Umění a přírodní vědy

Štěpánka Chlumská,
Radka Šefců (eds.)

Umění a přírodní vědy

Odborná recenze: RNDr. Marek Kotrlý, Ph.D.
© Národní galerie v Praze, 2017
ISBN 978-80-7035-668-5

Obsah

Úvodem 4
Štěpánka Chlumská, Radka Šefců

Konfokální mikrorentgenová fluorescenční analýza 6
Tomáš Trojek

Význam, využití a interpretace konfokální mikrorentgenové fluorescenční analýzy při průzkumu deskové malby 20
Radka Šefců, Václava Antušková

Organická analýza metodou plynové chromatografie s hmotnostní spektroskopií a vybraná díla ze Sbírky starého umění Národní galerie v Praze 36
Václav Pitthard

Využití mikroskopických technik při identifikaci dřeva 49
Václava Antušková

Identifikace výtvarných materiálů na deskách Třeboňského oltáře 61
Radka Šefců, Ivana Turková

Bez polychromie: monochromní povrchová úprava středověkých soch v barvě dřeva 83
Helena Dáňová, Anna Třeštíková

Úvodem

Štěpánka Chlumská, Radka Šefců

obsah

Název *Umění a přírodní vědy* s poetickou nadsázkou naznačuje spojnici, z níž jsme jako editorky vycházely při koncepci této publikace. Je výsledkem spolupráce řešitelského týmu a přizvaných specialistů z různorodých oborů a institucí, kteří při své práci na projektu podpořeném z programu NAKI řešili specifická zadání a metodologické otázky, které studium děl starého umění přináší. U zrodu projektu *Historické technologie a moderní metody průzkumu*[1] stála mimořádně inspirativní spolupráce specialistů Národní galerie v Praze a Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT při neinvazivním průzkumu vybrané skupiny sbírkových předmětů. Tato spolupráce kromě konkrétních dat z průzkumů poskytla nové podněty pro budoucí práci a upřesnila okruh otázek, na které by bylo vhodné cílit šířeji založeným projektem. Kromě významného a systematického obohacení našich znalostí o zkoumaných dílech projekt přinesl inovaci některých užívaných analytických metod. Nejvýznamnějším technologickým pokrokem bylo sestavení unikátního funkčního vzorku aparatury pro konfokální rentgenovou fluorescenční analýzu, dosud jediného v České republice, o němž pojednává úvodní text v této publikaci. Data z průzkumů uměleckých děl byla získávána zejména neinvazivními metodami, v řadě případů však bylo třeba tato data ověřit či doplnit dalšími analytickými postupy, mnohé z nich jsou popsány v jednotlivých statích. Nejde však o plný výčet provedených průzkumů v rámci zmiňovaného grantového projektu, samostatná publikace byla věnována fenoménu přípravné kresby a jejím technologickým souvislostem (výstava a doprovodná publikace *Očím skryté*[2]). Následovala publikace věnovaná výzdobným technikám ve středověkém malířství a sochařství (výstava a doprovodná publikace *Očím na odiv*[3]). Velká část výsledků byla publikována formou databází, odborných článků a příspěvků v konferenčních sbornících.[4] Publikace *Umění a přírodní vědy* tak doplňuje okruh témat, kterými se studium dobové praxe v malířských a sochařských dílnách středověku zabývá. Věříme, že se autorům podařilo výsledky své práce představit tak, aby čtenáře obohatily a byly přístupné i v případě, že nejsou specialisty v daném oboru. Všem kolegům děkujeme za podnětnou spolupráci.

1 Historické technologie a moderní metody průzkumu. Interpretační možnosti specializovaných metod průzkumu děl středověkého umění s využitím inovativních technologií, projekt podpořen v rámci programu NAKI MK ČR, DF13P010VV010.

2 Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská (eds), *Očím skryté: průzkum podkreseb na deskových malbách 14.–16. století ze sbírek Národní galerie v Praze* (kat. výst.), Praha 2017.

3 Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská – Radka Šefců (eds.), *Očím na odiv. Výzdobné techniky v malířství a sochařství 14.–16. století* (kat. výst.). Praha 2017.

4 Dostupné na: https://www.isvavai.cz/cep?s=jednoduche-vyhledavani&ss=detail&n=0&h=DF13P010VV010

Konfokální mikrorentgenová fluorescenční analýza

Tomáš Trojek

obsah

Úvod

Konfokální mikrorentgenová fluorescenční analýza (konfokální μ-RFA) je neinvazivní metoda zkoumání prvkového složení vzorků umožňující získat informaci o prostorovém rozložení prvků ve vzorku. V anglické literatuře lze tuto metodu kromě nejčastějšího pojmenování „confocal micro-XRF" nalézt i pod mírně odlišnými názvy jako např. „3D-micro X-ray fluorescence", „confocal microbeam XRF" či pod zkratkou „CXRF". Princip konfokálního uspořádání v rentgenové fluorescenční analýze teoreticky navrhli Gibson a Kumakhov již v roce 1993[1] na základě objevu šíření a fokusace záření X kapilární optikou. V roce 1998 byl publikován první experiment realizující nastavení konfokálního uspořádání.[2] První praktická aplikace konfokální μ-RFA na světě však byla publikována teprve v roce 2003, a to na synchrotronovém pracovišti BAMline, BESSY II v Německu.[3] O dva roky později byl zkonstruován i první laboratorní přístroj pro konfokální μ-RFA využívající rentgenku jako zdroj primárního záření X.[4] Velký potenciál této metody při neinvazivním zkoumání vícevrstvých vzorků podnítil vznik řady dalších aparatur pro konfokální μ-RFA, a to jak na několika synchrotronových pracovištích, tak i v laboratořích využívajících rentgenové trubice. Současně s vývojem instrumentace a publikacemi nových přístrojů pro konfokální μ-RFA po celém světě byla metoda rozvíjena i po teoretické stránce. Fundamentální prací zabývající se teoretickým popisem konfokální μ-RFA je práce,[5] která uvádí model konfokálního objemu spolu s odvozením základních rovnic pro popis intenzity detekovaného signálu. Teoretický popis konfokální μ-RFA potom slouží jako základní stavební kámen při vývoji procedur pokročilejšího vyhodnocení naměřených dat z konfokální μ-RFA, a to např. při tzv. kvantitativní konfokální μ-RFA, kdy je cílem určit koncentrace prvků přítomných v různých vrstvách pod povrchem a tloušťky těchto vrstev.

Konfokální μ-RFA je metoda relativně nová, která zatím nepatří mezi standardní a rutinně využívané metody analýzy vzorků. S tím souvisí i skutečnost, že doposud na trhu neexistují žádné komerční konfokální μ-RFA spektrometry. Některé aspekty konfokální μ-RFA

1 W. Gibson – M. A. Kumakhov, Applications of x-ray and neutron capillary optics. *Proc. SPIE 1736, X-Ray Detector Physics and Applications*. 1993.

2 A. Bzhaumikhov – N. Langhoff – J. Schmalz – R. Wedell – V. I. Beloglazov – N. F. Lebedev, Polycapillary conic collimator for micro-XRF. *Proc. SPIE 3444, X-Ray Optics, Instruments, and Missions.* 1998.

3 B. Kanngießer – W. Malzer – I. Reiche, A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up – First archaeometric applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 211, 2003, s. 259–264.

4 B. Kanngießer – W. Malzer – A. F. Rodriguez – I. Reiche, Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 2005, s. 41–47.

5 W. Malzer – B. Kanngießer, A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 2005, s. 1334–1341.

(např. již zmíněná kvantifikace naměřených dat) jsou předmětem aktuálního výzkumu. Konfokální μ-RFA již přesto prokázala velký význam při analýzách nejrůznějších typů vícevrstvých vzorků v řadě odvětví výzkumu. Zvlášť významné uplatnění nachází tato metoda při výzkumu děl kulturního dědictví, jako jsou např. malby, pergameny, rukopisy apod. Největší předností této metody je schopnost neinvazivně rozlišit jednotlivé vrstvy nacházející se pod povrchem vzorku, a to s výborným prostorovým rozlišením řádu desítek mikrometrů.

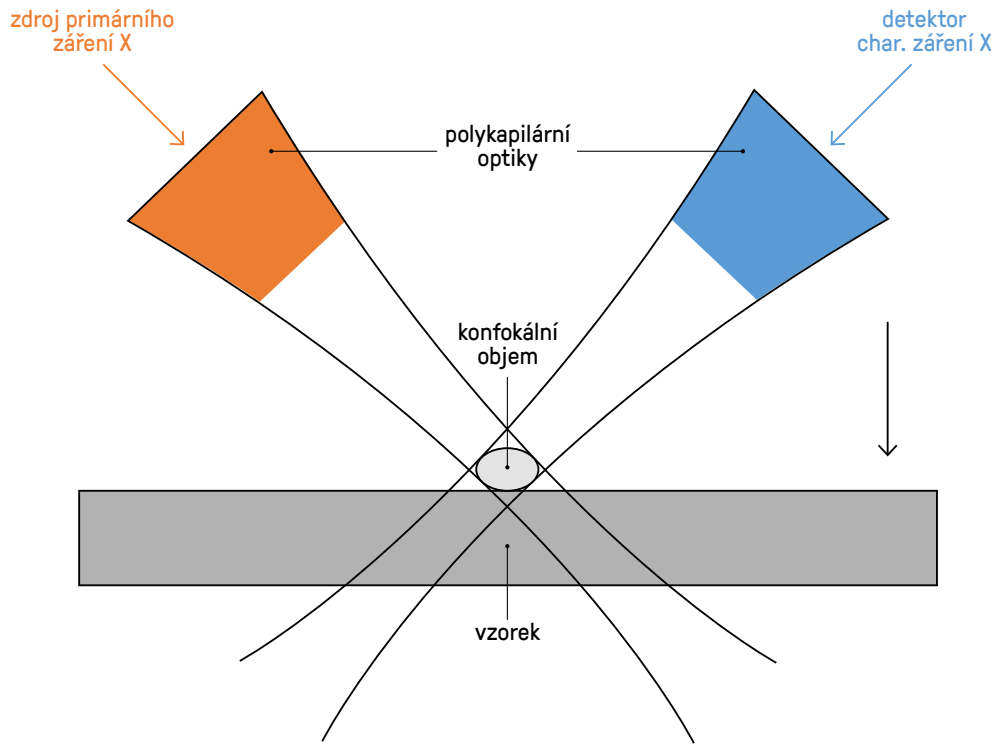
Princip metody

Konfokální μ-RFA je stejně jako klasická rentgenová fluorescenční analýza založena na buzení a detekci tzv. charakteristického záření X, jehož energie jednoznačně vypovídá o protonovém čísle prvku, který je emituje. Fyzikální princip určování prvkového složení u konfokální μ-RFA je tedy shodný s klasickou RFA – ze zdroje primárního záření X (např. rentgenky) vychází fotonový svazek, kterým je měřený vzorek ozařován. Tento svazek ve vzorku budí charakteristické záření X, které je detekováno (nejčastěji) polovodičovým detektorem. Velkou nevýhodou klasické RFA však je, že neposkytuje informaci o prostorovém rozložení prvků ve vzorku, a nelze ji tedy využít pro rozlišení různých podpovrchových vrstev. Je to způsobeno tím, že detektor v uspořádání pro klasickou RFA detekuje najednou veškerý signál přicházející z různých hloubek blízko povrchu vzorku, tudíž nelze rozlišit, z jaké konkrétní hloubky daný foton charakteristického záření X přichází. Jinak řečeno, klasická RFA poskytuje pouze informaci o souhrnném prvkovém složení jisté tenké vrstvy vzorku, jejíž tloušťka je limitována zeslabením primárního i charakteristického záření X.

Tuto nevýhodu eliminuje právě metoda konfokální μ-RFA. Rozdíl oproti klasické RFA spočívá v mírně se lišícím geometrickém uspořádání: v případě konfokální μ-RFA se před vstupním okénkem detektoru nachází optický element, který omezuje jeho „zorné pole“. Tato tzv. sekundární (kolimační) optika tedy vymezuje prostor, ze kterého

může být charakteristické záření X detekováno. Základní schéma uspořádání přístroje pro konfokální μ-RFA je na obr. 1.

Princip rozlišení podpovrchových vrstev v případě konfokální μ-RFA je tedy následující. Svazek primárního záření X je fokusován primárním fokusačním elementem – nejčastěji tzv. fokusační (primární) polykapilární optikou (na obr. 1 oranžově). Charakteristické záření X vzniká ve vzorku po celé dráze svazku primárního záření X, který vystupuje z primární optiky. Před detektorem je však umístěna kolimační (sekundární) optika (modře). V případě, že vzájemná poloha primární a sekundární optiky se nastaví tak, aby se jejich ohniska překrývala, vytvoří tento překryv ohnisek v prostoru pomyslný objem (tzv. konfokální objem), který představuje sondu konfokálního μ-RFA spektrometru. Při tomto uspořádání je detekován pouze signál, který přichází z konfokálního objemu. Rozsah měřitelných hloubek u konfokální μ-RFA je omezen absorpcí primárního i charakteristického záření X stejně jako u klasické RFA, avšak velký přínos konfokální μ-RFA spočívá v možnosti rozlišení jednotlivých podpovrchových vrstev díky vymezení malého objemu, ze kterého analyzovaný signál přichází. Rozsah měřitelných hloubek nepřesáhne 1 mm v lehkých matricích; v těžších matricích lze analyzovat vrstvy do hloubek maximálně desítek až stovek μm.



(obr. 1) Schéma uspořádání konfokální μ-RFA

Praktické provedení konfokální μ-RFA

Analýza vzorku metodou konfokální μ-RFA prakticky probíhá tak, že konfokální objem se postupně v diskrétních krocích nasouvá pod povrch vzorku kolmo na jeho povrch (ve směru šipky na obr. 1) a v každém kroku tohoto hloubkového posunu se naměří spektrum charakteristického záření X. Nasouvání konfokálního objemu pod povrch vzorku lze realizovat buď umístěním vzorku na pohyblivém stojanu či plošince, anebo pohybem soustavy primární a sekundární optiky. Velikost kroku posunu by ale v obou případech měla být volena tak, aby byl výrazně menší, než je velikost konfokálního objemu. Obvyklá hodnota kroku posunu bývá 1–10 μm. Celkem je tedy

obsah

naměřena sada spekter charakteristického záření X, jejichž počet odpovídá počtu hloubkových kroků. Ve všech spektrech se potom vyhledají píky charakteristického záření X, identifikují se jim odpovídající prvky a porovná se intenzita charakteristického záření X těchto prvků v závislosti na hloubkové souřadnici. Výsledkem vyhodnocení získaných dat je potom tzv. hloubkový profil, což je závislost relativní intenzity charakteristického záření X určitého prvku na hloubce ve vzorku. Ze vzájemného posunu relativních intenzit identifikovaných prvků ve vzorku lze potom usuzovat na případnou přítomnost jednotlivých vrstev pod povrchem vzorku, na složení vrstev a jejich sekvenci.

Pokud je cílem zjistit pouze složení vybrané vrstvy v určité hloubce pod povrchem vzorku, není nutné provádět měření celého hloubkového profilu, ale stačí nasunout konfokální objem do odpovídající hloubky pod povrchem vzorku a po dostatečně dlouhou dobu naměřit jedno spektrum charakteristického záření X (tzv. bodové měření). Naopak nejkomplexnější provedení konfokální μ-RFA představuje úplné 3D mapování prvkového složení ve vzorku. V tomto případě se konfokální objem pohybuje nejen v ose kolmé na povrch vzorku, ale i v osách rovnoběžných s jeho povrchem. Tato varianta je však časově velmi náročná a prakticky se provádí jen zřídka. Nejčastěji realizovanou variantou konfokální μ-RFA neznámého vzorku je měření hloubkových profilů, a tedy posun konfokálního objemu v ose kolmé na povrch vzorku. Názorné ukázky aplikací konfokální μ-RFA jsou uvedeny dále.

Přístroj pro konfokální μ-RFA

Aparatura pro konfokální μ-RFA obsahuje kromě dalších doplňkových komponent následující základní součásti: zdroj primárního záření X, primární a sekundární optiku a detektor charakteristického záření X.

Dosud zkonstruované přístroje pro konfokální μ-RFA lze rozdělit na dvě skupiny podle zdroje primárního záření X. První skupinu představují přístroje sestavené na synchrotronových pracovištích, které tedy využívají synchrotron jako zdroj primárního záření X. Svazek

záření X produkovaný v synchrotronu má velmi výhodné vlastnosti pro účel buzení charakteristického záření X – je monoenergetický s přesně nastavitelnou energií, polarizovaný a má nízkou divergenci. K synchrotronovým pracovištím, která disponují konfokálním μ-RFA spektrometrem, patří např. německé synchrotrony HASYLAB,[6] BESSY[7] a ANKA,[8] ESRF ve Francii,[9] CHESS v USA,[10] Beijing synchrotron v Číně[11] či LNLS v Brazílii.[12] Podstatnou nevýhodou synchrotronu je však jeho velikost a cena. Současně s vývojem synchrotronové konfokální μ-RFA byly postupně publikovány i nově zkonstruované přístroje druhého typu, a sice laboratorní přístroje využívající rentgenku jako zdroj primárního záření X.[13] Vhodným zdrojem pro tyto laboratorní konfokální μ-RFA spektrometry jsou vzduchem chlazené rentgenky Coolidgeova typu s nižším výkonem (50–100 W) a napětím do 50 kV. Častým materiálem anody je molybden, ale také se používá zlato, rhodium, stříbro nebo wolfram. Tyto rentgenky nabízí např. firmy X-Ray Optical Systems (XOS), Amptek Inc., Newton Scientific Inc., Oxford Instruments, Moxtek atd. Dokonce byl publikován i konfokální μ-RFA spektrometr se dvěma rentgenovými trubicemi pro zvýšení intenzity detekovaného signálu.[14] Doposud jediný laboratorní konfokální μ-RFA spektrometr v České republice byl zkonstruován na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření (KDAIZ) FJFI ČVUT v Praze.[15] Tento přístroj byl navržen tak, aby umožňoval in situ měření maleb v depozitářích či přímo ve výstavních síních.

Další nezbytnou součástí přístroje pro konfokální μ-RFA jsou dva optické elementy, které slouží pro transport a modifikaci tvaru svazku záření X. Existuje několik možných způsobů transportu a fokusace záření X. Pro tyto účely se v laboratorních přístrojích pro konfokální μ-RFA nejčastěji využívá tzv. kapilární, resp. polykapilární optika. Polykapilární optika sestává z obrovského množství tenkých dutých trubiček, tzv. kapilár, které jsou spojeny k sobě natavením. Kapiláry jsou vyrobeny nejčastěji ze skla. Když foton záření X dopadá pod vhodným úhlem na stěnu kapiláry, dojde k jeho totálnímu odrazu. Přenosu svazku záření X polykapilární optikou lze tedy docílit

6 K. Janssens – K. Proost – G. Falkenberg, Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocus beamline: characteristics and possibilities. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59, 2004, s. 1637–1645.

7 B. Kanngießer – I. Mantouvalou – W. Malzer – T. Wolff – O. Hahn, Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, 2008, s. 814–819.

8 W. Faubel – R. Simon – S. Heissler – F. Friedrich – P. G. Weidler – H. Becker – W. Schmidt, Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal μ-XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, 2011, s. 942–948.

9 L. Vincze – B. Vekemans – F. E. Brenker – G. Falkenberg – K. Rickers – A. Somogyi – M. Kersten – F. Adams, Three-Dimensional Trace Element Analysis by Confocal X-ray Microfluorescence Imaging. *Analytical Chemistry* 76, 2004, s. 6786–6791.

10 A. R. Woll – J. Mass – C. Bisulca – R. Huang – D. H. Bilderback – S. Gruner – N. Gao, Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source. *Applied Physics A* 83, 2006, s. 235–238.

11 T. Sun – X. Ding – Z. Liu – G. Zhu – Y. Li – X. Wei – D. Chen, Characterization of a confocal three-dimensional micro X-ray fluorescence facility based on polycapillary X-ray optics and Kirkpatrick-Baez mirrors: characteristics and possibilities. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63, 2008, s. 76–80.

12 C. Sosa – V. Stoytschew – J. Leani – H. J. Sánchez – C. A. Pérez – R. D. Perez, Calibration Method for Confocal X-Ray Microanalysis with Polychromatic Excitation. *Journal of Spectroscopy* 2015, s. 1–7.

13 Kanngießer et al. 2005 (cit. v pozn. 4); K. Laclavetine – F. J. Ager – J. Arquillo – M. Á. Respaldiza – S. Scrivano, Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μXRF-CONCHA. *Microchemical Journal* 125, 2016, s. 62–68; X. Lin – Z. Wang – T. Sun – Q. Pan – X. Ding, Characterization and applications of a new tabletop confocal micro X-ray fluorescence setup. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 266, 2008, s. 2638–2642; S. Smolek – B. Pemmer – M. Fölser – C. Streli – P. Wobrauschek, Confocal micro-x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis. *Review of Scientific Instruments* 83, 2012, 083703.

14 K. Tsuji – K. Nakano – X. Ding, Development of confocal micro X-ray fluorescence instrument using two X-ray beams. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 2007, s. 549–553.

15 T. Trojek – R. Prokeš – R. Šefců – H. Bilavčíková – T. Čechák, Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings. *Radiation Physics and Chemistry* 137, 2017, s. 238–242.

mnohonásobným totálním odrazem fotonů od stěn jednotlivých kapilár. Při vhodném zakřivení kapilár lze svazek záření X po výstupu z optiky fokusovat. Možné úhly dopadu Θ fotonu na stěnu kapiláry jsou však omezeny podmínkou $\Theta < \Theta_C$, kde Θ_C je tzv. kritický úhel. Pokud platí $\Theta > \Theta_C$, dochází k lomu záření X a jeho následné absorpci v materiálu kapiláry. Pro skleněné kapiláry a energie záření X přibližně od 5 do 30 keV platí pro Θ_C aproximativní vztah, který lze odvodit s využitím vztahu pro index lomu a Snellova zákona:[16]

$$\Theta_C(mrad) \sim \frac{30}{E(keV)}$$

Ze vztahu plyne jeden důsledek, který představuje poněkud nepříjemné omezení při aplikaci konfokální μ-RFA. Z reciproké závislosti kritického úhlu Θ_C na energii E záření X v kombinaci s podmínkou $\Theta < \Theta_C$ plyne, že s rostoucí energií je pro totální odraz dovolen menší rozsah možných úhlů dopadu Θ, a tedy s rostoucí energií fotonu klesá pravděpodobnost jeho transportu kapilárou. Polykapilární optika tedy více absorbuje fotony záření X vyšších energií, což v důsledku způsobí zhoršenou účinnost detekce těžších prvků nebo obecně těch prvků, které jsou měřeny na základě linek charakteristického záření X s vyšší energií (v praxi často od 10 keV výše).

Přístroj pro konfokální μ-RFA obsahuje dva typy polykapilární optiky. Tzv. fokusační optika sbírá primární záření X ze zdroje, přenáší je a na výstupu fokusuje svazek do mikrometrového ohniska – v současnosti vyráběné polykapilární optiky dosahují velikosti ohniska pouhých 10–20 μm. Druhý typ, tzv. kolimační polykapilární optika, obecně slouží pro vytvoření kvazirovnoběžných svazků záření X a v případě konfokálního μ-RFA spektrometru vymezuje detekovaný svazek charakteristického záření X. Fokusační (primární) a kolimační (sekundární) optika jsou v prostoru nastaveny tak, že vzájemně svírají úhel 90° (ale není to nutná podmínka) a překryvem jejich ohnisek vzniká již zmiňovaný konfokální objem. Fotografie na obr. 2 detailně

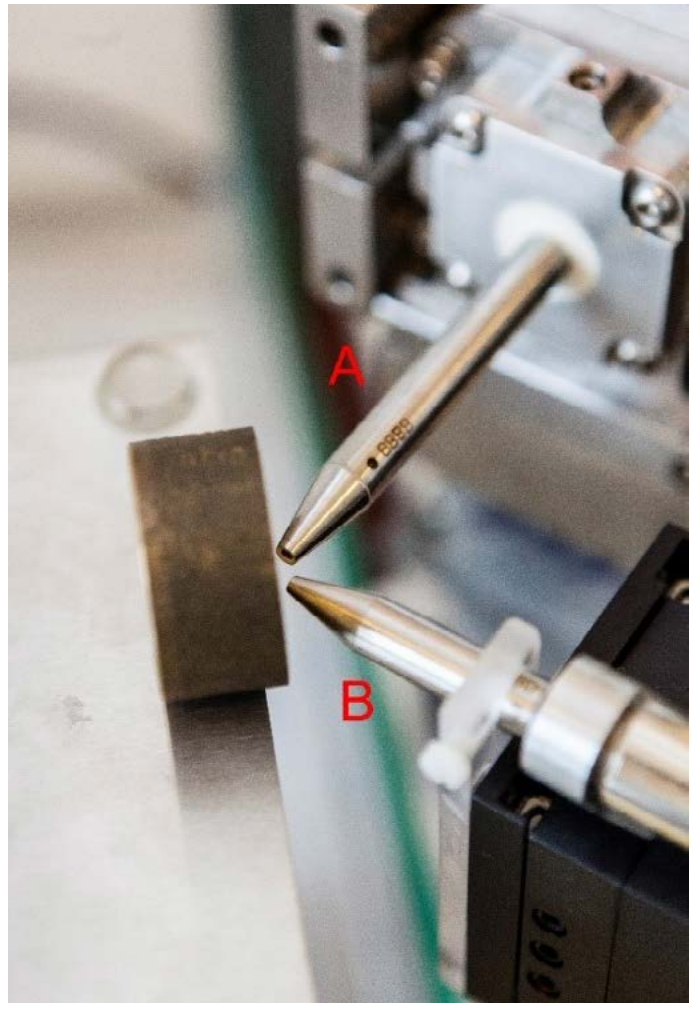
16 K. H. A. Janssens – F. C. V. Adams – A. Rindby, *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis.* New Jersey 2000.

ukazuje systém obou optik konfokálního μ-RFA spektrometru zkonstruovaného na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze.

Třetí základní součástí přístroje pro konfokální μ-RFA je detektor charakteristického záření X. Pro detekci a spektrometrii fotonového záření s energiemi v rozsahu jednotek až desítek keV je možno obecně použít následující tři typy detektorů: scintilační, proporcionální a polovodičové. Mezi nejdůležitější požadované vlastnosti detektorů záření X patří vysoká detekční účinnost, vysoký poměr pík-pozadí, co největší detekovatelná četnost impulzů a zejména co nejlepší energetická rozlišovací schopnost. Těmto požadavkům vyhovují nejlépe polovodičové detektory, a proto se v přístrojích pro (konfokální) μ-RFA v současnosti využívají prakticky jen tyto typy detektorů. Existuje více různých typů použitelných polovodičových detektorů (např. Ge či CdTe detektory), avšak nejlepší detekční vlastnosti pro účely (konfokální) μ-RFA poskytují křemíkové detektory, které lze dále dělit do tří skupin: Si(Li) detektory (driftované lithiem), Si-PIN a SDD detektory. Dříve nejčastěji používané Si(Li) detektory chlazené kapalným dusíkem byly v současnosti téměř všude nahrazeny Si-PIN nebo SDD detektory, jejichž podstatnou výhodou oproti Si(Li) detektorům je termoelektrické chlazení založené na Peltierově jevu. Detektory Si-PIN a SDD navíc dosahují výborné energetické rozlišovací schopnosti – např. detektor X-123SDD od firmy Amptek má energetické rozlišení pouhých 125 eV (pro energii záření 5,9 keV).[17]

Kromě výše popsaných základních součástí obsahuje přístroj pro konfokální μ-RFA některé další komponenty, které např. zajišťují přesné umístění vzorku, pohyb aparatury či vzorku, detailní pozorování analyzovaného bodu atd. Pro zajištění postupného nasouvání konfokálního objemu pod povrch vzorku při měření hloubkových profilů je např. nutné umístit vzorek či systém optik na motorizovanou plošinu s krokovými motory, která zajistí požadovaný posun s malým nastavitelným krokem. Vhodné je také opatřit přístroj zobrazovacím zařízením (např. digitální mikroskopickou kamerou) pro pozorování měřeného bodu na povrchu vzorku, což usnadňuje nastavení jeho

17 Complete X-Ray Spectrometer X-123SDD [online]. Dostupné na: URL: https://www.amptek.com (10. 11. 2016).



(obr. 2) Detail soustavy fokusační (A) a kolimační (B) polykapilární optiky

přesné polohy. V neposlední řadě je také důležité odpovídající softwarové vybavení přístroje, které zajistí jak jeho automatický posun, tak i měření a ukládání jednotlivých spekter v každém kroku posunu.

Aby byly splněny podmínky pro radiační ochranu osob ovládajících aparaturu pro konfokální μ-RFA, měl by přístroj svou konstrukcí zajišťovat odstínění rozptýleného záření X, které vzniká při jeho provozu. Jednou z možností, jak toho docílit, je umístit přístroj do skleněného stínicího boxu, díky čemuž lze snížit příkon dávkových ekvivalentů na úroveň přírodního pozadí.

Aplikace konfokální μ-RFA

Jak již bylo zmíněno v úvodu, první praktickou aplikaci konfokální μ-RFA na světě publikovala Brigit Kanngießer s kolektivem v roce 2003.[18] Jednalo se o využití synchrotronové konfokální μ-RFA při analýze barviv dvou miniatur z Mughalské říše pocházejících z 18. století. Měření hloubkových profilů na miniaturách umožnilo identifikovat vrstevnatou strukturu použitých pigmentů. Od té doby bylo prokázáno, že tato metoda může najít uplatnění v různých odvětvích, např. v biologii při studiu distribuce kovů ve vodních rostlinách,[19] v environmentálních vědách při analýze atmosférických aerosolů[20] či v oblasti lékařství při zkoumání distribuce prvků pod povrchem farmaceutických tablet.[21] V práci[22] byla konfokální μ-RFA dokonce využita při analýze vícevrstvých barevných nátěrů na automobilech, a bylo tak navrženo její použití pro účely identifikace přebarvených vozidel po dopravních nehodách.

Doposud největší využití však našla konfokální μ-RFA při studiu předmětů hmotného kulturního dědictví.[23] Největším přínosem této metody při zkoumání vzácných historických a uměleckých děl je, že nevyžaduje odběr vzorku. Velký potenciál tato metoda nabízí při analýzách vícevrstvých vzorků, jako jsou např. malby, které jsou tvořeny několika tenkými překrývajícími se vrstvami různých pigmentů. Arthur Woll s týmem demonstrovali využitelnost aparatury pro konfokální μ-RFA na synchrotronu CHESS při analýze experimentálních

18 Kanngießer et al. 2003 (cit. v pozn. 3).

19 R. D. Perez – H. J. Sánchez – C. A. Perez – M. Rubio, Latest developments and opportunities for 3D analysis of biological samples by confocal μ-XRF. *Radiation Physics and Chemistry* 79, 2010, s. 195–200.

20 T. Sun – Z. Liu – Y. Li – X. Lin – G. Wang – G. Zhu – Q. Xu – P. Luo – Q. Pan, Quantitative analysis of single aerosol particles with confocal micro-X-ray fluorescence spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 622, 2010, s. 295–297.

21 V. Mazel – I. Reiche – V. Busignies – P. Walter – P. Tchoreloff, Confocal micro-X-ray fluorescence analysis as a new tool for the non-destructive study of the elemental distributions in pharmaceutical tablets. *Talanta*, 85, 2011, s. 556–561.

22 T. Sun – Z. Liu – G. Wang et al., Application of confocal X-ray fluorescence micro-spectroscopy to the investigation of paint layers. *Applied Radiation and Isotopes* 94, 2014, s. 109–112.

23 B. Kanngießer – W. Malzer – I. Mantouvalou – D. Sokaras – A. G. Karydas, A deep view in cultural heritage - confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* 106, 2012, s. 325–338.

vícevrstvých vzorků malby s různými pigmenty.[24] Práce[25] popisuje aplikaci laboratorního konfokálního μ-RFA spektrometru při analýze renesančních obrazů ze sbírek v Louvru. Kazuhiko Nakano s kolektivem analyzovali s využitím laboratorního konfokálního μ-RFA spektrometru repliku malby *Zahrada v Daubigny* od Vincenta van Gogha a na základě mapování distribuce prvků v různých hloubkách malby vizualizovali malířskou vrstvu skrytou pod povrchem.[26]

Pro účely názorné ukázky aplikace konfokální μ-RFA jsou v následujícím textu popsány dva experimenty provedené s využitím laboratorního konfokálního μ-RFA spektrometru zkonstruovaného na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze.[27] V prvním případě se jednalo o analýzu experimentálního vzorku malby, který sestával ze dvou oddělených vrstev obsahujících různé pigmenty. Na podkladu z tvrdého papíru byl vytvořen překryv dvou vrstev: spodní bílá vrstva obsahuje titanovou bělobu (TiO_2) a na ní je nanesena tmavě modrá svrchní vrstva tvořená pigmentem berlínská (pruská) modř ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$). Konfokální μ-RFA tohoto vzorku probíhala formou měření hloubkového profilu: konfokální objem byl postupně zasouván pod povrch vzorku s krokem 5 μm a v každém kroku bylo nabíráno spektrum charakteristického záření X po dobu 120 s. Celkem bylo takto naměřeno 36 spekter. Napětí na rentgence bylo 50 kV a proud 1 mA. Fotografie experimentálního uspořádání a měřeného vzorku je na obr. 3. Naměřená spektra byla zpracována pomocí programu PyMCA,[28] což je volně dostupný software vhodný pro vyhodnocování spekter z RFA vyvinutý v European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

Vyhodnocení dat probíhalo následujícím způsobem. V naměřených spektrech byly identifikovány píky charakteristického záření X s proměnlivou intenzitou v závislosti na hloubce: Kα(Ti) charakterizující spodní vrstvu a Kα(Fe) odpovídající vrchní vrstvě. Prvky O, C a N, které jsou také součástí pigmentů, kvůli příliš nízké energii charakteristického záření X detekovány nebyly. Automatickým vyhodnocením všech naměřených spekter v programu PyMCA byla získána závislost počtu impulzů píků Kα (Ti) a Kα (Fe) na poloze konfokálního objemu.

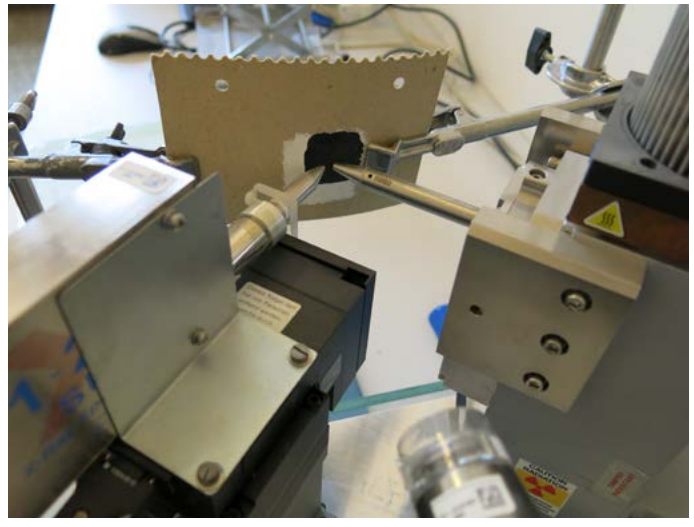
24 Woll et al. 2006 (cit. v pozn. 10).

25 I. Reiche et al., Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-Xray fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 2012, s. 1715–1724.

26 K. Nakano – A. Tabe – S. Shimoyama – K. Tsuji, Visualizing a black cat drawing hidden inside the painting by confocal micro-XRF analysis *Microchemical Journal* 126, 2016, s. 496–500.

27 Trojek et al. 2017 (cit. v pozn. 15).

28 V. A. Solé – E. Papillon – M. Cotte – P. Walter– J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 2007, s. 63–68; PyMCA [online]. Dostupné na: URL: http://pymca.sourceforge.net/index.html (11. 2. 2017).



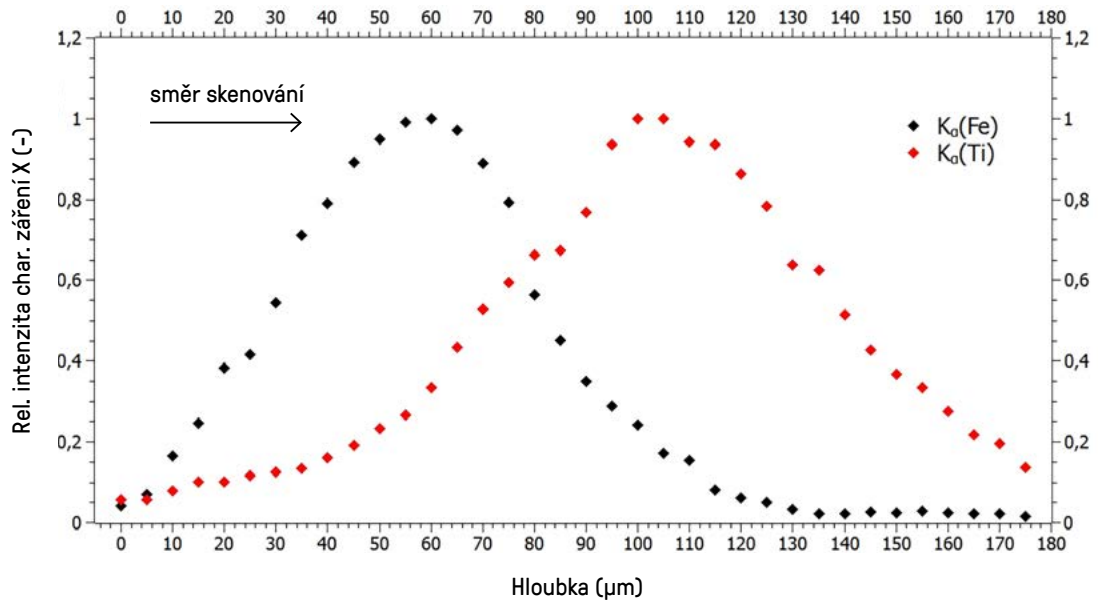
(obr. 3) Experimentální uspořádání při konfokální μ-RFA

Znormováním této závislosti k 1 byl vytvořen výsledný hloubkový profil měřeného vzorku, který je na obr. 4.

Na základě vzájemného posunu relativních intenzit Kα (Fe) a Kα (Ti) v hloubkovém profilu na obr. 4 lze jednoznačně rozpoznat vrstevnatou strukturu měřeného bodu: distribuce charakteristického záření X železa dosahuje maxima v menší hloubce než distribuce charakteristického záření X titanu, což odpovídá skutečnému sledu vrstev na experimentálním vzorku barviv. Z velikosti relativního posunu intenzit Kα (Fe) a Kα (Ti) v polovině jejich maxima lze přibližně odhadnout tloušťku modré svrchní vrstvy na cca 40 μm. Také si lze povšimnout, že profil relativní intenzity Kα (Ti) narůstá pozvolněji než profil Kα (Fe). Tato skutečnost je způsobena obecně platnou závislostí prostorového rozlišení přístroje pro konfokální μ-RFA na energii charakteristického záření X: s rostoucí energií se prostorové rozlišení zlepšuje. Protože energie Kα (Fe) = 6,4 keV a energie Kα (Ti) = 4,5 keV, prostorové rozlišení pro Kα (Fe) bude lepší než pro Kα (Ti), což se v důsledku projeví jako strmější nárůst relativní intenzity Kα (Fe) oproti Kα (Ti), jak je patrno z obr. 4.

Dalším příkladem aplikace konfokální μ-RFA je analýza duběnkového inkoustu na pergamenu, která byla provedena taktéž s využitím přístroje pro konfokální μ-RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Na obr. 5 je fotografie z mikroskopické kamery, která zobrazuje detail pergamenu a konce obou polykapilárních optik. V bodě obsahujícím duběnkový inkoust (na obr. 5 označen červeným křížkem) bylo provedeno měření hloubkového profilu. Velikost kroku posunu konfokálního objemu byla 10 μm a doba měření jednoho spektra byla 60 s. Měření probíhalo při napětí 50 kV a proudu 1 mA. Celkem bylo naměřeno 24 spekter. Postupem uvedeným výše byl pomocí programu PyMCA vytvořen hloubkový profil analyzovaného bodu, který je uveden na obr. 6.

V měřeném bodě byly identifikovány prvky Ca, Fe, Cu a Zn. Z výsledků na obr. 6 si lze povšimnout, že relativní intenzity charakteristického záření X prvků Fe, Cu a Zn, které jsou obsaženy v poměrně homogenní vrstvě inkoustu, mají stejný průběh. Zajímavý je však



(obr. 4) Hloubkový profil experimentálního vzorku tvořeného dvěma vrstvami barviv

předsunutý profil relativní intenzity Kα (Ca), který vypovídá o cca 25–30 μm silné povrchové vrstvě Ca. Tato vrstva zřejmě vznikla jako pozůstatek po procesu čištění pergamenu před jeho použitím.

