 Identifikace kobaltové modři, obrázky v RGB, 950 nm (nahore) a 1400 nm; naměřené spektrum

950 nm ~ reflexní pás



1400 nm ~ absorpční pás

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Identifikace pigmentů

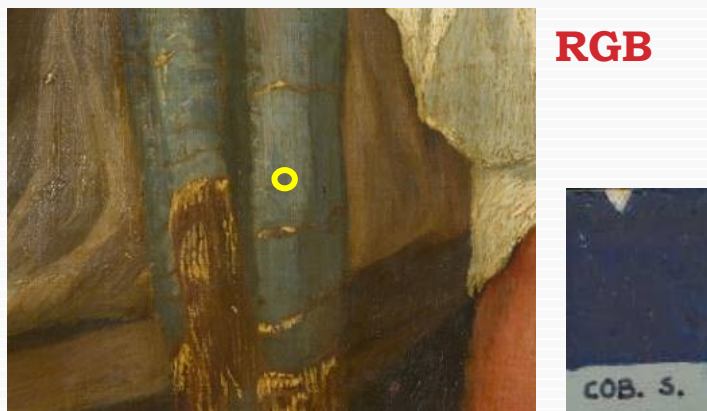


Fig. 16 Identifikace kobaltové modři, obrázky v RGB, 950 nm (nahore) a 1400 nm; naměřené spektrum

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Rentgen-fluorescenční analýza (XRF)
 - interakcí rentgenova záření s materiálem dochází k vyražení vnitřních elektronů z elektronového obalu
 - vyražené elektrony jsou nahrazovány elektrony z vyšších energetických hladin, přičemž dochází k vyzáření energie odpovídající energetickému rozdílu jednotlivých hladin, která je charakteristická pro každý prvek
 - vyzářené fotony jsou detekovány pomocí energiově-disperzního spektrometru (EDX), tedy rozlišeny na základě rozdílných energií
 - na základě získaného spektra lze určit **prvkové složení** měřeného materiálu

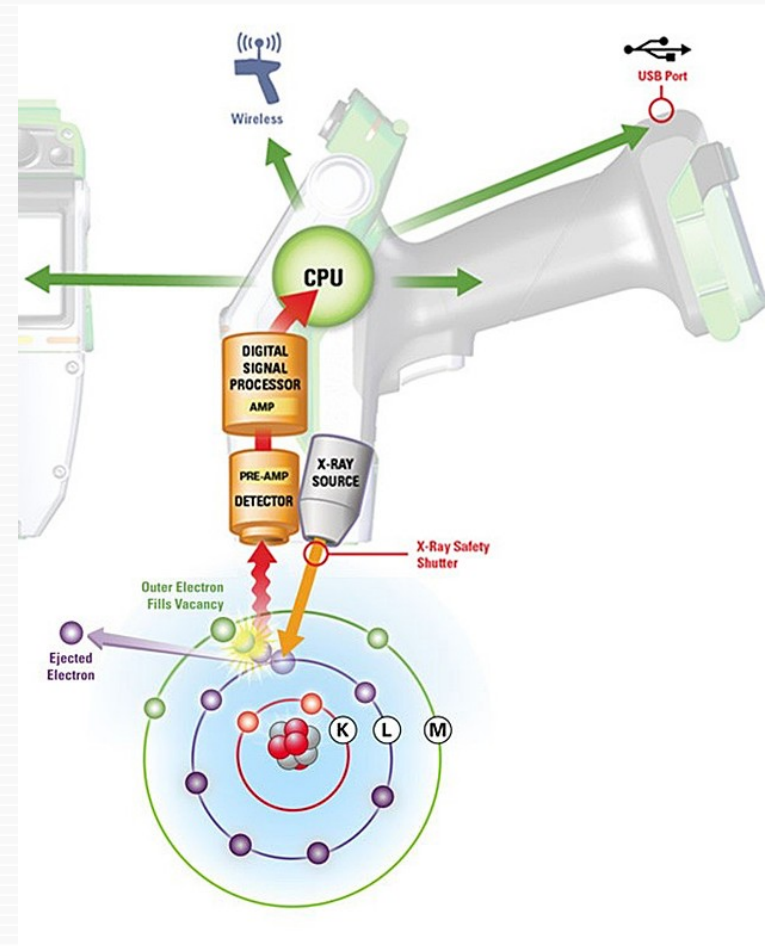


Fig. 17 Schéma principu XRF analýzy

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - Rentgen-fluorescenční analýza (XRF)

