

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

**C6190 CHEMIE A METODIKY KONZERVOVÁNÍ PŘEDMĚTŮ Z  
ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ II**

# 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/restaurováním

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

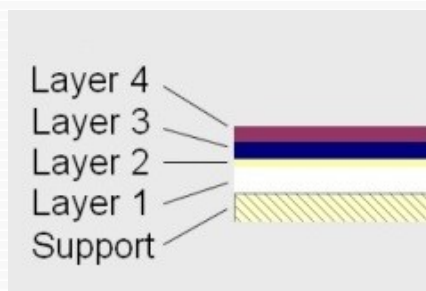
## MATERIÁLY POUŽITÉ V MALBÁCH

- pigmenty – materiály, které mění barvu odráženého světla selektivní absorpcí určitých vlnových délek ( $\lambda$ ), výsledná barva je dána spektrem odražených  $\lambda$ ; 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 červeň z červce nopálového na kamenci)
- pojiva – tvoří spojitou vrstvu pro částice pigmentu, převážně organické látky přírodního (vysýchavé 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 – lazura či ochranná laková vrstva
- Vrstva 3 – barevná vrstva (použití různých pigmentů spojených převážně organickými pojivy)
- Vrstva 2 – křídlová izolace
- Vrstva 1 – podkladová vrstva (křídlová, hlinková)
- Podklad – nejčastěji dřevěná deska nebo plátno

- 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

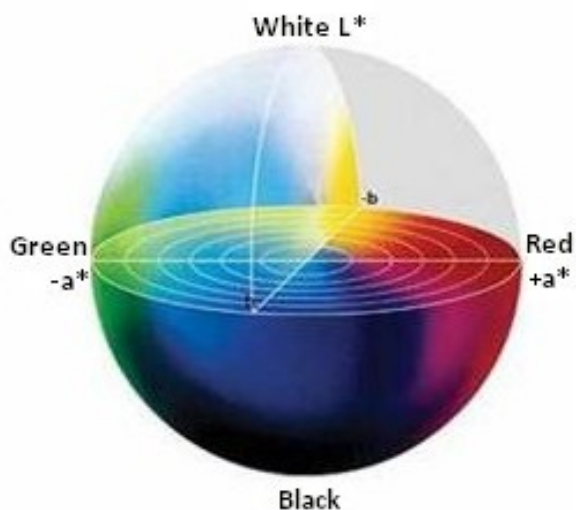
## PŘÍKLAD:

[HTTPS://WWW.NATIONALGALLERY.ORG.UK/UPLOAD/PDF/BILLINGE\\_CAMPBELL1995.PDF](https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/billinge_campbell1995.pdf)

# 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:  $\Delta E = E_2 - E_1 = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$