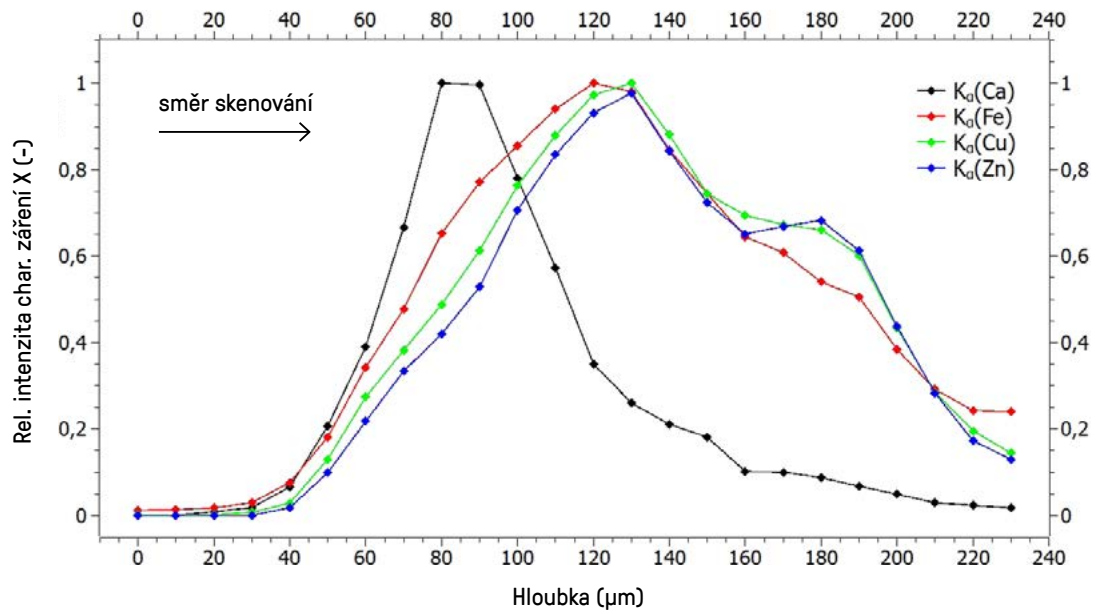
Limitace metody

Jak platí pro každou analytickou metodu, i při aplikaci konfokální μ-RFA musíme počítat s určitými nevýhodami, které limitují použitelnost této metody. Zřejmě největší omezení představuje absorpce primárního i charakteristického záření X. Míra absorpce vzrůstá s klesající energií záření X a s rostoucí hloubkou pod povrchem vzorku. V příliš velkých hloubkách pod povrchem či v případě příliš nízké energie záření X může absorpce zcela zamezit detekci přítomného prvku. Absorpce tedy limituje maximální možnou analyzovatelnou hloubku, která někdy v případě matric s vyšší hustotou nepřesáhne několik desítek μm. Množství detekovaného signálu je kromě absorpce ovlivněno i dalším matricovým jevem, kterým je sekundární excitace, a tedy buzení charakteristického záření X určitého prvku linkou charakteristického záření X o vyšší energii. Intenzita absorpce i sekundární excitace velmi závisí na aktuálním složení měřeného vzorku – nejen na množství zájmových prvků, ale i na jeho matrici. Dalším efektem, který je nutno brát v úvahu, je nenulová velikost konfokálního objemu, která závisí na energii primárního i charakteristického záření X. Velikost konfokálního objemu vypovídá o prostorovém rozlišení přístroje pro konfokální μ-RFA. Prostorové rozlišení určuje minimální tloušťku dvou sousedících vrstev, které je přístroj schopen rozlišit, a také ovlivňuje strmost nárůstu i poklesu hloubkového profilu (viz již diskutovaný hloubkový profil na obr. 4). Konečné prostorové rozlišení představuje limitaci pro odlišení vrstev v případě, kdy se ve vzorku nacházejí dvě sousední vrstvy charakterizované stejným prvkem, které jsou tenčí, než je hodnota prostorového rozlišení přístroje pro odpovídající energii charakteristického záření X.[29]

Všechny výše zmíněné vlivy komplikují interpretaci naměřených dat z konfokální μ-RFA. Lze říci, že naměřený hloubkový profil určitého

29 K. Laclavetine – F. J. Ager – J. Arquillo – M. Á. Respaldiza – S. Scrivano, Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μXR-F-CONCHA. *Microchemical Journal* 125, 2016, s. 62–68.

(obr. 5) Detailní fotografie analyzovaného bodu na pergamenu



(obr. 6) Hloubkový profil duběnkového inkoustu na pergamenu

prvku je pouze vzdáleným obrazem skutečného průběhu jeho koncentrace pod povrchem vzorku. Výsledný hloubkový profil je deformován absorpcí a omezeným prostorovým rozlišením konfokálního μ-RFA spektrometru. Z výše uvedeného plyne, že míra deformace hloubkového profilu roste s klesající energií charakteristického záření X, a je tedy významnější pro lehčí prvky. Detailním rozborem výše diskutovaných efektů v kontextu kvantitativní konfokální μ-RFA se zabývá odkazovaná práce.[30] Výsledkem kvantifikace v konfokální μ-RFA by mělo být přesné určení tlouštěk vrstev a rekonstrukce profilu koncentrace měřeného prvku. Je nutno podotknout, že ucelený popis všech matricových jevů s uvažováním hloubkové distribuce charakteristického záření X v případě konfokální μ-RFA je velmi obtížný. Dosud navržené algoritmy kvantifikace jsou tedy často založeny na zjednodušujících předpokladech, či byly ověřeny pouze na dobře definovaných, uměle připravených standardech – doposud nebyla publikována žádná metodika kvantitativní konfokální μ-RFA neznámých vícevrstvých vzorků s využitím laboratorního přístroje pro konfokální μ-RFA.[31] Avšak doposud publikované aplikace prokázaly, že i pouhé kvalitativní využití této metody (tj. určení složení a sledu vrstev pod povrchem a přibližný odhad jejich tlouštěk) může vést k získání cenných informací.

Závěr

Výše uvedené ukázky praktických aplikací konfokální μ-RFA nastiňují významný přínos této metody pro výzkum různých typů vícevrstvých vzorků. Obzvlášť velký význam nachází konfokální μ-RFA při studiu maleb, protože umožňuje neinvazivně určit složení a strukturu vrstev použitých pigmentů či identifikovat přítomnost podmaleb. Při zkoumání stratigrafie vzorků může konfokální μ-RFA vhodně posloužit jako komplementární metoda k odběru vzorků a v určitých případech jej může zcela nahradit. Měření hloubkových profilů pomocí konfokální μ-RFA tak může představovat užitečný nástroj pro získání informací podstatných pro zvolení vhodného restaurátorského zásahu. Díky

30 I. Mantouvalou – W. Malzer – B. Kanngießer, Quantification for 3D micro X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 77, 2012, s. 9–18.

31 Laclavetine et al. 2016 (cit. v pozn. 29).

schopnosti detekce skrytých podpovrchových vrstev může být konfokální μ-RFA využita i při odhalování případných falzifikátů uměleckých a historických děl. Největší předností konfokální μ-RFA je její neinvazivní povaha, která často hraje zásadní roli při výběru vhodné metody analýzy vzácných historických objektů a děl kulturního dědictví.

Význam, využití a interpretace konfokální mikrorentgenové fluorescenční analýzy při průzkumu deskové malby

Radka Šefců, Václava Antušková

obsah

Pro studium a pochopení techniky malby a použitých výtvarných materiálů se často nelze obejít bez odběru mikrovzorků a provedení nedestruktivních a mikrodestruktivních, dnes již konvenčních, analytických metod.[1] Jsou však případy, kdy není možné umělecké dílo vystavit takovémuto zásahu, a z toho důvodu dochází k rychlému vývoji a užívání neinvazivních instrumentálních technik.[2] Trendem posledních let v oblasti analýzy objektů kulturního dědictví je snaha omezit, případně úplně eliminovat odběr vzorků a používat k průzkumu pouze neinvazivní metody. K tomuto účelu se nyní již poměrně běžně používají metody jako mobilní rentgenová fluorescenční analýza (XRF) nebo mikro a makro XRF, Ramanova spektroskopie s vláknovou optikou či infračervená spektroskopie s reflexní technikou měření, příp. jejich kombinace.[3] Nevýhodou těchto metod je, že získaná data reprezentují souhrnné složení jedné či více barevných vrstev a tedy neposkytují žádné informace o stratigrafii. Barevnou vrstvu obrazů i polychromii u plastik tvoří obvykle vrstevnatý systém (obr. 1), kde na spodní podkladovou vrstvu navazuje jedna či více barevných vrstev, které mohou být na povrchu ještě překryty lakovými vrstvami, retušemi nebo přemalbou. Při průzkumu techniky malby je cílem nejen stanovení použitých materiálů (pigmentů a pojiv, příp. laků), ale také jejich rozložení v jednotlivých vrstvách malby. Hloubkové rozložení prvků, a tedy i rozmístění pigmentů ve vrstvách, umožňuje získat metoda konfokální mikrorentgenové fluorescenční analýzy.[4] V rámci projektu byla právě této metodě věnována speciální pozornost.[5] Konfokální rentgenová fluorescenční analýza je analytická technika určená k nedestruktivnímu zkoumání objektů s vrstevnatou strukturou. Její princip spočívá v detekci charakteristického záření vybuzeného pomocí rentgenových paprsků v malém konfokálním objemu.[6] Konfokální XRF analýzou můžeme získat hloubkový profil, respektive profil ve třech směrech (x, y, z), a tím dostaneme informaci o rozložení prvků v jednotlivých barevných vrstvách malby. Na základě identifikace signifikantních prvků lze stanovit použité pigmenty, eventuálně směsi pigmentů[7] a tak si vytvořit představu o vrstevnatém systému. Měření probíhá

1 Využití Ramanovy spektroskopie a SEM-EDS k identifikaci pigmentů popsáno např. Koen Janssens – René Van Grieken, *Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials*. Elsevier Science, 2004; Radka Šefců – Václav Pitthard – Štěpánka Chlumská – Ivana Turková, A multianalytical study of oil binding media and pigments on Bohemian Panel Paintings from the first half of the 14th century. *Journal of Cultural Heritage* 23, 2017, s. 77–86; Štěpánka Chlumská – Radka Šefců – Anna Třeštíková, Materiálový průzkum vybraných děl Mistra litoměřického oltáře a jeho dílny. Technika deskové malby. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2012, s. 3–17; Maria Letizia Amadori – Gianluca Poldi – Sara Barcelli – Pietro Baraldi – Michela Berzioli – Antonella Casoli – Susanna Marras – Giulio Pojana – Giovanni C. F. Villa, Lorenzo Lotto's painting materials: an integrated diagnostic approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 164, 2016, č. 5, s. 110–122; Jana Želinská – Ivana Kopecká – Eva Svobodová – Stanislava Milovská – Vratislav Hurai, Stratigraphic EM-EDS, XRF, Raman and FT-IR analysis of multilayer paintings from the Main Altar of the St. James Church in Levoča (Slovakia). *Journal of Cultural Heritage* 33, 2018, s. 90–99.

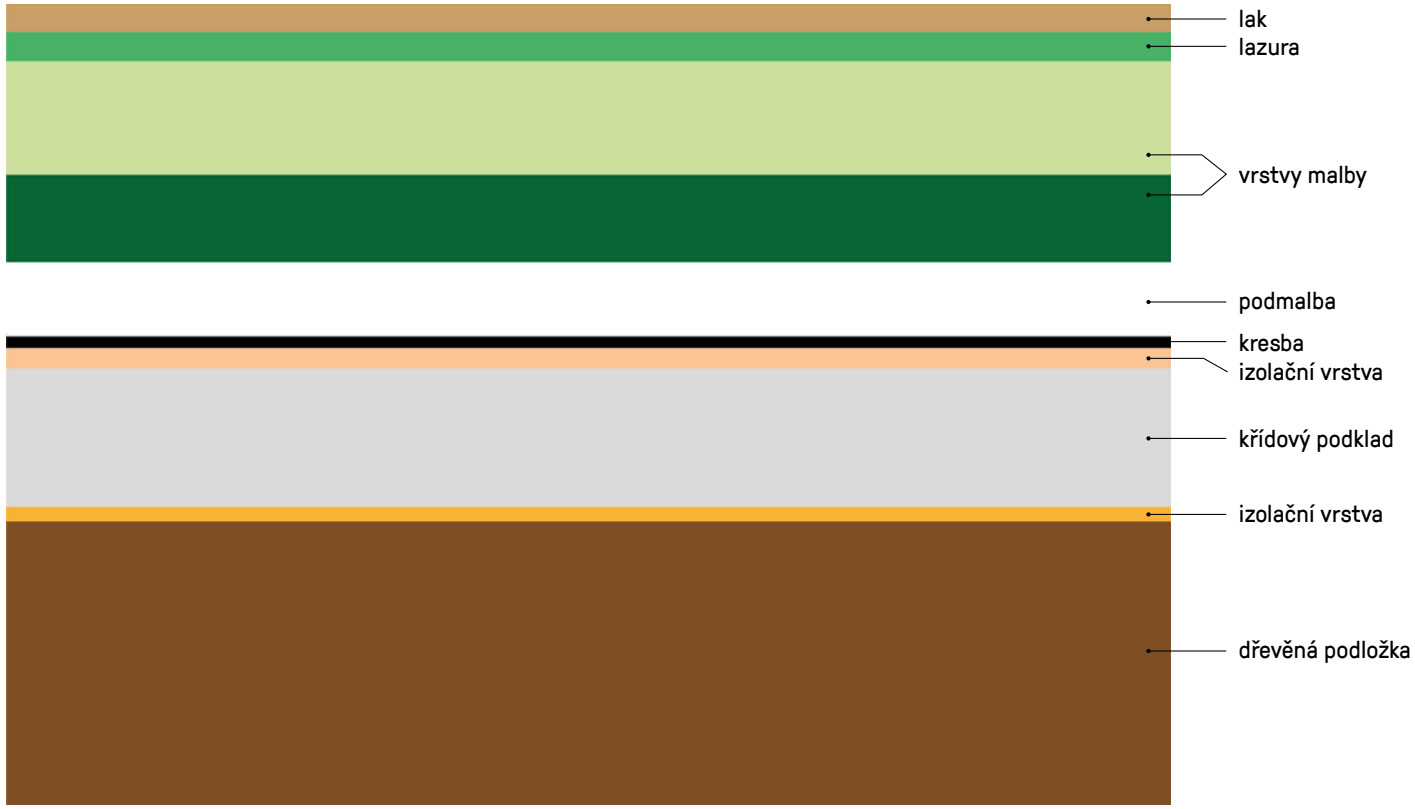
2 Austin Nevin – Tiarna Doherty (ed.), *The Noninvasive Analysis of Painted Surfaces: Scientific Impact and Conservation Practice*. Washington 2016.

3 Možnosti metody XRF popsány např.: Pietro Moioli – Claudio Seccaroni, Analysis of art objects using a portable X-ray fluorescence spectrometer. *X-Ray Spectrometry* 29, 2000, s. 48–52; Tomáš Čechák – Tomáš Trojek – Radka Šefců – Štěpánka Chlumská – Anna Třeštíková – Marek Kotrlý – Ivana Turková, The use of powdered bismuth in Late Gothic painting and sculpture polychromy. *Journal of Cultural Heritage* 16, 2015, s. 747–752. Studie využívající kombinace neinvazivních metod publikovány např.: Costanza Miliani – Francesca Rosi – Aviva Burnstock – Brunetto Giovanni Brunetti – Antonio Sgamellotti, Non-invasive in-situ investigations versus micro-sampling: a comparative study on a Renoirs painting. *Applied Physics A* 89, 2007, s. 849–856; Kepa Castro – Maite Pérez-Alonso – María Dolores Rodríguez-Laso – Nestor Etxebarria – Juan Manuel Madariaga, Non-invasive and non-destructive micro-XRF and micro-Raman analysis of a decorative wallpaper from the beginning of the 19th century. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 2007, s. 847–860; Francesca Rosi – Aviva Burnstock – Klaas Jan Van den Berg – Costanza Miliani – Brunetto Giovanni Brunetti – Antonio Sgamellotti, A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71, 2009, s. 1655–1662.

4 Kazuhiko Nakano – Atsushi Tabe – Susumu Shimoyama – Kouichi Tsuji, Visualizing a black cat drawing hidden inside the painting by confocal micro-XRF analysis. *Microchemical Journal* 126, 2016, s. 496–500; Arthur R. Woll – Noelle Ocon – Jennifer Mass – Christina Bisulca – Matt Cushman – Carol Griggs –Tomasz Wazny, The Unique History of The Armorer's Shop; an application of confocal X-ray fluorescence microscopy. *Studies in Conservation* 53, 2008, s. 93–109.

5 Viz zde kapitola Trojek, s. 4.

6 Tomáš Trojek – Radek Prokeš – Radka Šefců – Hana Bilavčíková – Tomáš Čechák, Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings. *Radiation Physics and Chemistry* 137, 2017, s. 238–242.



(obr. 1) Schematické znázornění vrstev deskového obrazu

(obr. 2) *Deska se třemi apoštoly – Sv. Juda Tadeáš, Matouš a Šimon*, Čechy, kolem 1510, Národní galerie v Praze

na ploše o velikosti řádově desítek mikrometrů a stovek mikrometrů do hloubky.

Cílem této práce byla komparace a interpretace získaných výsledků z prvkového hloubkového profilování metodou konfokální XRF v návaznosti na výsledky analýz z odebraných mikrovzorků. Standardní postup pro identifikaci materiálů, pigmentů, barviv a pojiv v barevných vrstvách malby je analýza odebraných mikrovzorků s využitím instrumentálních technik. Získaná data byla následně porovnána, případně byla provedena vzájemná korelace v návaznosti na reálnou strukturu, respektive vrstevnatost malby.[8] Průzkum byl proveden na malbě *Deska se třemi apoštoly – Sv. Juda Tadeáš, sv. Matouš a sv.* Šimon (torzo *Oltáře Korunování Panny Marie z Koterova*, Čechy, kolem 1510, 64 × 32 cm, NG, inv. č. O 532, obr. 2), na které byly v roce 2014 v průběhu restaurátorského a materiálového průzkumu odebrány mikrovzorky pro přípravu nábrusů. U nich pak byla popsána stratigrafie a provedena identifikace použitých pigmentů.[9] V rámci projektu bylo přistoupeno k měření metodou konfokální XRF na místech malby odpovídajících odebraným mikrovzorkům.[10] Výsledky získané z analýzy na mikrovzorcích mohly být porovnány s daty získanými metodou konfokální XRF.

Experimentální část

Makrofotodokumentace

Makrofotografická dokumentace povrchu byla provedena USB mikroskopem AM4113ZT-FV2W a AD4113T-I2V Dino-Lite Premier, zvětšení 50×, 200×; polarizované viditelné světlo (VIS), UV světlo λ = 375 nm a λ = 395 nm, IR světlo λ = 940 nm, rozlišení 1,3 Megapixel (1280 × 1024 pix). Fotografie byly zpracovány v programech Dino Capture 2.0, NIS Elements D a Zoner Photo Studio 18.

Mobilní rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Identifikace prvkového složení byla provedena rentgenovou fluorescenční analýzou pomocí přenosného přístroje NITON XL3t GOLDD+

7 Birgit Kanngießer – Wolfgang Malzer – Ina Reiche, A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set--up - First archaeometric applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 211 (2), 2003, s. 259–264; Ina Reiche – Katharina Müller – Erin Mysak – Myriam Eveno – Bruno Mottin, Toward a three-dimensional vision of the different compositions and the stratigraphy of the painting L'Homme blessé by G. Courbet: coupling SEM–EDX and confocal micro-XRF. *Applied Physics A* 121, 2015, s. 903–913; Myriam Eveno – Erin Mysak – Katharina Müller – Gilles Bastian – Nathalie Pincas – Ina Reiche, Confocal XRF depth profiling non-destructively reveals the original blue pigments in a Renaissance painting by Caroto. *Studies in Conservation* 61, 2016, č. 2, s. 102–112; Birgit Kanngießer – Wolfgang Malzer – Alexis Fuentes Rodriguez – Ina Reicheb, Three-dimensionnal micro-XRF investigations of paint layers with a table-top setup. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 2005, č. 1, s. 41–47; Ina Reiche – Katharina Müller – Myriam Eveno – Estelle Itiéa – Michel Menua, Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-X-ray fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 2012, s. 1715–1724.

8 Koen J. A. Janssens – Jane Dik – Mônica A. Cotte – Jean Susini, Photon-Based Techniques for Nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts. *Accounts of Chemical Research* 43 (6), 2010, s. 814–25; Ina Reiche – Katharina Müller – Myriam Eveno – Estelle Itié – Michel Menu, Depth Profiling Reveals Multiple Paint Layers of Louvre Renaissance Paintings Using Non-invasive Compact Confocal Micro-X-ray Fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 2012, s. 1715–1724.

9 Deska pochází z rozebraného oltáře, jednotlivé fragmenty dnes uloženy ve sbírkách Národní galerie v Praze (Sv. Juda Tadeáš, sv. Matouš, sv. Šimon), Západočeské galerie v Plzni (reliéf Korunování Panny Marie – střed), Národního památkového ústavu (Sv. Augustin / Sv. Jan, sv. Filip, sv. Bartoloměj / Sv. Jeroným / Sv. Petr, světec bez atributu, sv. Ondřej), nejnověji s odkazy na literaturu: Šárka Radostová (ed.), *Ad unicum. Umělecká díla z fondů Národního památkového ústavu.* Díl I/1. Praha 2017, s. 135–138, č. kat. 23 (autor hesla Aleš Mudra). K průzkumu Václava Antušková – Alena Hostašová – Jana Odvárková – Ivana Vernerová, nepublikované laboratorní zprávy a dodatky č. 13–65, 14–130. Archiv chemicko-technologické laboratoře, NG, 2013–2019.

10 Měřená místa konfokální XRF byla volena co nejblíže místu odběru, zároveň však s ohledem na možnosti umístění deskové malby a měřicího přístroje.

od firmy Thermo Scientific, vybaveného minirentgenovým zdrojem záření s Ag anodou, velkoplošným SDD+ detektorem, čtyřmi filtry rozsahu (main, low, high, light range) a integrovanou CCD kamerou pro zobrazení měřené plochy. Byla měřena kruhová plocha o průměru cca 3 mm při max. napětí 50 kV po dobu cca 130–270 s, a to bezkontaktně ze vzdálenosti do cca 0,5 cm. Byly detekovány prvky s vyšším atomovým číslem než hliník (Z > 13). První měření proběhlo komplexně v celé ploše malby již v rámci restaurátorského a materiálové průzkumu. Druhé měření bylo realizováno přímo na zájmových plochách malby před měřením metodou konfokální XRF.

Konfokální rentgenové fluorescenční zařízení (CXRF)

Měření a vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze, Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření Tomášem Trojkem a Radkem Prokešem. Specifikace a schéma přístroje jsou uvedeny v kapitole Tomáše Trojka. Měření proběhlo na pěti různých plochách malby při napětí 50 kV a proudu 1 mA. Krok hloubkového posunu byl 5 μm. Doba měření jednoho spektra byla 120 s, počet měřených bodů, respektive spekter, v hloubkovém profilu se pohyboval od 23 do 45 bodů, respektive od 120 do 225 μm hloubky (tabulka č. 1).

Optická mikroskopie (OM)

Z odebraných mikrovzorků malby byly připraveny nábrusy zalitím do pryskyřice ClaroCit na bázi methylmethakrylátu (Struers GmbH). Po vytvrzení byly nábrusy vybroušeny a vyleštěny. Příčné řezy (stratigrafie) byly dokumentovány na mikroskopu Zeiss Axio Imager Z2m v odraženém světle, v temném poli a po excitaci zářením o vlnových délkách 385 nm a 475 nm s emisními filtry > 420 nm, resp. > 515 nm pomocí kamery Axiocam 712 color. Snímky byly zpracovány v programech ZEN Core a Zoner Photo Studio 18.

(tabulka č. 1) Parametry měření konfokálním XRF při hloubkovém posunu 5 μm a době měření jednoho spektra 120 s

Lokace	Počet bodů, resp. spekter	Doba měření (min)	Hloubka měření od povrchu (μm)
inkarnát	24	48	120
červený plášť	45	90	225
modrý límec	35	70	175
zelený plášť	23	46	115

Mikro-Ramanova spektroskopie (MRS)

Molekulová analýza materiálů v ploše příčných řezů byla realizována pomocí disperzního Ramanova mikroskopu Nicolet DXR od firmy Thermo Scientific s objektivy 10×, 20×, 50× a 100×. Analýza byla provedena v rozsahu 3300–50 cm^{-1} za použití excitačních laserů o vlnových délkách 780 nm a 532 nm; doba měření spekter byla 300 s. Nastavení výkonů laserů se odvíjelo od citlivosti měřených materiálů, maximální výkon pro laser 780 nm je 24 mW a pro laser 532 nm je 10 mW. Pro kalibraci byl použit standard z polystyrenu. Měření probíhalo bodově. Spektra byla vyhodnocena v programu Omnic 9 a interpretována na základě porovnání s databází spekter standardů.

Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDS)

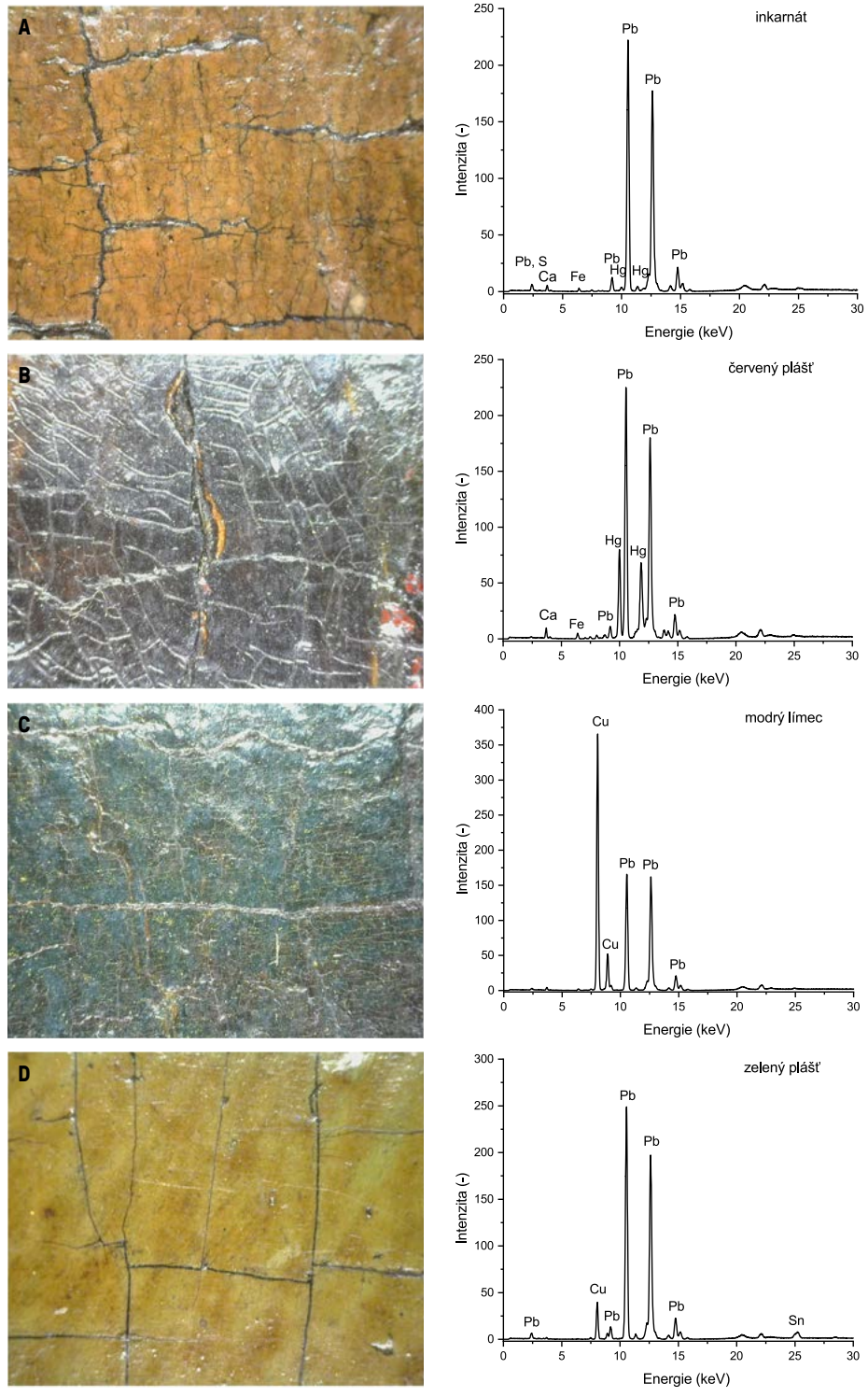
Prvková analýza pigmentů v ploše nábrusů byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JSM 6460 LA od firmy JEOL s energiově disperzním spektrometrem. Zdrojem elektronů bylo wolframové vlákno. Snímání bylo provedeno ve zpětně odražených elektronech (BSE). Měření probíhalo v režimu nízkého vakua při tlaku 35 Pa a urychlovacím napětí 20 keV.

Výsledky

Před měřením konfokální XRF byly vybrané plochy přeměřeny nejdříve mobilní XRF (obr. 3) pro identifikaci prvkového složení a zúžení zájmových signifikantních prvků pro sestavení hloubkového profilu.

Inkarnát

Výsledky analýz na mikrovzorku z inkarnátu, který byl odebrán z pravé nohy apoštola sv. Matouše (vzorek č. 14-130-1), ukázaly křídový ($CaCO_3$) podklad s vrstvou proteinové izolace. Vlastní malba inkarnátu je provedena ve dvou růžových vrstvách, v nichž byla identifikována olovnatá běloba (2 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), červený okr (Fe_2O_3),

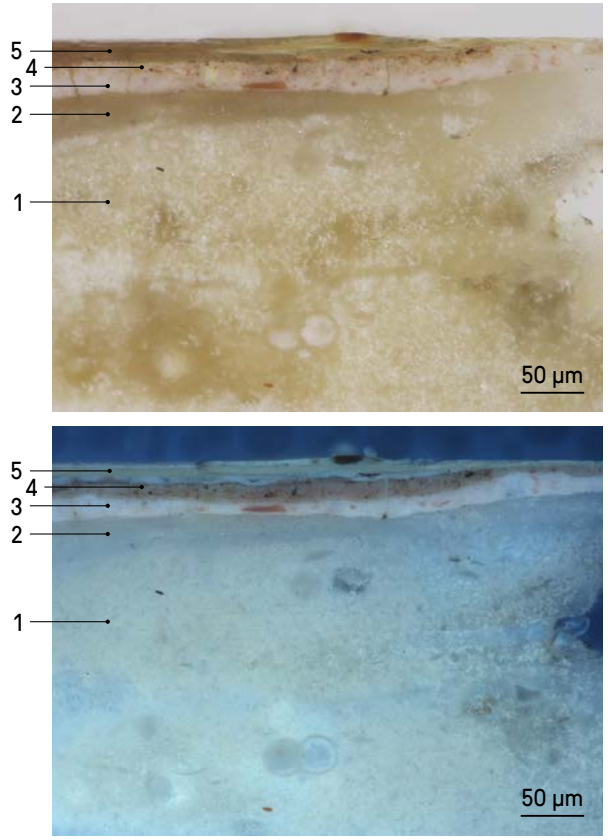


(obr. 3) Makrofotografie ploch, kde probíhalo měření konfokální XRF a naměřená XRF spektra z mobilního spektrometru: inkarnát (A), červený plášť (B), modrý límec (C), zelený plášť (D)

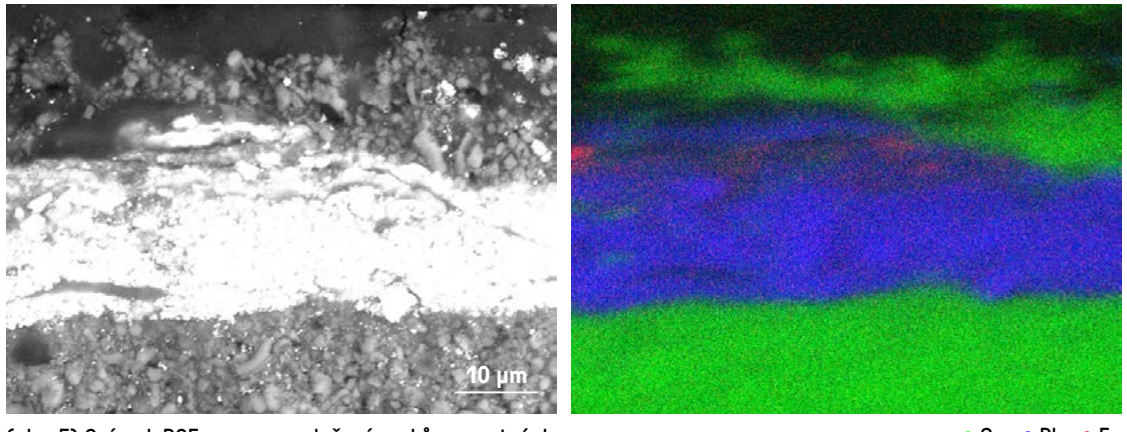
rumělka (HgS), ojedinělá zrna uhlíkaté černi a ve spodní vrstvě také červený organický lak, který vykazuje růžovou fluorescenci v UV světle a zřejmě příměs křídy (obr. 4). Rozlišení růžových vrstev je možné na základě odlišné fluorescence pojiva viditelné po excitaci UV zářením. Spodní silnější vrstva má světlejší, bělavou fluorescenci. Na povrchu vzorku se nachází souvrství laků. Mapa rozložení jednotlivých prvků naměřených na nábrusu vzorku pomocí SEM-EDS ukazuje, že vápník je zastoupen nejen v křídovém podkladu, ale zejména v povrchové, pravděpodobně vrchní růžové a lakové vrstvě (obr. 5). Jako marginální příměs byl vápník identifikován i ve spodní růžové vrstvě malby, kde je dominantně zastoupeno olovo (olovnatá běloba). Bodovým měřením byla v růžových vrstvách potvrzena ojedinělá zrna s obsahem rtuti (rumělka). Ve vrchních vrstvách byla zaznamenána i přítomnost železa (okry).

Získaný hloubkový profil jednotlivých prvků naměřených pomocí konfokální XRF je znázorněn na obr. 6. Touto metodou bylo zjištěno hloubkové rozložení vápníku z uhličitanu vápenatého, železa z okrů a olova z olovnaté běloby. Zrna rumělky, jejichž přítomnost byla potvrzena na nábrusu, se nepodařilo zachytit. Průměr plochy, na které se provádí hloubkové měření, se řádově pohybuje v jednotkách mikrometrů a pigmenty jsou v barevné vrstvě nerovnoměrně rozptýlené. Z tohoto důvodu se tedy nemusela vyskytovat v měřeném místě žádná zrna rumělky. Červený organický lak ani uhlíkatou čerň není možné detekovat metodou konfokální XRF.[11]

Z křivky je zřejmé, že vápník[12] a železo jsou přítomny v horních vrstvách, což znamená, že se promítají i do vrstvy laku, maximálně do vrchní růžové vrstvy malby, ale zde se jeví jako jedna vrstva. Podle počtu impulzů je vápník zastoupen poměrně hojně. V růžových vrstvách je dominantní olovo s příměsí železa. Schematické znázornění stratigrafie na základě konfokální XRF je zaznamenáno v tabulce č. 2.



(obr. 4) Stratigrafie vzorku z inkarnátu z pravé nohy apoštola v dopadajícím denním a UV světle – křídový podklad (1), organická izolace (2), spodní růžová vrstva (3), vrchní růžová vrstva (4), souvrství organických laků (5)

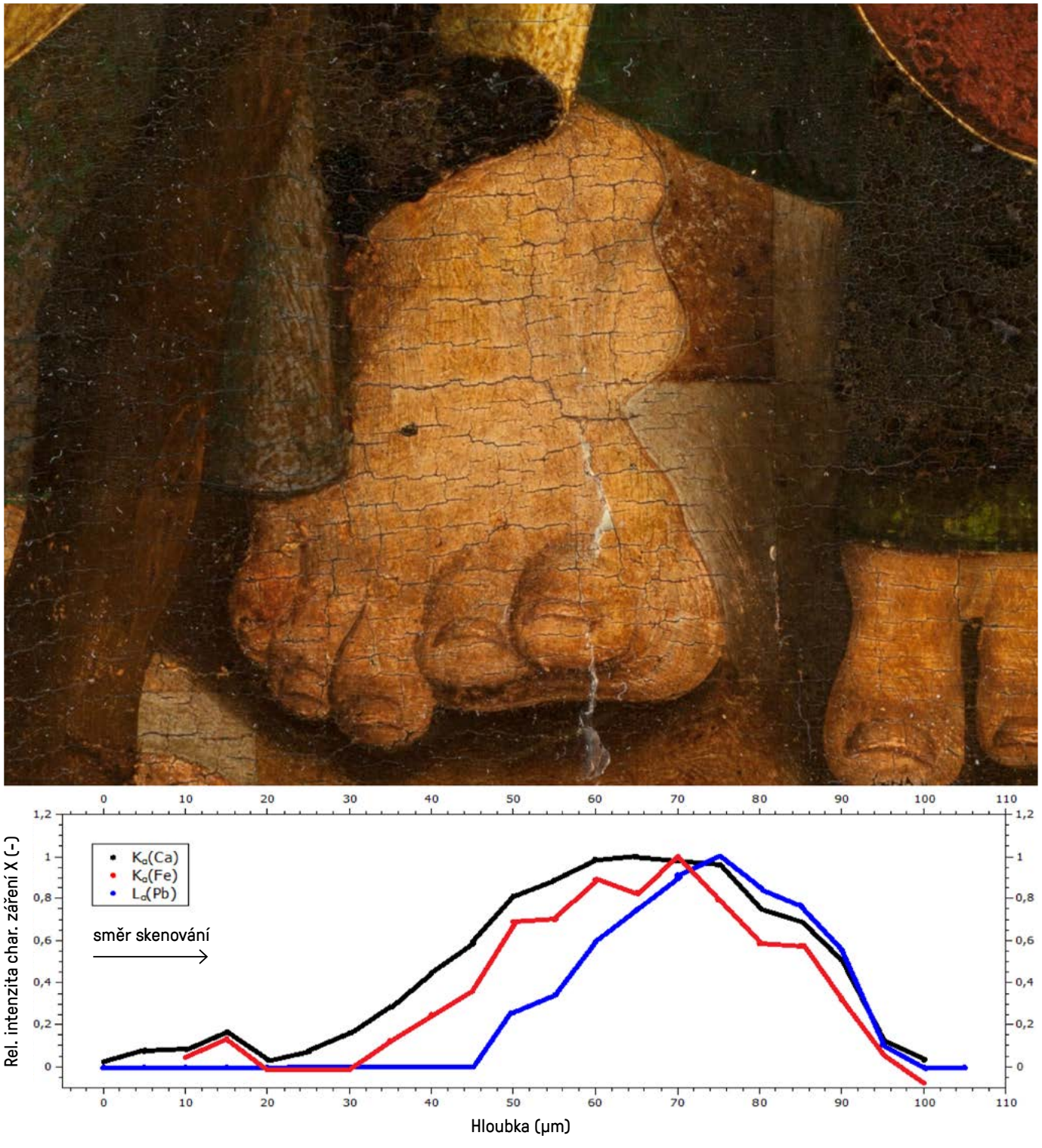


(obr. 5) Snímek BSE a mapa rozložení prvků ve vrstvách malby na vzorku inkarnátu

11 Lehké prvky tvořící červené organické laky a uhlíkaté černě není možné metodou XRF identifikovat.

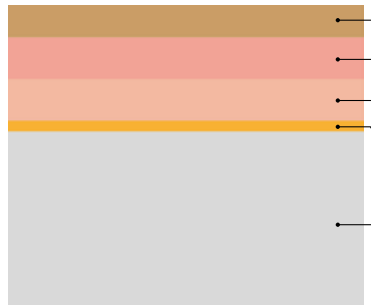
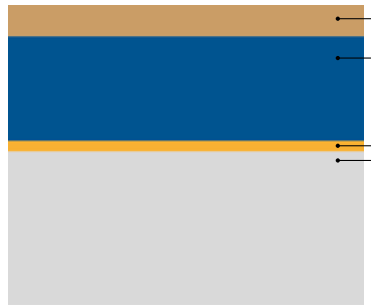
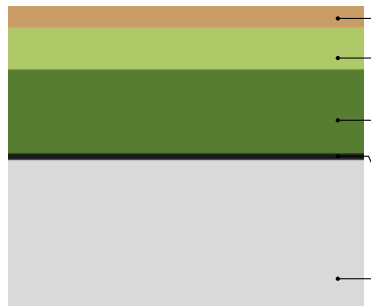
12 Strukturu sloučeniny, ve které je vápník obsažen, nelze přesně identifikovat, může jít o uhličitan nebo síran vápenatý. Lze předpokládat, že jde spíše o uhličitan vápenatý (křída).

obsah



(obr. 6) Detail měřeného místa a hloubkový profil
zastoupených prvků získaný konfokálním XRF na inkarnátu

(tabulka č. 2) Schémata stratigrafií jednotlivých vzorků a hypotetická schémata stratigrafie na základě naměřených křivek konfokálním XRF

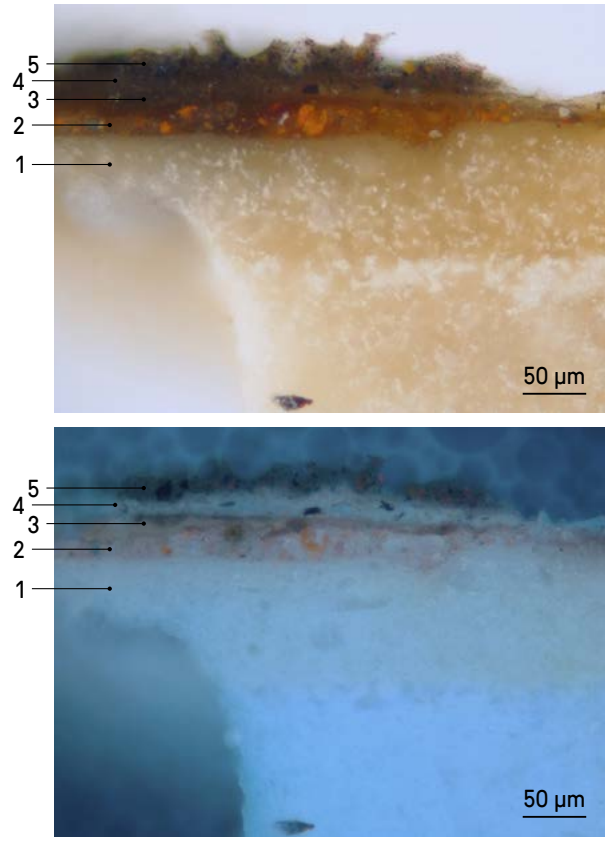
Lokace	Číslo vzorků	Schéma stratigrafie na nábrusu	Pigmenty v jednotlivých vrstvách	Schéma stratigrafie na základě výsledků CXRF	Navržené pigmenty na základě výsledků CXRF
inkarnát	14-130-1		souvrství laků olovnatá běloba, rumělka, okry, čerň olovnatá běloba, rumělka, okry, červený org. lak, čerň proteinová izolační vrstva křídový podklad		okry, uhličitan vápenatý olovnatá běloba, okry, uhličitan vápenatý
červený plášť	14-130-3		retuše druhotné organické vrstvy organická vrstva minium, olovnatá běloba, okry, rumělka, červený org. lak křídový podklad		sloučeniny vápníku uhličitan vápenatý, okry, olovnatá běloba, minium olovnatá běloba, minium, rumělka uhličitan vápenatý, okry olovnatá běloba, minium, rumělka
modrý límec	14-130-4		souvrství laků azurit, olovnatá běloba, uhličitan vápenatý proteinová izolační vrstva křídový podklad		sloučeniny vápníku azurit, olovnatá běloba, uhličitan vápenatý olovnatá běloba
zelený plášť	14-130-5		souvrství laků měďnaté pigmenty, olovnatá běloba, olovnato-cíničitá žluť typ I, uhličitan vápenatý měďnaté pigmenty, olovnatá běloba, olovnato-cíničitá žluť typ I, uhličitan vápenatý černá kresba křídový podklad		uhličitan vápenatý, olovnato-cíničitá žluť měďnatý zelený pigment, olovnatá běloba, olovnato-cíničitá žluť, uhličitan vápenatý měďnatý zelený pigment, olovnatá běloba, uhličitan vápenatý

Porovnání hloubkového profilu s mapou rozložení jednotlivých prvků naměřených na nábrusu vzorku pomocí SEM-EDS vykazuje určitou shodu. Ze stratigrafie vzorku je však zřejmé, že rozlišení dvou vrstev obdobného složení je komplikované, ba téměř nemožné pro konfokální XRF a hypotetická stratigrafie na základě konfokální XRF je poměrně výrazně zjednodušená.