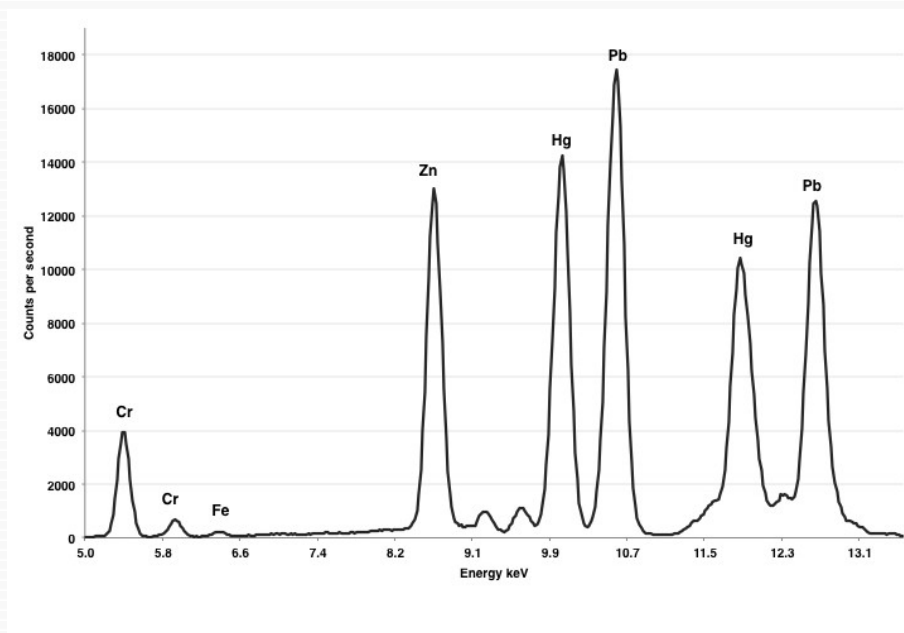


Fig. 18 Příklad XRF spektra



Fig. 19 Ruční XRF

ANALÝZY ODEBRANÝCH VZORKŮ / ŘEZŮ

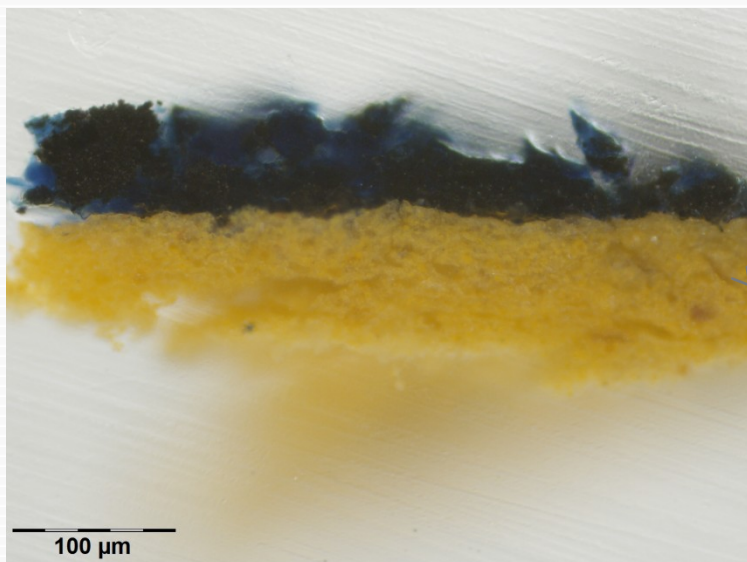


Fig. 20 Cross section of a model sample

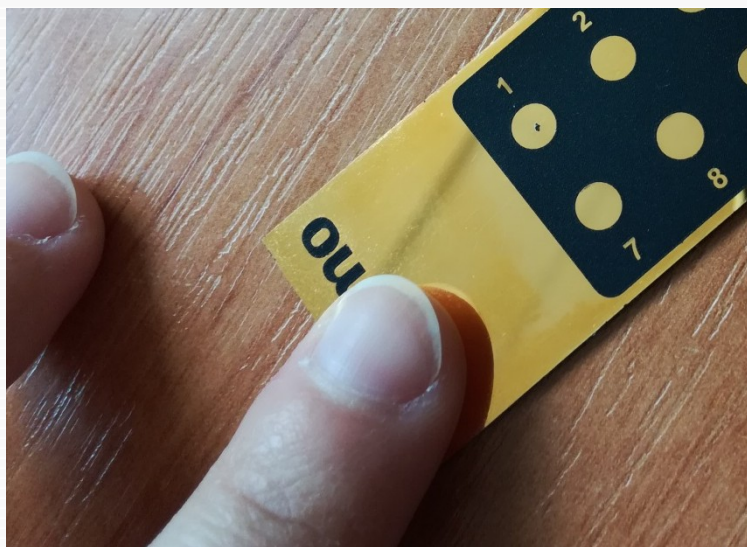


Fig. 21 Sample for IR analysis

mikroskopie

SEM-EDX

infračervená
spektroskopie

prášková
mikrodifrakce

LA-ICP-MS

Ramanova
spektroskopie

LIBS

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Neinvazivní metody
 - SEM-EDX – elektronová spektrometrie s energiově-disperzním spektrometrem, primárním zářením je vysokoenergetický elektronový svazek, prvková metoda, detekuje se charakteristické RTG záření
 - infračervená spektroskopie – molekulová spektrometrie, vlivem absorpce IR záření dochází k vibračním (a rotačním přechodům), u kterých dochází ke změně dipólového momentu, absorbována je ta část spektra, která odpovídá energii vibrací atomů molekul, poloha charakteristických absorpčních pásů je dána jejich vlnočtem
 - Ramanova spektroskopie – molekulová sp., podstatou Ramanova jevu je zářivý přechod, který nastane po interakci optického záření s molekulami látky, kdy dochází k nepružným srážkám; u nepružných srážek foton část své energie předá částici, tím ji excituje do vyššího rotačně- vibračního stavu a sám se odrazí s nižší energií, podmínkou je změna polarizovatelnosti molekuly; poskytuje tzv. *fingerprint* zkoumané látky
 - prášková mikrodifrakce - využívá vysokoenergetické rentgenovo záření k analýzám krystalických látek, kdy interakcí se vzorkem dochází k difrakci záření na krystalové mřížce; z poloh difraktovaného záření pak můžeme určit uspořádání atomů v krystalové mříži a popsat strukturu nebo identifikovat přítomné fáze ve vzorcích

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- Mikrodestruktivní metody
 - LA-ICP-MS - hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací; umožňuje přímou analýzu pevných vzorků odpařením aerosolu z povrchu vzorku pomocí laserového svazku, který je nosným plynem unášen do hmotnostního spektrometru; částice jsou následně detekovány a analyzovány na základě rozdílného poměru m/Z (hmotnost/náboj), vznik ablačních kráterů, lze analyzovat téměř všechny prvky, vysoká citlivost
 - LIBS - spektroskopie laserem buzeného plazmatu; spektroskopická metoda, která využívá záření mikroplazmatu vznikajícího po dopadu laserového paprsku na povrch vzorku, přičemž dochází k emisi vlnových délek charakteristických pro prvky přítomné ve vzorku, prvková analýza, vznik ablačních kráterů, komplementární k XRF