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

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEINVAZIVNÍ METODY

- VIS/NIR reflexní spektrometrie

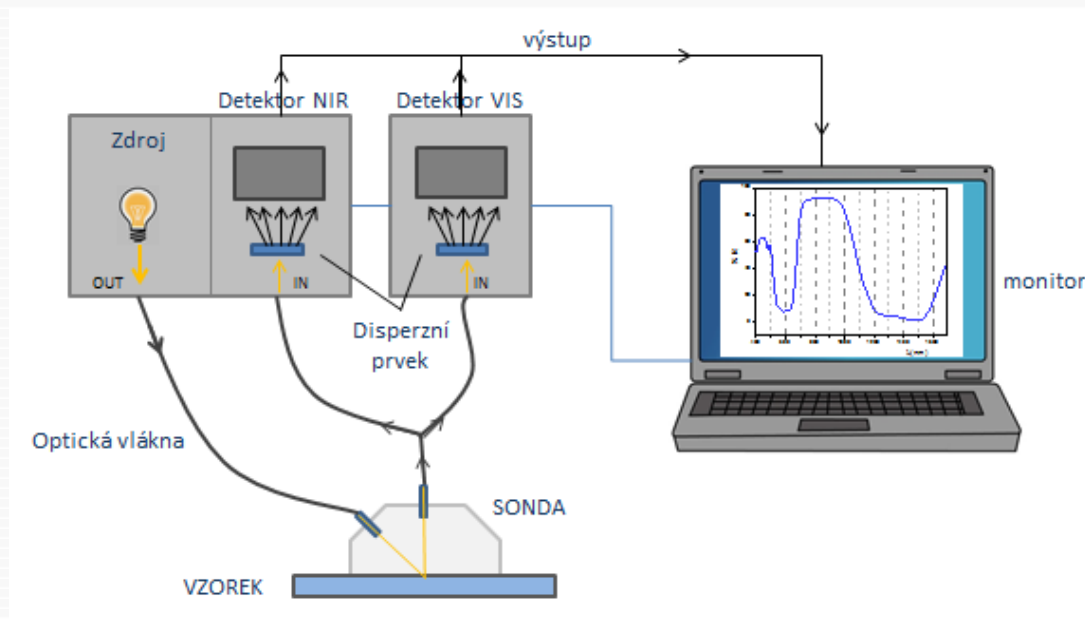


Fig. 3 Schéma FORS spektrometru

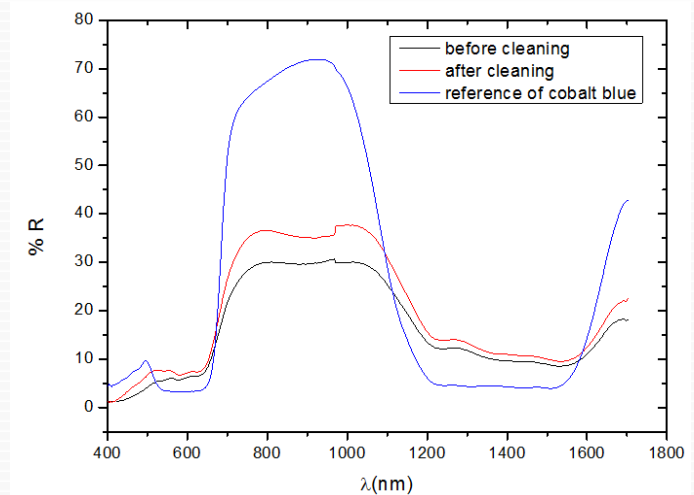


Fig. 4 FORS spektra



# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

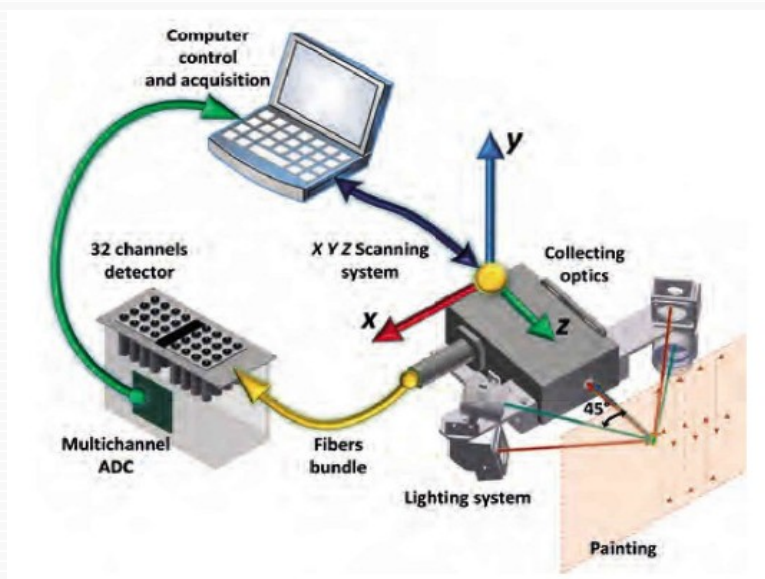
## NEINVAZIVNÍ METODY

- Multispektrální reflektografie
  - plošná analýza – až 1 m<sup>2</sup>
  - 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. 5** Schematické znázornění multispektrálního scanneru

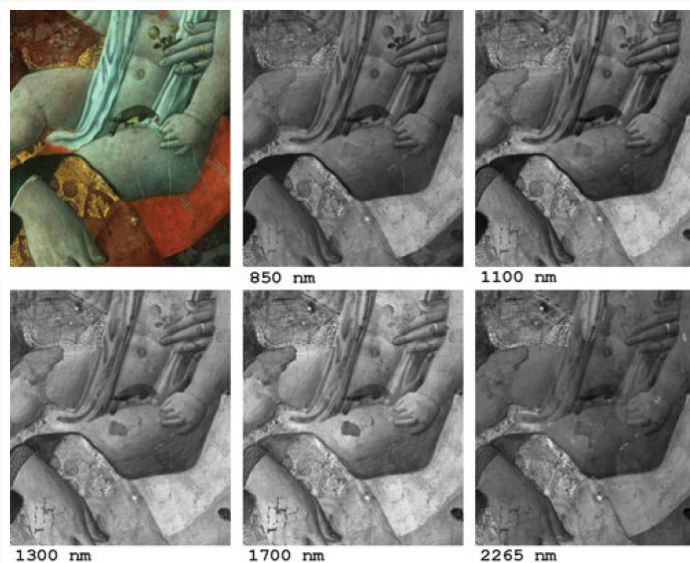


**Fig. 6** Multispektrální scanner INO-CNR

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

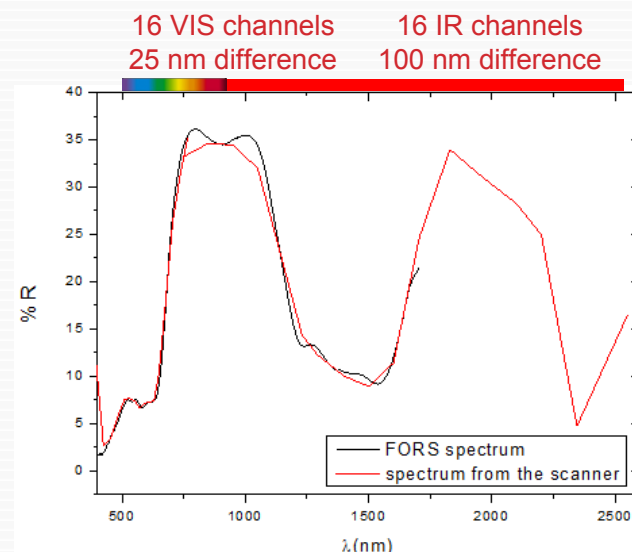
## NEINVAZIVNÍ METODY

- Multispektrální reflektografie (VIS/NIR imaging)



**Fig. 7** Výstupem scanneru je celkem 32 snímků v různých vlnových délkách (zde příklad pěti)

- 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. 8** Srovnání spekter získaných metodou FORS a multispektrálním scannerem