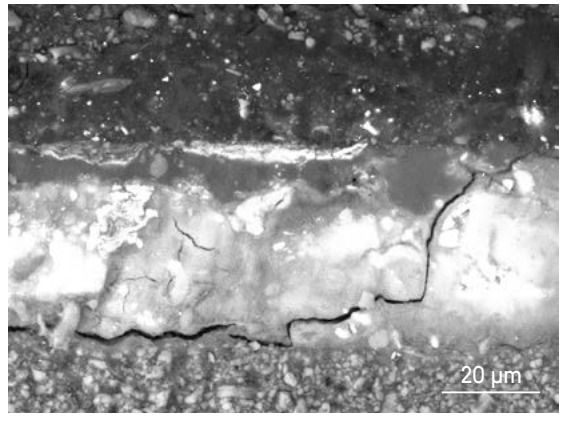
Červený plášť apoštola sv. Šimona

U vzorku červeného pláště (vzorek č. 14-130-3) je na stratigrafii patrná podkladová vrstva tvořená přírodní křídou, na niž navazuje jedna červená vrstva, ve které byla identifikována olovnatá běloba, minium (Pb_3O_4),[13] rumělka, červený okr a pravděpodobně červený organický lak. Na této vrstvě leží organická vrstva překrytá druhotnými vrstvami retuše, nečistot a laků (obr. 7). Mapa rozložení jednotlivých prvků naměřených na nábrusu vzorku pomocí SEM-EDS ukazuje, že vápník je zastoupen opět nejen v křídovém podkladu, ale i v povrchové vrstvě laku s retuší. V této vrchní vrstvě je znatelné i větší zastoupení železa, které může být spjato s přítomností okrů. V červené vrstvě malby pláště je dominantní olovo přítomné v miniu a olovnaté bělobě (obr. 8). Mezi červenou vrstvou a vrchní retuší s křídou a železitými pigmenty (okry) je vrstva na bázi lehkých prvků. Na snímku ve zpětně odražených elektronech (BSE) má tmavší zabarvení. Rtuť byla identifikována mobilní XRF.

Na hloubkovém profilu konfokální XRF z malby červeného pláště (obr. 9) je viditelných několik vrcholů. V prvním vrcholu je dominantní vápník odpovídající vrchní vrstvě retuše, ev. pigmentovanému laku. V dalším převládá železo s vápníkem a trochou olova. Následuje mírný propad se slabšími mezivrcholy, což může být ovlivněno i přítomnou organickou vrstvou, která na stratigrafii leží na červené vrstvě malby. V prvním menším mezivrcholu je významně zastoupena rtuť a olovo, ve druhém železo s vápníkem. Ve spodní vrstvě, která odpovídá poslednímu vrcholu, je olovo z olovnaté běloby a minia[14] a rtuť z rumělky. Mírné překryvy přítomnosti prvků mohou být ovlivněny



(obr. 7) Stratigrafie vzorku z červeného pláště v dopadajícím denním a UV světle – křídový podklad (1), červená vrstva (2), organická vrstva (3), druhotné organické vrstvy (4) a retuše (5)

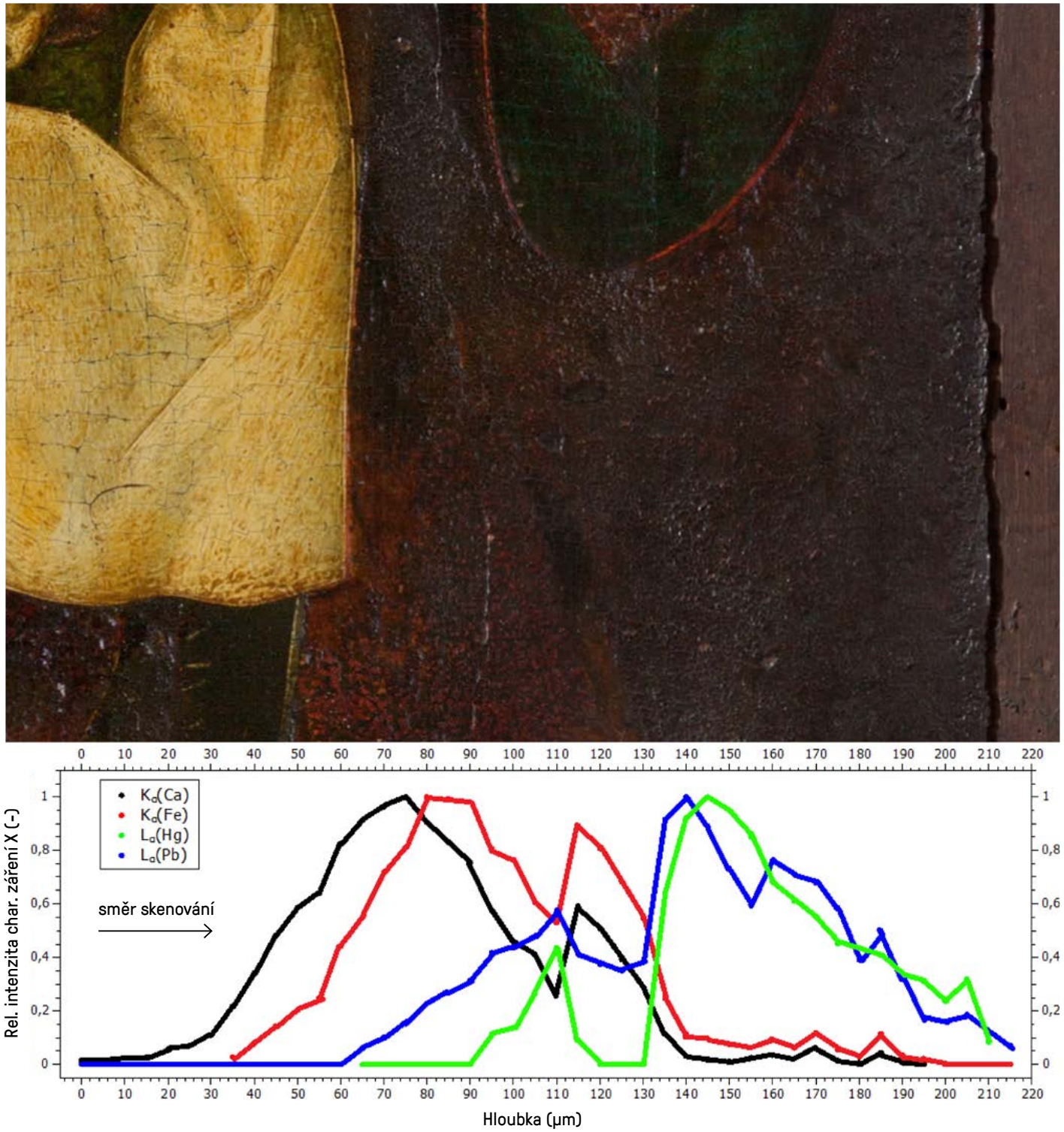


(obr. 8) Snímek BSE a mapa rozložení prvků ve vrstvách malby červeného pláště

13 Struktura byla potvrzena Ramanovou spektroskopií.

14 Olovnatou bělobu a minium nelze odlišit pouze na základě prvkové analýzy XRF, interpretace zde vychází ze znalosti strukturní analýzy provedené Ramanovou spektroskopií přímo na stratigrafii vzorku.

obsah



(obr. 9) Detail měřeného místa a hloubkový profil zastoupených prvků získaný konfokálním XRF na červeném plášti

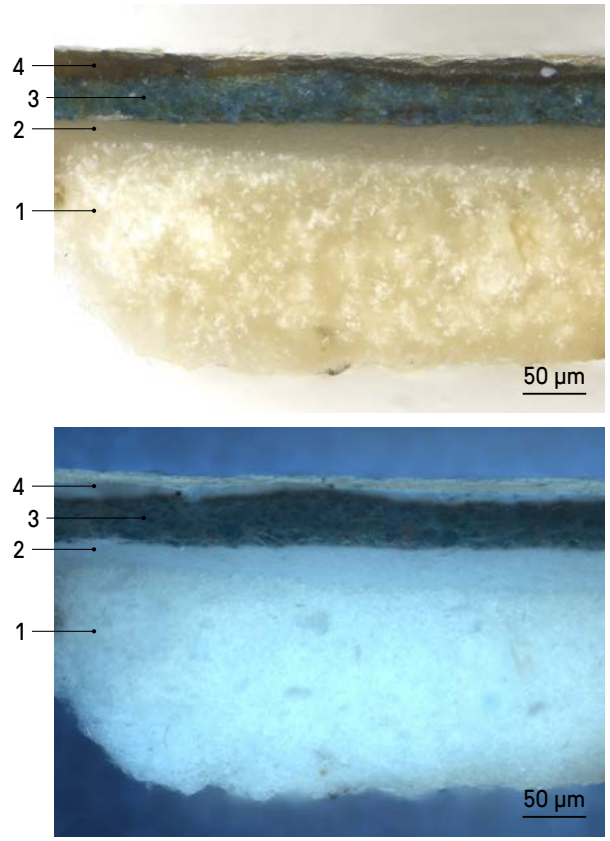
krokem měření 5 µm. Při tloušťce červené vrstvy cca 25 µm není krok zcela optimální. Hypoteticky zkonstruovaná stratigrafie na základě výsledků konfokální XRF se jeví složitější s větším počtem vrstev. Zatímco vzorek byl odebrán na hraně defektu, tak měření probíhalo na neporušené ploše malby. Rozdíly proti stratigrafii na vzorku mohou být ovlivněny drobnou variabilitou v kladení barevných vrstev.

Modrý límec šatu apoštola sv. Matouše

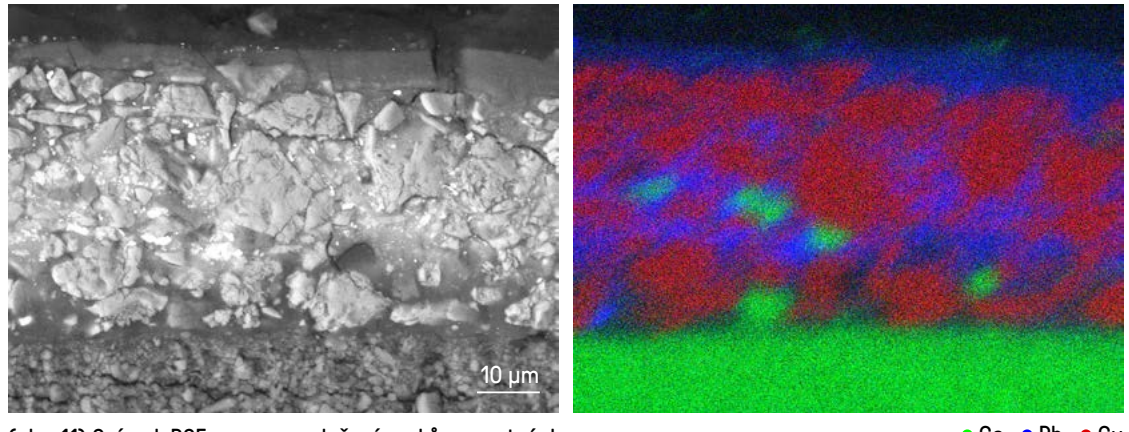
Vzorek z modrého límce apoštola stojícího uprostřed skupiny světců (vzorek č. 14-130-4) tvoří křídový podklad, na kterém je vrstva organické izolace. V následné modré vrstvě malby byl identifikován azurit ($Cu(OH)_2 \cdot 2\,CuCO_3$) s příměsí olovnaté běloby a uhličitanu vápenatého. Na povrchu se nachází souvrství organických laků (obr. 10). Mapa rozložení jednotlivých prvků, naměřených na nábrusu vzorku pomocí SEM-EDS, ukazuje, že vápník je zastoupen v křídovém podkladu a ojedinělá zrna jsou viditelná i v modré vrstvě malby. V té je dominantně zastoupena měď z azuritu s příměsí olova odpovídajícího olovnaté bělobě (obr. 11).

Měření konfokálním XRF naznačuje, na rozdíl od stratigrafie odebraného mikrovzorku, přítomnost světlé podmalby tvořené olovnatou bělobou, na které je vrstva obsahující měď (azurit) s olovem (olovnatá běloba). Vápník je zastoupen v modré vrstvě spolu s mědí a olovem, ale profil křivky (obr. 12) napovídá, že může být přítomen opět i na povrchu, ne však natolik dominantně jako na předchozích měřeních na malbě inkarnátu a červeného pláště. Z analýzy konfokální XRF vyplývá, že i mírný posun může odhalit variabilitu kladení vrstev. Zatímco na vzorku je modrá vrstva položena na podklad, tak na ploše měřené konfokálním XRF je již bílá podmalba pod azuritovou vrstvou. Podmalba olovnatou bělobou odpovídá dobové výtvarné praxi.[15]

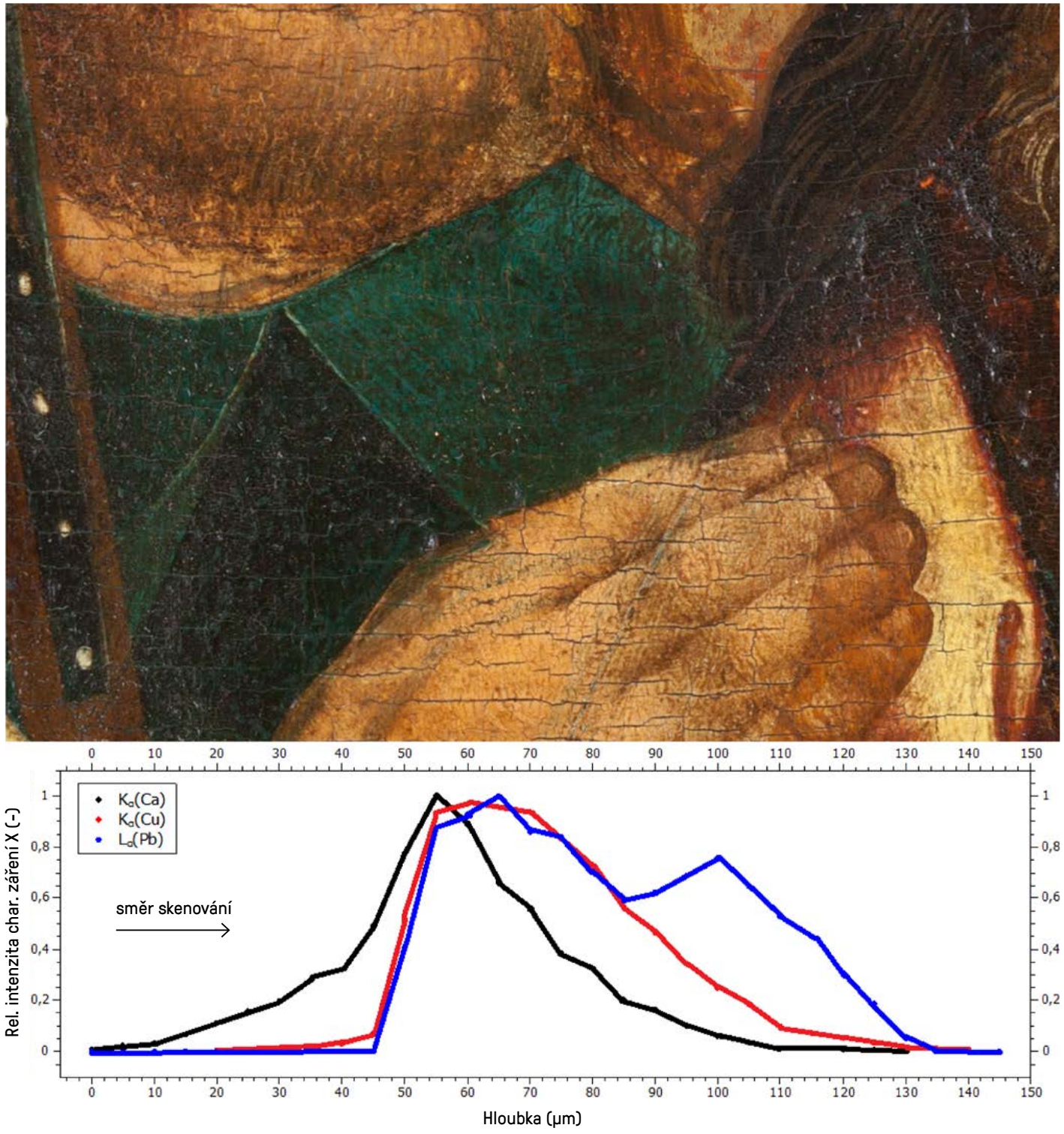
15 Chlumská – Šefců – Třeštíková 2012 (cit. v pozn. 1).



(obr. 10) Stratigrafie vzorku z modrého límce šatu sv. Matouše v dopadajícím denním a UV světle – křídový podklad (1), organická izolace (2), modrá vrstva (3), souvrství organických laků (4)



(obr. 11) Snímek BSE a mapa rozložení prvků ve vrstvách modré malby na límci

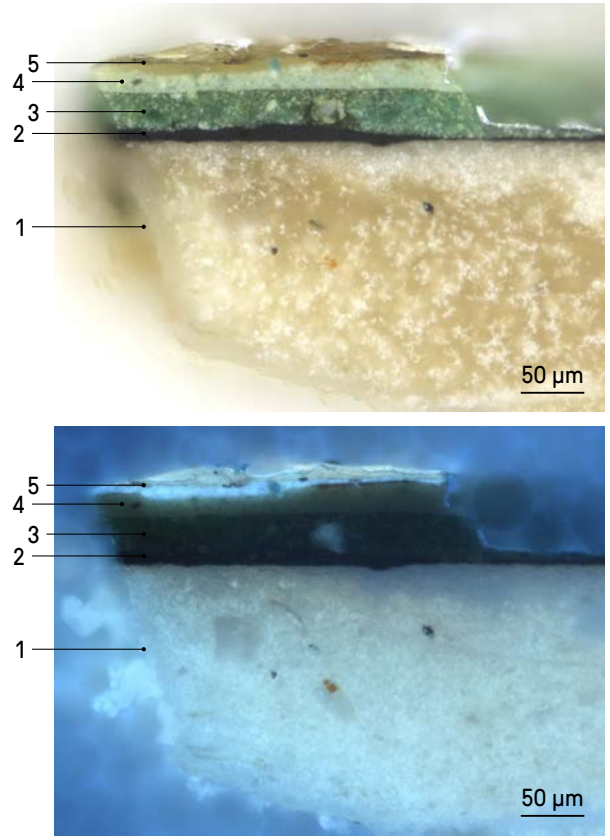


(obr. 9) Detail měřeného místa a hloubkový profil zastoupených prvků získaný konfokálním XRF na modrém límci

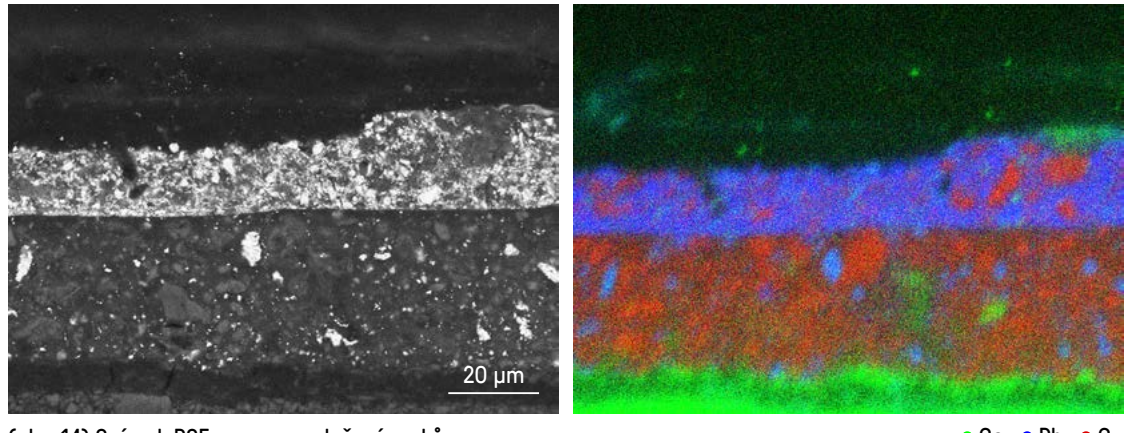
Světle zelený plášť sv. Judy Tadeáše

Vzorek ze zeleného pláště sv. Judy Tadeáše, umístěného v obrazové kompozici vlevo (vzorek č. 14-130-5), tvoří křídový podklad, na němž je černá kresba provedená uhlíkatou černí. Následují dvě zelené vrstvy malby, ve kterých byly identifikovány zelené měďnaté pigmenty, olovnato-číničitá žluť typ I (Pb_2SnO_4), olovnatá běloba a uhličitan vápenatý. Vrstvy se liší kvantitativním zastoupením jednotlivých pigmentů, spodní vrstva má tmavší zabarvení s dominancí zelených měďnatých pigmentů. Ve vrchní vrstvě převládá olovnatá běloba a olovnato-číničitá žluť typ I. Na povrchu se nachází souvrství organických laků (obr. 13). Na mapě rozložení prvků naměřené elektronovou mikrosondou je dobře vidět, že dle předpokladu je olovo z olovnaté běloby a olovnato-číničité žluti více zastoupeno ve vrchní světlejší zelené vrstvě (obr. 14). Ve spodní je převládající měď. Zastoupení vápníku na povrchu je slabší, než tomu bylo u předchozích vzorků.

Získaný hloubkový profil jednotlivých prvků naměřených pomocí konfokálního XRF[16] je znázorněn na obr. 15. Z křivky je zřejmé, že vápník, cín, měď a olovo jsou rozloženy obdobně. Na povrchu převládá vápník a cín. Zvláštností je, že cín by měl být souběžně s olovem, tak aby to odpovídalo olovnato-číničité žluti ve vrchní vrstvě, ale na povrchu spíše kopíruje vápník. Tento výsledek může být ovlivněn krokem měření 5 µm. Větší množství cínu nad mědí v povrchových vrstvách ukazuje na dvě vrstvy malby. Olovo s mědí je více zastoupeno ve spodních (hlubších) vrstvách od povrchu. Na základě stratigrafie je zřejmé, že v povrchových vrstvách je více zastoupena olovnato-číničitá žluť a ve spodních vrstvách je dominantní měďnatý zelený pigment. Mapa rozložení prvků naměřená elektronovou mikrosondou vykazuje určité shody s profilem z konfokální XRF. Byť z profilu křivky konfokální XRF není absolutní hranice dvou vrstev zcela zřejmá, lze ji na základě množství cínu ve vrchní vrstvě odlišit od spodní vrstvy s mědí. V tomto případě lze říci, že hypotetická stratigrafie vrstev na základě konfokální XRF se blíží stratigrafii reálného vzorku malby.

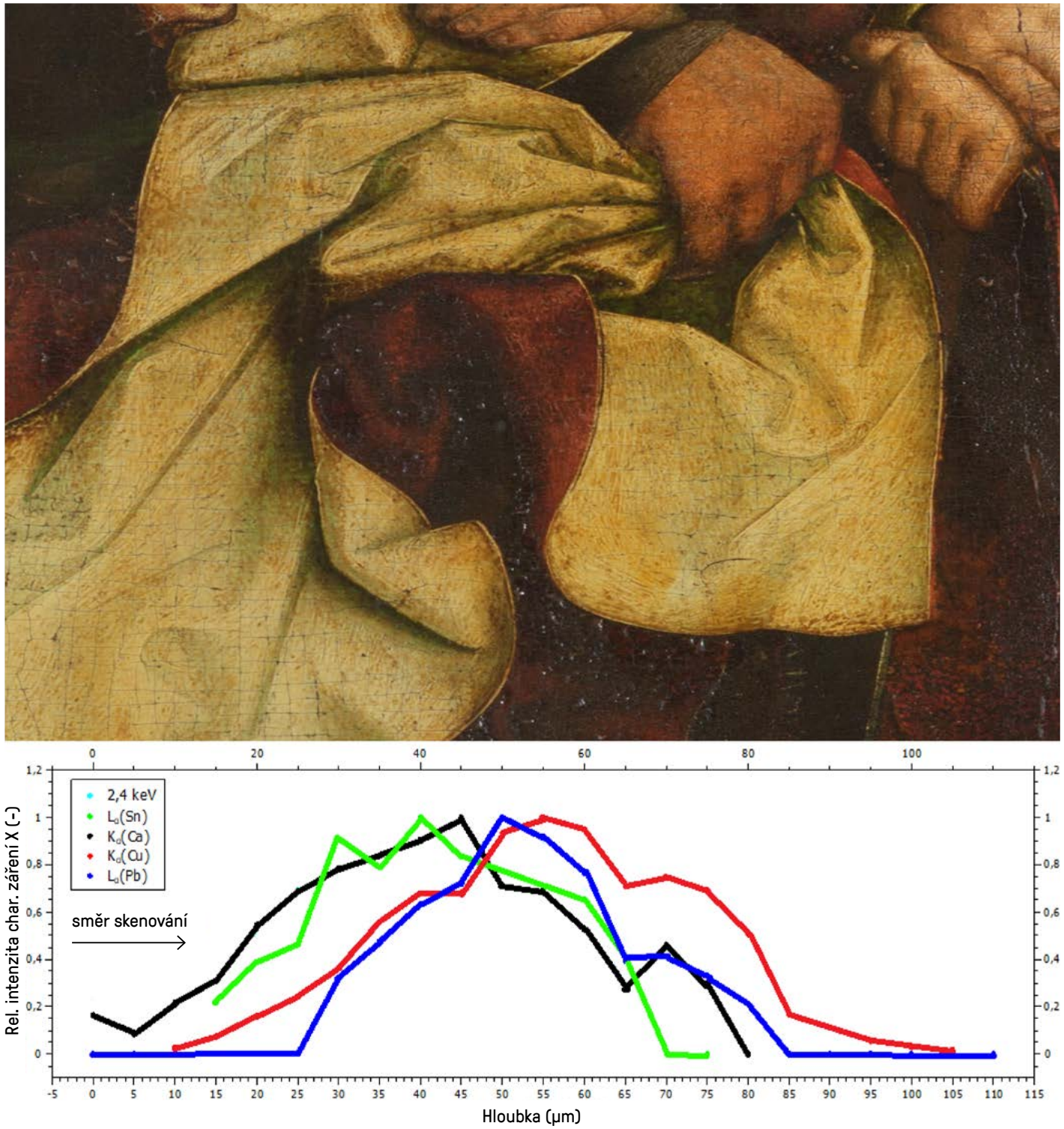


(obr. 13) Stratigrafie vzorku ze zeleného pláště sv. Judy Tadeáše v dopadajícím denním a UV světle – křídový podklad (1), černá kresba (2), tmavě zelená (3), světle zelená (4) a souvrství organických laků (5)



(obr. 14) Snímek BSE a mapa rozložení prvků ve vrstvách z elektronového mikroskopu ze vzorku ze zeleného pláště sv. Judy Tadeáše

16 Měření proběhlo na jiném místě, než byl odebrán vzorek, malba však měla stejnou barevnou tonalitu.



(obr. 15) Detail měřeného místa a hloubkový profil zastoupených prvků získaný konfokálním XRF na zeleném plášti

Závěr

Porovnání dat naměřených metodou konfokální mikrorentgenové fluorescenční analýzy s výsledky získanými z odebraných vzorků potvrzují použitelnost této metody při popisu barevné vrstvy, ale zároveň ukazují její limity. Protože se jedná o prvkovou analýzu, nelze odlišit pigmenty s obsahem stejného charakteristického prvku. Například v případě olova nelze jednoznačně říci, zda se jedná o olovnatou bělobu ($2\ PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), či minium (Pb_3O_4). Problematicky se rovněž jeví vrstvy, které neobsahují jasně rozdílné pigmenty, resp. chemické prvky v nich zastoupené, a měřením konfokálním XRF pak není možné vrstevnatou strukturu rozlišit. Kvantitativní vyjádření zastoupených prvků a stanovení jednoznačné tloušťky jednotlivých vrstev je zatím obtížné. Touto metodou také nelze identifikovat organické pigmenty a barviva. Dalším limitem uvedené metody je i poměrně dlouhá doba měření a zpracování dat. Přes všechny uvedené drobné nedostatky se však jedná o velmi perspektivní metodu vhodnou pro nedestruktivní průzkum barevné vrstvy. Především v případech, kdy není možné provést odběr vzorku, může tato metoda poskytnout cenné informace.

Organická analýza metodou plynové chromatografie s hmotnostní spektroskopií a vybraná díla ze Sbírky starého umění Národní galerie v Praze

Václav Pitthard

obsah

Materiálové rozbory organických složek, zejména pojiv v barevných vrstvách malby a polychromie, metodou plynové chromatografie s hmotnostní spektroskopií (GC-MS) se hojně využívají ke komplexnímu studiu složení barevných vrstev malby nebo laků, a to jednak pro účely restaurátorské, tak i pro účely uměleckohistorických analýz, neboť poskytují důležitá data k hlubšímu poznání historických malířských technik. Složitost a náročnost těchto průzkumů je znásobena řadou faktorů, jakými jsou výskyt pojiv v různých směsích, stárnutí materiálů a s nimi související degradace, stejně tak jako vliv pigmentů na organická pojiva. Je zřejmé, že identifikace pojiv vyžaduje nejen sofistikovanou přístrojovou techniku, ale i širokou odbornou znalost specialistů zabývajících se tímto tématem.[1]

Pojiva jsou přírodními látkami o velké molekulární hmotnosti, které není možné přímo zkoumat plynovou chromatografií. Tyto polymerní materiály se nejdříve hydrolýzou rozloží na jednodušší monomerní složky, které jsou až po následné derivatizaci připraveny pro analýzu metodou plynové chromatografie s hmotnostní spektroskopií (GC-MS). Touto chromatografickou analýzou se směsi látek rozdělí na jednotlivé komponenty, jež jsou dále identifikovány hmotnostním spektrometrem.[2]

Z literatury jsou známy různé přípravné úpravy vzorku podle typu pojiv. Pro účely identifikace pojiv v uměleckých dílech byla využita technika separované analýzy, při níž je vzorek rozdělen na dvě, eventuálně tři části, které podstoupí rozdílnou chemolýzu a derivatizaci podle typu příslušného pojiva. Při simultánním měření přítomnosti olejů, pryskyřic a vosků pomocí transmethylace methylačním činidlem se oleje rozštěpí na mastné kyseliny a současnou derivatizací se převedou na methylestery vhodné k separaci na kapilární koloně. Obdobně se pryskyřice transformují na odpovídající estery pryskyřičných kyselin. Naproti tomu identifikace proteinových pojiv je možná až po hydrolýze kyselinou chlorovodíkovou, kde uvolněné aminokyseliny se následně derivatizují na silylestery. A obdobně sacharidy, které se nejdříve hydrolyzují kyselinou trifluoroctovou na příslušné

1 MaSC group (Group for Mass Spectrometry and Chromatography, od roku 2003) – mezinárodní platforma expertů z muzeí, galerií a univerzit věnující se identifikaci materiálového složení uměleckých a historických předmětů. Dostupné na: https://mascgroup.org/.

2 John Mills – Raymond White, *The organic chemistry of museum objects.* Oxford 1994; Ernst Kenndler – Norbert Maier, Gas chromatography and analysis of binding media of museum objects: A historical Perspective. *International Journal of Quantum Chemistry* 2, 2018, s. 93–118; Michael Schilling, Anacard marker compounds. Recent Advances in Characterizing Asian Lacquers (RAdiCAL) workshop, 22–26 October 2012, Getty Conservation Institute, Los Angeles.

obsah

monosacharidy a později derivatizují na acetylderiváty. Předností těchto postupů je jednodušší a rychlejší příprava každé skupiny organických látek bez ztrát organického materiálu. Nedostatkem je potřeba většího množství vzorku určeného k rozboru.[3]

Chceme-li charakterizovat jednotlivá pojiva, která byla předmětem našeho zájmu, tak vysychavé oleje řadíme mezi glyceridy rostlinného původu. Oleje jsou estery glycerolu a různých mastných kyselin. Významným faktorem při identifikaci olejů je proces vysychání a stárnutí těchto látek. Jde o komplexní mechanismus, jehož výsledkem je podstatný rozdíl ve složení mastných kyselin kapalného oleje v původně použitých barvách a olejového filmu vzniklého vysycháním ve vrstvách malby na obraze.[4] Poměry vybraných mastných kyselin jsou důležitým parametrem určujícím typ oleje, popřípadě možné úpravy oleje před použitím, nebo jeho stav stárnutí. Dalším zdrojem lipidů je vaječný žloutek, jenž je kromě poměrů kyselin charakterizován přítomností cholesterolu,[5] anebo též vosky rostlinného či živočišného původu, pro něž jsou typické homologické řady vyšších mastných kyselin a alkanů.

Další významnou skupinou pojiv jsou přírodní pryskyřice. Pryskyřice jsou buď výměšky z rostlin a stromů, nebo se mohou získávat z exkrementů hmyzu (šelak). Rovněž mohou být fosilního původu, jako je jantar. Nejběžněji využívané jsou pryskyřice na bázi terpenů. Terpenové pryskyřice lze rozdělit podle počtu jednotek terpenu na mono- a semiterpeny, jako jsou éterické oleje, pak diterpeny, což jsou pryskyřice z jehličnanů z čeledi borovicové (*Pinaceae*), např. kalafuna z borovic (*Pinus*), ze smrků (*Picea*) tzv. burgundská pryskyřice, benátský terpentýn z modřínů (*Larix*), z jedlí (*Abies*) se získává štrasburský terpentýn. Dále mezi diterpeny můžeme přiřadit i různé druhy kopálů (*Araucariaceae a Leguminosae*) nebo sandarak (*Cupressaceae*). Mezi triterpeny patří především mastix (*Pistacia*), damara (*Dipterocarpoideae*) a elemi (*Burseraceae*). Pryskyřice jsou složeny z pryskyřičných kyselin, které jsou charakteristické pro daný druh. Mezi ně patří například dehydroabietová kyselina a její oxidační produkty, které

3 Václav Pitthard – Martina Griesser – Sabine Stanek – Tatjana Bayerová, Study of complex organic binding media systems on artworks applying GC-MS analysis: selected examples from the Kunsthistorisches Museum, Vienna. *Macromolecular Symposia* 238, 2006, s. 37–45; Klaas Jan Van den Berg, *Analysis of diterpenoid resins and polymers in paint media and varnishes*. Amsterdam 2009; Klaas Jan van den Berg – Aviva Burnstock – Matthijs de Keijzer – Jay Krueger – Tom Learner (eds.), *Issue in contemporary oil paint*. Cham 2014; Michael Schilling – Arlen Heginbotham, Beyond the basics: A systematic approach for comprehensive analysis of organic materials in Asian lacquers. *Studies in Conservation* 61, 2016, s. 3–27.

4 Mills – White 1994 (cit. v pozn. 2); Klaas Jan Van den Berg, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*. MOLART. Amsterdam 2002.

5 Maria Perla Colombini – Francesca Modugno – Roger Fuoco – Antonio Tognazzi, A GC-MS study on the determination of lipidic paint binders. *Microchemical Journal* 73, 2002, s. 175–185; Oscar F. van den Brink – Ester S. B. Ferreira – Jens van der Horst – Jaap J. Boon, A direct temperature-resolved tandem mass spectrometry study of cholesterol oxidatin products in light-aged egg tempera paints with examples from works of art. *International Journal of Mass Spectrometry* 284, 2009, s. 12–21.

obsah

jsou hlavními ukazateli pomáhajícími při identifikaci dané borovicové pryskyřice.[6] Pro damaru jsou charakteristické oxidační produkty hydroxydamarenonu.[7]

Vedle vysychavých olejů a přírodních pryskyřic jsou důležitými pojivy i proteiny a sacharidy.

Zdrojem proteinů jsou různé živočišné tkáně, na proteiny je bohatý i vaječný bílek anebo mléko, z něhož lze připravit kasein. Proteiny jsou tvořeny peptidickými řetězci obsahujícími aminokyseliny vázané peptidickými vazbami, jež lze rozštěpit hydrolýzou. Takto uvolněné aminokyseliny se následně derivatizují a z jejich relativního zastoupení a poměrů lze identifikovat příslušné proteinové pojivo. Živočišné klihy obsahují velké množství glycinu a zároveň je přítomen hydroxyprolin, který je typickou složkou jen pro klihy, ostatní proteinová pojiva jej neobsahují. Kasein je zase bohatý na prolin a glutamovou kyselinu, zatímco pro vaječný bílek je charakteristické větší zastoupení serinu a asparagové kyseliny.

Mezi polysacharidy řadíme rozličné rostlinné gumy obsahující uronové kyseliny a monosacharidy vázané glykosidickými vazbami tvořící polymerní strukturu sacharidů. Aby se sacharidy mohly chromatograficky analyzovat, je nutné nejdříve rozštěpit jejich polymerní řetězce. Hydrolýzou získané monosacharidy se derivatizují a následně se analyzují pomocí GC-MS.[8] Z relativního zastoupení monosacharidů lze zpětně detekovat, o jaký materiál se jedná.[9]

Tato stať je věnována průzkumu pojiv, který byl realizován v rámci projektu na souboru vzorků odebraných z vybraných děl Sbírky starého umění Národní galerie v Praze (SSU NG).[10] V bohemikální malbě z období 14.–16. století bylo zásadní sledovat zejména užití oleje a vaječných proteinů v malbě, eventuálně jejich kombinace nebo přídavek pryskyřičných složek v barevných vrstvách s barvivy, a tím lépe charakterizovat technologické postupy v rámci jednotlivých dílenských okruhů; dílčí výsledky byly průběžně publikovány.[11] V rámci srovnávacích analýz techniky malby byl komplexní průzkum pojivových složek doplněn i o analýzu vzorků děl z dřívějších

6 Van den Berg 2014 (cit. v pozn. 3).

7 Gisela Annabel van der Doelen, *Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*. MOLART. Amsterdam 1999; Dominique Scalarone – Oscar Chiantore, Py-GC/MS of Natural and Synthetic Resins. In: Maria Perla Colombini – Francesca Modugno (eds.), O*rganic Mass Spectrometry. Art and Archaeology*. Chichester 2009.

8 Ilaria Bonaduce – Hariclia Brecoulaki – Maria Perla Colombini et al., Gas chromatographic--mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art. *Journal of Chromatography A* 1175, 2007, s. 275–282; Anna Lluveras – Ilaria Bonaduce – Alessia Andreotti – Maria Perla Colombini, GC/MS analytical procedure for the characterisation of glycerolipids, natural waxes, polysaccharide materials in the same paint microsample avoiding interferences from inorganic media. *Analytical Chemistry* 82, 2010, s. 376–386.

9 Anna Lluveras-Tenorio – Joy Mazurek – Annalaura Restivo et al., Analysis of plant gums and saccharide materials in paint samples: comparison of GC-MS analytical procedures and databases. *Chemistry Central Journal* 6, 2012, s. 115–130.

10 Jiří Fajt – Štěpánka Chlumská, *Čechy a střední Evropa 1200–1550. Dlouhodobá expozice Sbírky starého umění Národní galerie v Praze v Klášteře sv. Anežky České,* Národní galerie v Praze. Praha 2014, č. kat. 16, 17, 35, 155, 183, 191, s. 144–146, 154–156.