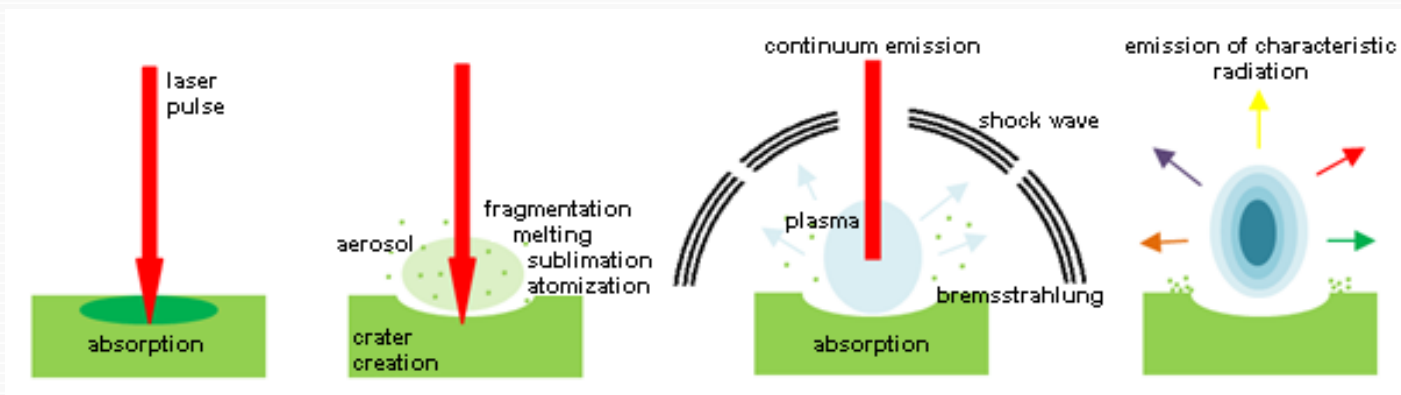


Fig. 22 Princip LIBS analýzy

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

LIBS (spektroskopie laserem buzeného plazmatu)