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

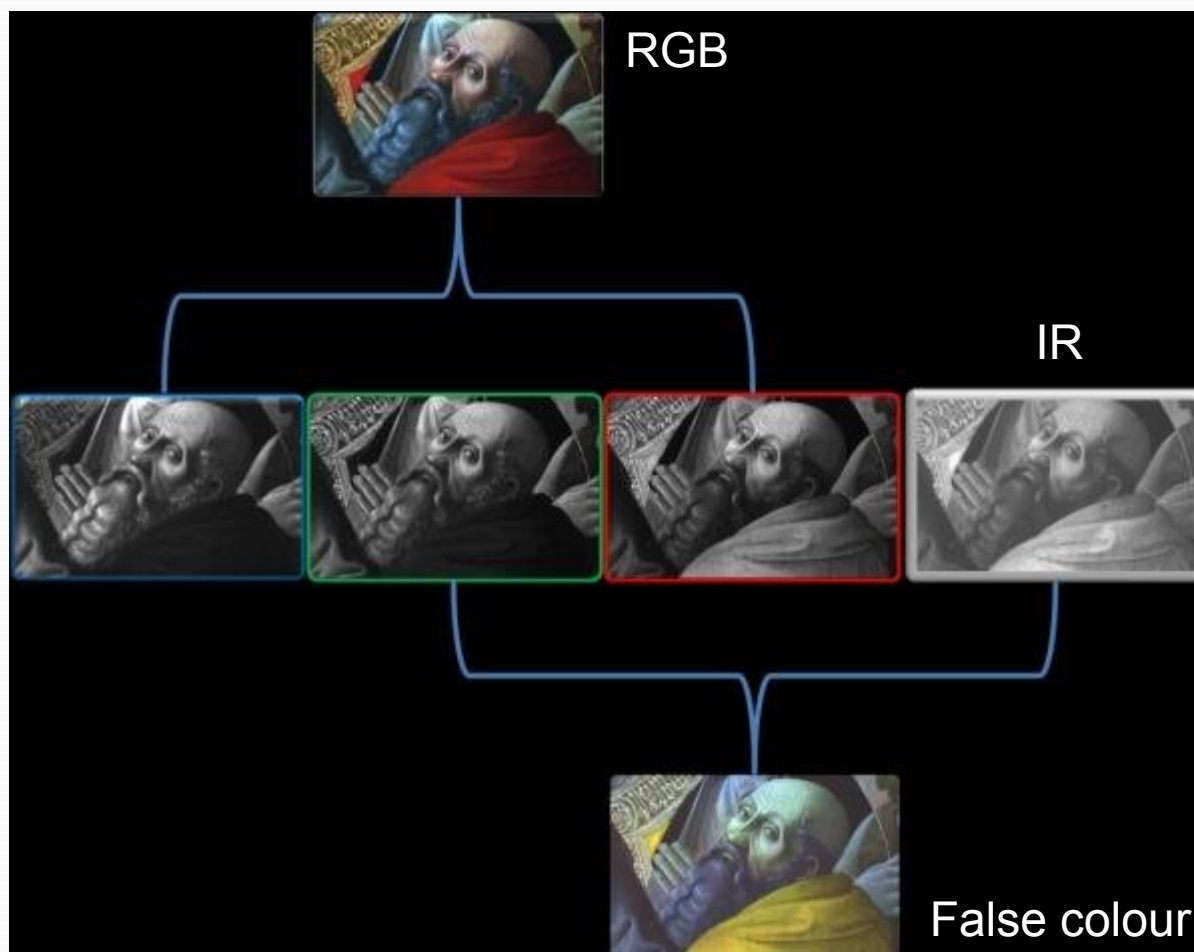
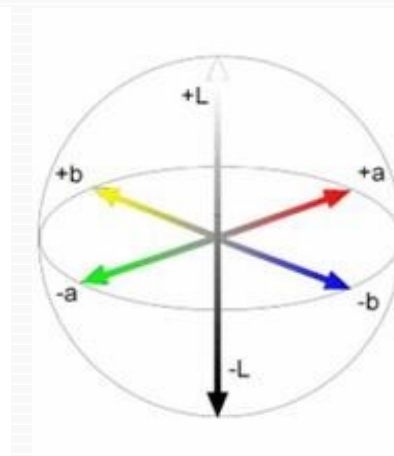
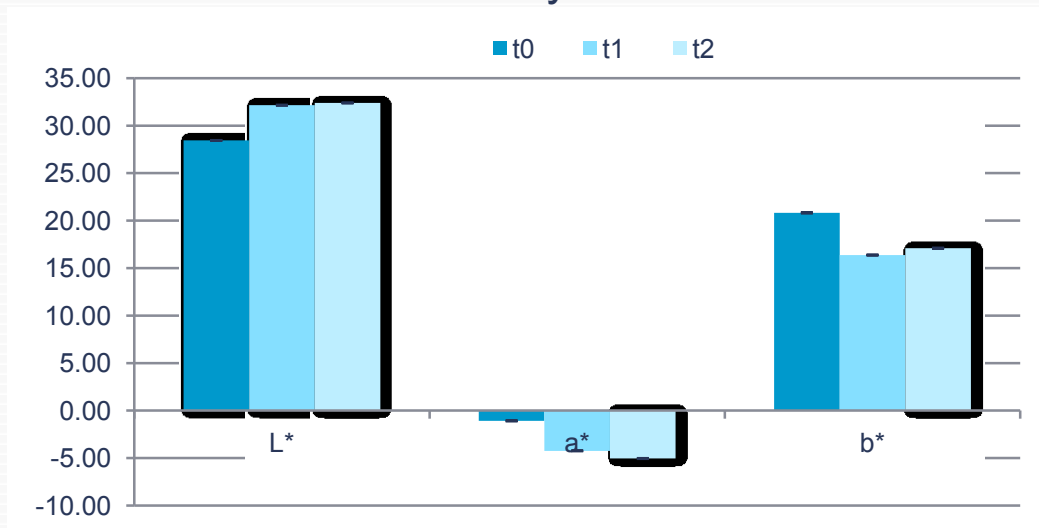


Fig. 9 Režim „false colour“

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

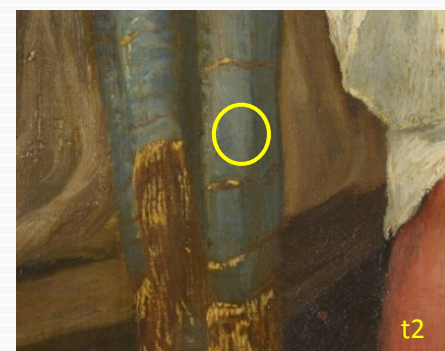
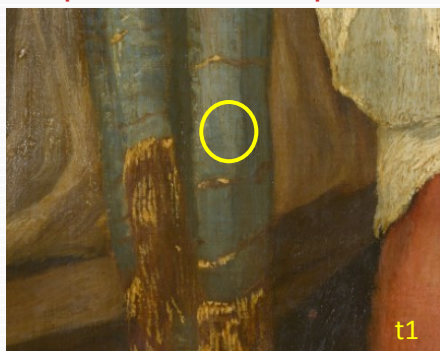
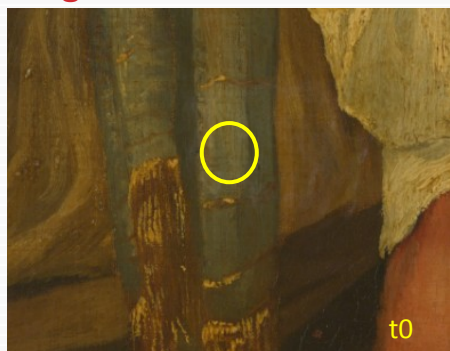
## NEINVAZIVNÍ METODY

- Vyhodnocení barevné změny



$L^*$  ↑  
 $a^*$  ↓  
 $b^*$  ↓

**Fig. 10** Změna koordinát  $L^*a^*b^*$  před, během a po čištění



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



# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEINVAZIVNÍ METODY

- Multispektrální reflektografie (VIS/NIR imaging)