11 Radka Šefců – Václav Pitthard – Štěpánka Chlumská – Ivana Turková, A multianalytical study of oil binding media and pigments on Bohemian panel paintings from the first half of the 14th century. *Journal of Cultural Heritage* 23, 2017, s. 77–86; Radka Šefců – Václav Pitthard, Identifying binding materials in Bohemian painting from the 14th to the half of 16th century. *Bulletin of the National Gallery in Prague* XXVI, 2017, s. 64–75.

restaurátorských zásahů u děl, která byla v průběhu prací na projektu navrácena původním majitelům. Jedná se o soubor deskových maleb *Vyšebrodského cyklu* od Mistra Vyšebrodského cyklu (Praha, kolem 1345–1350, Cisterciácké opatství Vyšší Brod, 2014 zapůjčeno NG, inv. č. VO 13504–13512) a *Madonu z Veveří* připisovanou téže dílně (Praha, kolem 1345–1350, Římskokatolická farnost ve Veverské Bítýšce, do roku 2016 NG, inv. č. O 7232).[12] Dále byla pojiva identifikována na nejvýznamnějším deskovém obraze sbírky, *Votivním obraze Jana Očka z Vlašimi* (Praha, před 1371, NG, inv. č. O 84),[13] a výběrově byly analyzovány vzorky z deskových maleb tzv. *Oseckého oltáře* Monogramisty IW (severní Čechy, po 1546, NG, inv. č. DO 5426–28; obr. 1) a polychromie řezby *Narození Páně z Třebařova u Krasíkova* Mistra olomouckých madon (Olomouc, 1510–1515, NG, inv. č. P 647; obr. 2). U řezby Monogramisty IP byla provedena analýza povrchové barevné lazury, analyzován byl střed tzv. *Zlíchovského oltáře* s výjevem *Kristus zachránce před smrtí* (Pasov, před 1526?, NG, inv. č. P 4673). Samostatnou skupinou analýz byly odběry sloužící k průzkumu pojiv u výzdobných technik, výsledky byly publikovány v monografii realizované v rámci projektu.[14]

Experimentální část

Před analýzou byla provedena maximálně možná separace jednotlivých vrstev malby a polychromie tak, aby analýza proběhla pouze na vybraných vrstvách.[15]

Metodou GC-MS pro derivatizaci mastných a pryskyřičných kyselin bylo použito transmethylační činidlo Meth-Prep II [(m-trifluoromethylphenyl)trimethylammonium hydroxid, 0.2N v methanolu, ThermoFischer, SRN) a vzorky v uzavřených vzorkovnicích byly zahřívány na teplotu 60 °C po dobu 1 hod. Následně byly ochlazeny na laboratorní teplotu, odstředěny a analyzovány v chromatografu při teplotě nástřiku 300 °C. Pro analýzu lipidů byl nastavený teplotní program od 50 °C (1 min) do 320 °C (12 min) s rychlostí ohřevu 10 °C·min^{-1}.

12 Šefců – Pitthard 2017 (cit. v pozn. 11).

13 Tamtéž.

14 Radka Šefců – Václav Pitthard, Charakteristika cínovaných reliéfů (pressbrokátů). In: Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská – Radka Šefců (eds.), *Očím na odiv. Výzdobné techniky v malířství a sochařství 14.–16. století*. Praha 2017, s. 96–109; Štěpánka Chlumská – Radka Šefců, Technika cínovaného reliéfu a pozdně gotický fond sochařství a deskového malířství bohemikální provenience. In: tamtéž, s. 70–95.

15 V některých případech tento postup nebyl možný vzhledem k tloušťce jednotlivých vrstev malby.

(obr. 1a) Monogramista IW, po 1546, *Oltář Stětí sv. Barbory zv. Osecký oltář* – obrazy středu a vnitřní strany pohyblivých křídel, Národní galerie v Praze

(obr. 1b) Monogramista IW, po 1546, *Oltář Stětí sv. Barbory zv. Osecký oltář* – obrazy vnější strany pohyblivých křídel, Národní galerie v Praze

(obr. 2) Mistr olomouckých madon, *Narození Páně z Třebařova u Krasíkova*, Olomouc, 1510–1515, Národní galerie v Praze

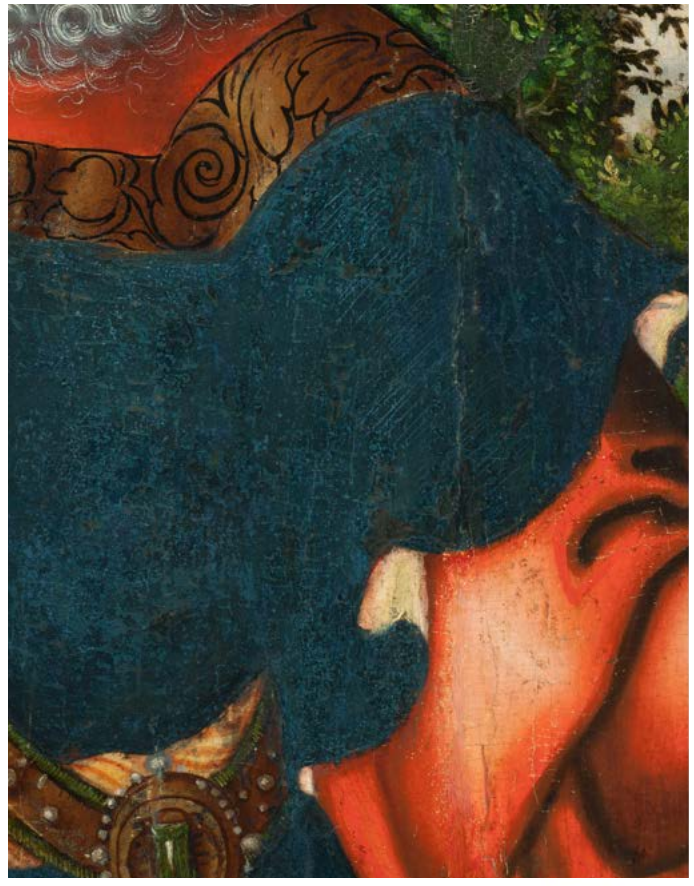
Separace byla prováděna na kapilární koloně DB-5 MS [poly (5% phenyl-95 % methylsiloxane), J & W, USA] s vnitřním průměrem 0,25 mm, tloušťkou filmu 0,25 μm a délkou 30 m. Analýza byla realizována pomocí plynového chromatografu 6890N s hmotnostním spektrometrem 5937N od společnosti Agilent Technologies, USA.

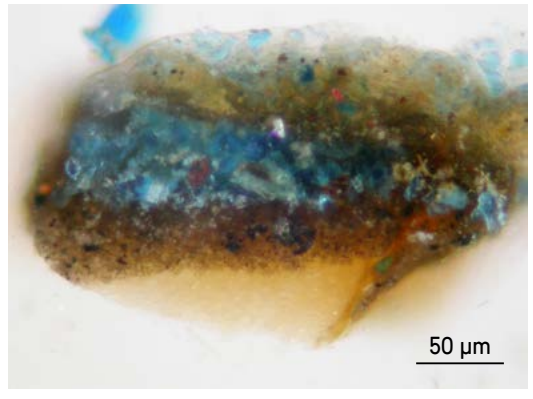
Vzorky pro analýzu proteinů byly vystaveny působení 6 M kyseliny chlorovodíkové v inertní atmosféře dusíku při teplotě 105 °C po dobu 24 hod. Po ochlazení byl vzorek odpařen do sucha a následně promyt destilovanou vodou a etanolem. Derivatizačním činidlem MTBSTFA [N-tert-butyldimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamid, Sigma-Aldrich, Rakousko] byly volné aminokyseliny převedeny na silyl deriváty, které byly nastříknuty do chromatografu při teplotě 300 °C. Pro bílkoviny byly nastaveny teploty v rozsahu 80 °C (1 min) až 280 °C (1 min) a rychlost ohřevu 6 °C·min^{-1}.

Výsledky a diskuse

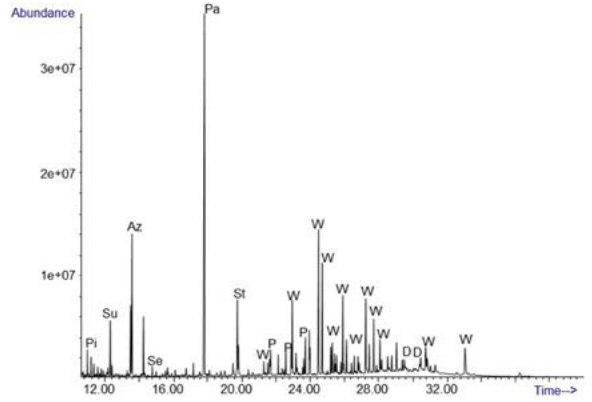
Mikrovzorky z modrých a zelených odstínů malby byly odebrány z *Oltáře se stětím sv. Barbory zv. Osecký oltář* od Monogramisty IW, a to jednak ze střední desky s výjevem *Stětí sv. Barbory*, tak z levého křídla z vyobrazením *sv. Petra / sv. Rocha* a pravého křídla se *sv. Pavlem / sv. Šebestiánem*. V modré malbě šatu na středové desce byl dominantně aplikován azurit na tmavší vrstvě podmalby a křídovém podkladu (obr. 3). V šedomodré draperii byl rovněž užit azurit ve směsi s olovnatou bělobou, červeným organickým lakem a s příměsí okrů (obr. 4). Azurit s olovnatou bělobou tvoří i modrou vrstvu na pozadí sv. Šebestiána na levém křídle (obr. 5). V zelené malbě na šatu sv. Petra (pravé křídlo) byl identifikován měďnatý pigment s olovnato-číničitou žlutí typ I a olovnatou bělobou (obr. 6).[16] Metodou GC-MS byl nalezen jako hlavní pojivo vysychavý olej na všech částech oltáře. Na vzorcích z desky *Stětí sv. Barbory* se nepodařilo olej specifikovat vzhledem k vysokému poměru přítomného včelího vosku. Vedle oleje je přítomna borovicová pryskyřice a damara ve velmi malých množstvích, což ukazuje opět spíše na užití v povrchových vrstvách, které

16 Šefců – Pitthard 2017 (cit. v pozn. 11).

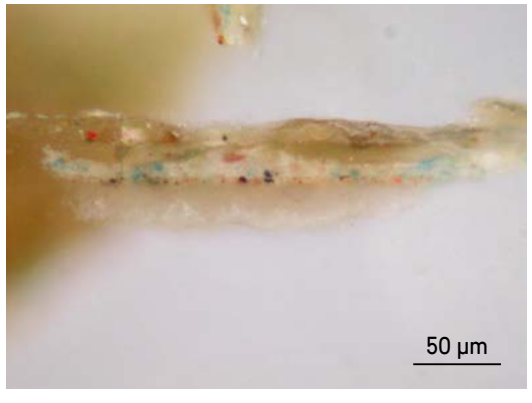




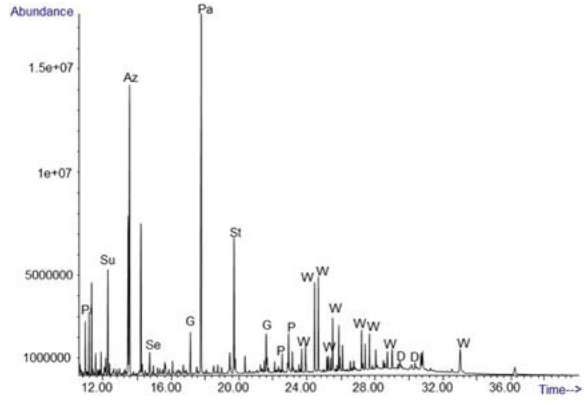
(obr. 3) Detail malby modrého šatu z desky *Stětí sv. Barbory*, příčný řez vzorku a chromatogram po methylaci



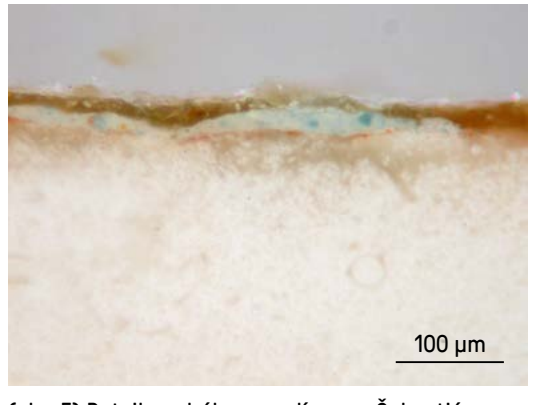
Poznámka: mastné kyseliny vysychavého oleje (Pi=pimelová kyselina, Su=suberová kyselina, Az=azelaová kyselina, Se=sebaková kyselina, Pa=palmitová kyselina, St=stearová kyselina), P=diterpeny borovicové pryskyřice, W=včelí vosk, D=triterpeny damary



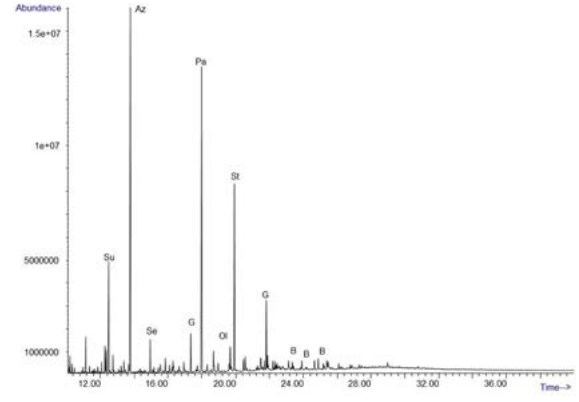
(obr. 4) Detail malby šedomodré draperie z desky *Stětí sv. Barbory*, příčný řez vzorku a chromatogram po methylaci



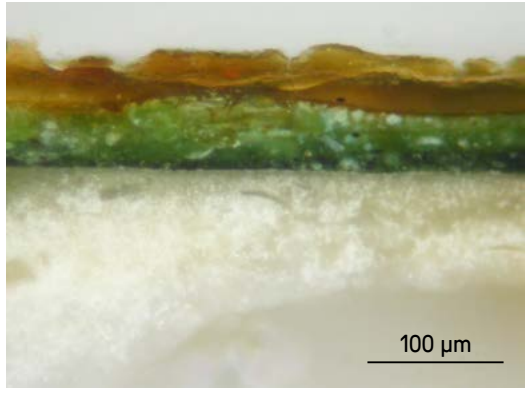
Poznámka: mastné kyseliny (Pi=pimelová kyselina, Su=suberová kyselina, Az=azelaová kyselina, Se=sebaková kyselina, Pa=palmitová kyselina, Ol=olejová kyselina, St=stearová kyselina), glycerol (G), P=diterpeny borovicové pryskyřice, W=včelí vosk, D=triterpeny damary



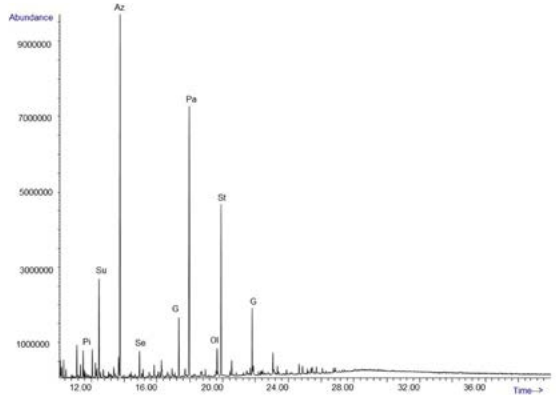
(obr. 5) Detail modrého pozadí za sv. Šebestiánem, příčný řez vzorku a chromatogram po methylaci



Poznámka: mastné kyseliny (Su=suberová kyselina, Az=azelaová kyselina, Se=sebaková kyselina, Pa=palmitová kyselina, Ol=olejová kyselina, St=stearová kyselina), glycerol (G)



(obr. 6) Detail zelené malby šatu sv. Petra, příčný řez vzorku a chromatogram po methylaci



Poznámka: mastné kyseliny (Su=suberová kyselina, Az=azelaová kyselina, Se=sebaková kyselina, Pa=palmitová kyselina, Ol=olejová kyselina, St=stearová kyselina), glycerol (G)

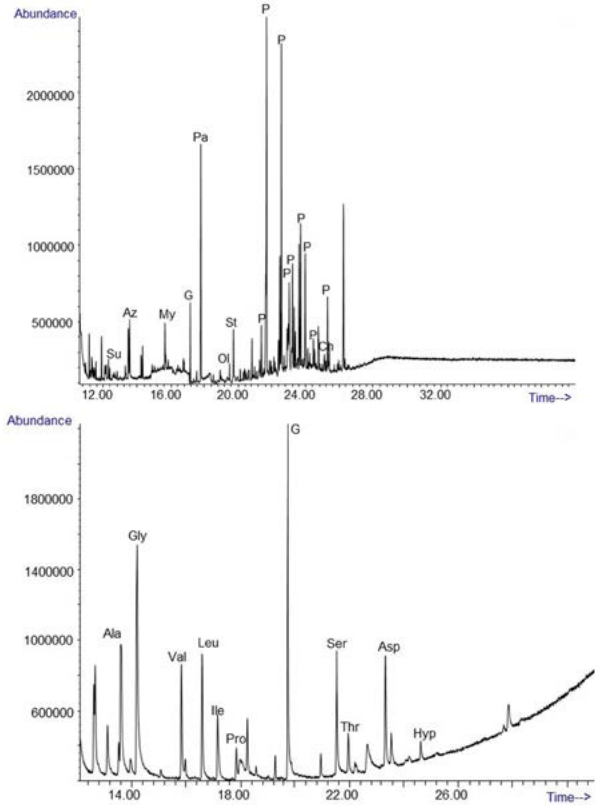
se nepodařilo dokonale oddělit. Ve vzorku malby ze zelené draperie sv. Petra z levého křídla oltáře byl identifikován tepelně upravený lněný olej ve směsi s ořechovým olejem. P/S poměr mastných kyselin palmitové a stearové kolem hodnoty 2 naznačuje, že by olej mohl být ve směsi (viz tabulka 1). Obdobně ve vzorku modrého pozadí sv. Šebestiána z pravého křídla byla pravděpodobně detekována stejná směs olejů se stopami smrkové pryskyřice.

V rámci průzkumu byly analyzovány také vrstvy polychromie na řezbě *Narození Páně z Třebařova u Krasíkova* připsaného Mistru olomouckých madon (obr. 7), kde byl proveden průzkum vrstev polychromie obsahující specifický pigment fluorit. Průzkum pojiv byl v tomto případě důležitý pro poznání dané techniky polychromie. Fluorit má díky svému nízkému indexu lomu (n=1,433) velmi nízkou kryvost v pojivech na olejové bázi (lněný olej n=1,484), a tudíž byl předpoklad, že pojivo bude na bázi proteinů. [17] Analýzou GC-MS se tento předpoklad potvrdil. Ve fialové vrstvě fluoritu z rubu pláště Panny Marie byla užita směs vaječného pojiva, borovicové pryskyřice se stopami oleje. Vaječný žloutek byl prokázán přítomností oxidačních produktů cholesterolu (cholesta-4,6-diene-3-one a 5-cholesten-3-one). Na základě identifikace diterpenoidů, zejména kyseliny dehydroabietové a jejích oxidačních produktů, byla potvrzena smrková pryskyřice. Vaječný bílek se stopami klihu, zřejmě z vrstvy podkladu, byl prokázán z profilu aminokyselin. Oproti tomu v malbě brokátového vzoru na šatu Panny Marie (obr. 8) je dominantním pojivem vysychavý olej, patrně olej ořechový. Užití ořechového oleje je spojováno s jeho větší světlostálostí, kdy byl upřednostňován pro světlé, zelené a modré pigmenty.

Specializovaný průzkum byl proveden i na řezbě *Kristus zachránce před smrtí* Monogramisty IP ze středu *Zlíchovského oltáře* (obr. 9). Díla tohoto mistra náleží do skupiny záměrně nepolychromovaných řezeb. Díla byla zpracována tak, aby vynikly optické kvality detailní řezby bez polychromie, místně povrch těchto řezeb oživovaly lazury.[18] Na povrchu řady řezeb Monogramisty IP je zabarvená lazura viditelná.

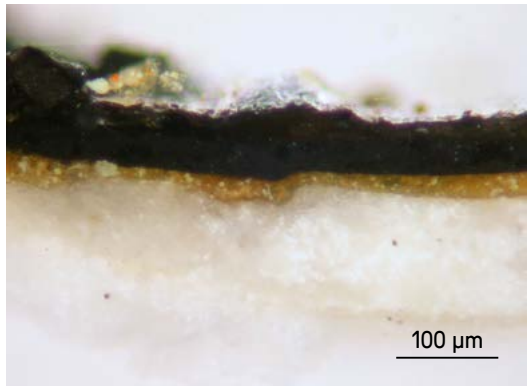
17 Tamtéž; Štěpánka Chlumská – Radka Šefců – Anna Třeštíková – Dorothea Pechová, Příklady použití fluoritu v malbě a sochařství pozdní gotiky a rané renesance v rámci památkového fondu Čech a Moravy. *Acta Artis Academica*, 2010, s. 165–188.

18 Radka Šefců – Václav Pitthard – Helena Dáňová – Anna Třeštíková, An analytical investigation of a unique medieval wood sculpture and its monochrome surface layer. *Wood Science and Technology* 52, 2018, s. 541–554.

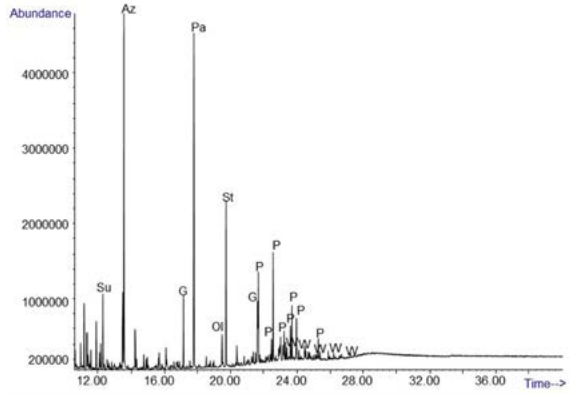


(obr. 7) Detail polychromie z rubu pláště Panny Marie z řezby *Narození Páně z Třebařova u Krasíkova*, příčný řez vzorku a chromatogramy po methylaci a po hydrolýze kyselinou chlorovodíkovou

Poznámka: glycerol (G) a mastné kyseliny vysychavého oleje a vejce (Su=suberová kyselina, Az=azelaová kyselina, My=myristová kyselina, Pa=palmitová kyselina, Ol=olejová kyselina, St=stearová kyselina), P=diterpeny borovicové pryskyřice, Ch=oxidační produkty cholesterolu z vaječného žloutku, aminokyseliny proteinových pojítek (Ala=alanin, Gly=glycin, Val=valin, Leu=leucin, Iso=isoleucin, Pro=prolin, Ser=serin, Thr=threonin, Asp=asparagová kyselina, Hyp=hydroxyprolin)



(obr. 8) Detail polychromie brokátového vzoru na šatu Panny Marie řezby *Narození Páně z Třebařova u Krasíkova*, příčný řez vzorku a chromatogram po methylaci



Poznámka: glycerol (G) a mastné kyseliny vysychavého oleje a vejce (Su=suberová kyselina, Az=azelaová kyselina, My=myristová kyselina, Pa=palmitová kyselina, Ol=olejová kyselina, St=stearová kyselina), P=diterpeny borovicové pryskyřice

(obr. 9) Monogramista IP, *Zlíchovský oltář, Kristus zachránce před smrtí*, Pasov, před 1526, Národní galerie v Praze

obsah

Otázkou pro materiálovou analýzu bylo, zda je barevná lazura pouze na organické bázi, nebo jde o kombinaci organického pojiva s anorganickým pigmentem. Analýza prokázala výhradně přítomnost proteinových složek, nebylo prokázáno přírodní barvivo. Lze se domnívat, že zabarvení povrchové lazury vzniklo rozptýlením jemných anorganických pigmentů (obvykle jde o přírodní okry) v organické složce na bázi proteinů.

(Tabulka č. 1) Výsledky ze vzorků malby a polychromie

dílo / inv. č.	vzorek	lokace	P/S	A/P	A/Su	Ch	proteiny	oleje	pryskyřice	vosky
Monogramista IW, Oltář se stětím sv. Barbory zv. Osecký oltář, severní Čechy, po 1546, NG										
Stětí sv. Barbory, střed DO 5426	13-67-2	modrá, šat muže	5,5	0,3	3,0			vysychavý olej	borovicová pryskyřice (stopy), damara (stopy)	včelí vosk
	13-67-5	šedomodrá draperie muže vlevo	3,2	0,8	3,6			vysychavý olej	borovicová pryskyřice (stopy), damara (stopy)	včelí vosk
Sv. Petr / Sv. Roch, levé křídlo DO 5427	02-18-4	zelená draperie, Sv. Petr	1,9	1,2	4,2			tepelně upravený lněný a ořechový olej	smrková pryskyřice (stopy)	
Sv. Pavel / Sv. Šebestián, pravé křídlo DO 5428	02-18-3	modré pozadí, Sv. Šebestián	1,9	1,2	4,1			tepelně upravený lněný a ořechový olej	smrková pryskyřice (stopy)	
Mistr olomouckých madon, Olomouc, 1510–1515, NG										
Narození Páně z Třebařova u Krasíkova P 647	03-39-5	rub pláště P. Marie	3,0	0,2	2,6	ano	vejce živočišný klíh (stopy)	olej (stopy)	borovicová pryskyřice	
	03-39-2	šat P. Marie s malbou brokátu	2,2	0,9	4,6			ořechový olej	borovicová pryskyřice	vosk (stopy)
Monogramista IP, Zlíchovský oltář, Pasov, před 1526, NG										
Kristus zachránce před smrtí (střed) P 4673	15-83-3	povrchová lazura					proteiny (stopy)			

Poznámka: P=kyselina palmitová, S=kyselina stearová, A=kyselina azelaová, Su=kyselina suberová, Ch=cholesterol, NG=Národní galerie v Praze

Využití mikroskopických technik při identifikaci dřeva

Václava Antušková

obsah

Identifikace dřeva je jedním ze základních úkonů prováděných v rámci přírodovědného průzkumu deskových obrazů, dřevořezeb i dalších předmětů ze dřeva.[1] Znalost použité dřeviny je zásadní při výběru vhodného materiálu pro případné opravy a doplňky při restaurátorském zásahu. Zároveň je to důležitá informace při posuzování provenience daného díla, protože zastoupení jednotlivých dřevin v různých regionech Evropy i ve světě se významně liší s ohledem na jejich různou dostupnost i dílenskou praxi.[2]

Určení dřeva je obecně možné na základě charakteristických makroskopických a mikroskopických znaků. Při makroskopickém posouzení je sledována barva dřeva, jeho lesk, textura, přítomnost jádra ve středu kmene, stavba a šířka letokruhů, velikost a rozmístění pórů v rámci letokruhu u listnatých dřev, případně pryskyřičné kanálky u jehličnatých dřev apod.[3] Pozorování se provádí pouhým okem nebo lupou (mikroskopem) se zvětšením cca 5–20×.[4] Charakteristické znaky lze nejlépe pozorovat na nedegradovaném odhaleném čistém povrchu bez jakýchkoliv úprav, které identifikaci znesnadňují. Pro výtvarná díla tento postup není obvykle možný, a je proto nutné přistoupit k odběru vzorku pro mikroskopickou identifikaci. Ze vzorku se připravují tenké řezy – příčný (transversální, vedený kolmo na osu kmene), radiální (vedený středem kmene) a tangenciální (vedený rovnoběžně s podélnou osou kmene, v rovině tečny k letokruhu), na kterých lze pozorovat rozdíly v anatomické stavbě dřeva typické pro jednotlivé dřeviny. Aby bylo možné všechny řezy připravit, je potřeba mít dostatečně velký vzorek. Jako minimální rozměr se obvykle uvádí hranol se stranami o délce 0,5 cm, lépe 0,8–1 cm.[5] Při odběru vzorků z uměleckých děl je vždy akcentována snaha o co nejmenší zásah do hmoty originálu, takže odebrané vzorky často nedosahují potřebných rozměrů. Možnost odběru bývá dále limitována i velikostí díla, v případě deskových obrazů pak tloušťkou desky. Přesto je žádoucí, aby rozměr odebraných vzorků byl minimálně 0,3 cm, protože jinak nemusí být dřevo spolehlivě identifikováno.[6]

1 Identifikace dřeva se často provádí např. u historického nábytku, viz Maria-Cristina Timar – Lidia Gurau – Mihaela Porojan – Emanuela Beldean, Microscopic identification of wood species. An important step in furniture conservation. *European Journal of Science and Theology* 9, 2013, č. 4, s. 243–252.

2 Zastoupením jednotlivých dřevin na deskových obrazech evropské provenience ze 12.–16. století se zabývali Jørgen Wadum – Christina Currie – Noëlle Streeton – Jean-Albert Glatigny – Nicole Goetghebeur (eds.), *Wooden Supports in 12th–16th-Century European Paintings*. Archetype Publications 2015. Dostupné na: https://marette.smk.dk/ (23. 11. 2017). Jejich výsledky ukazují na převažující použití regionálně dostupných dřev. Výsledky identifikace dřeva deskových obrazů a řezeb bohemikální provenience do roku 1550 shrnují Václava Antušková – Ivana Vernerová – Štěpánka Chlumská – Helena Dáňová – Anna Třeštíková – Radka Šefců, Wood as the material of carvings and paintings of Bohemian and Moravian provenance in the years 1280–1550. Identification of wood. *Bulletin of the National Gallery in Prague XXVI*, 2016, s. 103–121. Identifikace dřeva byla prováděna např. i v rámci průzkumu buddhistických plastik z Metropolitního muzea umění v New Yorku, viz Mechtild Mertz – Takao Itoh, Analysis of Wood Species in the Collection. In: Denise Patry Leidy – Donna Strahan (eds.), *Wisdom Embodied: Chinese Buddhist and Daoist Sculpture in the Metropolitan Museum of Art*. The Metropolitan Museum of Art, New York. New Haven – London 2010, s. 216–225.

3 Makroskopické znaky dřeva uvádí např. Eva Šimůnková – Irena Kučerová, *Dřevo*. Praha 2008, s. 11–18, nebo Karel Balabán, *Nauka o dřevě*. 1. část. *Anatomie dřeva*. Praha 1955.

4 Werner Schoch – Iris Heller-Kellenberger – Fritz Schweingruber – Felix Kienast, *Wood anatomy of central European Species*, 2004. Dostupné na: http://www.woodanatomy.ch (23. 11. 2017).

5 Tamtéž.

6 Větší vzorky jsou potřebné u dřeva, které je částečně poškozené např. v důsledku biologického napadení nebo uložení v nevhodných podmínkách. V degradovaných částech vzorku obvykle není možné pozorovat žádné charakteristické znaky, a proto je třeba, aby vzorek obsahoval i dostatečné množství nepoškozené dřevní hmoty.

Před přípravou řezů se provádí naměkčení a dehydratace dřeva. Vzorky jsou nejprve po dobu cca 6–8 hodin povařeny v destilované vodě, následně jsou dalších 6–8 hodin ponořeny v glycerinu při zvýšené teplotě (kolem 100 °C), aby se odpařila zbylá voda a byla nahrazena glycerinem, a nakonec jsou umístěny do butanolu.[7]
V dalším kroku jsou vzorky postupně vkládány do několika lázní rozpuštěného parafínu (teplota tání kolem 55 °C), přičemž v každé z nich jsou ponechány přibližně 1 hodinu, aby se ze vzorku dokonale odstranil butanol a došlo k jeho prosycení parafínem. Poté jsou vzorky rychle zchlazeny, aby se zabránilo nežádoucím objemovým změnám parafínu. Pro samotnou přípravu tenkých řezů, které jsou vhodné pro pozorování v procházejícím světle, se obvykle využívá mikrotom (obr. 1).[8]

Již odběr vzorku je vhodné provádět takovým způsobem, aby jeho jednotlivé strany odpovídaly požadovaným řezům. V řadě případů toto není možné a směry, ve kterých budou řezy vedeny, je třeba na vzorku rozpoznat dodatečně. První se většinou připravuje příčný řez vedený kolmo na dřevní vlákna, která bývají na vzorku dobře patrná. Na hladké ploše po provedení příčného řezu jsou obvykle viditelné dřeňové paprsky tvořené buňkami, které procházejí ze středu kmene k jeho okraji (kolmo k letokruhům). Tangenciální řez je následně veden kolmo k dřeňovým paprskům, radiální řez je s dřeňovými paprsky rovnoběžný (je kolmý k řezu tangenciálnímu, obr. 2). Před přípravou preparátů pro pozorování v procházejícím světle je nejprve třeba ze vzorků odstranit parafín, například rozpuštěním v xylenu (obr. 3). Trvalé mikroskopické preparáty se získají zakápnutím vzorku na podložním sklíčku vhodným médiem[9] a překrytím krycím sklem. Po zaschnutí média je preparát připraven k mikroskopickému pozorování. Pro zlepšení čitelnosti (zvýraznění charakteristických znaků) se preparáty někdy barví.[10] Preparáty se pozorují pomocí optického mikroskopu v procházejícím světle obvykle při 50–200× zvětšení. Identifikace se provádí na základě porovnání se standardy známých dřevin, příp. podle přítomnosti charakteristických znaků, které jsou uvedeny v dostupné literatuře.[11] Pro jednoznačné určení dřeva obvykle nejsou

(obr. 1) Mikrotom s upevněným vzorkem zalitým v parafínu a detail parafínového bločku se vzorkem

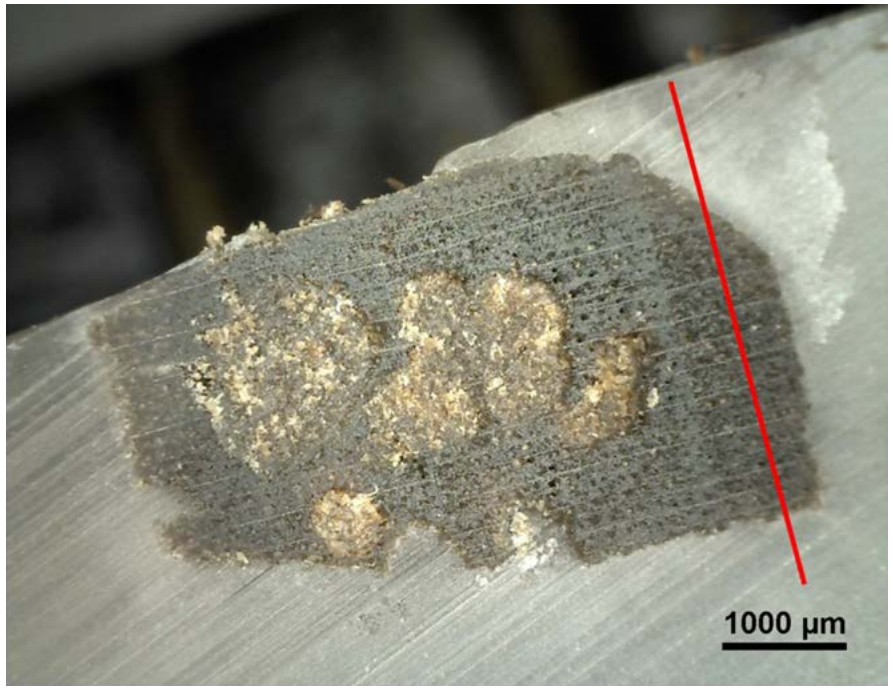
7 Uvedený postup byl použit při přípravě vzorků, které jsou prezentovány dále v textu. Další postupy naměkčení a dehydratace uvádí např. Balabán 1955 (cit. v pozn. 3) nebo Schoch – Kienast 2004 (cit. v pozn. 4).

8 Tloušťka řezů u vzorků, které jsou zobrazeny dále v textu, je 25 µm. U tenčích řezů často docházelo při přípravě preparátů k jejich potrhání. Schoch – Kienast 2004 (cit. v pozn. 4) uvádí jako optimální tloušťku 15 µm, příp. 10 µm u příčných řezů vzorků s malými póry, resp. 25 µm pro pozorování perforací a vyztužení cév na radiálním řezu.

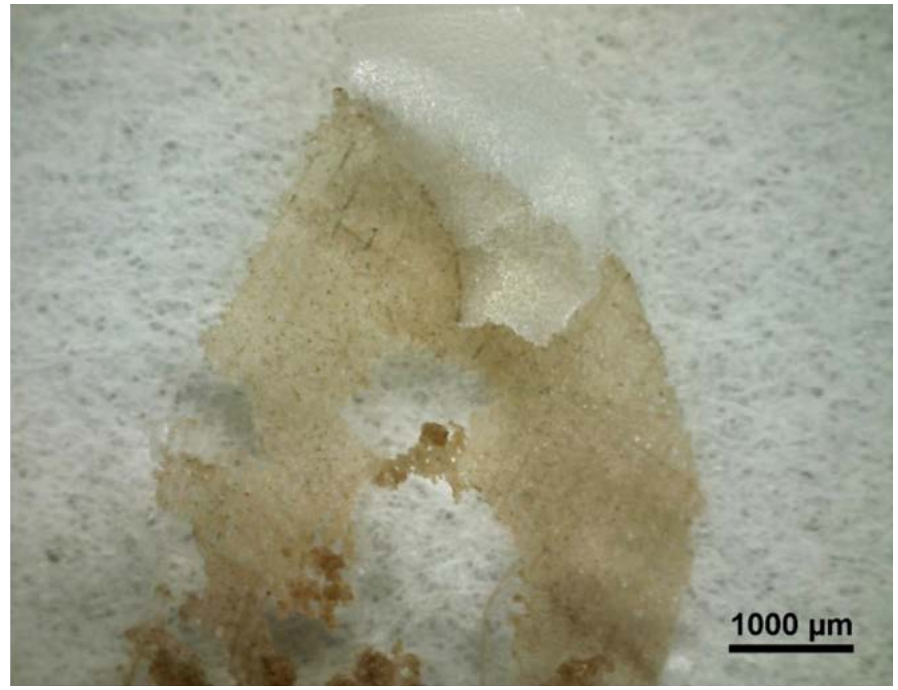
9 V minulosti se k přípravě preparátů používal např. kanadský balzám nebo glycerinželatina, viz Balabán 1955 (cit. v pozn. 3), v současnosti se častěji používají média na bázi syntetických polymerů, která jsou stabilnější a během stárnutí méně žloutnou. Pro vzorky prezentované dále v textu byla použita akrylátová pryskyřice Eukitt, ORSAtec GmbH.

10 Přehled barviv používaných pro přípravu barvených preparátů uvádí např. Balabán 1955 (cit. v pozn. 3) nebo Schoch – Kienast 2004 (cit. v pozn. 4).

11 Přehled základních identifikačních znaků a literatury uvádí např. Elisabeth A. Wheeler – Pieter Baas, Wood Identification – a review. *IAWA Journal* 19, 1998, č. 3, s. 241–264; klíč k určování dřevin publikovali např. Balabán 1955 (cit. v pozn. 3) nebo Schoch – Kienast 2004 (cit. v pozn. 4); při identifikaci je možné využít i atlasy s fotografiemi mikroskopických preparátů, např. Giovanni Signorini – Giuseppina Di Giulio – Marco Fioravanti, *Il legno nei beni culturali. Guida alla determinazione delle specie legnose*. Perugia 2014, nebo Fritz Schweingruber, *Anatomie europäischer Hölzer. Ein Atlas zur Bestimmung europäischer Baum-, Strauch- und Zwergstrauchhölzer*. Bern – Sttutgart 1990.



(obr. 2) Znázornění místa tangenciálního (nahoře)
a radiálního řezu (dole) na vzorku zalitém v parafínu



(obr. 3) Připravený tenký řez s parafínem (nahoře)
a po rozpuštění parafínu (dole)

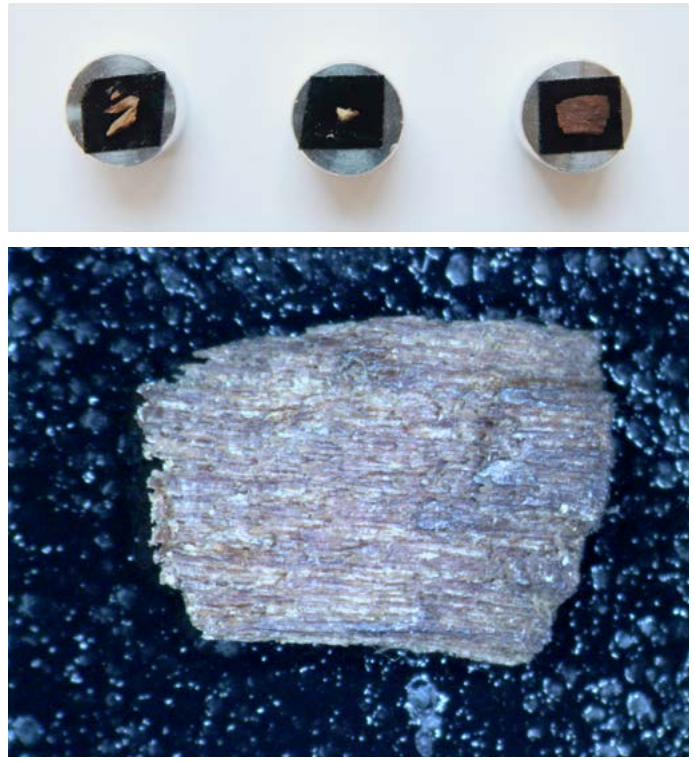
obsah

nutné všechny řezy, nicméně na každém lze pozorovat jiné znaky, takže se informace získané z jednotlivých řezů mezi sebou doplňují.

Alternativou k pozorování pomocí optického mikroskopu je skenovací elektronová mikroskopie. Pro tuto techniku není nutné připravovat tenké řezy, a proto je možné použít i vzorky, které jsou pro přípravu řezů příliš malé. Kousky vzorků (vhodné jsou tenčí vzorky s relativně rovným povrchem, aby je bylo možné zaostřit v celé ploše) jsou pomocí vodivé uhlíkové pásky upevněny na nosiče určené pro vkládání do specializovaných držáků. Protože dřevo není vodivé, je potřeba vzorky pokrýt vodivou vrstvou, aby se zabránilo jejich nabíjení při pozorování v elektronovém mikroskopu. Pro zlepšení vodivosti se na povrch vzorků pomocí naprašovačky nanáší tenká vrstva zlata (tloušťka vrstvy kolem 10–15 nm, obr. 4), příp. je možné vzorky pouhlíkovat (tloušťka vrstvy kolem 50 nm). Vodivé vrstvy jsou natolik tenké, že nebrání sledování morfologických znaků. I pro elektronovou mikroskopii je vhodné, pokud se podaří vzorky upravit tak, aby pozorované plochy odpovídaly řezům připravovaným pro optickou mikroskopii. V porovnání s optickým mikroskopem umožňuje elektronový mikroskop pořizovat snímky při mnohonásobně větším zvětšení, nicméně při pozorování morfologických znaků dřeva není velké zvětšení potřeba. Použité zvětšení se obvykle pohybuje do maximálně 1000×.

V další části textu jsou na vybraných vzorcích dřeva ze středověkých děl bohemikální provenience popsány charakteristické znaky užívaných dřevin. Identifikace byla provedena pomocí optické[12] i elektronové mikroskopie.[13] V mnoha případech nebylo možné vzhledem k velikosti vzorku, příp. jeho poškození, připravit všechny řezy. Elektronová mikroskopie byla primárně využita u velmi malých a silně degradovaných vzorků.

