

Průvodní zpráva k metodice vypracované v rámci projektu NAKI DF12P01OVV048

Přenosné rentgen-fluorescenční analyzátoři: metodika pro jejich použití v neinvazivním průzkumu malířských děl *in situ*

Dr. David Hradil
RNDr. Janka Hradilová

Akademie výtvarných umění v Praze
Laboratoř ALMA

2015

1. Cíl metodiky

Cílem metodiky je popsat obecné limity přenosných XRF přístrojů (aktuálně dostupných a nově vyvíjených) v aplikaci pro materiálovou analýzu malířských výtvarných děl, popsat rizika mylných interpretací v daném kontextu a poskytnout praktický návod pro začlenění této metody do standardního průzkumu malířských děl. Nejde jen o analytické testy vztahující se ke konkrétnímu přístroji, ale spíše o obecné principy s vazbou na praktické použití. Metodika je určena odborníkům a poučeným laikům bez ohledu na výchozí vzdělání, kteří chtějí metodu používat v praxi památkové péče nebo v rámci mezioborového výzkumu výtvarného umění, a to jako součást neinvazivní fáze takového výzkumu, při které není nutný jakýkoliv zásah do výtvarného díla a často ani transport na specializované pracoviště.

2. Vlastní popis metodiky

Dle kritéria vysoké mobility, flexibility, a tedy univerzálnosti použití v praxi byly pro účely vypracování této metodiky vybrány přenosné/ruční XRF analyzátoři, zastoupené komerčně dostupnými přístroji firmy Oxford Instruments (X-MET 3000 TXR s Rh anodou, polovodičovým Si-PIN detektorem a udaným detekčním rozsahem od atomového čísla 40 - Ca) a Olympus-InnovX (DELTA Premium s Rh anodou, SDD detektorem a udaným detekčním rozsahem od atomového čísla 12 – Mg). První z přístrojů zastupuje starší generaci ručních analyzátorů, druhý pak soudobou řadu využívající SDD detektory, což výrazně zvýšilo rychlost analýzy a zejména detekční rozsah v oblasti lehkých prvků. Většinu závěrů tohoto testování lze zobecnit pro celou skupinu přenosných XRF analyzátorů bez ohledu na jejich aktuální technické parametry. Vlastní testování probíhalo na (i) sérii cíleně připravených modelových vzorků simulujících různě komplikované malby (jednovrstvé až vícevrstvé systémy o různém složení), dále na (ii) archeologických kovových předmětech a za (iii) technologických kopiích reálných maleb, jejichž příprava se opírala o znalosti materiálů a techniky malby různých období, získané dlouholetou expertní činností laboratoře ALMA. Analytické testy se týkaly

zejména penetrační hloubky, detekčních limitů a limitů kvantitativních analýz vždy v přímé vazbě na interpretaci výsledků v daném kontextu.

Mezi dalšími metodami neinvazivního materiálového průzkumu, jakými jsou například přenosné spektroskopické metody (infračervená a Ramanova spektroskopie) má přenosná XRF několik výhod – je velmi univerzální, tj. hodí se pro většinu malířských děl, je flexibilní, mobilní a rychlá, funguje prakticky za všech podmínek a její provoz je velmi levný. Obecným limitem pro použití přenosné XRF v praxi materiálového průzkumu malířských děl je takové složení malby, které je založeno výhradně na chemických prvcích mimo detekční rozsah přístroje, tedy maleb na bázi organických barviv, což může být případ některých maleb současného a moderního umění.

K nejdůležitějším obecným závěrům metodiky patří, že: (i) metoda vždy přináší nové informace o složení díla, které nelze zjistit jiným neinvazivním způsobem – je proto vhodná i tam, kde nelze odebrat vzorky nebo do malířského díla jakýmkoliv způsobem zasahovat (např. umělecko-historický výzkum přímo v galeriích), (ii) metoda vhodně doplňuje výsledky neinvazivního průzkumu optickými a prozařovacími metodami a měla by být prováděna současně s nimi, (iii) v rámci průzkumu předcházejícího restaurování je třeba řadit metodu před odběr vzorků - její výsledky následný odběr zefektivní vytipováním vhodných míst k podrobné analýze - to přináší podstatnou časovou i finanční úsporu a především se zamezí nadbytečným zásahům do výtvarného díla, a (iv) Interpretace dat má limity a musí být prováděna kvalifikovaně a v kontextu – v naprosté většině případů je k definitivní odpovědi nutná návaznost na další metody.