RGB



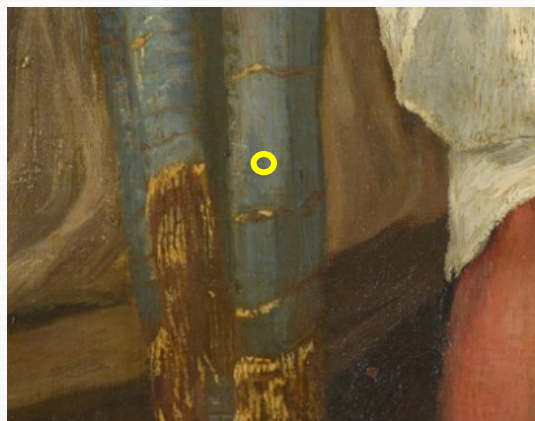
IR

**Fig. 12** Starý kytarista  
- Pablo Picasso  
*starší plátno*

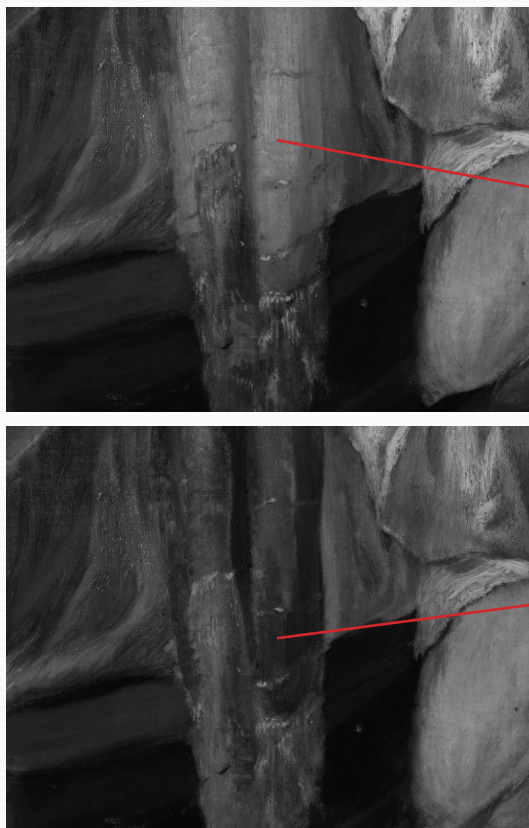
# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEINVAZIVNÍ METODY

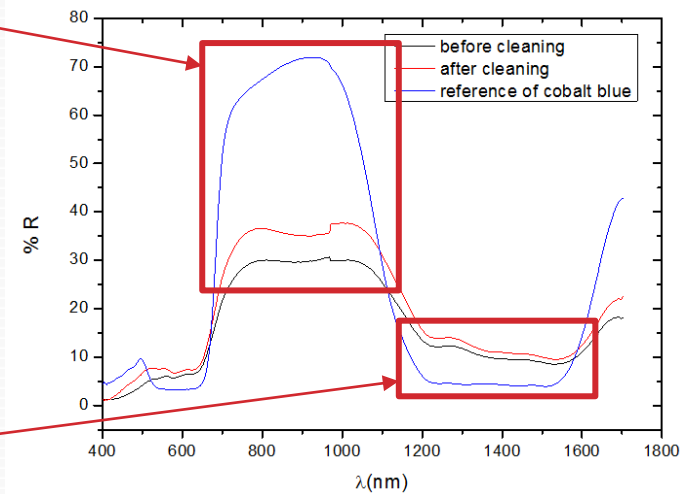
- Identifikace pigmentů



**Fig. 13** Identifikace kobaltové modři, obrázky v RGB, 950 nm (nahore) a 1400 nm; naměřené spektrum



950 nm ~ reflexní pás



1400 nm ~ absorpční pás

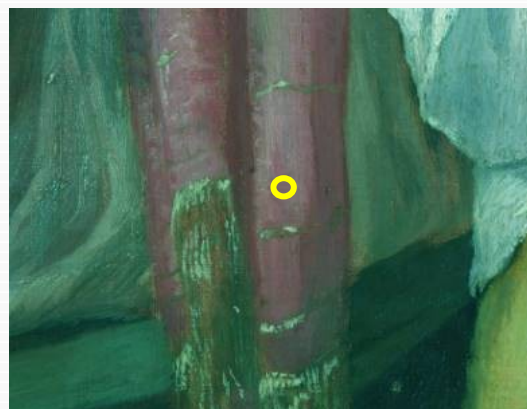
# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEINVAZIVNÍ METODY

- Identifikace pigmentů



RGB



FC 950 nm



FC 1600 nm



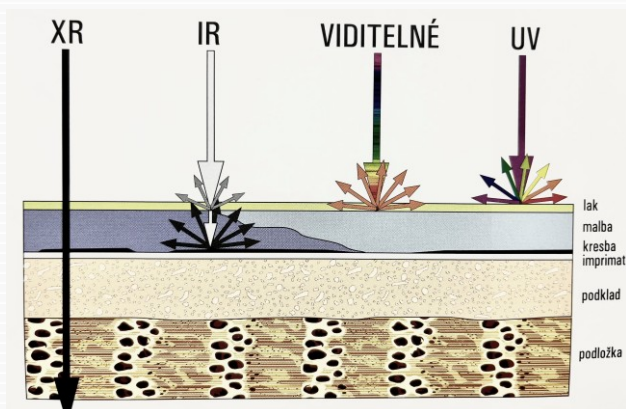
**Fig. 14** Identifikace kobaltové modři, obrázky v RGB, 950 nm (nahore) a 1400 nm; naměřené spektrum



# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEINVAZIVNÍ METODY

- Radiografie
  - plošná analýza
  - využívá RTG záření
  - transmisní/emisní
  - umožňuje zobrazit: podkresbu, pentimenti, předešlé restaurátorské zásahy, stav podkladu, vazbu plátna, poškození struktury, kovové součásti, Pb pigmenty
  - RTG paprsky zeslabovány v závislosti na energii záření, hustotě, tloušťce a složení barevné vrstvy, materiálovém složení podkladu