Z příčného řezu lze jednoznačně určit, zda se jedná o dřevo listnaté nebo jehličnaté. Pro jehličnatá dřeva je charakteristická stejnoměrná stavba a absence pórů (cév). U borovice (*Pinus sp.*) a smrku (*Picea sp.*) je někdy možné na příčném řezu pozorovat vertikální



(obr. 4) Vzorky dřeva upevněné pomocí vodivé pásky na specializovaném nosiči, detail vzorku na vodivé pásce a pozlacené vzorky umístěné do speciálního držáku pro elektronový mikroskop

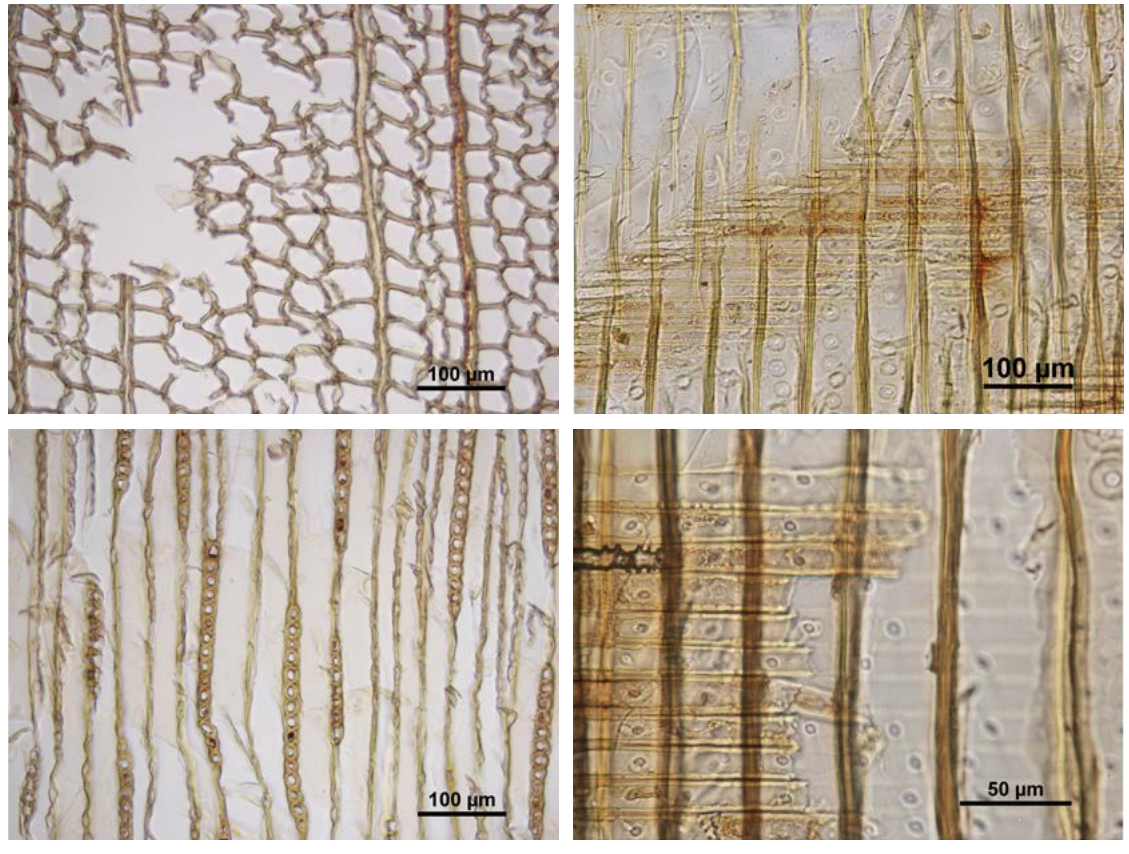
12 K pozorování a pořízení fotografií byl použit polarizační mikroskop Eclipse 600 Nikon s digitální kamerou DS-Fi2 Nikon; fotografie byly počítačově zpracovány v programu NIS Elements a Zoner Photo Studio 18. Pro analýzy byly využity vzorky z archivu chemicko-technologické laboratoře NG, zahrnující vzorky ze starších restaurátorských zásahů a průzkumů, stejně tak jako nově odebrané vzorky pro účely materiálových analýz, viz Antušková et al. 2016 (cit. v pozn. 2).

13 Vzorky byly pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM 6460 LA v režimu sekundárních elektronů ve vysokém vakuu s urychlovacím napětím 15 kV.

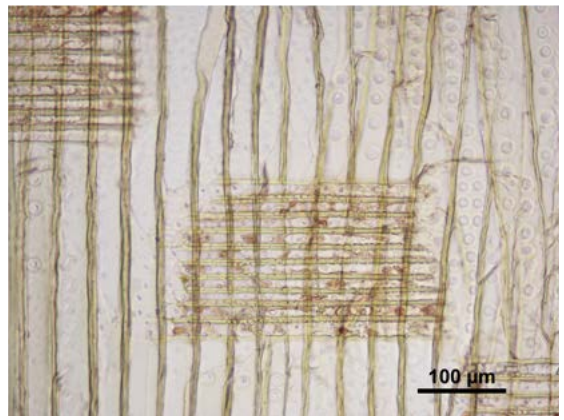
pryskyřičné kanálky, jedle (*Abies sp.*) pryskyřičné kanálky nemá. Jednovrstevné dřeňové paprsky (tvořené jednotlivými buňkami uspořádanými nad sebou), které jsou charakteristické pro jehličnatá dřeva, lze sledovat na tangenciálním řezu. Vícevrstevné paprsky obklopující pryskyřičný kanálek se vyskytují např. u smrku nebo borovice. Na radiálním řezu jsou důležitým identifikačním znakem styčné plochy dřeňových paprsků s okolními buňkami. Na obr. 5 je vzorek jedlového dřeva z deskového obrazu *Panna Marie ze Zvěstování* (Čechy, kolem 1500, 158 × 49 cm, NG, inv. č. O 14270). Pro jedlové dřevo jsou vedle absence pryskyřičných kanálků (příčný a tangenciální řez) charakteristické dvojtečky s velkým vejčitým pórem (místa v buněčné stěně, která umožňují propojení mezi sousedícími buňkami) na stěnách dřeňových paprsků, které jsou viditelné na radiálním řezu. Dobře patrné jsou dvojtečky na detailním snímku vzorku z *Votivního obrazu Jana Očka z Vlašimi* (Praha, před 1371, 181,5 × 96,5 cm, NG, inv. č. O 84; obr. 6). Dvojtečky s vejčitým pórem jsou částečně viditelné i uvnitř buněk tvořících dřeňové paprsky na snímku z elektronového mikroskopu vzorku z archy *Čtrnácti sv. Pomocníků z Kadaně – Narození Páně, Klanění tří králů* (Hans Maler ml. z Chebu / Cheb nebo Kadaň, kolem 1480, 174 × 60 cm, NG, inv. č. O 7036–7; obr. 7).

Smrk se od jedle liší přítomností pryskyřičných kanálků (podélné pryskyřičné kanálky jsou viditelné na příčném řezu, příčné na tangenciálním řezu). Oba typy kanálků byly pozorovány např. na vzorku ze skříňového oltáře se *Zvěstováním Panně Marii*, deska se *Sv. Barborou / sv. Rochem* (Čechy, kolem 1500, 99 × 22,1 cm, NG, inv. č. DO 6567; obr. 8). Příčný pryskyřičný kanálek je na snímku vzorku z desky se *Zvěstováním Panně Marii* (Čechy, kolem 1436–1450, 82 × 75 cm, NG, inv. č. O 17445; obr. 9). Na radiálním řezu lze smrkové dřevo poznat podle šikmého štěrbinovitého póru dvojteček na stěně dřeňových paprsků – viz obr. 10, vzorek z obrazu *Zvěstování Panně Marii z Vyššího Brodu* (Čechy, před 1430, 100 × 66 cm, NG, inv. č. O 1395).

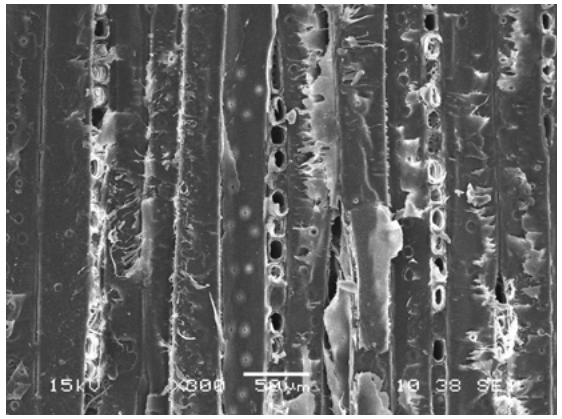
Příčné pryskyřičné kanálky borovice mají jinou stavbu než smrkové, a jsou tak důležitým charakteristickým znakem, který je

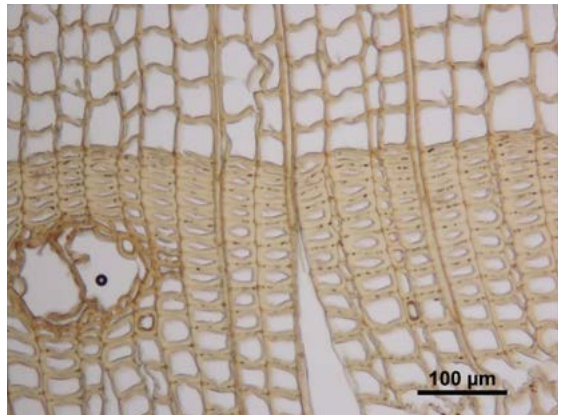


(obr. 6) Radiální řez a detail vzorku jedlového dřeva z *Votivního obrazu Jana Očka z Vlašimi*, Praha, před 1371, Národní galerie v Praze

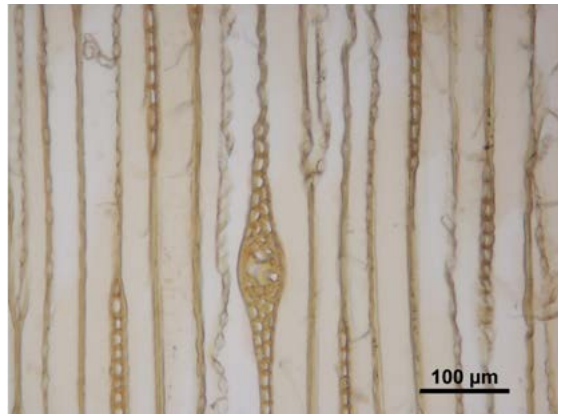


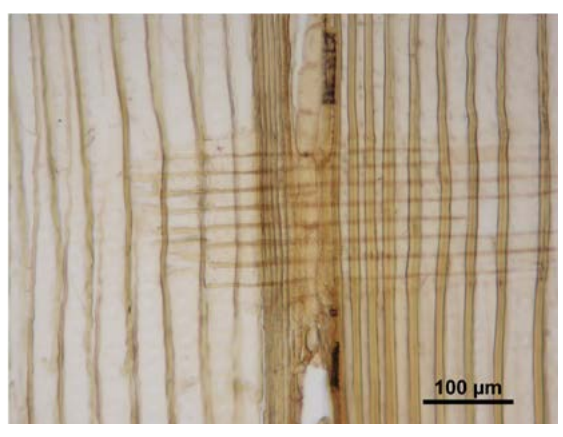
(obr. 5) Příčný, tangenciální a radiální řez vzorku jedlového dřeva z obrazu *Panna Marie ze Zvěstování*, Čechy, kolem 1500, Národní galerie v Praze



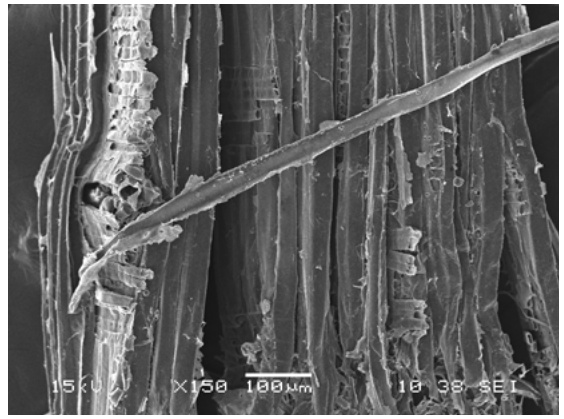


(obr. 7) Snímek z elektronového mikroskopu vzorku jedlového dřeva z archy *Čtrnácti sv. Pomocníků z Kadaně – Narození Páně, Klanění tří králů*, Hans Maler z Chebu, Cheb nebo Kadaň, kolem 1480, Národní galerie v Praze

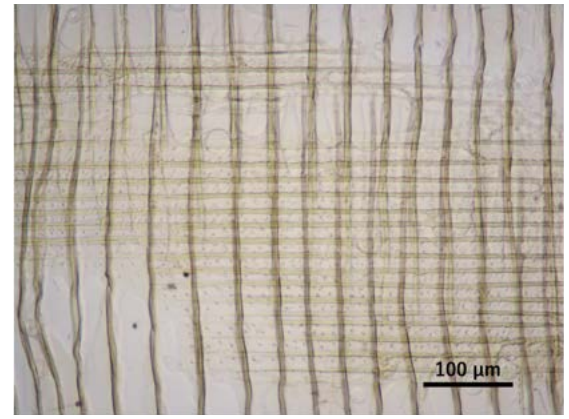


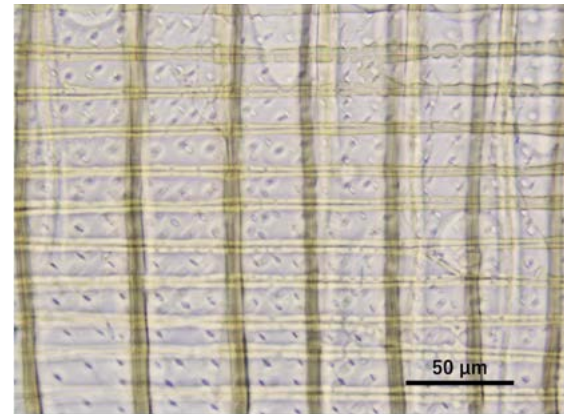


(obr. 8) Příčný, tangenciální a radiální řez vzorku smrkového dřeva ze skříňového oltáře se *Zvěstováním Panně Marii*, deska se *Sv. Barborou / sv. Rochem*, Čechy, kolem 1500, Národní galerie v Praze



(obr. 9) Snímek z elektronového mikroskopu vzorku smrkového dřeva z desky se *Zvěstováním Panně Marii*, Čechy, kolem 1436–1450, Národní galerie v Praze



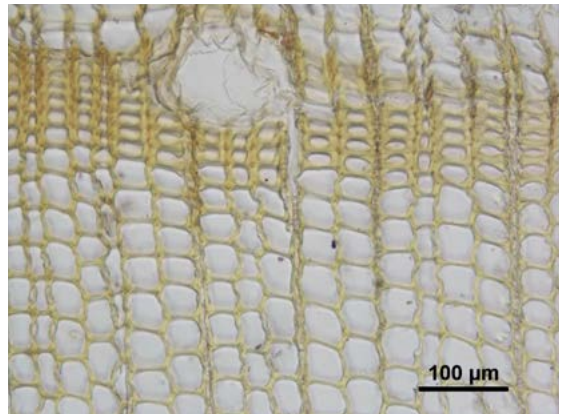


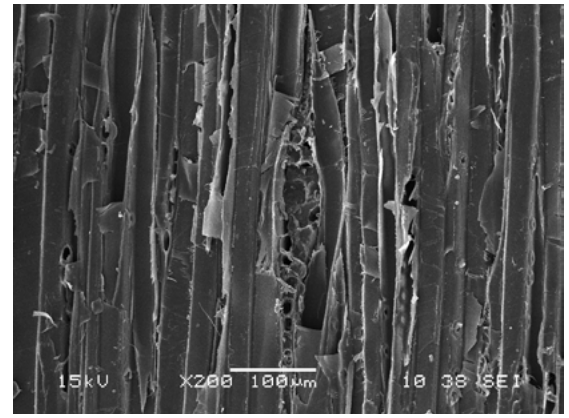
(obr. 10) Radiální řez a detail vzorku smrkového dřeva z obrazu *Zvěstování Panně Marii z Vyššího Brodu*, Čechy, před 1430, Národní galerie v Praze

možné pozorovat na tangenciálním řezu. Borové dřevo bylo identifikováno např. na vzorku dřeva z obrazu *Madona ze Zlaté Koruny* (Čechy, začátek 15. století, 68,5 × 50 cm, Římskokatolická farnost Zlatá Koruna; obr. 11). Ukázka pryskyřičného kanálku na standardu borového dřeva na snímku z elektronového mikroskopu je na obr. 12. Dalším významným znakem pro určení borového dřeva jsou velké, široké tečky na stěnách buněk dřeňových paprsků, viditelné na radiálním řezu vzorku z plastiky *Vítězného Krista* (severozápadní Čechy, 1500–1510, v. 78,5 cm, NG, inv. č. P 188; obr. 13) nebo na snímku z elektronového mikroskopu u vzorku odebraného z obrazu *Assumpta Lannova* (jižní Čechy, kolem 1450, 41,5 × 31,5 cm, NG, inv. č. O 495; obr. 14).

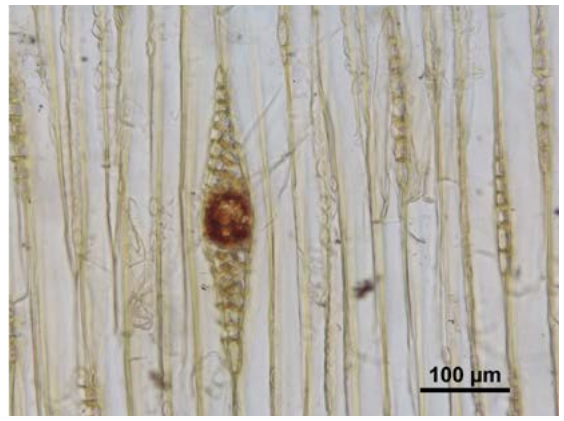
Listnaté dřevo se od jehličnatého svojí stavbou výrazně liší. Je tvořeno větším počtem různých typů buněk, které se odlišují tvarem i funkcí. Při identifikaci jednotlivých dřevin je sledována především velikost a rozmístění cév (pórů) a šířka (vrstevnatost) a tvar buněk dřeňových paprsků. Dubové dřevo (*Quercus sp.*) se na příčném řezu vyznačuje širokými cévami (šířka často přesahuje 0,1 mm) v jarním dřevě a úzkými cévami ve dřevě letním. Tím se řadí mezi kruhovitě pórovité dřeviny, ke kterým náleží také např. jasan (*Fraxinus sp.*) nebo jilm (*Ulmus sp.*). Dále jsou pro něj typické dva typy dřeňových paprsků – četné jednovrstevné a ojedinělé mnohovrstevné, které jsou značně široké i vysoké. Tento znak lze pozorovat na tangenciálním řezu. Dubové dřevo bylo identifikováno například na rámu obrazu *Madona z Veveří* (Mistr Vyšebrodského cyklu – dílna, kolem 1345–1350, 79,5 × 62,5 cm, Římskokatolická farnost Veverská Bítýška; obr. 15). Široké cévy jarního dřeva bývají dobře viditelné také na snímcích z elektronového mikroskopu, viz obr. 16 a 17.

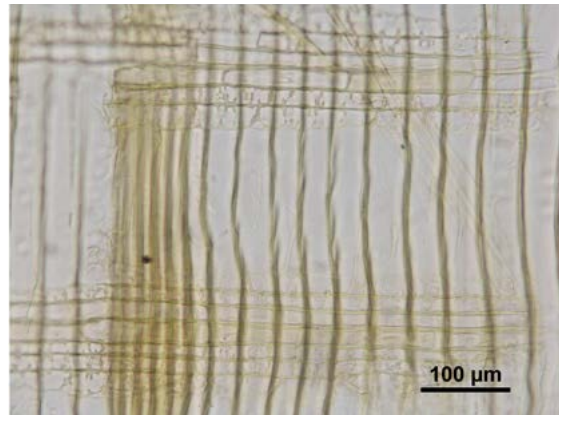
Většina dřevin se řadí mezi roztroušeně pórovité – cévy jsou v letokruhu rozmístěny rovnoměrně a jejich velikost je podobná. Pro jejich rozlišení se sleduje především stavba dřeňových paprsků. Pouze jednovrstevné dřeňové paprsky mají např. vrby (*Salix sp.*), olše (*Alnus sp.*) nebo topoly (*Populus sp.*). U vrbového dřeva jsou dřeňové



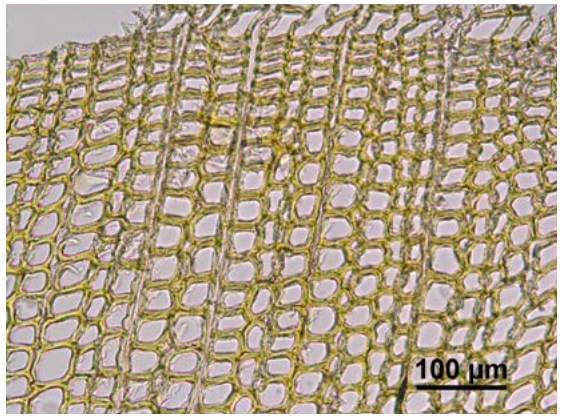


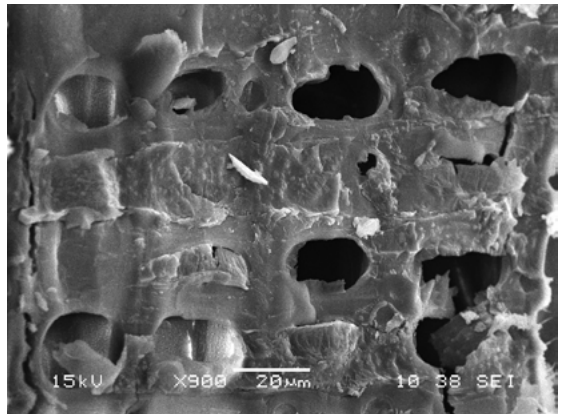
(obr. 12) Snímek z elektronového mikroskopu standardu borového dřeva



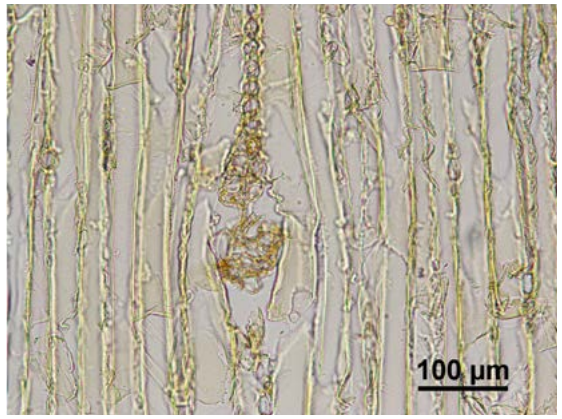


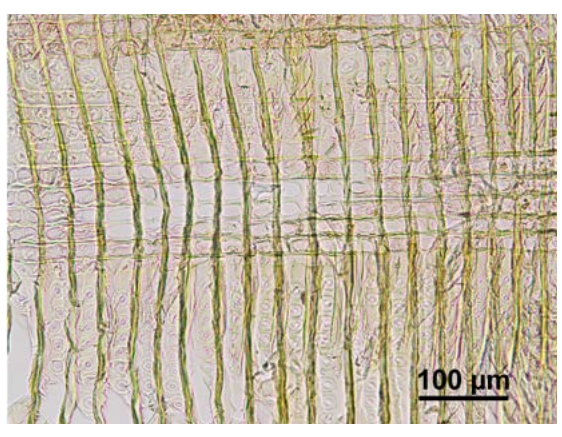
(obr. 11) Příčný, tangenciální a radiální řez vzorku borového dřeva z obrazu *Madona ze Zlaté Koruny*, Čechy, začátek 15. století, Římskokatolická farnost Zlatá Koruna



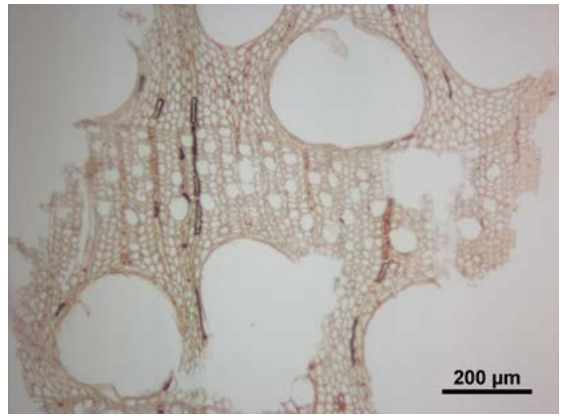


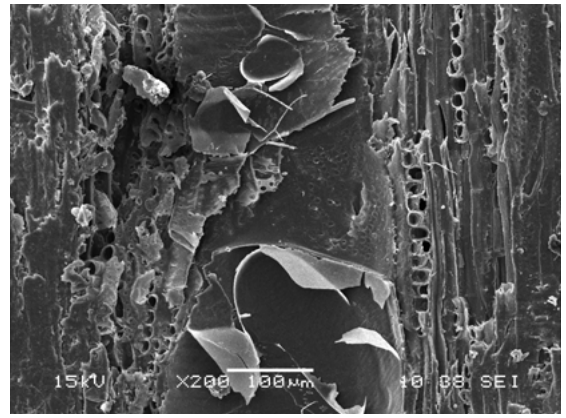
(obr. 14) Snímek z elektronového mikroskopu vzorku borového dřeva z obrazu *Assumpta Lannova*, jižní Čechy, kolem 1450, Národní galerie v Praze

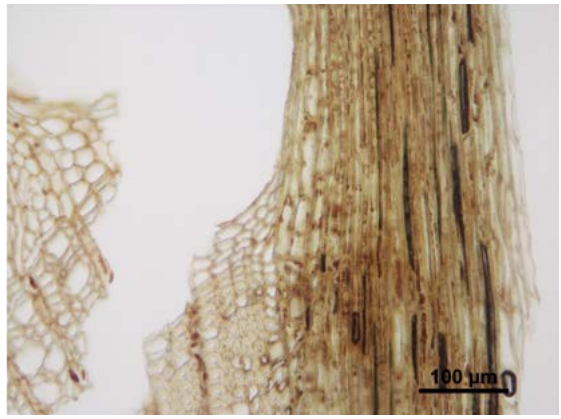


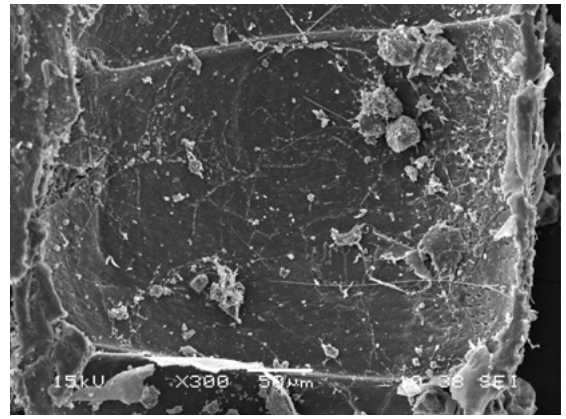


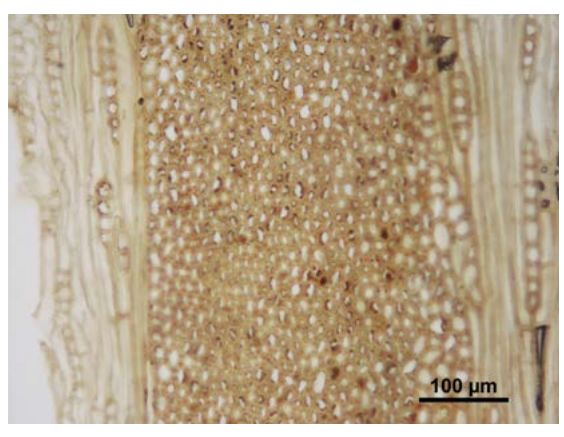
(obr. 13) Příčný, tangenciální a radiální řez vzorku borového dřeva z plastiky *Kristus Vítězný*, severozápadní Čechy, 1500–1510, Národní galerie v Praze





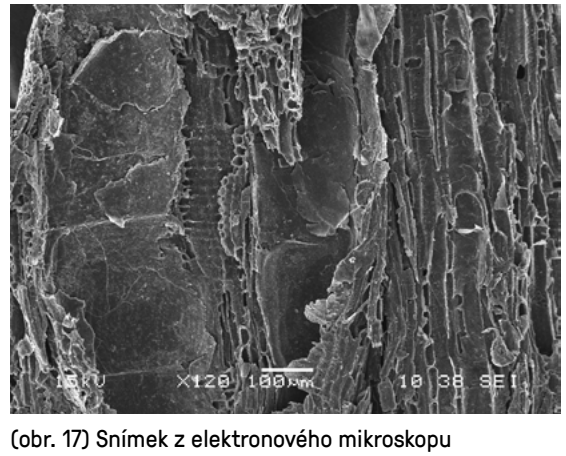






(obr. 15) Příčné řezy a tangenciální řez vzorku dubového dřeva z rámu obrazu *Madona z Veveří*, Mistr Vyšebrodského cyklu – dílna, kolem 1345–1350, Římskokatolická farnost Veverská Bítýška

(obr. 16) Snímky z elektronového mikroskopu vzorku dubového dřeva z rámu obrazu *Madona z Veveří*, Mistr Vyšebrodského cyklu – dílna, kolem 1345–1350, Římskokatolická farnost Veverská Bítýška



(obr. 17) Snímek z elektronového mikroskopu vzorku dubového dřeva z řezby *Madona na lvu z Klosterneuburgu*, Čechy, kolem 1340, Národní galerie v Praze

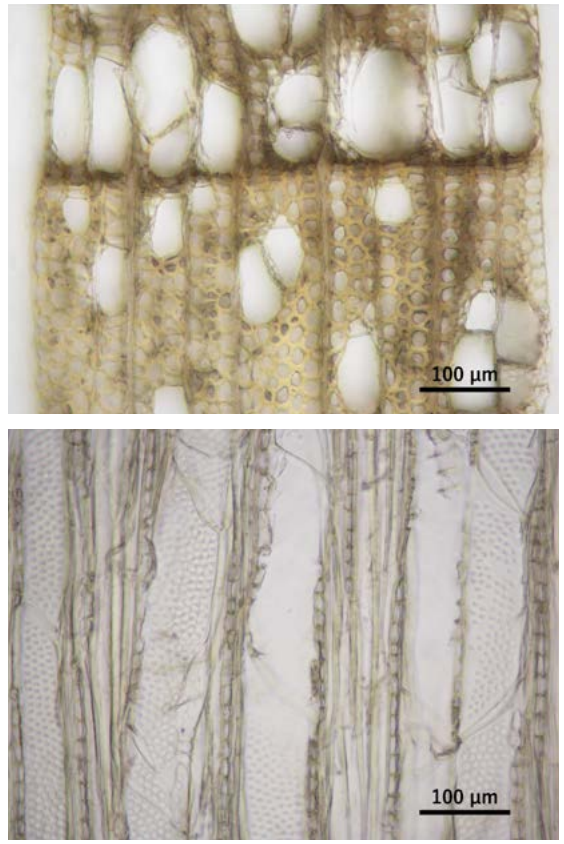
obsah

paprsky heterogenní – buňky na jejich okraji jsou mnohem vyšší než ty ve středu. Na souboru zkoumaných děl bohemikální provenience nebylo vrbové dřevo identifikováno. Obvyklejší je jeho užití v oblasti Asie.[14] Olše i topoly mají dřeňové paprsky homogenní. Pro topoly jsou charakteristické cévy s četnými dvojtečkami uspořádané do řad po 2–5. Identifikován byl například na plastice *Sv. Anna Samotřetí* (jihozápadní Čechy, 1490–1500, v. 93 cm, NG, inv. č. P 292; obr. 18), kde na připravených preparátech bylo možné na příčném a tangenciálním řezu pozorovat výše popsané znaky. Cévy s četnými dvojtečkami a dřeňové paprsky jsou viditelné i na snímku z elektronového mikroskopu u vzorku odebraného ze sochy *sv. Ondřeje*, novodobé kopie z 19. století (v. 121 cm, NG, P 5734; obr. 19). Dřevo olše, které bylo potvrzeno na soše *Madony* (západní Čechy, kolem 1470, v. 77 cm, NG, inv. č. P 6745; obr. 20), se od topolu liší žebříčkovitou perforací cév (zbytky příčných přehrádek mezi jednotlivými buňkami, které tvoří cévy). Na radiálním i tangenciálním řezu tato perforace vypadá jako „žebřík“ – několik čar nad sebou (viz obr. 21) nebo jako řada teček, které šikmo procházejí vnitřním prostorem cévy (viz obr. 20, v pravé horní části na tangenciálním řezu).

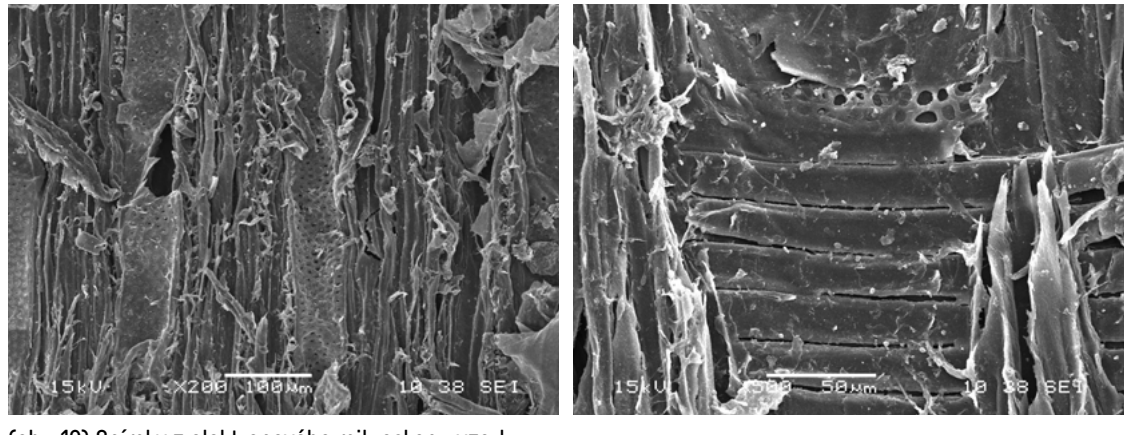
Jedno- až pětivrstevné protáhlé dřeňové paprsky jsou typické pro lipové dřevo (*Tilia sp.*). Na příčném řezu lze pozorovat rozšíření dřeňových paprsků na hraně letokruhu. Hlavním charakteristickým znakem lípy je však vyztužení cév silnou šroubovicí, která bývá dobře viditelná na tangenciálním i radiálním řezu. Vzorky na přiložených snímcích byly odebrány z predely *Oltáře z Duban* (severozápadní Čechy (?), 1450–1460, 118 × 103 cm, Biskupství litoměřické; obr. 22), respektive z řezby *Bolestné Panny Marie* (jihozápadní Čechy, kolem 1500, v. 91 cm, NG, inv. č. P 5330; obr. 23).

Javorové dřevo *(Acer sp.)*, které bylo identifikováno na *Madoně strahovské* (Praha, kolem 1350, 94 × 84 cm, Královská kanonie premonstrátů na Strahově; obr. 24), se vyznačuje homogenními, jedno- až osmivrstvými dřeňovými paprsky s hustě tečkovanými buňkami.

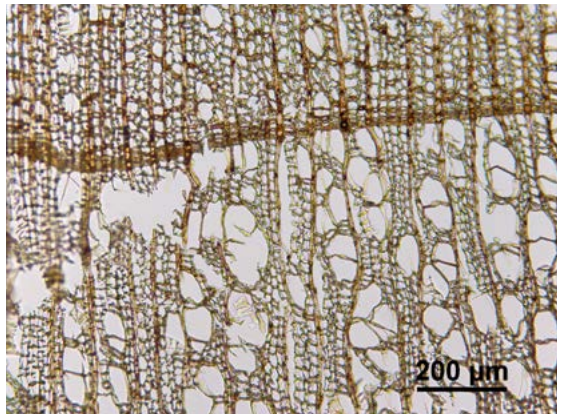
14 Mertz – Itoh 2010 (cit. v pozn. 2).