- lze ji využít k mapování nebo hloubkovému profilování

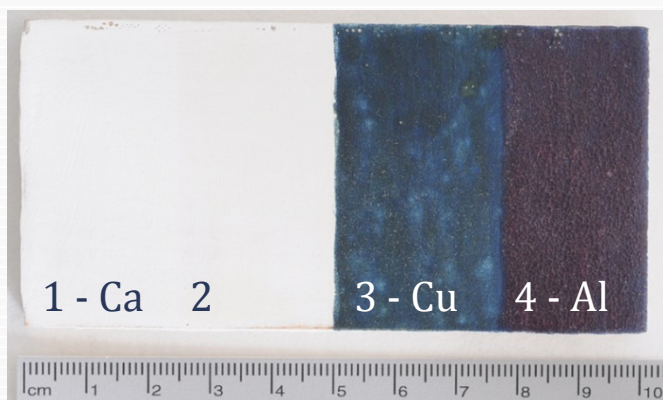


Fig. 23 Modelový vzorek

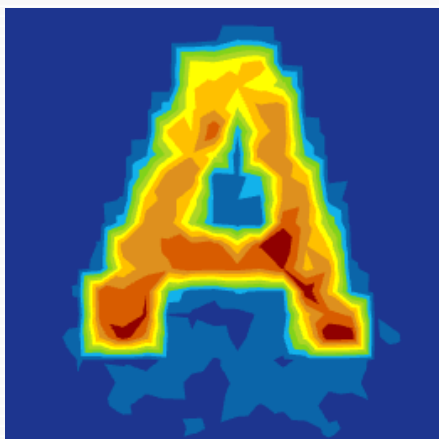


Fig. 24 Mapování Cu v inkoustu

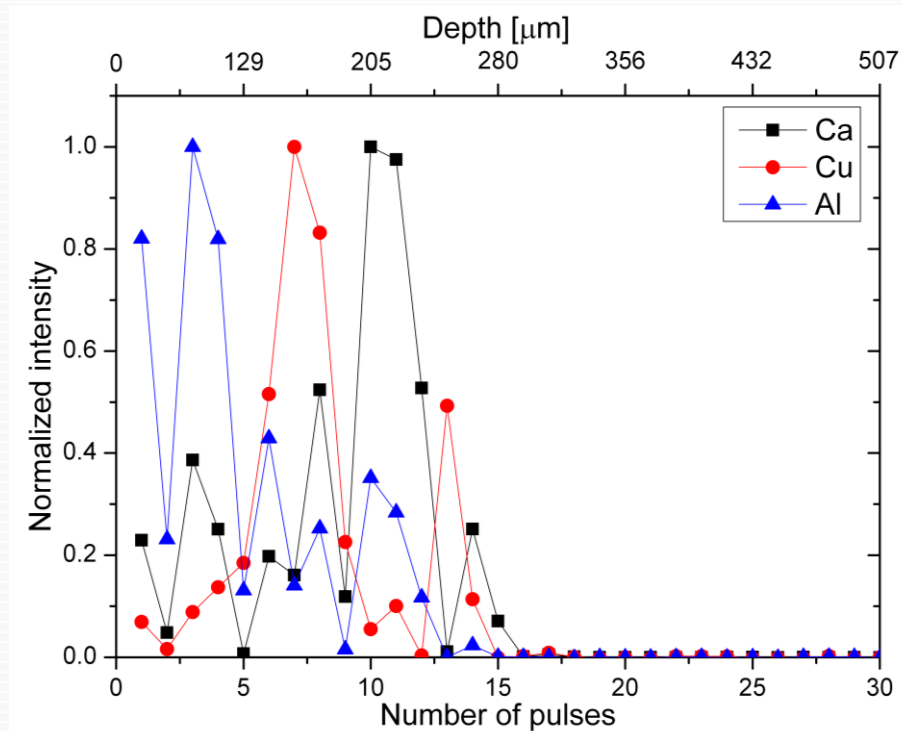


Fig. 25 Hloubkový profil modelového vzorku

DĚKUJI ZA POZORNOST

ZDROJE:

Fig. 2 *Modelo CIE 1976 L*a*b** [online]. 22/02/2011 [accessed 2015-11-10]. Accessible from: <http://www.memoriagrafica.com/5/post/2011/02/modelo-cie-1976-lab.html>

Fig. 3, 4, 8 MILANO, E. Diploma thesis presentation

Fig. 6, 7 FONTANA et al.: *From Leonardo to Raffaello insights by VIS IR reflectography*. Praha, 2014.

Fig. 14 *Infrared reflectography* [online]. [accessed 2018-16-05]. Accessible from: <http://www.artic.edu/collections/conservation/revealing-picasso-conservation-project/examination-techniques/infrared>

Fig. 17 *XRF Technology* [online]. [accessed 2018-16-05]. Accessible from: <http://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html>

Fig. 18 *The Analysis of Inorganic Pigments Using Spectrometric Techniques* [online]. [accessed 2018-18-05]. Accessible from: <https://theunvarnishedtruth.mcmaster.ca/the-analysis-of-inorganic-pigments-using-spectrometric-techniques/>

Fig. 19 *DELTA R&D Handheld XRF Analyzer* [online]. [accessed 2018-18-05]. Accessible from: https://innovx.ca/DELTA_R_D.html

Fig. 22 *What is LIBS?* [online]. [accessed 2016-09-05]. Accessible from: <http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/15/what-is-libs>

PODĚKOVÁNÍ:

Neozdrojované obrázky pochází z projektu zpracovaném v rámci pracovní stáže Erasmus+ v Istituto Nazionale di Ottica, Florencie, Itálie pod vedením Jany Striové, Ph.D. a prof. Raffaelly Fontana.

ZDROJE:

FONTANA R. ET AL.: FROM LEONARDO TO RAFFAELLO INSIGHTS BY VIS IR REFLECTOGRAPHY, PRAHA, 2014.

KLOUDA, P.: MODERNÍ ANALYTICKÉ METODY. 2. UPR. A DOPL. VYD. OSTRAVA: PAVEL KLOUDA, 2003, ISBN 8086369072.

POSPÍŠILOVÁ E.: USE OF NON-INVASIVE OPTICAL TECHNIQUES IN THE ANALYSIS AND MONITORING OF THE RESTORATION PROCESS OF 19TH CENTURY PAINTING (ERASMUS + TRAINEESHIP FINAL REPORT)

FYZIKÁLNÍ PRINCIP LIBS [ONLINE]. 2014-11-09 [ACCESSED 2016-10-10]. ACCESSIBLE FROM:
[HTTP://LIBS.FME.VUTBR.CZ/INDEX.PHP/TEORIE/FYZIKALNI-PRINCIP-LIBS-ZAKLADY](http://libs.fme.vutbr.cz/index.php/teorie/fyzikalni-princip-libs-zaklady)

MINERÁLNÍ PIGMENTY A BARVIVA [ONLINE]. [ACCESSED 2018-16-05]. ACCESSIBLE FROM:
[HTTP://GEOLOGIE.VSB.CZ/LOZISKA/SUROVINY/PIGMENTY_BARVIVA.HTML](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html)