**Fig. 26** Rozdílná pronikavost záření o různé vlnové délce

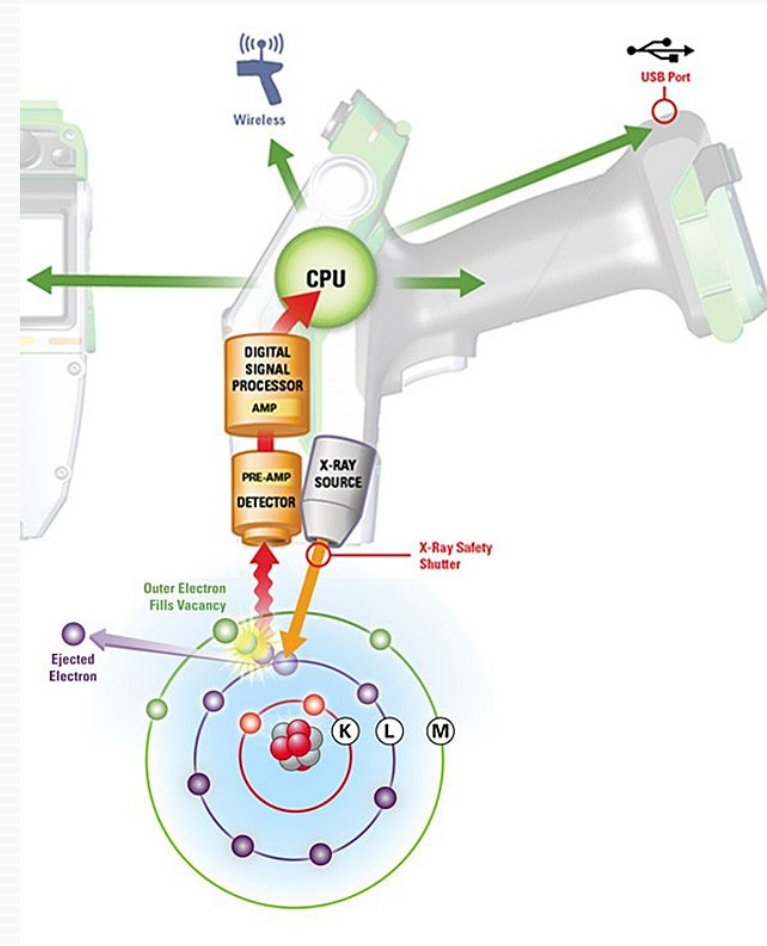


**Fig. 27** Gioventù, Eliseu Visconti  
(a) VIS a (b) RTG

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEINVAZIVNÍ METODY

- Rentgen-fluorescenční analýza (XRF)
- interakcí rentgenova záření s materiálem dochází k vyrazení 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, nebo vlnově-disperzního spektrometru (WDX) na základě rozdílných vlnových délek
- na základě získaného spektra lze určit **prvkové složení** měřeného materiálu
- laboratorní, ruční, makro-XRF (plošná analýza)

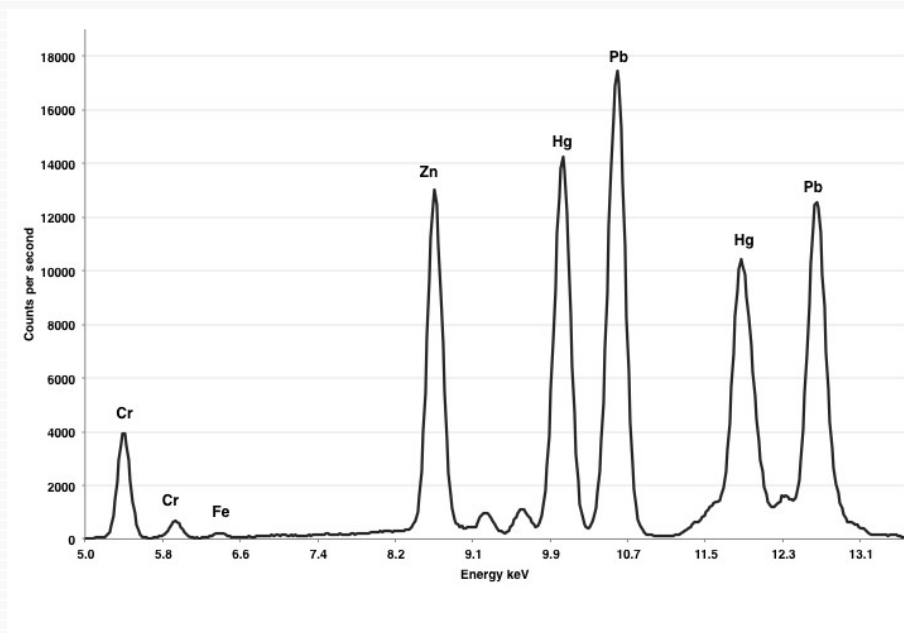


**Fig. 15** Schéma principu XRF analýzy za použití ručního spektrometru

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEINVAZIVNÍ METODY

- Rentgen-fluorescenční analýza (XRF)

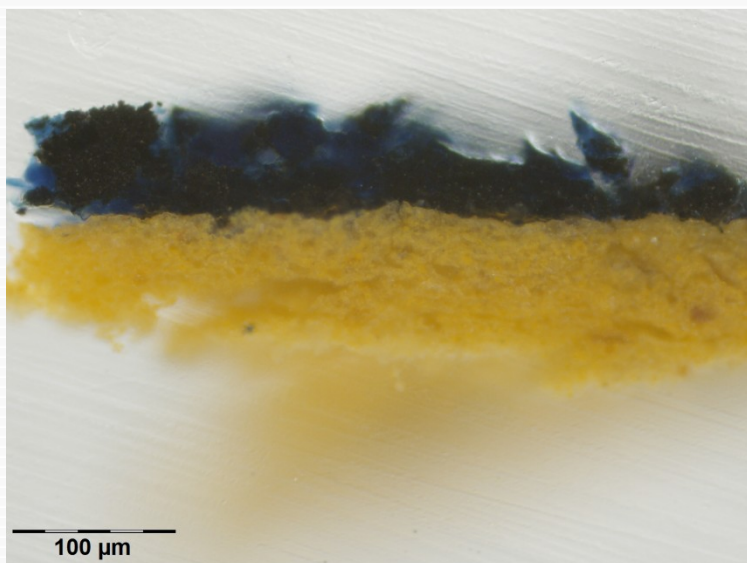


**Fig. 16** Příklad XRF spektra

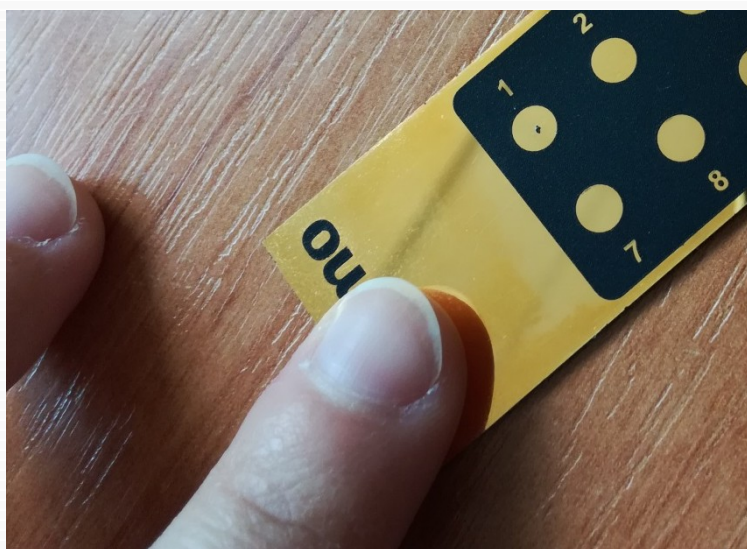


**Fig. 17** Ruční XRF

# ANALÝZY ODEBRANÝCH VZORKŮ/ŘEZŮ



**Fig. 18** Řez modelovým vzorkem malby



**Fig. 19** Mikrovzorek odebraný pro IČ analýzu

mikroskopie

SEM-EDX

infračervená  
spektroskopie

Ramanova  
spektrometrie

prášková  
mikrodifrakce

LIBS

LA-ICP-MS

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEDESTRUKTIVNÍ METODY

- 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 vlnově
- Ramanova spektroskopie – molekulová spektrometrie, 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, dojde k vyzáření rozptýleného fotonu o jiné energii než původní foton, podmínkou je změna polarizovatelnosti molekuly; poskytuje tzv. *fingerprint* zkoumané látky