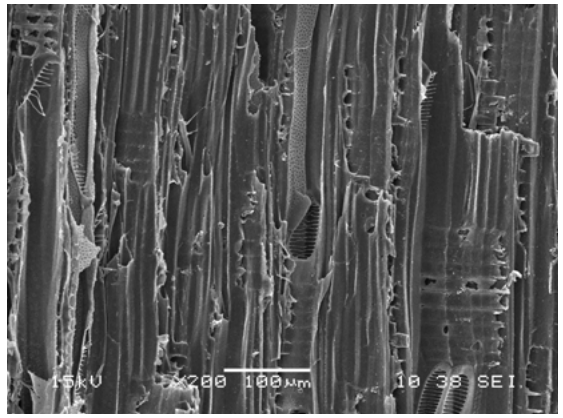


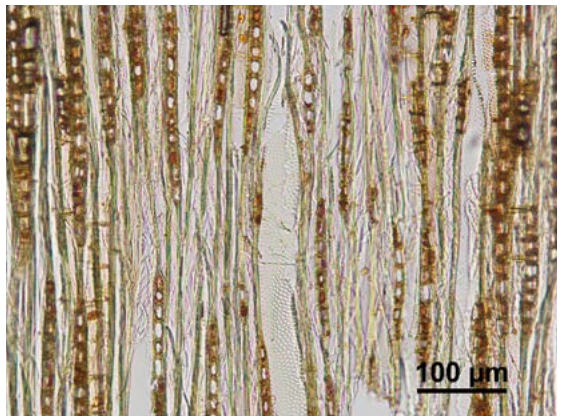
(obr. 18) Příčný a tangenciální řez vzorku topolového dřeva z řezby *Sv. Anna Samotřetí*, jihozápadní Čechy, 1490–1500, Národní galerie v Praze

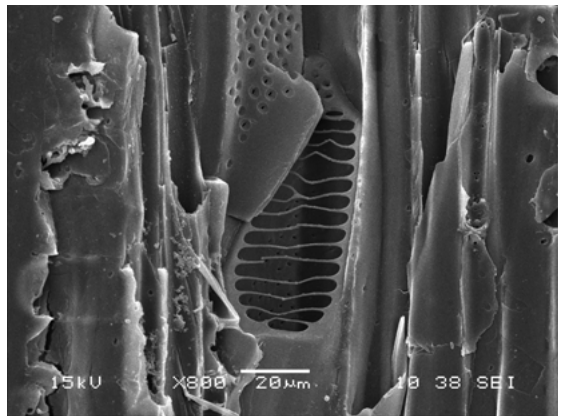


(obr. 19) Snímky z elektronového mikroskopu vzorku topolového dřeva ze sochy *Sv. Ondřej*, kopie z 19. století, Národní galerie v Praze

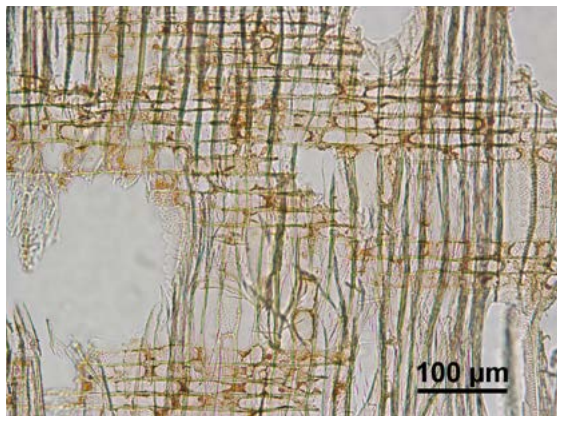




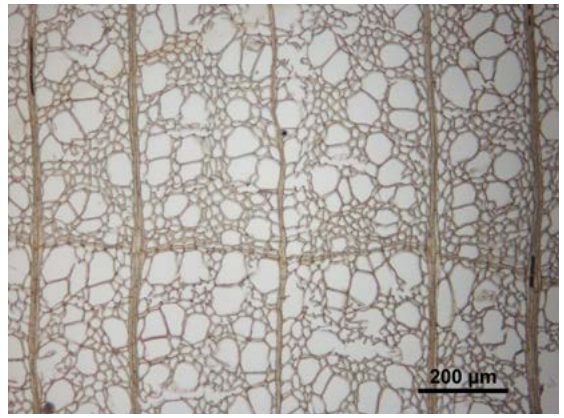


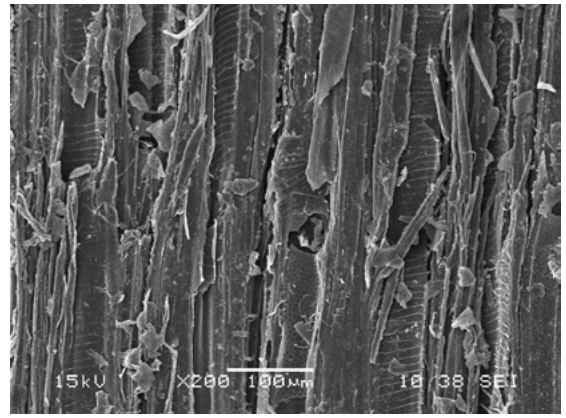


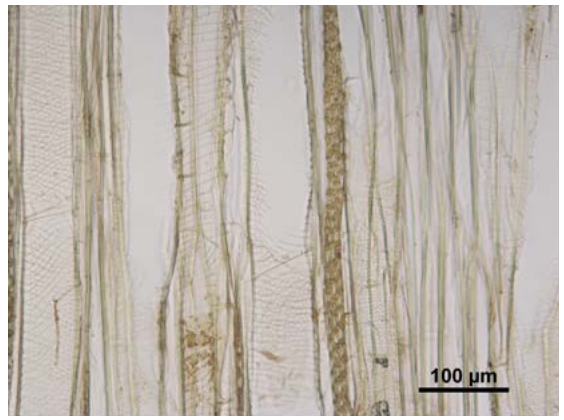
(obr. 21) Snímky z elektronového mikroskopu standardu olšového dřeva



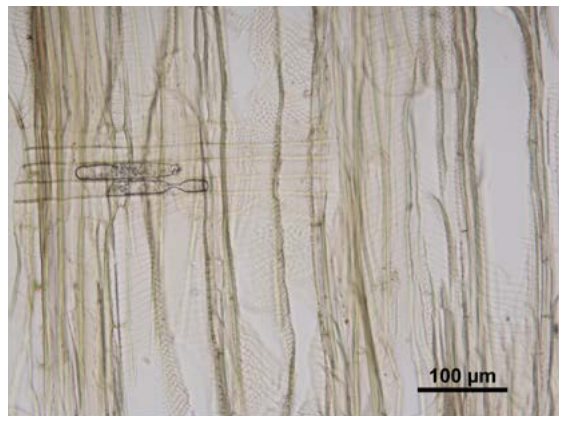
(obr. 20) Příčný, tangenciální a radiální řez vzorku olšového dřeva z řezby *Madona, západní Čechy, kolem 1470, Národní galerie v Praze*







(obr. 23) Snímek z elektronového mikroskopu vzorku lipového dřeva z řezby *Bolestná Panna Marie*, jihozápadní Čechy, kolem 1500, Národní galerie v Praze

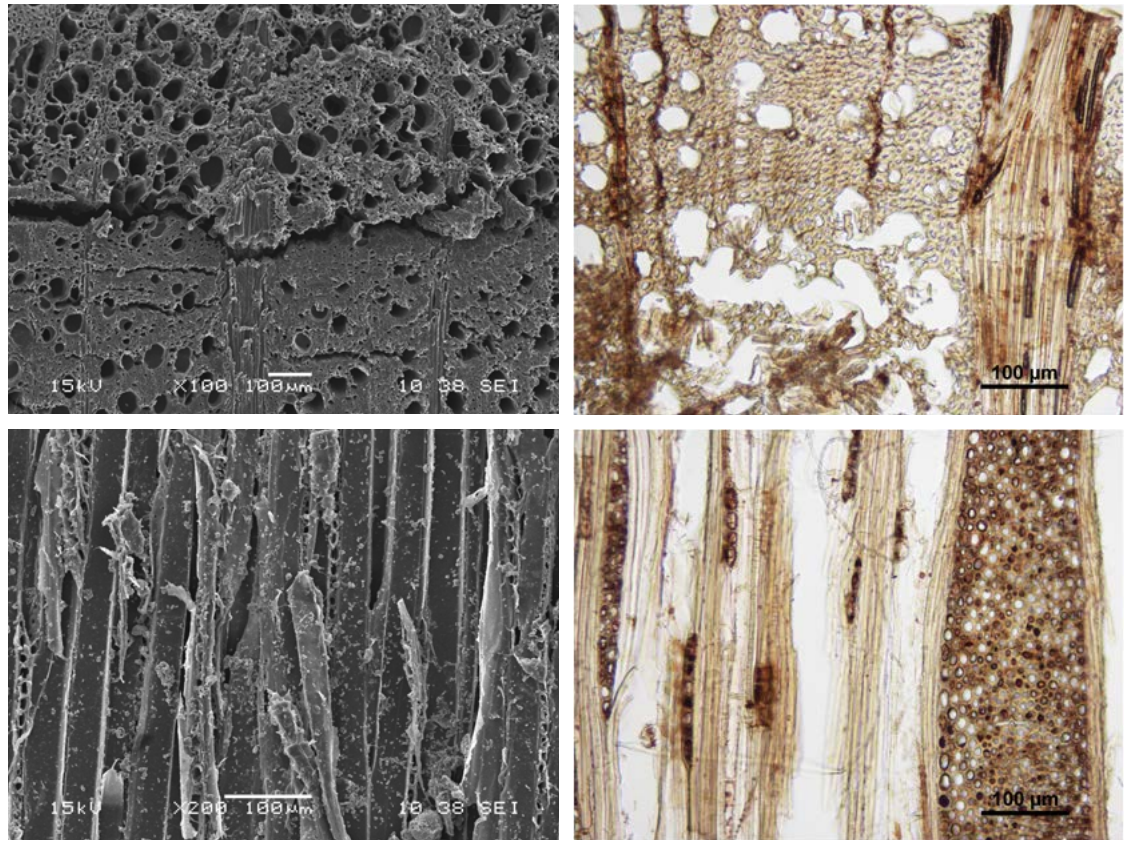


(obr. 22) Příčný, tangenciální a radiální řez vzorku lipového dřeva z predely *Oltáře z Duban*, severozápadní Čechy (?), 1450–1460, Biskupství litoměřické

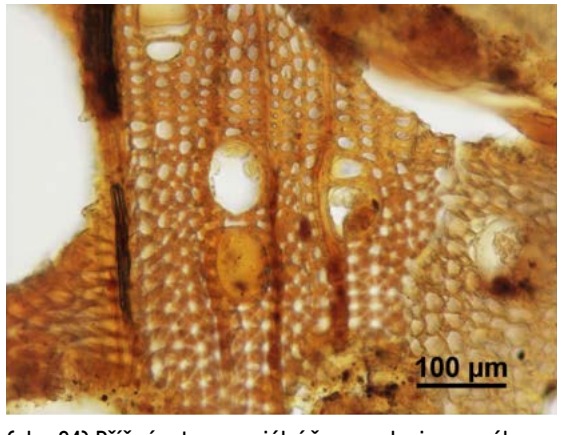
obsah

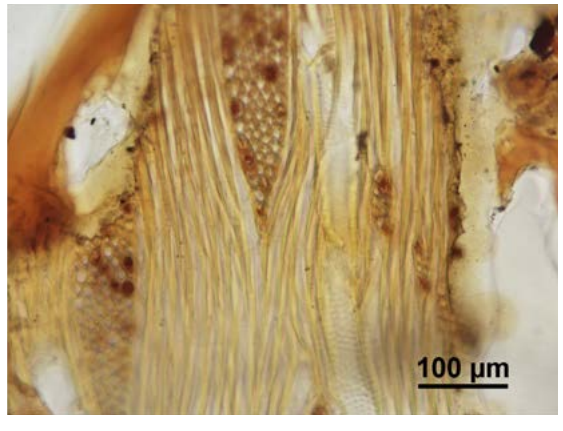
U cév, které jsou v kontaktu s dřeňovými paprsky, jsou četné navzájem se dotýkající, hranatě stlačené dvojtečky se štěrbinovitým pórem.

Pro buk (*Fagus sylvatica*) je charakteristická kombinace četných jednovrstevných a ojedinělých mnohovrstevných dřeňových paprsků, které se na hraně letokruhu rozšiřují. Přítomností vysokých mnohovrstevných dřeňových paprsků se buk podobá dubu, který se ale řadí ke kruhovitě pórovitým dřevinám. Buk má roztroušeně pórovité dřevo – cévy s podobnou šířkou jsou rovnoměrně rozmístěné po celém letokruhu. Z bukového dřeva je zhotovena například deska obrazu *Madona zbraslavská* (Praha, 1340–1350, 89 × 59,5 cm, Římskokatolický děkanský úřad ve Zbraslavi; obr. 25). Dále bylo identifikováno jako materiál čepu na plastice *Bolestná Panna Marie z Heřmanova Městce* (východní Čechy nebo Slezsko, kolem 1500, v. 140,5 cm, Římskokatolická farnost sv. Bartoloměje – děkanství Heřmanův Městec; obr. 26).

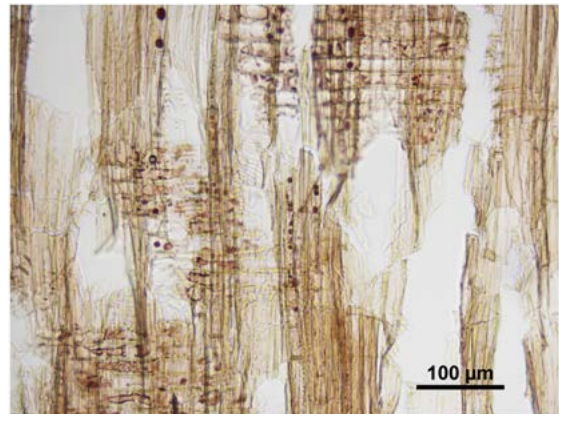


(obr. 25) Snímky z elektronového mikroskopu vzorku bukového dřeva z obrazu *Madona zbraslavská*, Praha, 1340–1350, Římskokatolický děkanský úřad ve Zbraslavi





(obr. 24) Příčný a tangenciální řez vzorku javorového dřeva z obrazu *Madona strahovská*, Praha, kolem 1350, Královská kanonie premonstrátů na Strahově



(obr. 26) Příčný, tangenciální a radiální řez vzorku bukového dřeva z čepu plastiky *Bolestná Panna Marie z Heřmanova Městce*, východní Čechy nebo Slezsko, kolem 1500, Římskokatolická farnost sv. Bartoloměje – děkanství Heřmanův Městec

Identifikace výtvarných materiálů na deskách Třeboňského oltáře

Radka Šefců, Ivana Turková

obsah

Třeboňský oltář je jedno z nejvýznamnějších děl Sbírky starého umění Národní galerie v Praze (SSU NG). Dochovaly se z něho tři oboustranně malované desky (obr. 1) s pašijovými výjevy na vnitřních (?) stranách a vyobrazeními světců a světic na vnějších (?) stranách pohyblivých křídel: *Kristus na hoře Olivetské / Sv. Kateřina, sv. Máří Magdaléna a sv. Markéta* (kolem 1380, 132,8 × 92 cm, NG, inv. č. O 476), *Zmrtvýchvstání Krista / Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip* (kolem 1380, 132, 8 × 91,7 cm, NG, inv. č. O 477) a *Kladení Krista do hrobu / Sv. Jiljí, sv. Augustin a sv. Jeroným* (kolem 1380, 132 × 91,8 cm, NG, inv. č. O 1266).[1] Autor díla nazývaný Mistr Třeboňského oltáře patří mezi nejvýznamnější osobnosti středoevropského malířství poslední čtvrtiny 14. století.[2] Jeho dílo je charakteristické kultivovaností malířského projevu a výjimečně zářivou barevností. Barevnost rouch figur je umocněna pozadím ve škále hnědých a šedých tónů, silného estetického účinku je dosahováno i kontrastem sytě červeného pozadí. Aktualizovaný přírodovědný průzkum usiluje pomocí inovativních instrumentálních analytických metod přinést nové poznatky o složení barev, specifikovat použité pigmenty, barviva, pokovení, pojiva a popsat synergický účinek výtvarných materiálů, jenž je charakteristický pro mistrův výjimečně kultivovaný malířský projev.

Experimentální část – metody průzkumu

Materiálový průzkum navázal na dosavadní výsledky získané v rámci analýz provedených v chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze.[3] V rámci průzkumu byla hodnocena stratigrafie, pigmenty, barviva, pojiva a pokovení ve vrstvách malby. Neinvazivní prvková analýza byla realizována metodou rentgenové fluorescence pomocí přenosného přístroje NITON XL3t GOLDD+ od firmy Thermo Scientific. Zdrojem záření byla minirentgenka se stříbrnou anodou a maximálním napětím 50 kV. Přístroj je vybaven velkoplošným SDD+ detektorem a čtyřmi filtry, které umožňují měření v různém rozsahu energií (main, low, high, light range). Součástí přístroje je integrovaná CCD kamera pro zobrazení měřené plochy.

1 Např. Štěpánka Chlumská – Jiří Fajt, *Čechy a střední Evropa 1200–1550. Dlouhodobá expozice Sbírky starého umění Národní galerie v Praze*. Praha 2014, s. 45–48; Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská – Radka Šefců (eds.), *Očím na odiv. Výzdobné techniky v malířství a sochařství 14.–16. století.* Praha 2017, č. kat. 9, s. 100–105 (autor hesla Jan Klípa).

2 Literatura výběrově, viz Antonín Matějček, *Mistr třeboňský*. Praha 1937; Antonín Matějček, Česká malba gotická, deskové malířství *1350–1450*. Praha 1938; Jaroslav Pešina, *Umění české gotiky 1350–1420*. Praha 1969; Jiří Fajt, *Karel IV. císař z Boží milosti*. Praha 2006; naposledy monograficky shrnul Jan Royt, *Mistr Třeboňského oltáře*. Praha 2013. Naposledy: Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská (eds), *Očím skryté: průzkum podkreseb na deskových malbách 14.–16. století ze sbírek Národní galerie v Praze* (kat. výst.), Praha 2017.
Kat. č. 9, s. 94–99 (autor hesla Jan Klípa); Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská – Radka Šefců (eds.), *Očím na odiv. Výzdobné techniky v malířství a sochařství 14.–16. století* (kat. výst.). Praha 2017, kat. č. 9, s. 146–151 (autor hesla Jan Klípa).

3 Nepublikované laboratorní zprávy z roku 1982. Archiv chemicko-technologické laboratoře, Národní galerie v Praze. Na části děl byla provedena analýza Jindřichem Tomkem a Dorotheou Pechovou.

(obr. 1a) Mistr Třeboňského oltáře, kolem 1380, *Třeboňský oltář*, *Kristus na hoře Olivetské, Zmrtvýchvstání Krista, Kladení Krista do hrobu*, Národní galerie v Praze

(obr. 1b) Mistr Třeboňského oltáře, kolem 1380, *Třeboňský oltář*, *Sv. Kateřina, sv. Máří Magdaléna a sv. Markéta, Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip, Sv. Jiljí, sv. Augustin a sv. Jeroným*, Národní galerie v Praze

Měření byla provedena bezkontaktně ze vzdálenosti do 0,5 cm, průměr měřené plochy byl 0,3 cm. Doba jednoho měření se pohybovala kolem 60 s.

Na všech dochovaných oboustranných deskách byl proveden odběr mikrovzorků během restaurátorského a materiálového průzkumu v letech 2009 až 2010. Tyto vzorky byly následně v rámci projektu revidovány a podrobeny nové analýze. Analýza byla provedena metodou optické mikroskopie, která umožnila posoudit výstavbu, vzájemné propojení, barevnost, tloušťku a strukturu jednotlivých vrstev. Rovněž byly připraveny preparáty z práškových částic pigmentů z barevných vrstev malby, na kterých byla sledována morfologie částic, barevnost a optické vlastnosti pigmentů. Část vzorku (zrníček barevné vrstvy) byl na podložním sklíčku postupně zakapáván destilovanou vodou. Částice byly rozdružovány pomocí skalpelu a preparační jehly. Následně byl rozdružený vzorek vysušen a překryt krycím sklíčkem. Jako médium pro trvalý preparát byl použit KP lak. Nábrusy mikrovzorků a preparáty byly pozorovány v polarizačním mikroskopu Eclipse 600 Nikon v odraženém viditelném světle, v temném poli a po excitaci ultrafialovým světlem (rtuťová výbojka) s filtry $\lambda = 330–380$ nm a $\lambda = 450–490$ nm. Preparáty byly pozorovány v procházejícím polarizovaném světle v paralelních (PPL) a zkřížených (XPL) nikolech při zvětšení 500–1000×. Snímky byly pořízeny digitální kamerou DS-Fi2 Nikon a upraveny v programech NIS Elements Analysis D a Zoner Photo Studio 18.

Nábrusy byly pozorovány na elektronovém mikroskopu a spektrální analýza prvkového složení byla realizována na skenovacím elektronovém mikroskopu s energiově-disperzním Rtg detektorem (SEM-EDS) na přístroji JEOL 6460. Speciální pozornost byla věnována vrstvám pokovení.[4] Analýza proběhla v režimu nízkého vakua při tlaku 35 Pa, urychlovacím napětí 15 nebo 20 kV. Následně byly cíleně vybrány vzorky, na kterých byla provedena prvková analýza v mapovacím režimu na přístroji TESCAN MIRA3 RISE vybaveným analytickým systémem EDS OXFORD EDS AZTEC X-MAX80. Analýza byla provedena

4 Analýzy metodou SEM-EDS provedla Martina Kmoníčková, které patří naše poděkování.

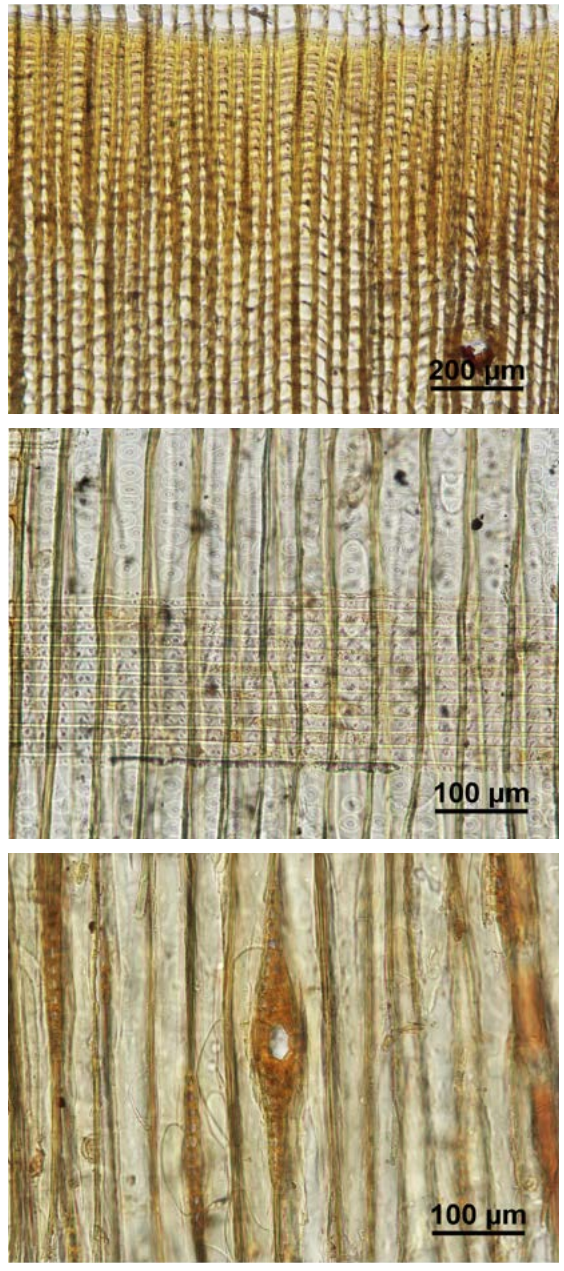
při urychlovacím napětí 20 kV a tlaku 70 Pa, s použitím detektoru BSE a SE. Mapování kvantitativních a kvalitativních prvků bylo provedeno pomocí analyzátoru Oxford Instruments AZTEC software. Před analýzou byl vzorek pouhlíkován, aby byla zajištěna vodivost povrchu.

Pro zjištění struktury a identifikaci pigmentů a barviv byla provedena analýza metodou mikro-Ramanovy spektroskopie na disperzním Ramanově spektroskopu Nicolet DXR od firmy Thermo Scientific ve spojení s konfokálním mikroskopem Olympus s využitím objektivu se zvětšením 100×. Analýza byla provedena ve spektrálním rozsahu 3300–50 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1} za použití dvou excitačních laserů o vlnových délkách 780 nm a 532 nm s výkonem laseru 1–24 mW (pro laser 780 nm), resp. 0,5–10 mW (pro laser 532 nm). Doba měření se pohybovala od 120 do 300 s. Spektra byla vyhodnocena v programu Omnic 9 a interpretována na základě porovnání s knihovnou spekter. Analýza proběhla bodově přímo na zájmových částicích pigmentu, současně byly mapovány plochy malby k posouzení rozložení pigmentů v jednotlivých vrstvách.

Pojivové složky barevných vrstev byly v první fázi identifikovány orientačně mikrochemickými zkouškami a výběrově byla provedena infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.[5] Analýza dřevěných podložek byla provedena mikroskopickým posouzením morfologických znaků jednotlivých dřevin.[6]

Výsledky průzkumu

Analýza vzorků dřeva na deskách *Kristus na hoře Olivetské / Sv. Kateřina, sv. Máří Magdaléna a sv. Markéta* (inv. č. O 476) a *Zmrtvýchvstání Krista / Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip* (inv. č. O 477) potvrdila užití smrkového dřeva (*Picea,* obr. 2).[7] Smrkové dřevo jako podložka bylo ve 14. století v deskové malbě bohemikální provenience hojně využíváno vedle dřeva lipového.[8] Tyto dřeviny byly ve sledovaném období v českých zemích běžně dostupné. Pro tento středoevropský region byl charakteristický výskyt lesů s listnatými a jehličnatými dřevinami. V nížinách převládaly listnáče, zejména dub a lípa,



(obr. 2) Preparáty vzorků smrkového dřeva z desky *Zmrtvýchvstání Krista / Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip*

5 Analýzu pojiv a barviv provedla Ivana Kopecká a Eva Svobodová z Národního technického muzea v Praze. Analýza proběhla na přístroji FTIR spektrometru Nicolet technikou mikroskopu ATR/Ge.

6 Identifikaci dřeva provedla Václava Antušková.

7 V dílně Mistra Třeboňského oltáře bylo doloženo rovněž užití lípy (Tilia) na deskových obrazech *Madona Aracoeli* ze Svatovítského pokladu (kolem 1390, 103,5 × 97,7 cm, NG, inv. č. O 1457) a *Madona roudnická* (1385–1390, 90 × 68 cm, NG, inv. č. O 7102). Smrk byl rovněž identifikován na obraze *Ukřižování ze Sv. Barbory*, Mistr Třeboňského oltáře – dílna (před 1380, 125,5 × 95 cm, NG, inv. č. O 577). Viz Radka Šefců, Tajemství materiálů v dílně Mistra Třeboňského oltáře. In: *Restaurování a ochrana uměleckých děl – Konzervace a restaurování malby a polychromie*. 2017, s. 28–40.

8 Václava Antušková – Ivana Vernerová – Štěpánka Chlumská – Helena Dáňová – Anna Třeštíková – Radka Šefců, Wood as the material of carvings and paintings of Bohemian and Moravian provenance in the years 1280–1550. Identification of wood. *Bulletin of the National Gallery in Prague* XXVI, 2016, s. 103–121, též česky s. 179–194.

obsah

v pahorkatinách byly již lesy smíšené (buk, smrk, jedle) a v horských pásmech převládaly lesy jehličnaté (smrk, borovice).[9]

Desky byly před nanesením podkladové vrstvy celoplošně potaženy plátnem.[10] Restaurátor Mojmír Hamsík udává hustotu nití od 8 × 9 až 10 × 11 nití na cm^2.[11] Jde tedy o hrubá plátna.[12] Na takto připravenou podložku byl postupně nanesen dvouvrstvý podklad. Spodní vrstva má jemné šedookrové zabarvení a je tvořena směsí hlinky (hlinitokřemičitany), uhličitanu vápenatého a uhlíkaté černě (obr. 3).[13] Na tuto vrstvu byly následně naneseny vrstvy bílého podkladu z přírodní křídy. Kvalitní přírodní křída (90–99 % $CaCO_3$) vznikla usazením vápnitých schránek drobných mořských živočichů v mělkém moři. Je charakteristická svou velmi jasnou bílou barvou, čistotou a jemností. V období gotiky je užití přírodní křídy charakteristické pro umělecká díla v Zaalpí, tedy i na dílech bohemikální provenience.[14] Nejvýznamnějším zdrojem křídových sedimentů jsou střední až vysoké zeměpisné šířky na severním okraji Evropské platformy, což je například severní Německo, Polsko, Holandsko, jižní okraj Dánska. V moderní době jsou tyto zdroje známy jako přírodní *křída německá* (*rujánská*). Na základě jemnosti a homogenity bílých křídových podkladů se lze domnívat, že výběr materiálu při přípravě podkladu nebyl nahodilý a byl volen s ohledem na následné vrstvy pokovení (zlacení, stříbření) nebo barevné vrstvy malby. Podkladové vrstvy, včetně aplikace plátna na dřevěnou podložku, měly funkci vyrovnávací. Podklad je odizolován od barevných vrstev organickou vrstvou na bázi proteinů. Na ní je provedena přípravná kresba. Typickým technologickým znakem pro Mistra Třeboňského oltáře je provedení kresby červenou hlinkou (okry).[15] Červená kresba na bázi červených okrů (Fe_2O_3) byla identifikována na mikrovzorcích z obrazu *Kladení Krista do hrobu / Sv. Jiljí, sv. Řehoř a sv. Jeroným* (inv. č. O 1266, obr. 3).
Červená kresba s přídavkem uhlíkaté černě byla zachycena na desce *Zmrtvýchvstání / Sv. Jakub, sv. Bartoloměj a sv. Filip* (inv. č. O 477).[16]
Přítomnost uhlíkaté černě, pravděpodobně uhlové, byla vedle červeného okru potvrzena Ramanovou spektroskopií (obr. 4).

9 Jørgen Wadum, Attempted reconstruction of forest vegetation in Europe prior to the 18th century. In: Jørgen Wadum – Christina Currie – Noëlle Streeton – Jean-Albert Glatigny – Nicole Goetghebeur (eds.), *Wooden Supports in 12th –16th-Century European Paintings*. Copenhagen 2015, obr. 42. Dostupné na: https://marette.smk.dk/ (24. 9. 2017).

10 Na Třeboňském oltáři nebylo možné odebrat vzorek pro identifikaci druhu plátna. Vzorek plátna byl identifikován na desce *Ukřižování ze Sv. Barbory*, kde bylo potvrzeno, že jde o lněné plátno. Viz Jana Odvárková, Nepublikovaná laboratorní zpráva č. 08-43. Archiv chemicko-technologické laboratoře, Národní galerie v Praze, 2009.

11 Mojmír Hamsík, Restaurátorské protokoly 1963 a 1967. Archiv restaurátorského oddělení, Národní galerie v Praze. V jednotlivých zprávách jsou detailně popsány konstrukce desek.

12 Na některých dalších dílech Mistra Třeboňského oltáře byla použita rovněž textilní cupanina. Viz Adam Pokorný, Technika malby Mistra Třeboňského oltáře. In: Royt 2013 (cit. v pozn. 2), s. 238.

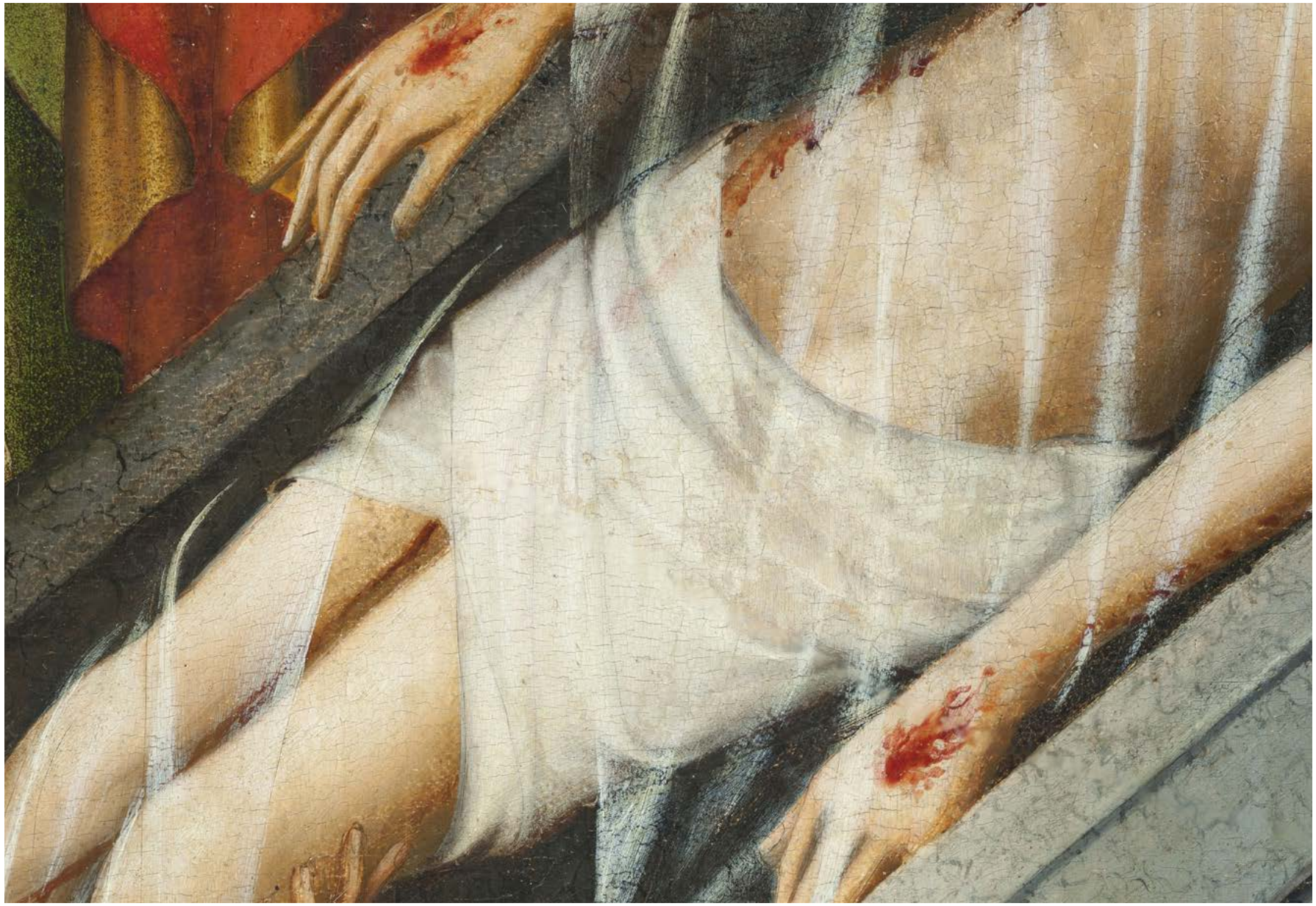
13 Uhličitan vápenatý může být ve formě přírodní křídy.

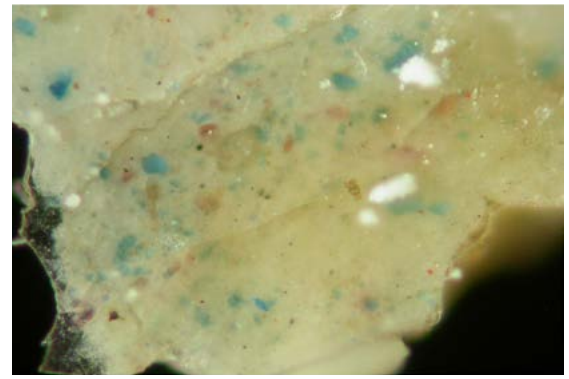
14 Rachel Billinge – Lorne Campbell – Jill Dunkerton – Susan Foister – Jo Kirby – Jennie Pilc – Ashok Roy – Marika Spring – Raymond White, Methods and materials of Northern European painting in the National Gallery, 1400–1550. *National Gallery Technical Bulletin* 18, 1997, s. 6–55; Lilian Švábenická – Radka Šefců – Štěpánka Chlumská – Helena Dáňová, Původ křídových sedimentů na středověkých deskových obrazech a řezbách na základě studia vápnitých nanofosilií. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2017, s. 48–58.

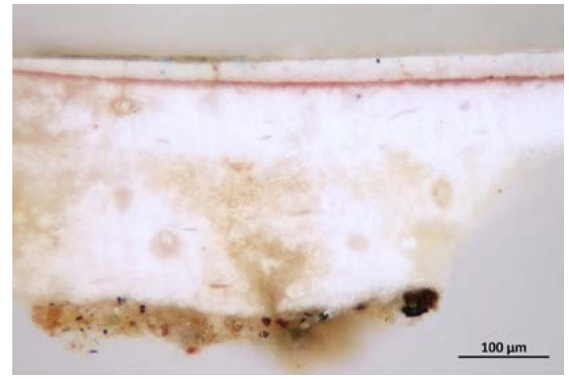
15 Radka Šefců, Identifikace materiálů podkresby. In: Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská (eds.), *Očím skryté. Průzkum podkreseb na deskových malbách 14.–16. století ze sbírek Národní galerie v Praze*. Praha 2017, s. 48–57. Na díle Mistra Třeboňského oltáře a jeho dílny byla doložena i kombinace ryté a červené kresby a rovněž i kresba černá.

16 Detailně k technologii kresebné techniky Mistra Třeboňského oltáře např. Mojmír Hamsík – Věra Frömlová, Mistr Třeboňského oltáře. *Umění* 13, 1965, s. 139–173; Věra Frömlová, Adorace děcka z Hluboké. *Umění* 19, 1971, s. 576–588; Štěpánka Chlumská, Podkresba deskové malby bohemikální provenience – kontext. In: Dáňová – Chlumská 2017 (cit. v pozn. 15), s. 8–15; Pokorný 2013 (cit. v pozn. 12).

obsah







(obr. 3) Detail a stratigrafie vzorku z roušky Krista na desce *Kladení Krista do hrobu*. Na dvouvrstvém podkladu je červená kresba, v malbě roušky je užita směs olovnaté běloby, azuritu a červeného laku

Na deskách byla identifikována rozsáhlá škála technik pokovení provedených na vymezené plochy oboustranně malovaných desek. Na pracích Mistra Třeboňského oltáře a jeho dílny je užito pokovení přímo na podklad přes tzv. vodná pojiva, na vrstvu polimentu a přes olejovou vrstvu (mixtion). Pokovení přímo na podklad je na drobných ornamentech oděvů a na svatozářích. Na deskách *Kristus na hoře Olivetské* (inv. č. O 476) a *Zmrtvýchvstání Krista* (inv. č. O 477) bylo na mikrovzorcích z malby zbroje a helmy zbrojnoše prokázáno pokovení přes vodná pojiva plátkovým stříbrem. Rozložení plátku stříbra přímo na křídový podklad je viditelné na snímcích z elektronového mikroskopu (obr. 5). Vrstva stříbra je nerovnoměrné tloušťky a vykazuje pokročilé znaky degradace. Prvkovou analýzou byly zjištěny charakteristické prvky chlór (Cl) a síra (S). V průběhu degradace dochází ke vzniku chloridu stříbrného (AgCl), který může být důsledkem nevhodných klimatických podmínek v místě osazení (uložení) malby či následky nevhodného restaurování v minulosti.[17] Dalším projevem degradace stříbra je černání pokovených ploch v důsledku reakce sirovodíku (H_2S) přítomného v okolní atmosféře za vzniku černého sulfidu stříbrného (Ag_2S).[18] Stříbrná plocha je umocněna modrošedavou lazurou v partiích stínů. Pokovení na oděvech a pozadí je provedeno na poliment. Vrstva polimentu má velmi málo užívanou černou barvu.[19] Černý poliment je subtilní o tloušťce cca 1–2 μm. Černé částice jsou drobné a jemné, prvkovou analýzou byl identifikován pouze uhlík s marginálním množstvím křemíku a hliníku (cca do 2–3 hm. %). S největší pravděpodobností se jedná o lampovou čerň.[20] Pro pokovení pozadí na černý poliment bylo na všech deskách použito plátkové zlato. Oproti tomu na částech oděvů (šaty a pláště s dekorem) je pro pokovení na černý poliment užit cvišgold (obr. 6). Cvišgold (poloviční zlato) se získávalo stepáním plátků zlata a stříbra, kdy došlo k propojení obou kovů na principu studeného sváru.[21] Toto charakteristické technologické propojení je viditelné na snímcích z elektronového mikroskopu (obr. 7) a lze jej rozlišit od kovových fólií, kde byla pro jejich přípravu využita slitina zlata se stříbrem. Na obraze *Sv. Jiljí, sv. Augustin*

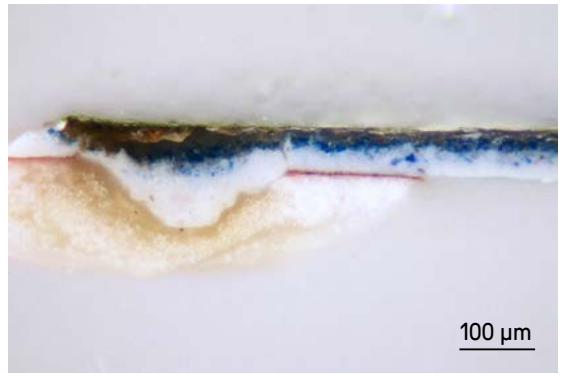
17 Adrian Duran – José Luís Perez--Rodríguez – María Carmen Jimenez De Haro – Liz Karen Herrera – Ángel Justo, Degradation of gold and false golds used as gildings in the cultural heritage of Andalusia, Spain. *Journal of Cultur Heritage* 9, 2008, s. 184–188.

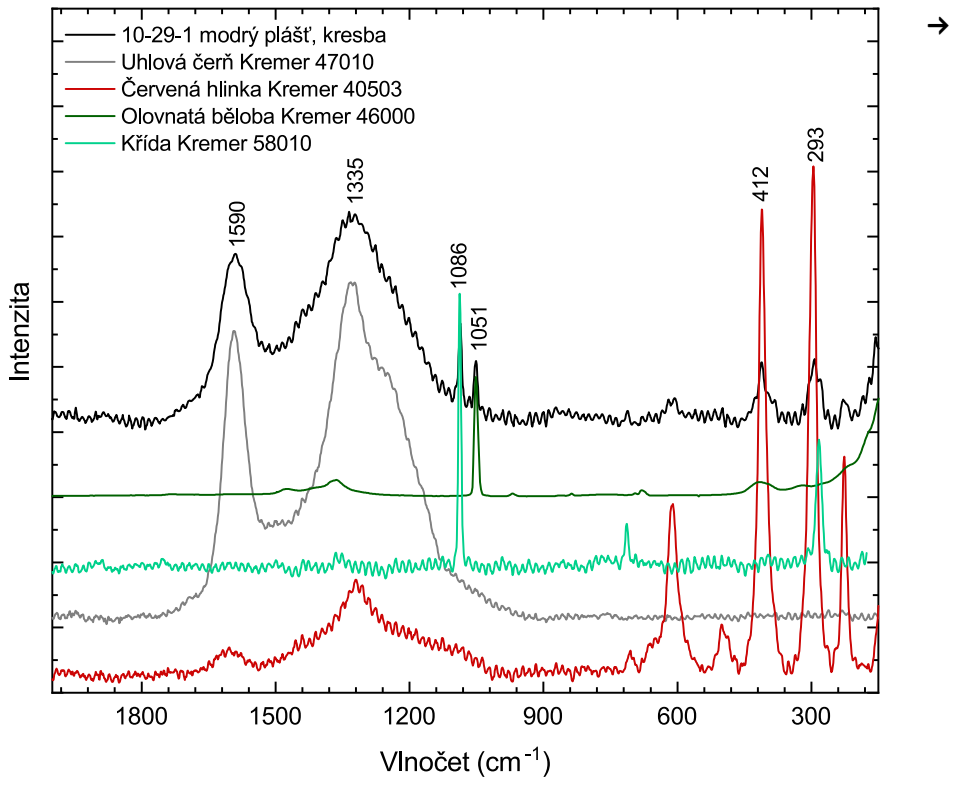
18 Floréal Daniel – Aurélie Mounier, Alteration of gildings on mediaeval mural paintings. In: Proceedings of the ICOM-CC joint interim meeting multidisciplinary conservation: a holistic view of historic interiors. Rome 2010.

19 Černý poliment na dílech vzniklých ve střední Evropě je doložen jen výjimečně. Viz Jeanine Walcher – Heike Stege – Katja von Baum, Metal-leaf Applications and Ornamental Technique. In: Jeanine Walcher – Heike Seuhoff (eds.), *Let the Material Talk. Technology of Late-medieval Cologne Panel Painting*. London 2014, s. 85–132. K dílům bohemikální provenience viz Radka Šefců, Zlato, stříbro a cvišgold. In: Dáňová – Chlumská – Šefců 2017 (cit. v pozn. 1), s. 8–29.

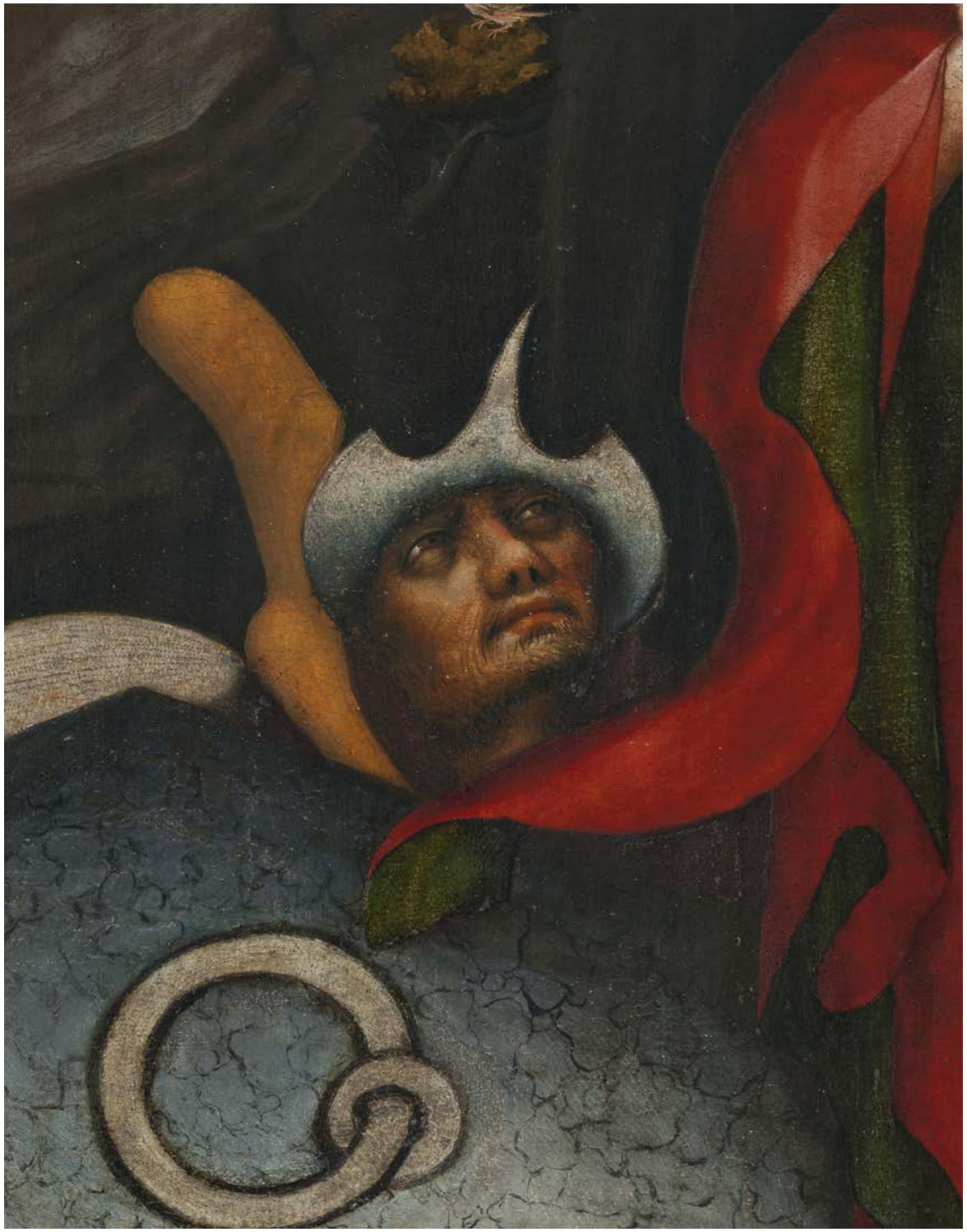
20 Lampová čerň (saze) je dokumentována i na dílech, která pojednávají Walcher – Stege – Baum 2014 (cit. v pozn. 19), s. 88–89.