3. Srovnání novosti postupů

Po instrumentální stránce není v současné době metoda bodové neinvazivní analýzy s pomocí přenosných rentgen-fluorescenčních analyzátorů přístupem novým - vyvíjí se od 90. let minulého století; v zahraničí je nicméně využívání metody v průzkumu malířských děl dosud mnohem častější než v ČR. Absence komplexního a dobře definovaného metodického přístupu je v ČR i v zahraničí srovnatelná, proto jsou chybné interpretace časté. Metodické testování, pokud se v literatuře vyskytne, je vždy omezeno jen na technickou-přístrojovou složku a je příliš vzdáleno praktické aplikaci pro materiálově a technologicky komplikované objekty anebo, na druhou stranu, je empiricky spojeno jen se zcela konkrétním objektem a nemá tedy obecnější platnost.

Tato metodika se záměrně věnuje jen jednomu aplikačnímu směru – analýze malířských děl – tak, aby bylo možno optimalizovat postup od parametrů vlastní analýzy až po konečné interpretace v širším kontextu, jako je malířská technika, datace děl nebo provenienční analýza. Jiný kontext totiž znamená i jiné požadavky na metodický přístup, nejde jen o vlastní sběr dat analytickým nástrojem. Důrazem na rizika mylných interpretací (i přes formálně správný analytický přístup) je tato metodika skutečně nová a opírá se o široké testování a četné případové studie. Zcela nové je rovněž provázání bodových analýz s metodou „plošné XRF“ (nově vyvinuté v tomto projektu), kde bodové analýzy slouží ke kalibraci při tvorbě prvkových map snadno přenosným zařízením s pixelovými detektory. V tomto bodě metodika navazuje na další metodiky vytvořené v rámci projektu NAKI DF 12P01OVV048.

Tato metoda má proto především vymezit limity a kompetence pro uvážlivé použití metody v praxi průzkumu výtvarných děl, upozornit na kontraproduktivní způsoby aplikace a naopak ukázat způsoby synergické s ostatními souběžnými i návaznými metodami průzkumu. Má zvýšit kompetenci všech potenciálních uživatelů a měla by být aplikována na každém

pracovišti, které se průzkumu malířských výtvarných děl věnuje. Je přitom žádoucí, aby každý nový uživatel alespoň konzultačně spolupracoval se zkušenějšími pracovišti v dané oblasti aplikace.

4. Popis uplatnění metodiky

Tato metodika vymezuje limity a kompetence pro uvážlivé použití metody přenosné XRF v praxi průzkumu výtvarných děl, upozorňuje na kontraproduktivní způsoby aplikace a naopak ukazuje způsoby synergické s ostatními souběžnými i návaznými metodami průzkumu. Má zvýšit kompetenci všech potenciálních uživatelů a měla by být aplikována na každém pracovišti, které se průzkumu malířských výtvarných děl věnuje – zejména jde o restaurátorské ateliery a laboratoře, a to jak při vysokých školách a dalších výzkumných organizacích v ČR, tak působící samostatně, dále o muzea, galerie a památkové instituce se sbírkami malířského umění, které provádějí jejich průzkum nebo o jeho zadávání a parametrech rozhodují, případně umělecko-historická pracoviště, která provádějí vlastní badatelský výzkum malířských děl.

Správné použití přenosné XRF přináší okamžité úspory – informace sbírané neinvazivně nevyžadují nákladný transport díla na specializovaná pracoviště a pokud se dílo restauruje, lze výrazně omezit nutný odběr vzorků. Materiálový průzkum se tak provede řádově levněji a navíc šetrněji k výtvarnému dílu (při dosažení obdobných výsledků jako při aplikaci dosud převažujícího klasického postupu průzkumu bez aplikace mobilních analytických metod).

Subjekty, s nimiž bude uzavřena smlouva o využití výsledku:

- 1) Fakulta restaurování Univerzity Pardubice v Litomyšli (katedra chemicko-technologická a restaurování), projednáno s Ing. Karlem Bayerem a doc. Jaroslavem Altem, akad. mal. Metodika bude uvedena do praxe při materiálovém průzkumu uměleckých děl a při výuce studentů.**
- 2) Restaurátorské oddělení Moravské galerie v Brně, projednáno s akad. mal. Igorem Fogašem. Metodika bude uvedena do praxe při materiálovém průzkumu uměleckých děl.**

Je pravděpodobné, že budou metodiku využívat i další subjekty. Metodika je zaměřena nejen na vlastní provádění měření, ale především na komplexní a informovanou interpretaci dat z těchto pokročilých analýz. Není tedy rozhodující to, zda dané přístroje instituce využívající metodiku aktuálně vlastní, to se může v budoucnu měnit a je v praxi velmi běžná i spolupráce s vlastníky přístrojů či výrobci. Je ale důležité, aby metodicky správně postupoval ten, kdo výsledky interpretuje v rámci komplexního průzkumu výtvarných děl.