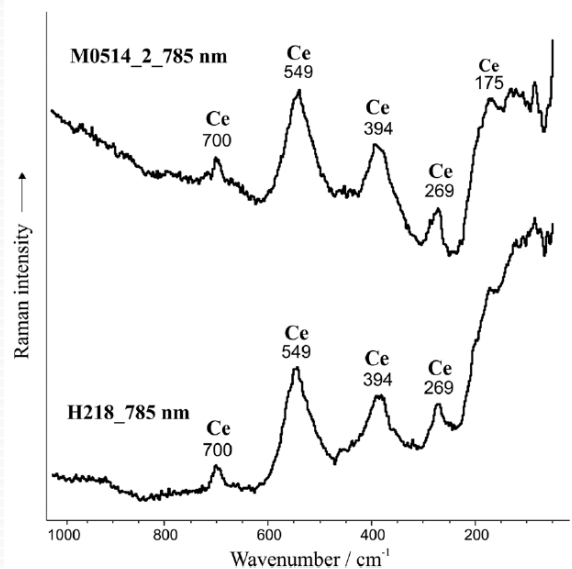


Fig. 20 Ramanova spektra

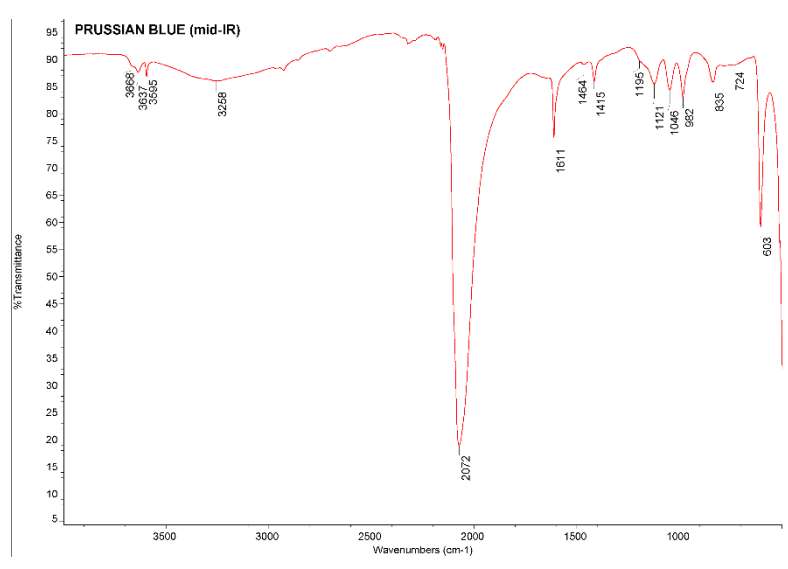


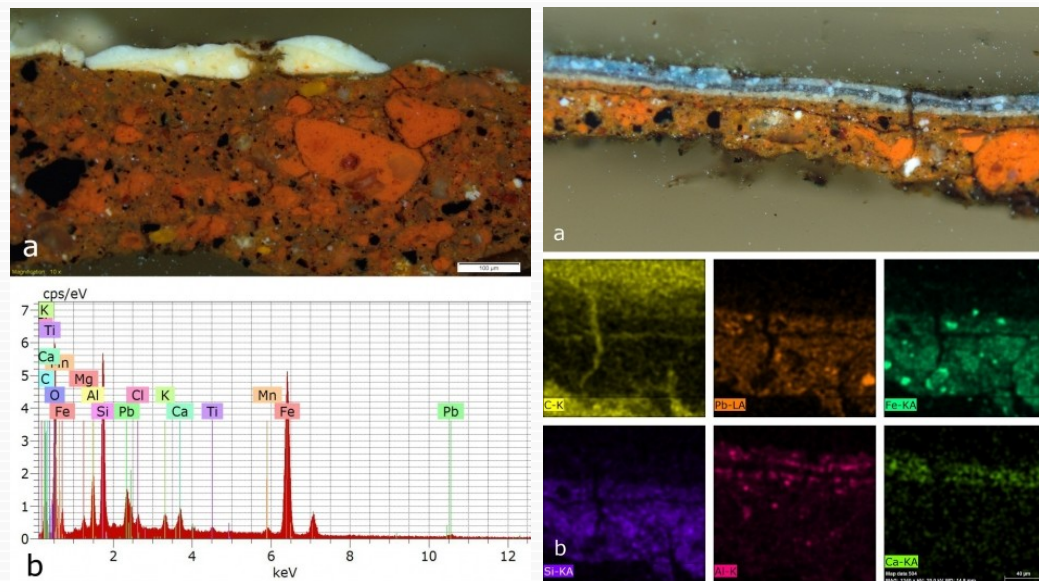
Fig. 21 IČ spektrum



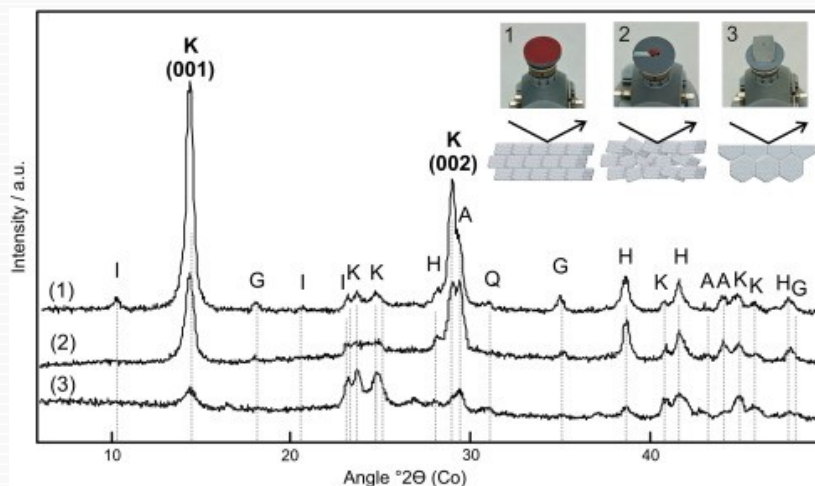
# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## NEDESTRUKTIVNÍ METODY

- SEM-EDX – elektronová spektrometrie s energiově-disperzním spektrometrem, primárním zářením je vysokoenergetický elektronový svazek, prvková metoda, detekuje se charakteristické RTG záření
- prášková mikrodifrakce (mikro-XRD) - 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 mřížce a popsat strukturu nebo identifikovat přítomné fáze ve vzorcích



**Fig. 22** Spektrum ze SEM-EDX + distribuční mapy jednotlivých prvků



**Fig. 23** Difraktogram získaný metodou micro-XRD

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

## MIKROINVAZIVNÍ 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; vzniklé částice jsou ionizovány a ionty 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
- obě metody mají výborné prostorové rozlišení → lze je využít k mapování nebo hloubkovému profilování

# MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- LIBS a LA-ICP-MS

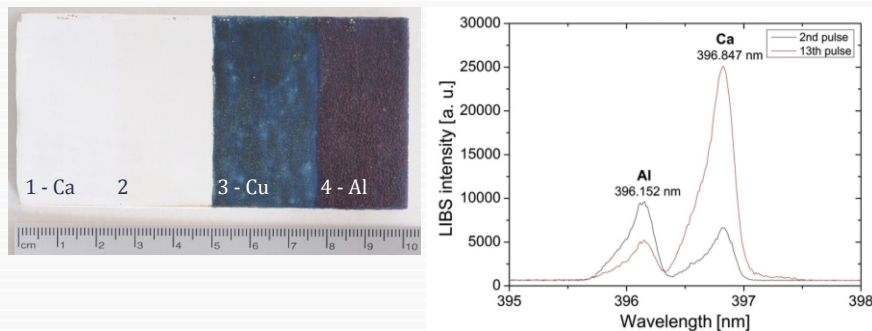


Fig. 23 Modelový vzorek + LIBS spektra

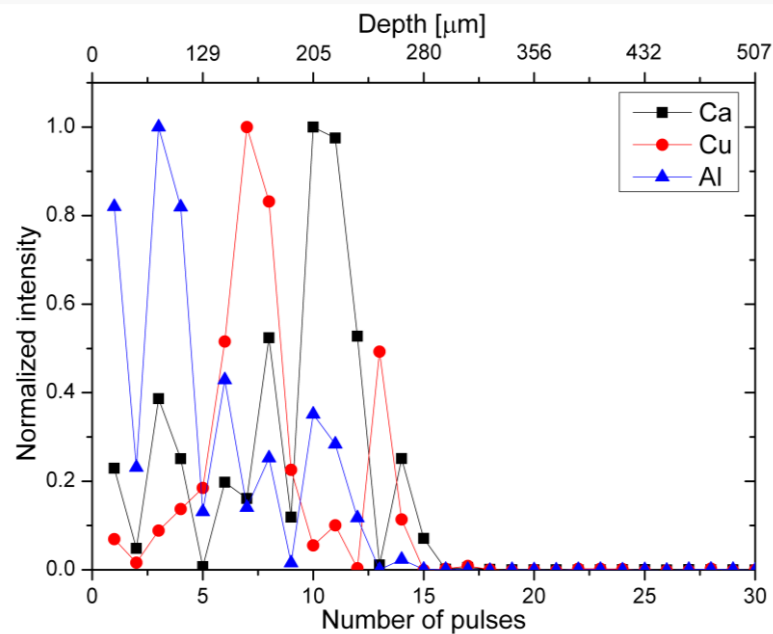


Fig. 24 Hloubkový profil modelového vzorku z LIBS spekter

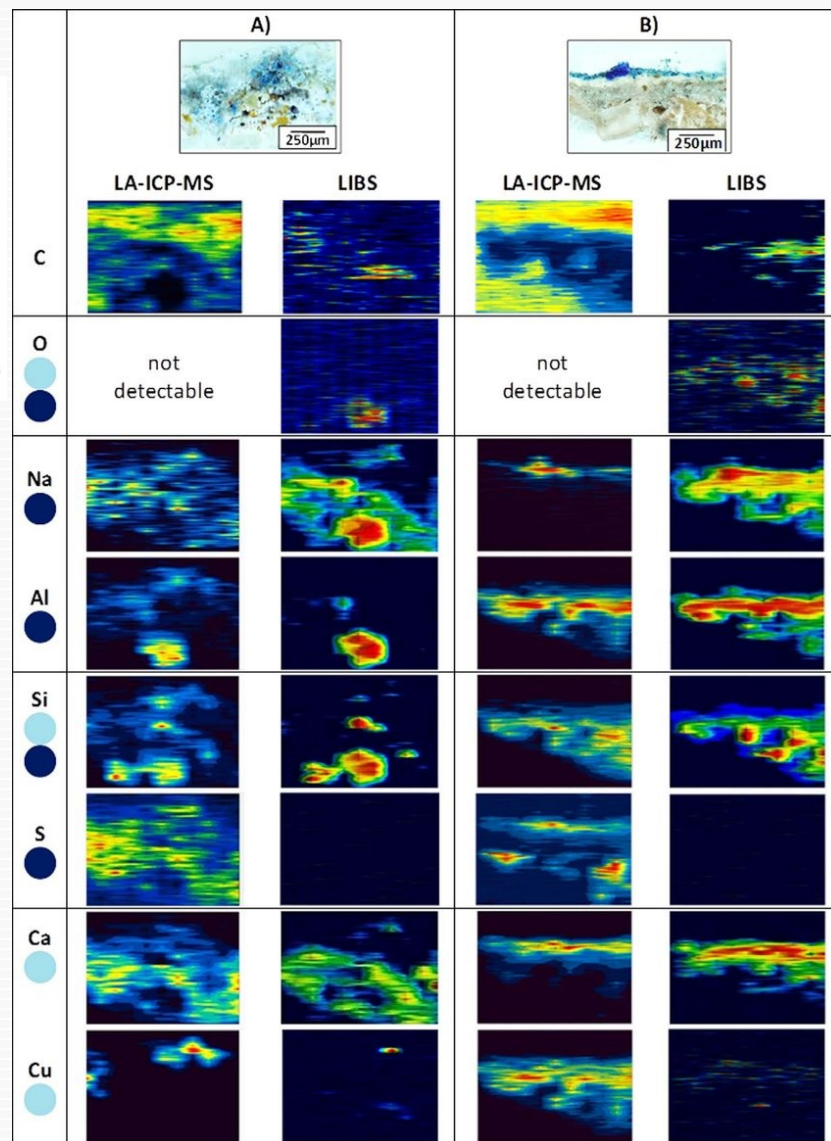


Fig. 25 Mapování na řezu vzorku malby



# RESTAURÁTOR NEBO PADĚLATEL?

JEF VAN DER VEKEN

- restaurátor, amatérský surrealistický malíř, kopista
- po absolvování kurzu kreslení na AVU v Antverpách se zdokonaloval kopírováním starých mistrů na zakázku (Jan van Eyck, Rogier van der Weyden), na výstavě vlámského a belgického umění 1300-1900 bylo jedno z jeho děl vystaveno jako originál
- prakticoval tzv. hyperrestaurování, což vyvolávalo otázky o mezích přijatelných restaurátorských praktik, později se nicméně stal uznávaným restaurátorem Belgického královského muzea výtvarných umění
- tvořil kopie vlámských mistrů, které upravoval a patinoval, aby působily autenticky