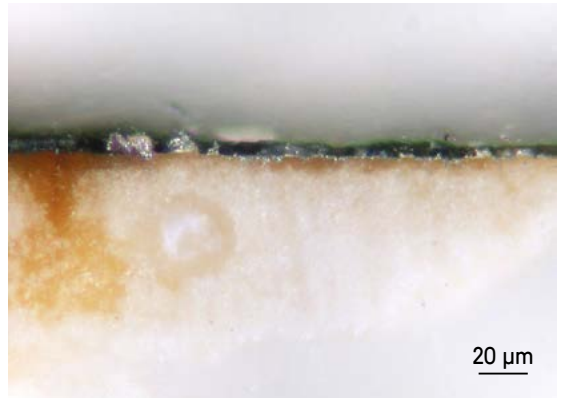
21 Ludvík Losos, *Pozlacování a polychromie*. Praha 2007, s. 27.

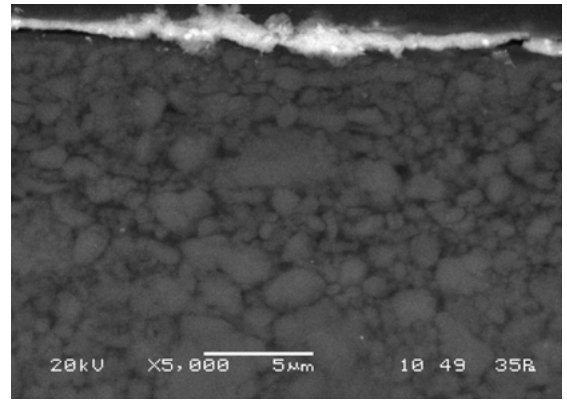


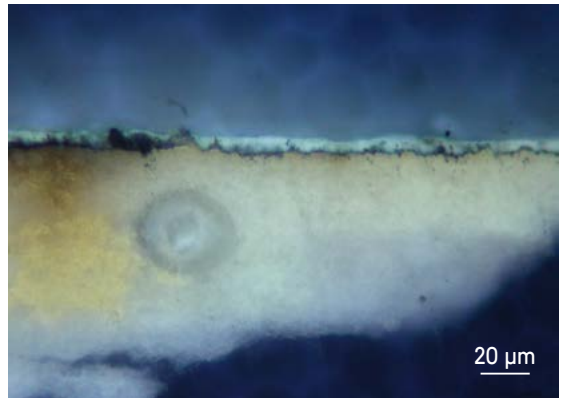


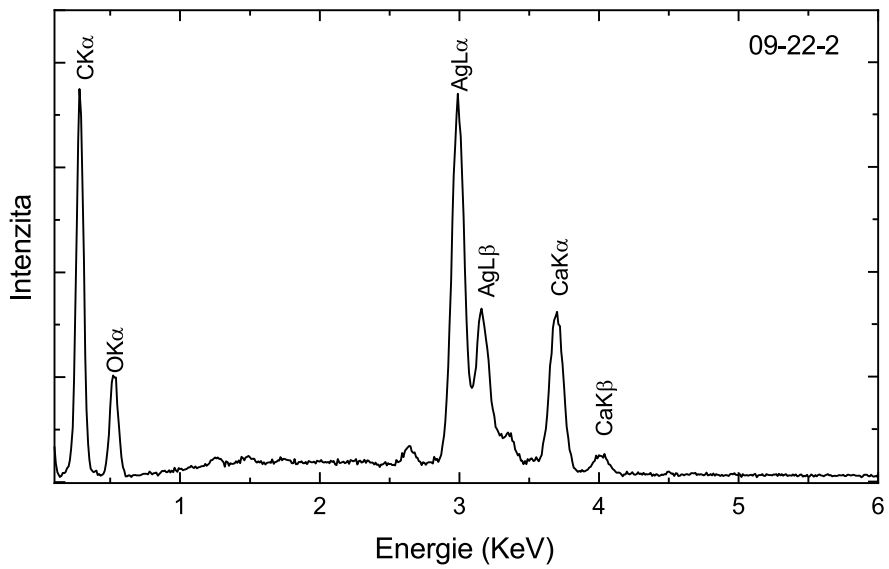
(obr. 4) Stratigrafie vzorku z modrého pláště sv. Bartoloměje na desce *Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip* a Ramanovo spektrum z červené kresby, kde jsou ojedinělá zrna uhlíkaté černě; v modrých vrstvách je užit lapis lazuli v kombinaci s olovnatou bělobou



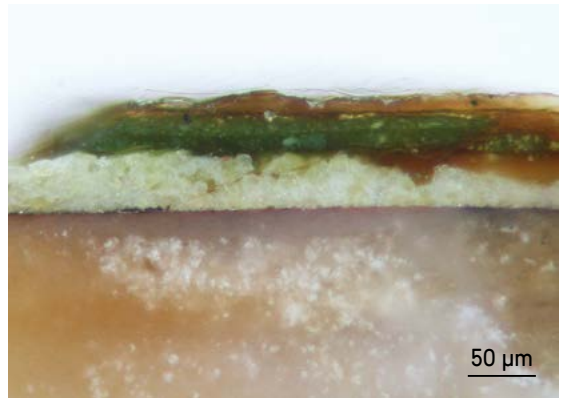


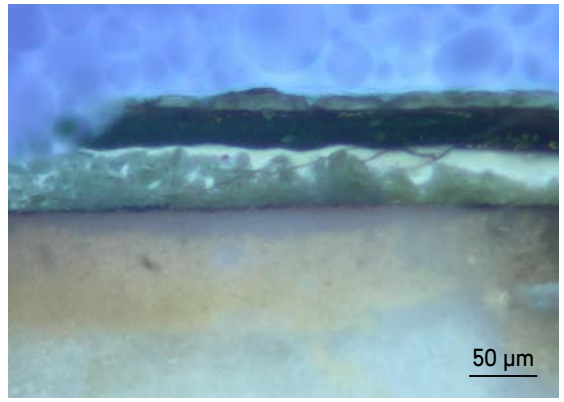




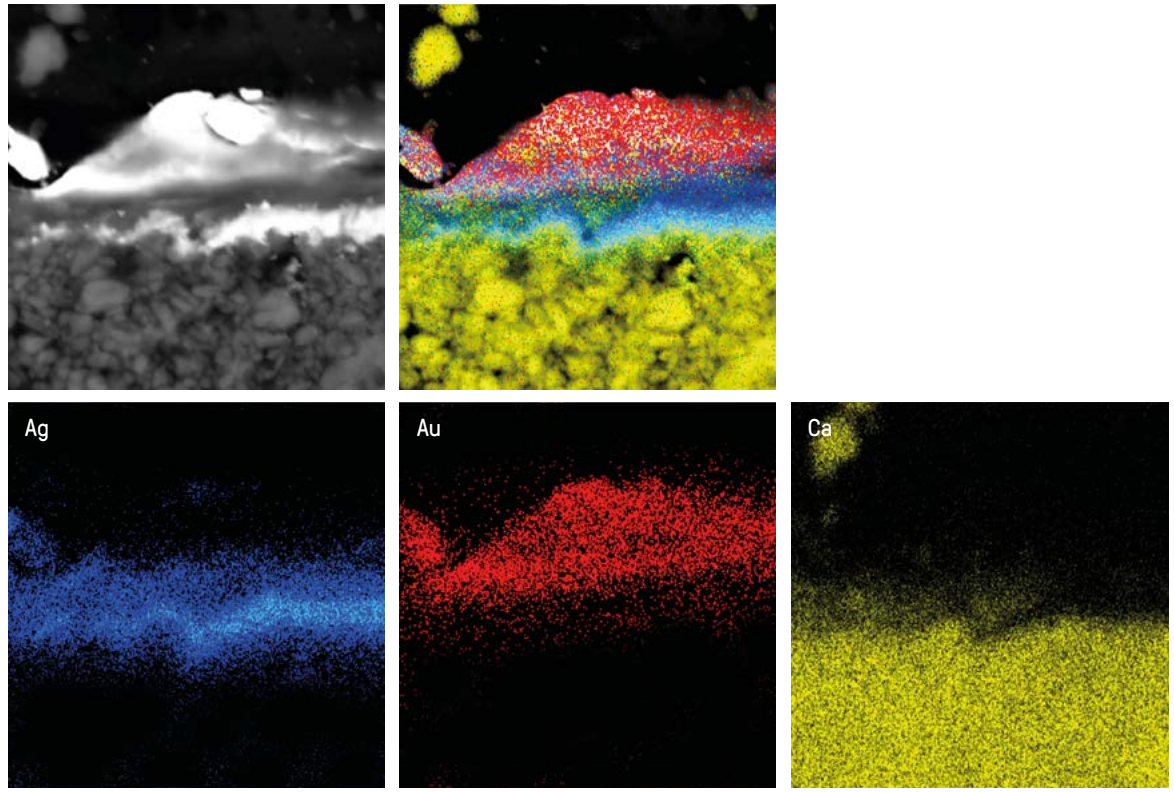


(obr. 5) Detail malby, stratigrafie vzorku ze stříbření a prvková mapa analýzy SEM-EDS – rozložení stříbra přímo na křídový podklad





(obr. 6) Detail pláště sv. Augustina na desce *Sv. Jiljí, sv. Augustin a sv. Jeroným* a stratigrafie vzorku ve viditelném a UV světle

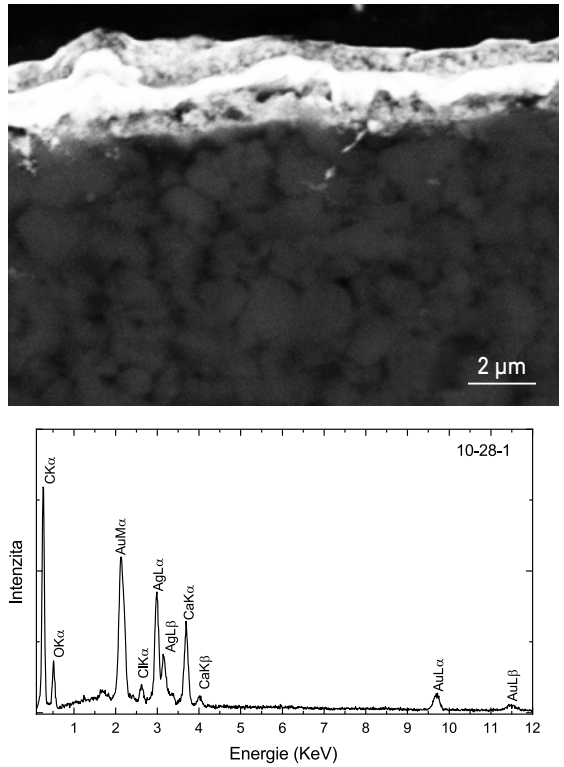


(obr. 7) Prvková mapa analýzy SEM-EDS rozložení stříbra a zlata v plátkové fólii cvišgoldu a vápníku v podkladové vrstvě

a sv. Jeroným (inv. č. O 1266) je v plátku cvišgoldu poměr cca 43 hm. % Ag : 57 hm. % Au a plátek je orientován stříbrem na poliment. Na plášti sv. Augustina je viditelné i zdvojení plátku, které mohlo vzniknout překryvem jednotlivých kovových fólií (obr. 8). Oproti tomu na desce *Zmrtvýchvstání Krista* (inv. č. O 477) je na červeném pozadí provedeno přes olejovou vrstvu pokovení hvězd plátkem cvišgoldu,[22] kde převládá stříbro v poměru cca 60 hm. % Ag : 40 hm. % Au. Orientace plátku není zcela jednoznačná, je však zřejmé, že díky většímu obsahu stříbra se hvězdy mohou jevit spíše jako stříbrné (obr. 9). Kvalitativní zastoupení jednotlivých zájmových prvků, zejména zlata (Au) a stříbra (Ag), ukazuje analýza v režimu mapování plochy z elektronového mikroskopu, kde je znatelný širší pás stříbra, a lze usuzovat, že kvantitativně výrazně více je zastoupeno stříbro než zlato. Plátek cvišgoldu je položen přes olejovou vrstvu na červené rumělkové pozadí (HgS).

S pokovenými plochami úzce souvisejí výzdobné techniky (obr. 10). Jednotlivé dekory byly vytvořeny pomocí rozličných nástrojů, punců a rádýlek a jsou kombinovány se samotnou malbou (viz např. malované imitace drahých kamenů).[23] Speciální pozornost byla věnována provedení ornamentu na plášti sv. Augustina, který je vytvořen technikou *sgraffito*.[24] Tato technika spočívá v úplném pokrytí kovové fólie neprůhlednou barevnou vrstvou malby a následném proškrabávání dekoru. Na plášti sv. Augustina byla na cvišgoldu položena monochromní vrstva olovnato-číničité žluti typu II ($Pb(Sn, Si)O_3$). Následně došlo podle šablony k částečnému odstranění (proškrabání) této vrstvy opět na vrstvu kovu. Kombinace obnažené lesklé, až zářivé kovové fólie s vrstvou olovnato-číničité žluti byla umocněna zvýrazněním stínů pomocí zelené lazury (obr. 6).

Samotná malba Mistra Třeboňského oltáře a jeho dílny je provedena vrstevnatou technikou, kdy dochází k součtu barev užitých v jednotlivých vrstvách a finální odstín barevného akcentu je výsledkem jejich optického součtu. Bílá vrstva podmalby, provedená olovnatou bělobou ($2\ PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), je užita na většině ploch malby na všech deskách, zejména ve světlých partiích malby inkarnátů



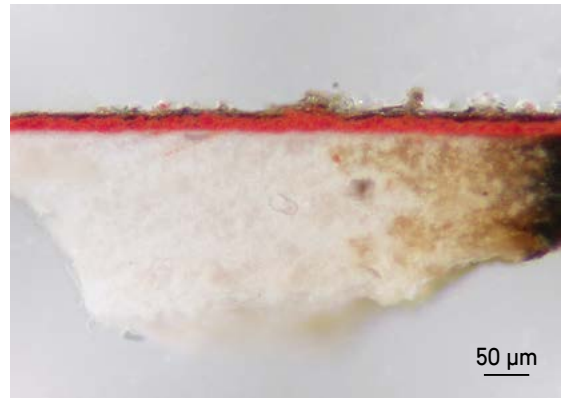
(obr. 8) Snímek v BSE a EDS spektru z pokovení cvišgoldem – viditelné zdvojení kovových fólií

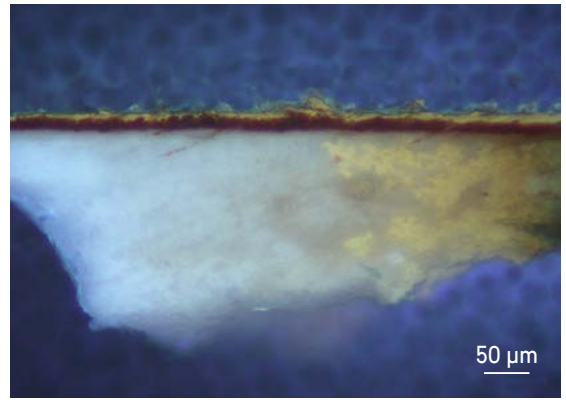
22 Pokorný 2013 (cit. v pozn. 12), s. 240, mylně uvádí pokovení zlatou fólií na olejovou vrstvu. V olejové vrstvě nebyly identifikovány žádné těžké kovy, ale červená vrstva pod pokovením obsahuje rtuť, neboť je v malbě červeného pozadí užita rumělka.

23 Detailně k technice ražené výzdoby viz Adam Pokorný, Technika ražené výzdoby středověkých deskových obrazů bohemikální provenience. In: Dáňová – Chlumská – Šefců 2017 (cit. v pozn. 1), s. 30–59.

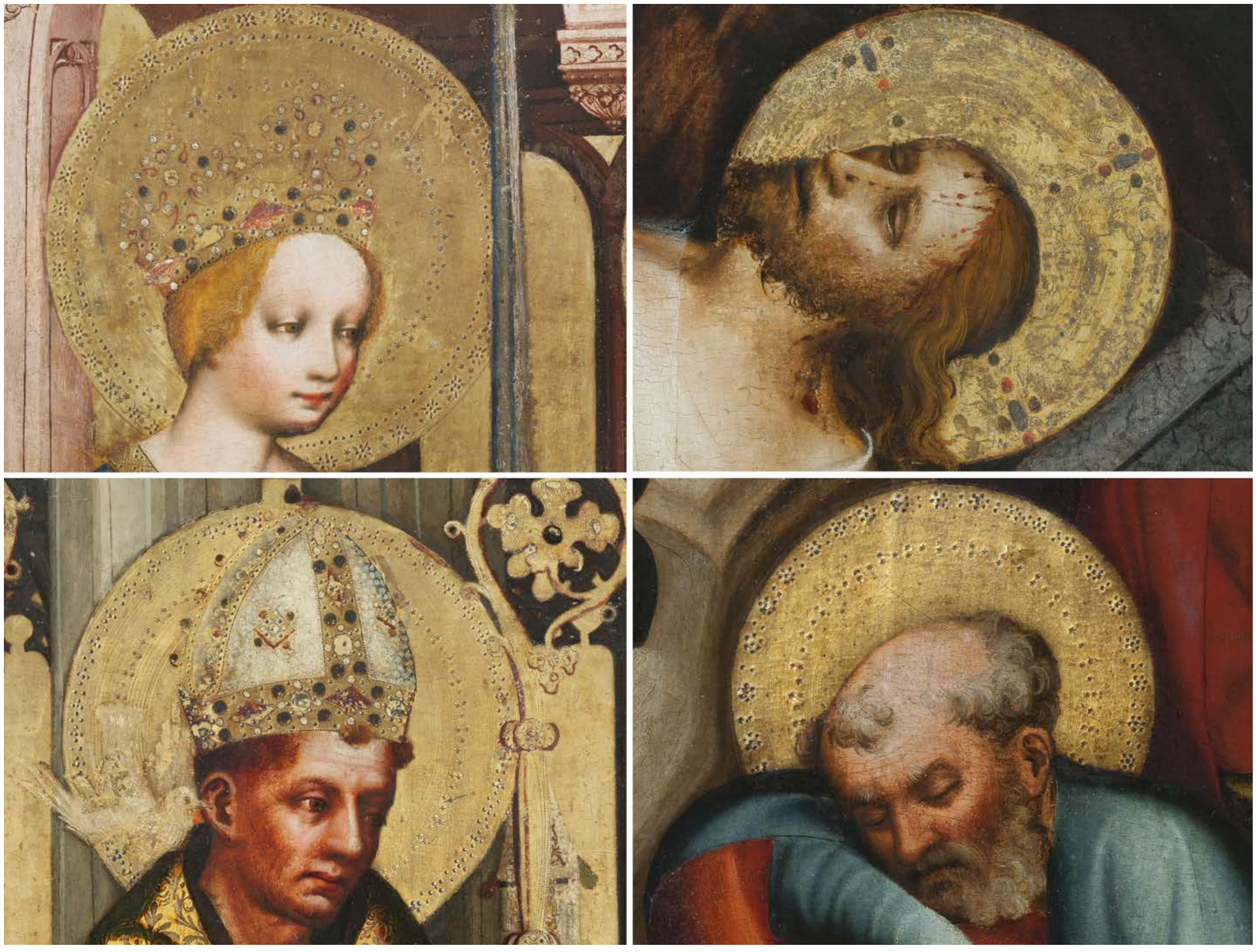
24 K technice sgrafita v malbě 14. století např. Norman E. Muller, The Development of Sgraffito in Sienese Painting. In: Luciano Bellosi (ed.), *Simone Martini: atti del convegno Siena* 27, 28, 29 marzo 1985. Florencie 1988, s. 147–150; Cathleen S. Hoeniger, Cloth of Gold and Silver: Simone Martini's Techniques for Representing Luxury Textiles. *Gesta* 30, 1991, č. 2, s. 154–162; Sophie Guillot de Suduiraut, Le retable de Skepptuna. Contribution à l'étude des retables bruxellois conservés en Suède. In: *Retables brabançons des XVe et XVIe siècles:* actes du colloque organisé par le musée du Louvre les 18 et 19 mai 2001. Paris 2002, s. 273–310.

obsah





(obr. 9) Detail hvězdy na červeném pozadí, stratigrafie vzorku z hvězdy ve viditelném a UV světle; na červené malbě pozadí provedené rumělkou je na olejovou vrstvu (světlá fluorescence) nanesen plátek cvišgoldu



(obr. 10) Detaily výzdobných technik na svatozářích

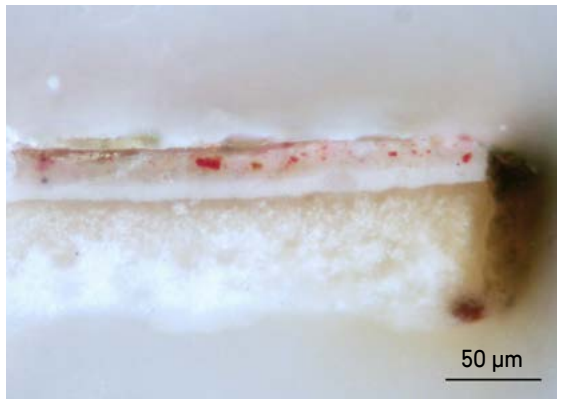
pod modrou, červenou, zelenou i žlutou malbou části oděvů (pláště, šaty), ale i v malbě vegetace. Následující barevná malba je realizována obvykle v jedné či dvou barevných vrstvách. Malba inkarnátů je provedena charakteristickou směsí olovnaté běloby s ruměl-kou (obr. 11). Ve stínech je modelována barevnost přídavkem okrů. Síla jednotlivých vrstev nám pak může ukázat, kdy malíř užil tenké lazurní vrstvy k dotvoření stínů, a naopak ve světlech využil silnější barevné nánosy. Síla vrstev odráží i charakter užitého pigmentu. Barevná mocnost odstínu je dána jeho optickými vlastnostmi, např. lapis lazuli je obvykle použit v tenčí vrstvě v kombinaci s olovnatou bělobou. Výstavba stínů a světel je modelována přídavkem olovnaté běloby. Ve světlých partiích je přidána olovnatá běloba, oproti tomu ve stínech je užit výhradně lapis lazuli ($Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$). Se silnějšími nánosy se setkáváme v malbě modrého stropu architektury s jemným geometrickým dekorem na desce *Sv. Jiljí, sv. Augustin a sv. Jeroným* (inv. č. O 1266, obr. 12) nebo na modrém plášti apoštola na desce *Kristus na hoře Olivetské* (inv. č. O 476), kde je užita kombinace indiga ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) s olovnatou bělobou. Lapis lazuli byl identifikován v modré malbě pláště sv. Bartoloměje (inv. č. O 477) a lze ho předpokládat i na oděvech ostatních figur, na plášti sv. Kateřiny (inv. č. O 476) nebo na rubu pláště sv. Augustina (inv. č. O 1266), kde je modrá jasná barevnost v kontrastu s dekorovaným límcem pláště. Lapis lazuli byl velmi ceněný drahý kámen[25] dovážený přes Benátky z dolů Badakshan v severovýchodním Afghánistánu, který byl hlavním zdrojem tohoto minerálu ve středověku.[26] Jeho užití je spjato s nejcennějšími malbami 14. století,[27] a nepřímo tak dokládá význam samotných maleb a postavení dílny. Cena lapisu lazuli a jeho obtížná dostupnost na trhu mohla vést i k modifikaci technologických procesů a k částečné náhradě pigmentu méně cenově náročným pigmentem,[28] např. azuritem ($2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) nebo ultramarínovým popelem, který nemá tak zářivě modré zabarvení a jde o méně kvalitní dávku pigmentu vzniklou při výrobě. Tento postup lze rozpoznat na stratigrafii vzorku z pláště sv. Bartoloměje, kde ve viditelném světle a po

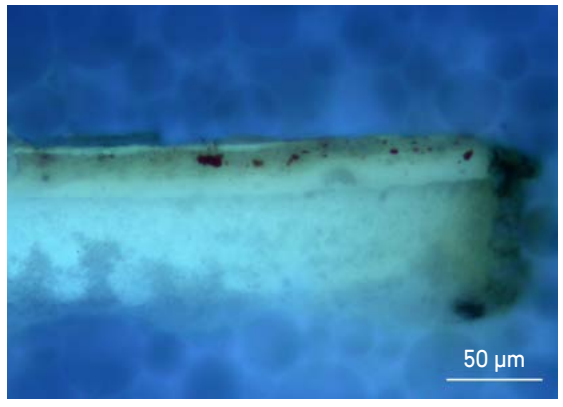
25 Joyce Plesters, Ultramarine Blue, Natural and Artificial. In: Ashok Roy (ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics.* Vol. 2. Washington – Oxford 1993, s. 37–66.

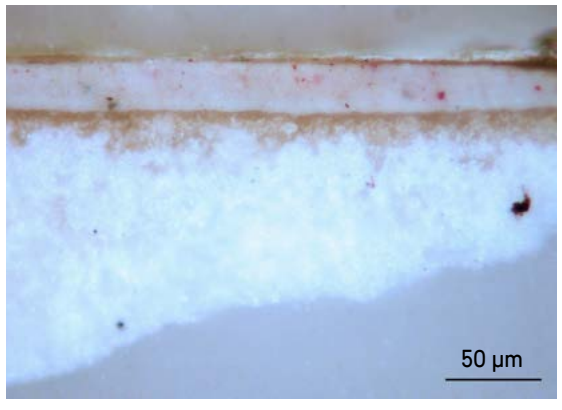
26 Jean Wyart – Pierre Bariand – Jean Filippi, Lapis-lazuli from Sar-e--Sang, Badakshan, Afghanistan. *Gems & Gemology* 1981, s. 184–190.

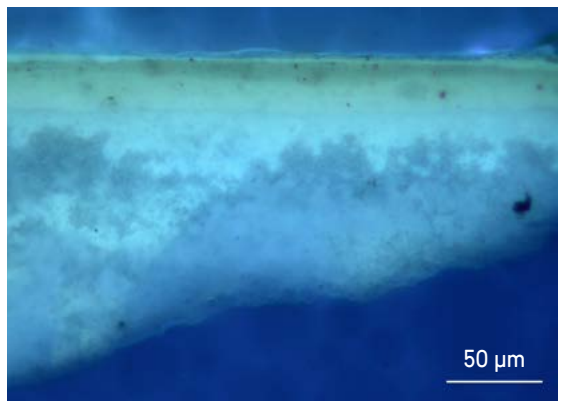
27 Např. díla Mistra Vyšebrodského oltáře, *Vyšebrodský cyklus*, Cisterciácké opatství Vyšší Brod, dlouhodobá zápůjčka NG v Praze, inv. č. VO 13505–13512; *Votivní obraz Jana Očka z Vlašimi*, NG v Praze, inv. č. O 84. Rovněž v zahraničí, viz Plesters 1993 (cit. v pozn. 25).

28 Nahrazení lapisu lazuli azuritem ve spodní vrstvě je doloženo na *Vyšebrodském cyklu* Mistra Vyšebrodského oltáře (Praha, 1345–1350, Cisterciácké opatství Vyšší Brod, dlouhodobá zápůjčka do NGP, inv. č. VO 13504–13512). Viz Radka Šefců – Václav Pitthard – Štěpánka Chlumská – Ivana Turková, A multi-analytical study of oil binding media and pigments on Bohemian Panel Paintings from the first half of the 14th century. *Journal of Cultural Heritage* 23, 2017, s. 77–86.

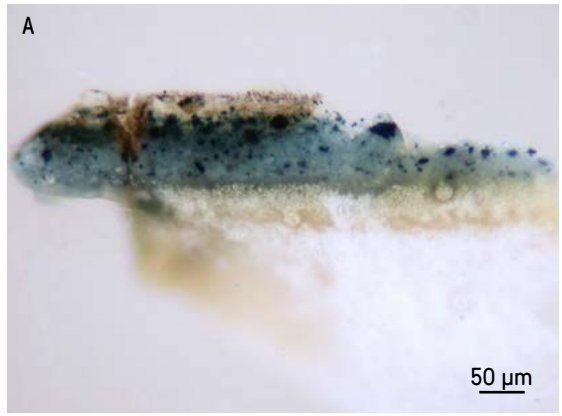


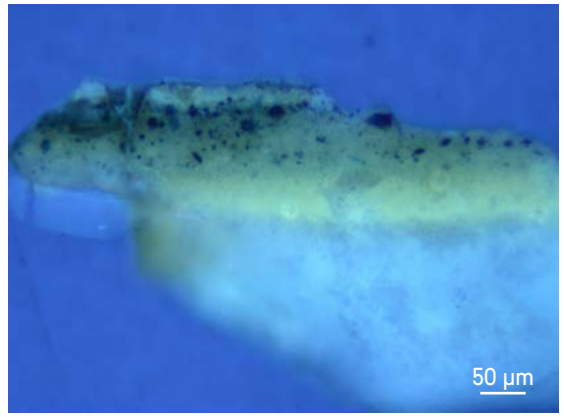


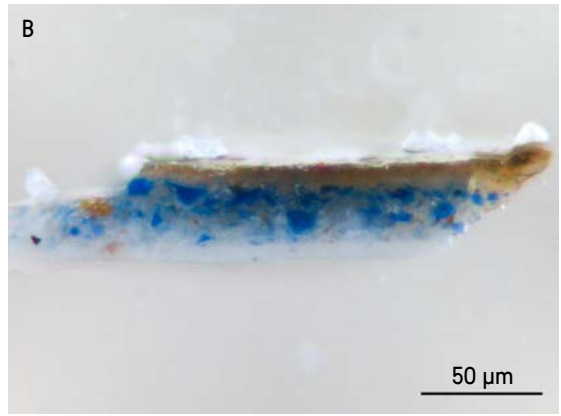


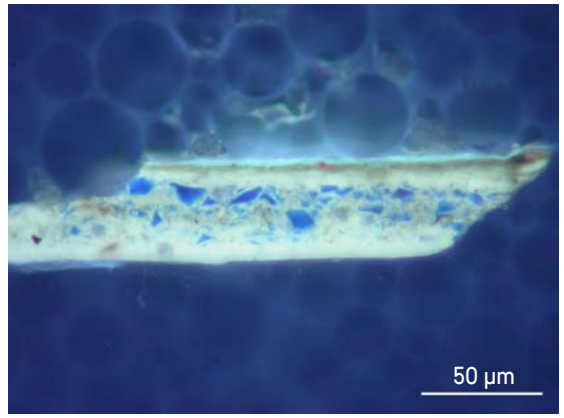


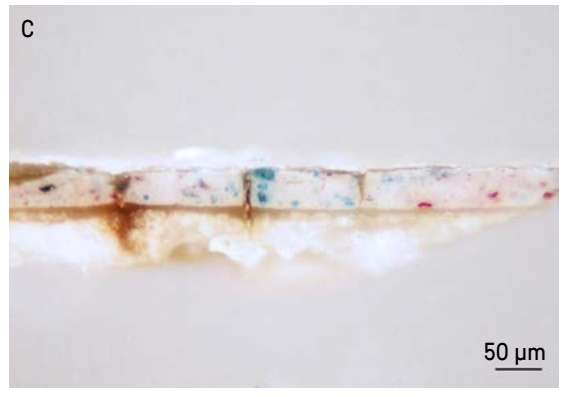
(obr. 11) Detail malby inkarnátu ruky sv. Markéty a stratigrafie vzorků ve světle a stínu

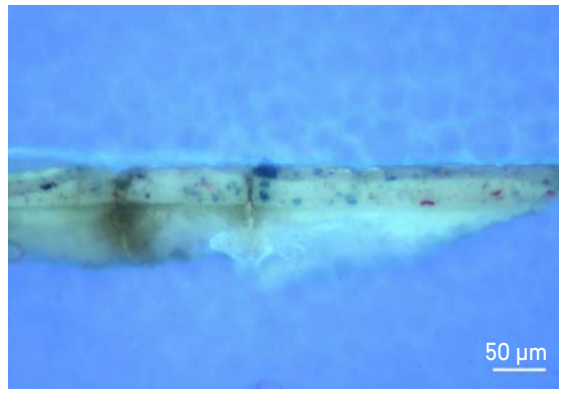












(obr. 12) Stratigrafie vzorku z modré malby architektury na desce *Sv. Jiljí, sv. Augustin a sv. Jeroným*, kde je užita směs indiga a olovnaté běloby (A); z pláště sv. Bartoloměje z desky *Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip*, kde je kombinace lapisu lazuli a olovnaté běloby (B); z pláště Krista na desce *Zmrtvýchvstání*, kde je kombinace olovnaté běloby, azuritu a červeného barviva (C)

obsah

excitaci ultrafialovým světlem jsou viditelná ve spodní vrstvě méně barevně výrazná, spíše šedavá, až transparentní zrna ultramarínu, resp. zřejmě právě ultramarínového popela (obr. 13).[29] Oproti tomu jsou ve vrchní vrstvě zářivě modrá zrna pigmentu s dokonalou tonalitou barevného akcentu tohoto drahého kamene (a pigmentu z něj vyrobeného). Toto rozložení s užitím méně kvalitního pigmentu ve spodních vrstvách naznačuje technologickou modifikaci, jež mohla být ovlivněna jak aktuálním nedostatkem vzácného pigmentu, tak snahou ušetřit za velmi drahý materiál.

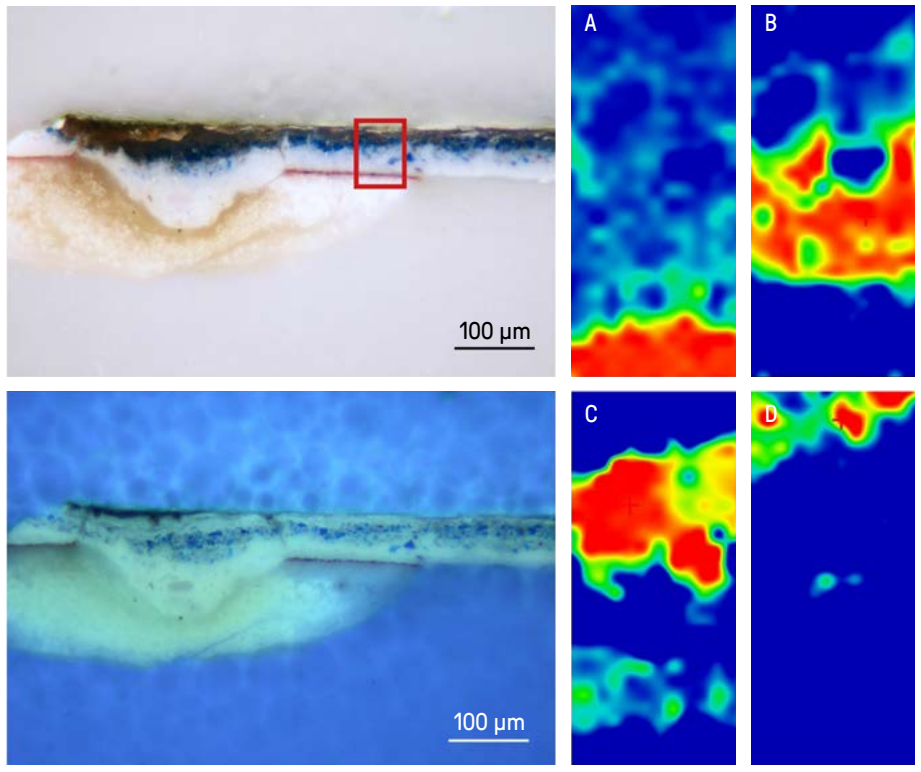
Na deskách Třeboňského oltáře byl identifikován také azurit, a to ve směsi pigmentů v malbě roušky Krista na obraze *Kladení Krista do hrobu* (inv. č. O 476) a na plášti Krista na desce *Kristus na hoře Olivetské* (inv. č. O 477). Azurit je užit v kombinaci olovnaté běloby a červeného barviva.[30] Tato rafinovaná kombinace pigmentů, využívající morfologii částic, jejich jemnost, charakteristické optické vlastnosti a absenci druhotných příměsí v kombinaci s tloušťkou jednotlivých vrstev, vytváří efekt jemného splývání z pololazurní až do lazurní malby. Na řezu vzorku se tyto vrstvy jeví spíše bílé s transparentními částicemi, barevný odstín jednotlivých zrn pigmentů je více patrný při pozorování přímo na povrchu malby. Na vzorku z pláště Krista v malbě ve světlech a stínech je viditelný kontrast ve velikosti zrn užitého azuritu. V malbě stínu má azurit větší hrubší částice než v malbě světel.

Rafinované užití pigmentů s kombinací vrstevnaté techniky se projevuje i ve vytváření dalších barevných odstínů. V zelené malbě jsou užity pigmenty na bázi mědi, která byla identifikována neinvazivně rentgenfluorescenční analýzou (obr. 14). Pro středověké malířství je nejtypičtější užití měděnky nebo malachitu. Zelený měďnatý pigment je použit v kombinaci olovnato-číničité žluti typu II. Tento žlutý pigment, charakteristický pro malbu bohemikální provenience zhruba až do roku 1420,[31] byl potvrzen v malbě žlutých částí oděvů. Ojediněle byl identifikován žlutý okr (FeOOH).

29 Ultramarínový popel je ultramarín nízké kvality, charakteristický spíše transparentními částicemi než modře zabarvenými. Jde o jednu z posledních frakcí při výrobě pigmentu.

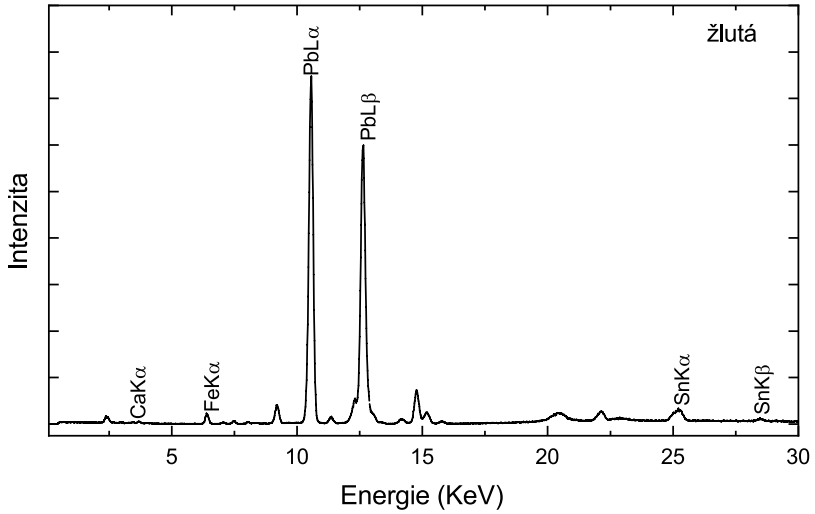
30 Prvkovou analýzou byl na vzorku z roušky Krista ve vrstvě v jednom bodě identifikován i arzen v kombinaci se sírou, což by mohlo ukazovat na přítomnost auripigmentu. Arzen byl prokázán i metodou XRF. Strukturní analýzou však nebyl auripigment potvrzen.

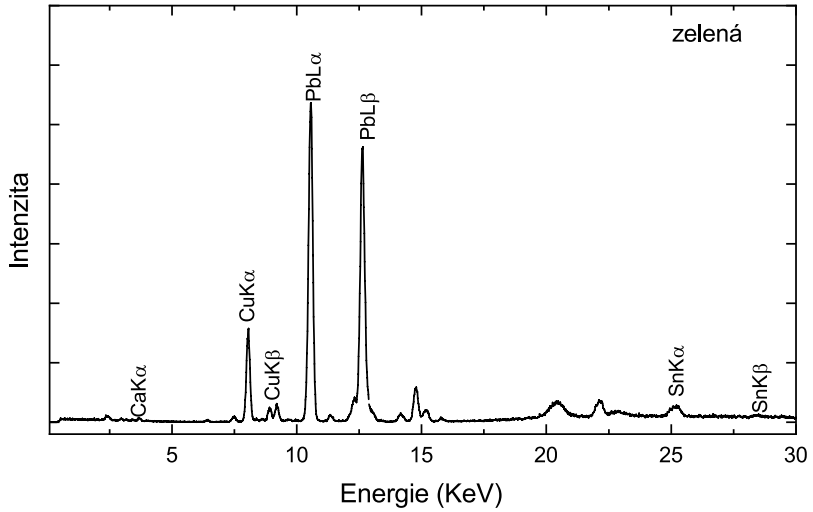
31 Radka Šefců – Štěpánka Chlumská – Alena Hostašová, An investigation of the lead tin yellows type I and II and their use in Bohemian panel paintings from the Gothic period. *Heritage Science,* 2015, s. 3, 16.