5. Seznam související literatury

Alfeld M., Pedrosa J.V., Van Eikema Hommes M., Van der Snickt G., Tauber G., Blaas J., Haschke M., Erler K., Dik J., Janssens K.: A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (2013a), 760–767.

Bonizzoni L., Caglio S., Gallic A., Poldi G.: Comparison of three portable EDXRF spectrometers for pigment characterization. *X-Ray Spectrometry* 39 (2010), 233–242.

Bonizzoni L., Colombo C., Ferrati S., Gargano M., Greco M., Ludwig N., Realini M.: A critical analysis of the application of EDXRF spectrometry on complex stratigraphies. *X-Ray Spectrometry* 40 (2011), 247–253.

- Grygar T.**, Hradil D., Hradilová J., Bezdička P., Fogaš I., Machovič V.: Neapolská žluť s obsahem cínu v 18.-19. století: technologická zvláštnost nebo zapomenutý pigment? Sborník z konference konzervátorů a restaurátorů, Chebu 5. 7.9. 2006, 85-88. Technické muzeum v Brně, 2006. ISBN 80-86413-35-
- Haschke M.**, Eggert F., Elam W. T.: Micro-XRF excitation in an SEM. *X-Ray Spectrometry* 36 (2007), 254–259.
- Herm Ch.:** Mobile micro-X-ray fluorescence analysis (XRF) on medieval paintings. *Chimia* 62/11 (2008), 887-898.
- Hocquet F.P.**, Calvo del Castillo H., Cervera Xicotencatl A., Bourgeois C., Oger C., Marchal A., Clar M., Rakkaa S., Micha E., Strivay D.: Elemental 2D imaging of paintings with a mobile EDXRF system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399 (2011), 3109–3116
- Hradil D.**, Hradilová J., Bezdička P., Švarcová S.: Provenance study of Gothic paintings from North-East Slovakia by hand-held XRF, microscopy and X-ray microdiffraction. *X-ray Spectrometry* 37 (2008), 376-382.
- Hradil D.**, Hradilová J., Fogaš I., Hrdličková-Kučková Š. (2013): Přínos materiálových analýz pro interpretaci techniky malby a umělecko-historická bádání obecně. Akademie výtvarných umění v Praze 2013, 104 stran. ISBN 978-80-87108-43-7
- Hradil D.**, Fogaš I., Miliani C., Daffara C.: Neinvazivní analytické metody při průzkumu obrazů vídeňské školy konce 18. a v 19. století. *Technologia Artis* 2006, Akademie výtvarných umění v Praze, 2006, 20-28. ISBN 80-239-7986-8
- Hradil D.**, Grygar T., Hradilová J., Bezdička P., Grúnwaldová V., Fogaš I., Miliani C.: Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows. *Journal of Cultural Heritage* 8/4 (2007), 377-386.
- Hradilová J.**, Bezdička P., Fogaš I., Hradil D. A deeper insight into the technique of painted anaplast - one popular way of making copies in the 19th century, Painting technique – ICOM, 18.-20.9. 2013, Rijksmuseum Amsterdam.
- Hradilová J.**, **Hradil D.:** Základní hry, signováno F. Kupka. Nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze, 2008, 4 strany.
- Hradilová J.**, **Hradil D.:** Dvojbarevná fuga (Amorfa), signováno F. Kupka. Nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze 2008, 4 strany.
- Hradilová J.**, **Hradil D.:** Oltář sv. Martina, Kostel sv. Biskupa Martina z Tours, Lipany, okr. Prešov, Slovensko. Nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze, 2010, 20 stran.
- Hradilová J.**, Hradil D., Kotulanová E., Švarcová S. (2009): Nástěnné malby v Kostolanech pod Tribečom: materiály, technika a příčiny jejich poškození. Kapitola v monografickém čísle časopisu *Monumentorum Tutela* 21 (2009), 153-174.
- Hradilová J.**, Hradil D., Svetková A., Novotná M.: Artistic and material traits of the workshop of the Master of the Matejovce altarpiece, 15th century, Slovakia / Výtvarné a materiálové znaky dielne Majstra Matejovského oltára, 15. storočie, Slovensko. *Technologia Artis* 6 (2008), 98-123.

Hradilová J., Míslarová H.: Painting technique of portraits painted in the 19th century by Friedrich von Amerling / Technika malby portrétů 19. století od Friedricha von Amerlinga. *Acta Artis Academica* 2010 – Proceedings of the 3rd interdisciplinary conference of ALMA, Prague, November 24-25 2010, Akademie výtvarných umění v Praze, 137-164. ISBN: 978-80-87108-14-7

Kanngießer B., Malzer W., Mantouvalou I., Sokaras D. Karydas A.G.: A deep view in cultural heritage—confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis. *Applied Physics A* 106 (2012), 325–338

Musílek L., Čechák T., Trojek T.: X-ray fluorescence in investigations of cultural relics and archaeological finds. *Applied Radiation and Isotopes* 70/7 (2012), 1193-1202.