# RESTAURÁTOR NEBO PADĚLATEL?

JEF VAN DER VEKEN

- kopie odcizené oltářní desky Spravedliví soudci z Ghentského oltáře (bratři van Eyckové)
  - ukradena, nabídky výkupného, van der Veken se nabídl, že vyrobí kopii
  - odlišnosti od originálu: jeden ze soudců má tvář krále Leopolda III., odstraněný prsten jiného soudce, odkrytí tváře za čepicí dalšího z nich
  - nápis na zadní straně: *Udělal jsem to z lásky a z povinnosti. A z pomsty. Zlomyslné nápady nikdy nezmizely.*
  - dodnes je součástí oltáře
  - průzkum a restaurování oltáře – 2010, Getty Conservation Institute, prokázalo, že se jedná pouze o kopii
    - <http://closertovaneyck.kikirpa.be/>

# NEJSLAVNĚJŠÍ PADĚLATEL

## HAN VAN MEEGEREN

- nejslavnější padělatel Vermeera, neuznaný malíř
- tvořil obrazy ve stylu Vermeera s křesťanskou tematikou, které vydával za ztracené originály
- poté co prodal jeden ze svých obrazů Göringovi, byl souzen za kolaboraci s nacisty a raději se přiznal, soud mu ale nechtěl věřit
- pravdivost jeho tvrzení byla prokázána přítomností moderních chemikálií (bakelit 20. stol., kobaltová modř 19. stol.) a pomocí radiografie (zobrazení původní malby pod jedním z jeho obrazů)
- <https://www.ceskatelevize.cz/porady/898901-dobrodruzstvi-kriminalistiky/200310910500008/>



**Fig. 28** Emauzští učedníci



**Fig. 29** van Meegeren maluje obraz ve stylu Vermeera přímo před soudem

# RESTAURÁTOR USVĚDČUJÍCÍ PADĚLKY

## FRANTIŠEK MAKEŠ

- malíř, restaurátor švédských královských sbírek, biochemik, původem ze Zlína, žije ve Švédsku
- studoval na AVU, tři roky strávil studiem restaurování u B. Slánského
- byl pozván do Švédska ke spolupráci na restaurování malířských sbírek uložených na zámku Skokloster (především odstraňování plísní po předchozích nevhodných restaurátorských zásazích)
- vyvinul metodu enzymatické konsolidace maleb krillovými enzymy
- podařilo se mu odhalit mnoho padělků
- <https://vltava.rozhlas.cz/osudy-frantiska-makese-5049765>

## 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** MILANO, E. Diploma thesis presentation

**Fig. 5, 6** FONTANA R. et al.: *From Leonardo to Raffaello insights by VIS IR reflectography*. Acta Artis Academica, Praha, 2014.

**Fig. 7** DAFFARA C. et al.: *Multispectral Infrared Reflectography to Differentiate Features in Paintings*. Microscopy and microanalysis, 17 (2011), 691-695.

**Fig. 9** SALERNO E. et al.: *Analysis of Multispectral Images in Cultural Heritage and Archaeology*. Journal of Applied and Laser Spectroscopy, 1 (2014), 22-27.

**Fig. 12** *Infrared reflectography* [online]. [accessed 2018-16-05]. Accessible from: <http://www.artic.edu/collections/conservation/revealing-picasso-conservation-project/examination-techniques/infrared>

**Fig. 15** *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. 16** *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. 17** *DELTA R&D Handheld XRF Analyzer* [online]. [accessed 2018-18-05]. Accessible from: [https://innovx.ca/DELTA\\_R\\_D.html](https://innovx.ca/DELTA_R_D.html)

**Fig. 20** KOŠAŘOVÁ V. et al.: *Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 44 (2013), 1570-1577.

**Fig. 21** *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials* [online]. [accessed 2020-12-05]. Accessible from: [http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/paint/pigments/prussian-blue/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/pigments/prussian-blue/)

**Fig. 22** ZAGORA J.: *SEM-EDX Pigment Analysis and Multi-Analytical Study of the Ground and Paint layers of Francesco Fedrigazzi's painting from Kostanje*. Available from: <https://doi.org/10.4000/ceroart.3248>

**Fig. 23** HRADIL D. et al.: *Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques*. Microchemical Journal, 125 (2016), 10-20.

**Fig. 25** SYTA O. et al.: *Elemental imaging of heterogeneous inorganic archaeological samples by means of simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry measurements*. Talanta, 179 (2017), 784-791.

**Fig. 26** HRADILOVÁ J., HRADIL D.: *Neinvazivní průzkum malířských výtvarných děl radiografickými a roentgen-fluorescenčními metodami*, Praha, 2015.

**Fig. 27(a)** *Gioventù* [online]. [accessed 2022-05-04]. Accessible from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Giovent%C3%B9>

**Fig. 27(b)** CALZA C. et al.: *Analysis of the painting "Gioventù" (Eliseu Visconti) using EDXRF and computed radiography*. Applied Radiation and Isotopes. 68 (2010), 861-865.

**Fig. 28** *Emauzští učedníci* [online]. [accessed 2022-25-04]. Accessible from: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/21/EmmausgangersVanMeegeren1937.jpg/800px-EmmausgangersVanMeegeren1937.jpg>

**Fig. 29** *Jako důkaz své nevinu maluje Meegeren obraz Kristus mezi učenci ve stylu Vermeera* [online]. [accessed 2022-25-04]. Accessible from: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/02/HanVanMeegerenOct1945.jpg/1024px-HanVanMeegerenOct1945.jpg>

## ZDROJE:

CALZA C. ET AL.: ANALYSIS OF THE PAINTING “GIOVENTÙ” (ELISEU VISCONTI) USING EDXRF AND COMPUTED RADIOGRAPHY. APPLIED RADIATION AND ISOTOPES. 68 (2010), 861-865.

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

CHARNEY N.: FALZIFIKACE UMĚNÍ, ZLÍN, 2015.

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)

JEF VAN DER VEKEN [ONLINE]. [ACCESSED 2022-25-04]. ACCESSIBLE FROM:  
[HTTPS://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/JEF\\_VAN\\_DER\\_VEKEN](https://en.wikipedia.org/wiki/Jef_Van_der_Veken)

FRANTIŠEK MAKEŠ [ONLINE]. [ACCESSED 2022-25-04]. ACCESSIBLE FROM: [HTTPS://FRANTISEKMAKES.CZ/](https://frantisekmakeš.cz/)

## PODĚKOVÁNÍ:

Obrázky č. 4, 8, 10, 11, 13 a 14 pochází z projektu zpracovaném v rámci pracovní stáže Erasmus+ v Istituto Nazionale di Ottica, Florencie, Itálie pod vedením Jany Striové, Ph.D. a prof. Raffaely Fontana.