Sawczak M., Kamińska A., Rabczuk G., Ferretti M., Jendrzewski R., Sliwiński G.: Complementary use of the Raman and XRF techniques for non-destructive analysis of historical paint layers. *Applied Surface Science* 255 (2009) 5542–5545.

Sitko R.: Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than ‘infinite thickness’: Difficulties and possibilities. *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 1161–1172

Tichý V., Holý T., Jakůbek J., Linhart V., Pospíšill S., Vykydal Z.: X-ray fluorescence imaging with pixel detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 591 (2008) 67–70

Trojek T., Čechák T., Musílek L.: Monte Carlo simulations of disturbing effects in quantitative in-situ X-ray fluorescence analysis and microanalysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 619 (2010) 266–269.

Yonehara T., Yamaguchi M., Tsuji K.: X-ray fluorescence imaging with polycapillary X-ray optics. *Spectrochimica Acta Part B* 65 (2010), 441–444.

6. Seznam literatury a nepublikovaných zpráv předcházející metodice

Fogaš I., Svobodová K.: Modulární metoda čištění malby v praxi. Restaurování Uprkova obrazu Jízda králů. Fórum pro konzervátory a restaurátory, Technické muzeum v Brně, 2014, 65-70. ISBN:978-8087896-08-2

Fogaš I., Wörgötter Z., Hradilová J., Hradil D., Zikmund T., Kaiser J.: Investigation of Madonna in the travel altar of Robert of Anjou from the collection of Moravian gallery in Brno / Průzkum Madony cestovního oltářiku Roberta z Anjou ze sbírek Moravské galerie v Brně. *Acta Artis Academica* 2014 - Proceedings of the 5th interdisciplinary conference of ALMA, Prague, November 20-21, 2014 Akademie výtvarných umění v Praze, (2014) 203-228. ISBN:978-80-87108-48-2

Hradil D., Hradilová J., Kočí E., Švarcová S., Bezdička P., Maříková-Kubková J.: Unique Pre-Romanesque murals in Kostofany pod Trábečom, Slovakia: painting technique and causes of damage. *Archaeometry* 55/4 (2013), 691-706.

Hradil D., Hradilová J., Švarcová S., Bezdička P., Čermáková Z., Bartlová M.: Gothic painted decorations in the gallery of the castle in Lidzbark Warmiński - a Bohemian track in northern Poland II: materials sings of provenance / Gotická malířská výzdoba na hradním ochozu v Lidzbarku Warmińském – česká stopa v severním Polsku II: materiálové provenienční znaky. *Acta Artis Academica* 2012 - Proceedings of the 4th interdisciplinary conference of ALMA, Prague, November 21-23 2012, Akademie výtvarných umění v Praze, 59-78. ISBN: 978-80-87108-33-8.

Hradil D., Zlámalová Cílová Z., Knížová Kněžů M., Rohanová D., Hradilová J., Bezdička P., Kracík Štorkánová M.: Investigations in Malbork and Kwidzin I. Results of non-invasive and non-destructive analyses of glass tesserae. Nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA a VŠCHT v Praze, 2015, 15 stran.

Hradilová J., Hradil. D.: Moderní umění: Ota Janeček, Josef Čapek a Emil Filla, malba na papíře, Identifikace mobilní rtg. fluorescenci a mobilní IČ spektroskopii. Nepublikované zprávy o materiálovém průzkumu, Laboratoř ALMA, AVU Praha, 2013.

Hradilová J., Hradil D.: Jízda Králů, signováno Joža Uprka. Nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze, 2013, 11 stran.

Hradilova J., Hradil. D.: Nástěnná a nástropní malba v kapli Obrácení sv. Pavla. Nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze, 2014, 11 stran.

Hradilova J., Hradil. D.: Triptych Smrt Panny Marie, Vlašský dvůr v Kutné Hoře, Kaple sv. Václava a sv. Vladislava, Nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze, 2014, 12 stran.

Hradilová J., Hradil D., Fogaš I., Zmydlená M.: Newly found romanesque Madonna of Sedes Sapientiae type coming from a Czech private collection with elements of west European fine arts tradition / Nově objevená románská Madona typu Sedes Sapientiae z české soukromé sbírky s prvky západoevropské výtvarné traduce. Acta Artis Academica 2012 - Proceedings of the 4th interdisciplinary conference of ALMA, Prague, November 21-23, Akademie výtvarných umění v Praze, 105-126. ISBN: 978-80-87108-33-8