(obr. 13) Detail a stratigrafie vzorku z modrého pláště sv. Bartoloměje ve viditelném a UV světle, kde je použit přírodní ultramarín a ultramarínový popel ve směsi olovnaté běloby. Ramanova mapa rozložení pigmentů ve vrstvách: křída, pás 1086 cm^{-1} (A); olovnatá běloba, pás 1051 cm^{-1} (B); ultramarínový popel, pás 1395 cm^{-1} (C); přírodní ultramarín, pás 545 cm^{-1} (D)

obsah

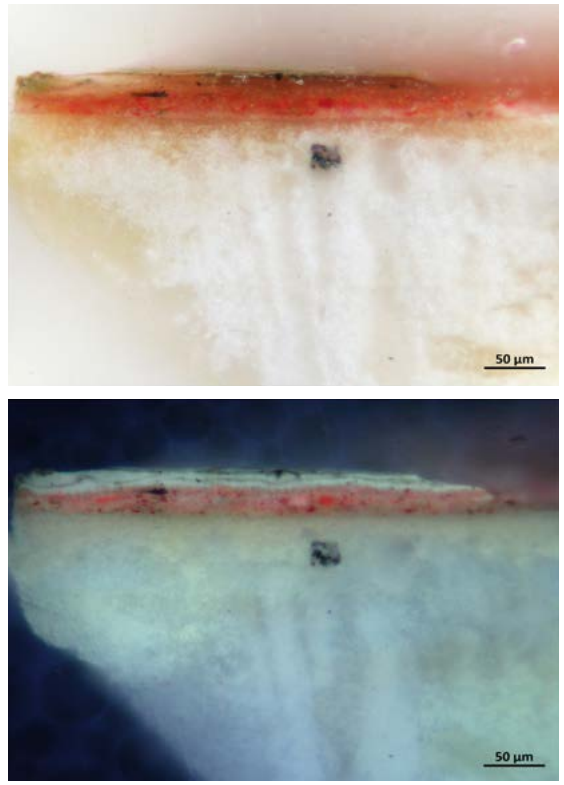




(obr. 14) Detail žluté a zelené malby a XRF spektra
z desky *Kladení Krista do hrobu*

Ve výstavbě malby červených draperií a v inkarnátech bylo doloženo užití červeného laku. Metodou infračervené spektroskopie[32] se podařilo identifikovat mořenu (kraplak)[33] v červené draperii na obraze *Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip* (inv. č. O 477, obr. 15). Užití mořeny je i v červeném rouchu sv. Jiljí na desce *Sv. Jiljí, sv. Augustin a sv. Jeroným* (inv. č. O 1266).[34]

Na estetické vyznění děl Mistra Třeboňského oltáře a jeho dílny mají významný vliv i použité pojivové složky. Analýza metodou infračervené spektroskopie předběžně prokázala opět variabilní užití směsí pojiv v jednotlivých vrstvách malby. Podklad je výhradně pojen proteinovým – klihovým pojivem. Kombinace s metodou na bázi histochemického barvení příčných řezů ukázala v izolační organické vrstvě pod malbou užití proteinových pojiv. V barevných vrstvách malby jde obvykle o užití vaječných proteinů. V lazurních vrstvách byla malba pozitivní i na přítomnost olejového pojiva, což bylo prokázáno i infračervenou spektroskopií. Nelze vyloučit ani směs vaječných proteinů s vysychavým esterovým olejem. Žádná analýza neprokázala užití pojiv na bázi sacharidů, jak předpokládaly starší nálezy.[35] V malířských postupech středověké dílny tento způsob kombinace olejomalby a mastné tempery není ojedinělý a navazuje na techniku malby známou již u Mistra Vyšebrodského oltáře.[36]



(obr. 15) Stratigrafie vzorku ve viditelném a UV světle červené malby na desce *Sv. Jakub Mladší, sv. Bartoloměj a sv. Filip*; v malbě byla identifikována mořena

Závěr

Z provedeného průzkumu je zřejmé, že v deskové malbě Mistra Třeboňského oltáře jsou velmi sofistikovaně používány jak výtvarné materiály, tak i inovativní technologické postupy, jako jsou technika pokovení na černý poliment, využití škály modrých pigmentů a rafinované použití pojivových složek ve vrstvách malby. Pozoruhodné je také využití optického působení kovových fólií, spočívající v důmyslném střídání techniky zlacení, stříbření a cvišgoldu. Mimořádné postavení dílny dokládá i užití velice drahých a ojedinělých pigmentů, jako je lapis lazuli anebo olovnato-číničitá žluť typu II. Zcela fascinující je způsob, jakým autor v malbě kombinuje pigmenty a využívá přitom

32 Za provedení analýz děkujeme Ivaně Kopecké a Evě Svobodové.

33 Vedle mořeny byla na dílech Mistra Třeboňského oltáře identifikována i košenila, viz Šefců 2017 (cit. v pozn. 7).

34 Jindřich Tomek – Dorothea Pechová, Pojiva Třeboňského oltáře. *Technologia Artis* 1, 1990, s. 55.

35 Tamtéž.

36 Šefců – Pitthard – Chlumská – Turková 2017 (cit. v pozn. 28).

jejich jedinečné vlastnosti. Tím dociluje ojedinělých efektů silného působení zářivých barev, jejich optického mísení a následného celkového účinku takto specificky provedených maleb na diváka. Získané vědecké poznatky významně posouvají hranice našeho poznání o technologických aspektech malířské praxe mimořádných umělecких individualit činných v Čechách v poslední čtvrtině 14. století.

Bez polychromie: monochromní povrchová úprava středověkých soch v barvě dřeva

Helena Dáňová, Anna Třeštíková

obsah

Příspěvek k možnostem identifikace a interpretace průzkumu lazur na příkladu sochy Sedící Panny Marie od Mistra Kefermarktského oltáře

V roce 2001 pražská Národní galerie zakoupila ze soukromého majetku velmi zajímavou pozdně středověkou sochu *Sedící Panny Marie*.[1] Teprve časově i technicky náročné restaurování odhalilo výjimečnou kvalitu řezby původně zastřenou silnou vrstvou novodobé polychromie pocházející z počátku 20. století.[2] K nejdůležitějším zjištěním v rámci provedených průzkumů patřilo několik faktů, na něž se postupně soustředila pozornost jak restaurátorů, tak uměleckých historiků a technologů: výběr i kvalita použitého dřeva a původní povrchová úprava sochy, která se pod silnou vrstvou novodobé polychromie dochovala. Socha byla vyřezána z pečlivě vybraného kusu lipového kmene bez defektů či větvení (suků). Výběr dřeva svědčí o tom, že záměrem autora nebylo pokrýt povrch řezby polychromií. Naopak – hlavní roli v estetickém účinku měla hrát barva dřeva umocněná tenkou vrstvou lazury v teplém medovém tónu (obr. 1, 2).

Socha *Sedící Panna Marie* vznikla v druhé polovině sedmdesátých let 15. století v dílně Mistra Kefermarktského oltáře, která byla činná v Horních Rakousích. Mistr Kefermarktského oltáře, pojmenovaný po svém nejvýznamnějším díle, oltářním retáblu dochovaném v kostele sv. Wolfganga v Kefermarktu, byl jedním z mnoha žáků a následovníků geniálního umělce Nicolause Gerhaerta z Leydenu, jehož inovativní tvůrčí přístup výrazně ovlivnil sochařskou produkci ve střední a západní Evropě druhé poloviny 15. a první třetiny 16. století. V minulosti byla socha *Sedící Panny Marie* s největší pravděpodobností středem skříňového retáblu, kde tvořila část rozměrnějšího sousoší sv. Anny Samotřetí nebo scény Klanění sv. Tří králů.[3]

Panna Marie sedí na lavici ukončené kónicky se rozšiřujícím sloupkem. Je oblečena v šatech, přes které má přehozený dlouhý plášť, jehož lem je zdoben vyřezávanými perlami a kraby (obr. 3). Hlavu má pokrytu rouškou rafinovaně podvlečenou pod vlasy, vedenou přes hruď a spadající přes pravé rameno. Nejvýraznějším řezbářským

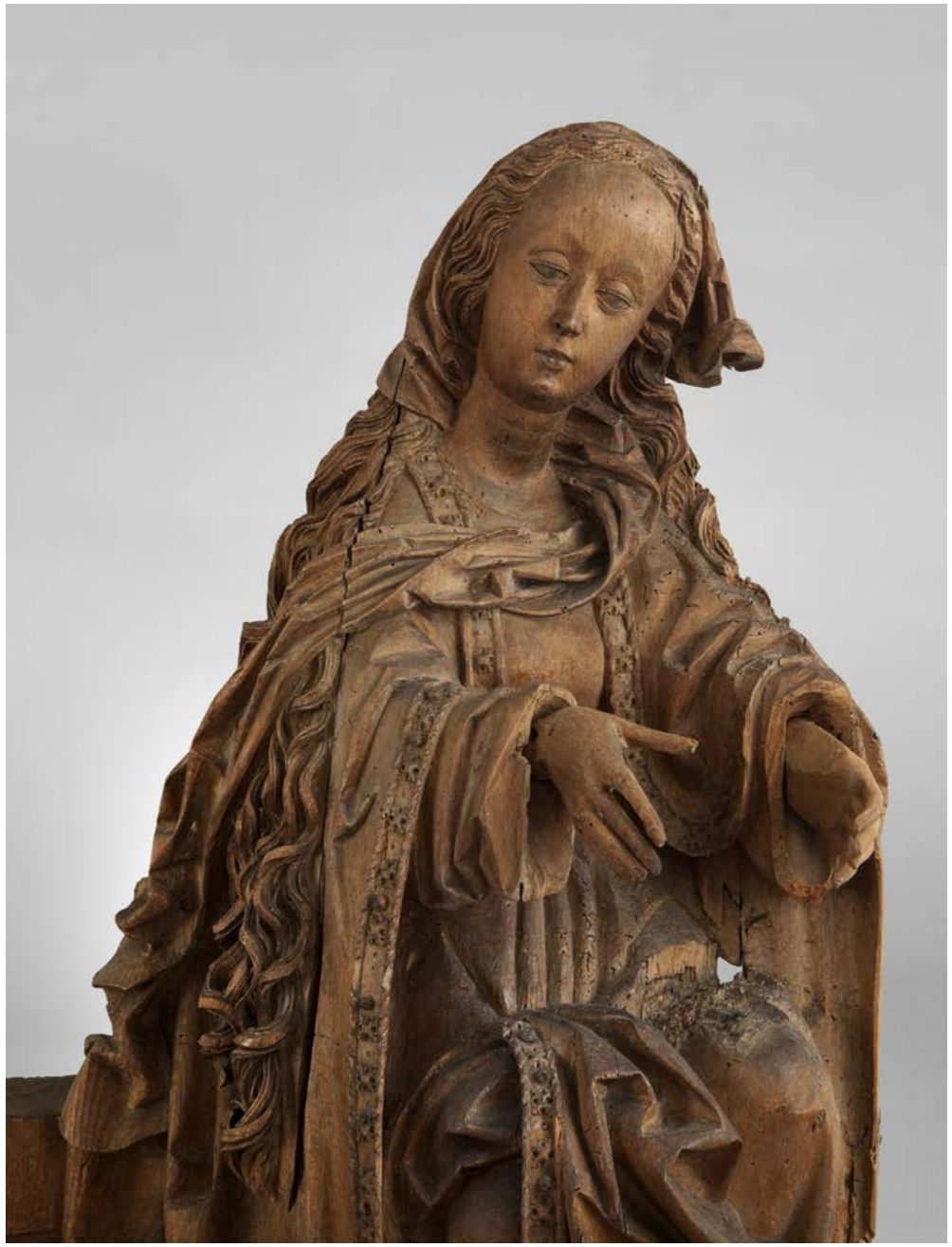
(obr. 1) *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480, Národní galerie v Praze

1 Příspěvek je revidovanou a přepracovanou verzí přednášky přednesené na konferenci ve Varšavě v roce 2013: ICOM. Heritage Wood. Research & Conservation in the 21st Century, 28.–30. října 2013, Varšava, Muzeum Narodowe, a aktualizovanou verzí článku Radka Šefců – Václav Pitthard – Helena Dáňová – Anna Třeštíková, An analytical investigation of a unique medieval wood sculpture and its monochrome surface layer. *Wood Science and Technology* 52, 2017, s. 541–548.

2 Helena Dáňová, Die sitzende Jungfrau Maria aus der Nationalgalerie in Prag. Ein dem Meister des Kefermarkter Altars zugeschriebenes Relief. *Bulletin of the National Gallery in Prague* XX–XXI, 2010–2011, s. 43–62, tamtéž také česky na s. 150–160.

3 Tamtéž, s. 45.

obsah



(obr. 2) Detail postavy *Sedící Panny Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480

(obr. 3) Detail zpracování dolní partie postavy *Sedící Panny Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480

(obr. 4) Detail zpracování vlasů, *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480

prvkem jsou vlnité vlasy zpracované s obzvláštní pečlivostí: propletající se lokny jsou virtuózně vyřezány v jednotlivých pramenech (obr. 4). Podobným způsobem jsou vytvořeny vlasy sv. Kryštofa ze středové skříně oltářního retáblu v Kefermarktu. Řezbář zde práci neprovedl mechanicky s použitím vrtáku, jako to známe např. u poněkud mladší figury sv. Jana Evangelisty z reliéfu *Oplakávání Krista ze Žebráku*,[4] ale postupně prořezával jednotlivé prameny vlasů, jež zpracoval až filigránsky jemným způsobem. Otvor na klíně Panny Marie dosvědčuje, že přidržovala dnes ztracenou postavu Ježíška, jejíž objem vymezují Mariiny ruce.[5] Dítě bylo s největší pravděpodobností zobrazeno sedící, jak nasvědčuje místo na klíně Panny Marie, které je pouze zběžně opracované. Také levá ruka, jež není vyřezána pro přímý pohled, byla původně částečně kryta figurou Ježíška.

Restaurování sochy *Sedící Panna Marie* probíhalo několik let.[6] Po sejmutí silné vrstvy novodobé polychromie (obr. 5) se objevila 1–2 µm tenká vrstva lazury nanesená přímo na hmotě dřeva. Tato monochromní úprava v barvě dřeva bývá v německé odborné literatuře nazývána „Holzfarben“ či „Holzsichtigkeit“. Poprvé tuto výstižnou terminologii použil Johannes Taubert v roce 1967.[7] Monochromní úprava řezeb s parciální polychromií soustředěnou na rty a oči představuje specifický fenomén výtvarné kultury pozdního středověku. Dříve býval obvykle dáván do souvislosti s myšlenkami reformace,[8] mladší bádání však hovoří ve prospěch spíše specifických požadavků a vytříbeného vkusu objednavatelů.[9] Toto téma je v současné době stále frekventovaným předmětem zájmu jak historiků umění, tak přírodovědců a restaurátorů. Od konce šedesátých let 20. století až dosud však stav poznání složení lazur používaných pro tónování soch v barvě dřeva pokročil – na rozdíl od průzkumů barevných vrstev polychromie – jen v omezené míře. Při dřívějším (většinou historickém) restaurování totiž často došlo k nerozpoznání velmi tenké a nenápadné lazurní vrstvy a tím i k jejímu důslednému a mnohdy úplnému odstranění.[10]

4 K reliéfu naposledy Helena Dáňová – Štěpánka Chlumská – Radka Šefců (eds.), *Očím na odiv. Výzdobné techniky v malířství a sochařství 14. –16. století.* Praha 2017, s. 286–289, č. kat. 42 (autorka hesla Helena Dáňová), včetně vybrané literatury.

5 Socha je dokumentována na starém nedatovaném snímku v publikaci: Vladimír Prokop – Lukáš Smola, *Sokolovsko: umění, památky a umělci do roku 1945*. Sokolov 2014, díl II, s. 508. Ježíšek je zde zobrazen oblečený, stojící a žehnající. Podle fotografie nelze usoudit, zda se s jistotou jedná o středověkou figuru. Objem těla vymezený Mariinýma rukama však jednoznačně neodpovídá stojícímu Ježíšovi zachycenému na fotografii, ale spíše sedící postavě dítěte.

6 Shrnutí restaurátorské zprávy viz Anna Třeštíková, Restaurierungsbericht zum Relief Sitzende Jungfrau Maria, Inv. Nr. P 8879. In: Dáňová 2010–2011 (cit. v pozn. 2), s. 57–59; Anna Třeštíková, *Restaurátorská zpráva Sedící Panna Marie, inv. č. P 8897*, Národní galerie Praha 2016 (uloženo v Archivu RA NGP).

7 Johannes Taubert, Zur Oberflächengestalt der sogen. ungefassten spätgotischen Holzplastik. In: *Städel Jahrbuch* I, 1967, s. 119–134. Reprint in: Johannes Taubert, *Farbige Skulpturen. Bedeutung – Fassung – Restaurierung.* München 1978, s. 73–88; anglická edice: Michele D. Marincola (ed.), Johannes Taubert, *Polychrome Sculpture: Meaning, Form, Conservation.* Los Angeles 2015, s. 79–96.

8 Jörg Rosenfeld, *Die nichtpolychromierte Retabelskulptur als bildreformerisches Phänomenen im ausgehenden Mittelalter und der beginnenden Neuzeit*. Ammersbek bei Hamburg 1990, s. 79–100; Jörg Rosenfeld, Die nichtpolychromierte Retabelskulptur als bildreformerisches Phänomenen im ausgehenden Mittelalter und der beginnenden Neuzeit. In: Hartmut Krohm – Eike Oellermann (eds.), *Flügelaltäre des späten Mittelalters*. Berlin 1992, s. 65–83; Jörg Rosenfeld, Fragen zur nichtpolychromierten (Retabel)-Skulptur des Spätmittelalters in Schleswig-Holstein. In: Uwe Albrecht, Johann von Bonsdorff (eds.), *Figur und Raum. Mittelalterliche Holzbildwerke im historischen und kunstgeographischen Kontext*. Berlin 1994, s. 233–248.

9 Naposledy shrnul Jan Chlíbec, Náboženský obraz v prostředí městské komunity. In: Klára Benešovská – Kateřina Kubínová (eds.), *Imago imagines. Výtvarné dílo a proměny jeho funkcí v českých zemích od 10. do první třetiny 16. století, I.* Praha 2019, s. 554–569.

10 Lapidárně shrnul Manfred Koller, Die Retabel von Kefermarkt, Mauer und Zwettl. Holzfarbigkeit und Teilfassungen. In: Bohdana Fabiánová – Zdeněk Vácha (eds.), *Světelský oltář v kontextu pozdně gotického umění střední Evropy. Sborník příspěvků přednesených na mezinárodním sympoziu konaném na zámku v Mikulově 20. a 21. června 2007 / Zwettler Altar im Kontext der spätgotischen Kunst Mitteleuropas. Sammelband von Referaten zum internationalen Symposium, dass im Schloss Mikulov am 20. und 21. Juni 2007.* Brno – Mikulov 2008, s. 213–223, zvláště s. 214.

(obr. 5) *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480, stav před restaurováním

(obr. 5 a, b) *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475– 1480, stav před restaurováním, detaily

S nepolychromovanými sochami se setkáváme už v první třetině 15. století a inovátorskou úlohu zde sehrála Praha, resp. prostředí pražské parléřovské dílny. Kolem roku 1411 vznikla parléřovská *Madona z kostela sv. Foillana v Cáchách*,[11] která nebyla opatřena polychromií a jejíž výtvarný účinek spočíval v podpoře barevnosti dřeva (obr. 6). Druhým takto raným příkladem je pak *Trůnící Panna Marie z kostela Panny Marie před Týnem v Praze*, která vznikla kolem roku 1420 v pražské dílně Mistra Týnské kalvárie (obr. 7).[12] Nelze dnes stanovit, kolik nepolychromovaných soch se v Evropě z doby před polovinou 14. století nedochovalo, nicméně po téměř padesátileté odmlce se monochromně pojatý a archivně doložitelný oltář objevuje až v sedmdesátých letech 15. století v Ulmu. O něco dříve, v druhé polovině šedesátých let se předpokládá vznik oltářního retáblu pro kostnický Münster. Podle hypotézy Wolfganga Deutsche, kterou však nelze nijak archivně doložit, byl mezi lety 1465–1466 Nicolausem Gerhaertem z Leydenu vytvořen tamní nedochovaný monumentální retábl bez polychromie.[13] Už před polovinou 16. století (1529) byl během reformačních ikonoklastických nepokojů zničen.[14] Příznivější je dochování důležitých archivních pramenů pro oltář katedrály v Ulmu, který vznikl v dílně Michela Erharta v sedmdesátých letech 15. století. I ten však zanikl v průběhu reformace (1531) a jeho podobu a ikonografii je možné zrekonstruovat pouze z dochovaného náčrtu, tzv. „Visierungen“.[15] O tom, že původně byl ulmský retábl zamýšlen jako nepolychromovaný, však vypovídají archivní zprávy, stejně jako o tom, že byl opatřen polychromií až na počátku 16. století.[16] Oltářní retábl z ulmské katedrály byl tedy původně opatřen pouze lazurní úpravou v barvě dřeva. O podobném postupu, který byl ve středověku – jak se nakonec zdá – poměrně běžný, podává svědectví jiné dílo spjaté s Erhartem a jeho dílnou – relikviářová *Busta sv. Máří Magdalény* z ulmského muzea. Podrobný průzkum *Busty sv. Máří Magdalény* prokázal, že pod vynikající raně renesanční polychromií z první třetiny 16. století jsou dochovány černě zvýrazněné pupily očí a červenou barvou byly lehce zdůrazněné tváře.[17]

11 Anton Legner – Jiří Kotalík (eds.), *Parléřovské umění z Porýní*. Praha 1982, s. 110, č. kat. 52 (autor hesla Anton Legner).

12 K vývoji názorů na dataci díla Mistra Týnské kalvárie viz Jan Chlíbec, Monochromie a její významové roviny v českém středověkém umění. In: Klára Benešovská – Jan Chlíbec (eds.), *V zajetí středověkého obrazu. Kniha studií k jubileu Karla Stejskala.* Praha 2011, s. 86–97; Jan Chlíbec, Mistr Týnské kalvárie – jablko sváru českých dějin umění. In: Helena Dáňová – Klára Mezihoráková – Dalibor Prix, *Artem ad vitam. Kniha k poctě Ivo Hlobila.* Praha 2012, s. 118–128. Naposledy Chlíbec 2019 (cit. v pozn. 9).

13 Wolfgang Deutsch, Die Konstanzer Bildschnitzer der Spätgotik und ihr Verhältnis zu Niklaus Gerhaert. In: *Schriften des Vereins für Geschichte des Bodensees und seiner Umgebung* 81, Heft 1963, s. 11–129, zvláště s. 82, pokračování: Heft 1964, s. 1–113; z rukopisu předcházejícího Deutschovu publikaci vycházel také Walter Paatz, *Süddeutsche Schnitzaltäre der Spätgotik.* Heidelberg 1963, s. 19–20.

14 Georg Habenicht, *Die ungefaßten Altarwerke des ausgehenden Mittelalters und der Dürerzeit*. Dissertation an der Philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität Göttingen. Göttingen 1999, s. 197.

15 Gerhart Weilandt, Der wiedergefundene Vertrag Jörg Syrlins der ältere über das Hochaltarretabel des Ulmer Münster. Zum Erscheinungsbild des frühesten holzigkeiten Retabels. *Zeitschrift für Kunstgeschichte* 59, 1996, s. 437–460.

16 Weilandt 1996 (cit. v pozn. 15); Gerhard Weilandt, Ein archivalischer Neufund zur Fassung des Hochaltarretabels im Ulmer Münster. *Ulm und Oberschwaben* 49, 1994, s. 51–60, zvl. s. 55–58; Roland Hahn, „Daß Du immer echtes Gold und gute Farben gebrauchen sollst“. Beobachtungen zur Polychromie an Ulmer Retabeln um 1500. In: Gerhard Weilandt (ed.), *Meisterwerke massenhaft. Die Bildhauerwerkstatt des Niklaus Weckmann und die Malerei in Ulm um 1500*. Stuttgart 1993, s. 277–294. Shrnul Habenicht 1999 (cit. v pozn. 14), s. 192.

17 Brigitte Reinhardt – Stefan Roller, *Michel Erhart & Jörg Syrlin d. Ä. Spätgotik in Ulm.* Stuttgart 2002, s. 267–270, č. kat. 21 (autoři hesla Kerstin Bucher a Stefan Roller).

(obr. 6) *Madona* z kostela sv. Foillana v Cáchách,
kolem 1411, Kath. Pfarrgemeinde Franziska von Aachen

(obr. 7) *Trůnící Panna Marie* z kostela Panny Marie
před Týnem v Praze, Mistr Týnské kalvárie, kolem 1420,
Římskokatolická farnost u kostela Matky Boží před Týnem

Michel Erhart patřil k následovníkům a pravděpodobně i přímým žákům Nicolause Gerhaerta z Leydenu z jeho vídeňské dílny. Rovněž další vynikající sochaři – Mistr Kefermarktského oltáře, Tilman Riemenschneider či Veit Stoss, kteří prošli školením u Gerhaerta z Leydenu, vytvořili v poslední čtvrtině, resp. koncem 15. století a v první třetině 16. století monochromní práce.

V kontextu se zkoumanou sochou *Sedící Panny Marie*, vytvořenou anonymním Mistrem Kefermarktského oltáře, je důležitá otázka, zda samotný *Kefermarktský oltář* (obr. 8) byl opatřen polychromií, či nikoliv. Tato problematika byla zkoumána mnoha badateli s různým výsledkem zejména proto, že jediný pramen, který oltářní retábl zmiňuje – dochovaný testament Christopha von Zelking, zakladatele kefermarktského kostela, sepsaný roku 1490 – vzbuzuje více otázek než odpovědí.[18] Zelking zde nařídil pravidelné platby po dobu osmi let sloužící k dokončení retáblu. Ten však musel být již několik let předtím téměř hotov, protože na podzim roku 1476 byl kostel v Kefermarktu včetně hlavního retáblu vysvěcen ke slávě sv. Wolfganga a později téhož roku získal Christoph von Zelking i povolení ke konání poutí od pasovského arcibiskupa, potvrzené rovněž papežem Sixtem IV.[19] Je možné, že v závěti zmiňované polychromování a zlacení retáblu, které mělo probíhat v devadesátých letech 15. století, bylo až dodatečným rozhodnutím fundátora a oltář byl původně zamýšlen jako nepolychromovaný.[20] Nápadně to připomíná výše zmíněnou situaci, když se městská rada v Ulmu rozhodla několik let po jeho vzniku nechat polychromovat původně v barvě dřeva vytvořený oltářní retábl ulmské katedrály. To se opakovalo později také v Münnerstadtu, kde byl na počátku 16. století polychromován *Oltář sv. Máří Magdalény*, vytvořený pouze o desetiletí dříve Tilmanem Riemenschneiderem a původně opatřený lazurní monochromní vrstvou.

Oltář sv. Wolfganga v Kefermarktu byl restaurován pod vedením Adalberta Stiftera v letech 1852 až 1855. Analýza tehdejšího restaurátorského postupu provedená Ulrike Krone-Balcke v roce 1999 prokázala, že v 19. století sejmutá polychromie byla pozdně barokní

18 Ulrike Krone-Balcke, *Der Kefermarkter Altar. Sein Meister und seine Werkstatt*. München – Berlin 1999, s. 39–58.

19 Rainer Kahsnitz, *Carved Splendor. Late Gothic Altarpieces in Southern Germany, Austria, and South Tirol.* Los Angeles 2006, s. 166.

20 Tento závěr naznačil již Eike Oellermann, Der Kefermarkter Altar, polychrom oder „holzsichtig“. Eine unendliche Geschichte. In: Lothar Schultes (ed.), *Gotik-Schätze Oberösterreich: Symposion im Linzer Schloss*. Linz 2003, s. 153–172.

(obr. 8) *Oltářní retábl z kostela sv. Wolfganga* v Kefermarktu, Mistr Kefermarktského oltáře, 1485–1490

(pravděpodobně z pozdního 18. století) a řezby byly radikálně očištěny od jejích fragmentů v duchu tehdejších znalostí a postupů.[21] Pokud měl *Kefermarktský oltář* monochromní úpravu např. na bázi polysacharidů jako zkoumaná socha *Sedící Panny Marie* z Národní galerie v Praze, pak by byla nenávratně ztracena kvůli zvolenému invazivnímu postupu čištění. Analýzy provedené roku 2005 v laboratoři rakouského Spolkového památkového úřadu pod vedením Manfreda Kollera dosvědčily, že během restaurátorského zásahu v 19. století byla retušována a doplňována nalezená parciální polychromie na očích a rtech.[22] Převážně je tedy v současnosti přijímán závěr, že *Kefermarktský oltář* byl v době svého vzniku nepolychromován a estetický účinek bravurně zpracovaných řezeb byl umocněn tónováním v barvě dřeva a parciální polychromií (oči, rty, dekorativní prvky).

Vzhledem k tomu, že srovnávací analýza lazurní vrstvy v barvě dřeva u *Kefermarktského oltáře* již není možná, naskýtá se možnost srovnání s pracemi Tilmana Riemenschneidera, jež byly podrobeny speciálnímu restaurátorskému průzkumu včetně průzkumu lazurní vrstvy, která se na nich dochovala. Už v druhé polovině šedesátých let byl při restaurování *Oltáře Svaté krve v Rothenburgu*, který vyřezal Tilman Riemenschneider v letech 1499–1505, odkryt tenký monochromní nátěr na povrchu řezeb.[23] Lazurní vrstva obsahovala zlatavě hnědý pigment a byla nanesena přímo na povrch soch tak, aby zakryla drobné nedokonalosti a póry použitého dřeva. Tím bylo dosaženo harmonického sjednocujícího účinku celého povrchu. Oči, rty a drobné vyřezávané dekory byly navíc barevně zvýrazněny. Chemická analýza monochromní lazury prokázala, že obsahovala okr, křídu, organickou uhlíkatou čerň s minimem přidané olovnaté běloby, pojené vaječným proteinem a olejem. Lazura byla nanesena v silnější vrstvě v hloubkách záhybů či vousů, což mělo umocnit optický účinek reliéfu, zdůraznit trojrozměrný objem a dát jinak světlému lipovému dřevu teplý tón.[24]

21 Analýza restaurátorského postupu viz Krone-Balcke 1999 (cit. v pozn. 18), s. 13–23.

22 Koller 2008 (cit. v pozn. 10), s. 215.

23 Eike Oellermann, Die Restaurierung des Heilig-Blut-Altares von Tilman Riemenschneider. *Bericht des Bayerischen Landesamtes für Denkmalschutz* 24, 1965/66, s. 75–85.

24 Tamtéž. Pozdější přemalby byly snímány pomocí jemné pasty s obsahem trichloretylenu.

Kromě *Oltáře Svaté krve v Rothenburgu* byla tenká monochromní lazura objevena také na dalším díle Tilmana Riemenschneidera, na *Oltáři sv. Máří Magdalény v Münnerstadtu* dokončeném v roce 1492. Dochované archivní prameny informují, že dvanáct let po vzniku oltáře, v roce 1504, dostal Veit Stoss objednávku na jeho polychromování od městské rady. [25] Medově zlatavý tón monochromní lazuře v případě *Münnerstadtského oltáře* propůjčilo barvivo získané z moruše barvířské (lat. *Morus*, angl. Old fustic) a ruje vlasaté (lat. *Rhus Cotinus*, angl. Young Fustic), jak prokázal průzkum v osmdesátých letech 20. století.[26] Obsažené barvivo patřilo ve středověku k poměrně vzácným a tím i drahým obchodním artiklům, sochař si jeho užití jistě zvolil sám, aby dosáhl maximálního uměleckého účinku své řezby, kterou nezamýšlel standardně polychromovat. Z tohoto důvodu badatelé vyloučili předtím zvažovanou možnost, že by se mohlo jednat o jakousi ochrannou vrstvu. Podle Eike Oellermanna mohla být lazurní vrstva na povrchu řezeb *Münnerstadtského oltáře* také důvodem, proč byla zhruba po 150 letech odstraněna polychromie provedená Veitem Stossem. Lazura totiž mohla způsobit špatnou adhezi následné polychromie a její uvolnění a poškození v tak velké míře, že musela být nahrazena.[27] Podobné složení lazury jako na *Oltáři v Münnerstadtu* bylo identifikováno také na figuře *Svatého biskupa* vytvořené Tilmanem Riemenschneiderem ze sbírky Metropolitan museum of Art v New Yorku.[28]

Další z výjimečných sochařů, kteří pracovali s monochromní lazurou a jejím estetickým účinkem, je Veit Stoss.[29] Jeho *Ukřižovaný Kristus v kostele sv. Vavřince v Norimberku*, vytvořený mezi lety 1516 až 1520, byl původně opatřen tmavě hnědou lazurou, která měla evokovat bronzový povrch. Ta byla objevena Eike Oellermannem při restaurování řezby v roce 1982.[30] Vizuální účin uměleckého díla v sakrálním prostoru byl tak mimořádně působivý a připomínal anatomicky dokonalá díla jeho italských současníků. Z dalších původně nepolychromovaných prací Veita Stosse vyniká drobné sousoší *Archanděla Rafaela s mladým Tobiášem* z roku 1516, uložené

25 Hartmut Krohm – Eike Oellermann, Der ehemalige Münnerstädter Magdalenenaltar von Tilman Riemenschneider und seine Geschichte – Forschungsergebnisse zur monochromen Oberflächengestalt. *Zeitschrift für Deutschen Vereins für Kunstwissenschaft* 34, 1980, s. 16–99, zvláště s. 45–58.

26 Rudolf Göbel – Christian-Herbert Fischer, Der Münnerstädter Altar von Tilman Riemenschneider: Neues zu seiner Oberflächenveredelung. *Restauro: Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen* 107, 2001, č. 6, s. 456–459.

27 Krohm – Oellermann 1980 (cit. v pozn. 25), s. 45–50.

28 Michele D. Marincola – Jack Soultanian, Monochromy, Polychromy, and Authenticity. The Cloisters' Standing Bishop Attributed to Tilman Riemenschneider. In: *Painted Wood. History of Conservation. Proceedings of a symposium organized by the Wooden Artifacts Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and the Foundation of the AIC*. Los Angeles 1998, s. 278–286, zvláště s. 284.

29 Eike Oellermann, Die monochromen Holzbildwerke des Veit Stoss. *Maltechnik-Restauro* 24, 1976, s. 173–182.

30 Ulrich Schneider, Vier Nürnberger Kruzifixe des Veit Stoss. Restaurierungen zum Gedenkjahr 1983. *Monats Anzeiger* 24, März 1983, s. 190–192, zvláště s. 191.

v Germanisches Nationalmuseum v Norimberku, s lazurou v hnědočervených tónech.[31] Opomenout nelze ani slavný oltář z karmelitánského kostela Nanebevzetí Panny Marie v Bamberku objednaný Andreasem Stossem, synem sochaře Veita Stosse v roce 1520. Z textu dochované objednávky vyplývá, že oltář měl být nepolychromován a že jeho estetická hodnota spočívala ve smlouvě zmíněném „arteficiosi magistri" – v perfektním uměleckém zpracování řezby podrženém jemným tónováním v medově hnědém až červenavém odstínu, který časem ztmavl.[32] Chemicko-technologický rozbor lazurní vrstvy na Stossových dílech nebyl dosud (pokud je mi známo) komplexně publikován.[33] Nepolychromované, pouze s parciální polychromií pak byly také monumentální, precizně vyřezané oltáře v Melku a Zvettlu, které vznikly na sklonku první třetiny 16. století a byly podrobeny průzkumu složení lazurní vrstvy.[34]

V dosud publikovaných statích týkajících se těchto velkých oltářů nebo děl Tilmana Riemenschneidera jsou zmiňovány lazury na bázi proteinů pigmentovaných černí, okry a bělobou a vodorozpustné vrstvy obsahující polysacharidy, rostlinné gumy nebo žlutý lak.[35] Malba očí a rtů je obvykle provedena pigmenty – rumělkou, okry, černí, azuritem a olovnatou bělobou.

Významným zdrojem pro poznání chemické podstaty lazur jsou materiály citované v historických písemných pramenech a používané běžně středověkými umělci v malířské praxi.[36] Byly to rostlinné gumy, zejména arabská guma, třešňová a mandlová guma, pryskyřice – mastix, sandarak, dračí krev a opominout nelze ani použití barviv rostlinného nebo živočišného původu, zvláště výtažků z šafránu, dřišťálu a sapanu ježatého (Pernambuco neboli brazilské dřevo) či červce (karmín).

Objev lazurní vrstvy u sochy *Sedící Panny Marie* z Národní galerie v Praze a identifikace jejího materiálového složení je dalším střípkem do mozaiky poznání autentických středověkých technologií.

31 Rainer Kahsnitz (ed.), *Veit Stoss in Nürnberg* (kat. výst.). Nürnberg – München 1983, s. 142–149, č. kat. 8 (autor hesla Jörg Rasmussen).

32 Naposledy provedl rozbor archivního dokumentu Kahsnitz 2006 (cit. v pozn. 19), s. 405. Oproti tomu Georg Habenicht se domnívá (zřejmě mylně), že oltář měl být polychromován. Viz Georg Habenicht, Anmerkungen zum ungefassten Zustand des sogenannten Bamberger Altars. *Zeitschrift für Kunstgeschichte* 60, 1997, s. 482–513.

33 Např. u *Bamberského oltáře* proběhlo poslední restaurování ve 30. letech 20. století, nedochoval se však žádný restaurátorský protokol. Viz Kahsnitz 2006 (cit. v pozn. 19), s. 410. Nepublikované restaurátorské zprávy týkající se sousoší *Archanděla Rafaela s Tobiášem* jsou uloženy v Germanisches Nationalmuseum v Norimberku. Viz pozn. 31.

34 Koller 2008 (cit. v pozn. 10), s. 215–221.

35 Koller 2008 (cit. v pozn. 10); Uta Lemaitre – Ursula Lins, Der Bordesholmer Altar. In: Hartmut Krohm – Eike Oellermann (eds.), *Flügelaltäre des späten Mittelalters*. Berlin 1992, s. 37–51; Michele Marincola – Jack Soultanian – Richard Newman, Die Untersuchung eines nicht-polychromierten Holzbildwerks in the Cloisters. Identifizierung einer ursprünglichen Oberfläche. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 11, 1997, s. 238–248.

36 *The Strasburg Manuscript, a medieval painter's handbook*, transl. by Viola & Rosamund Borradaile. London 1966; Daniel V. Thomson, *The materials and techniques of medieval painting*. New York 1956.

Restaurátorský a technologický průzkum sochy Sedící Panny Marie: shrnutí výsledků

Socha *Sedící Panny Marie* z Národní galerie v Praze byla podrobena důkladnému restaurátorskému[37] a přírodovědnému průzkumu v letech 2001–2013. Analýza dřeva potvrdila, že socha je vyřezána z lipového dřeva (*Tilia sp.*, obr. 9).[38] Před začátkem restaurování byla provedena fotodokumentace ve viditelném světle a snímkování pomocí počítačové tomografie.

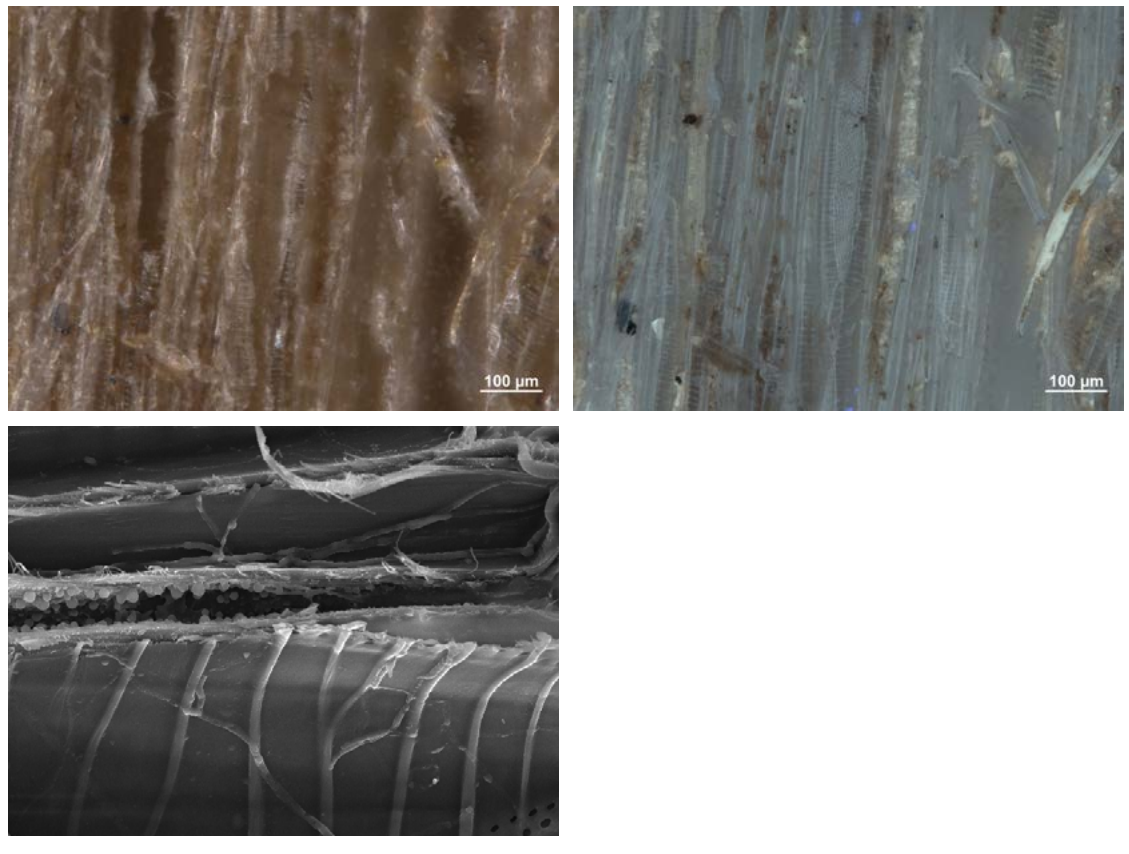
Socha je sestavena ze dvou větších bloků dřeva, jejichž spojení je zezadu zpevněno dvěma zapuštěnými dřevěnými svlaky ve tvaru motýlků (obr. 10). Destička upevněná na zadní straně v místě, kde je řezba ztenčená, je přitlučena mohutným hřebem. V záhybech řezby zleva jsou spojené části protlučeny silnými kovanými hřeby, jejichž hlavice jsou schované ve zvlněných vlasech Panny Marie, v záhybech roušky a na dalších místech (obr. 11). Hlavice hřebů byly pokryty novodobou polychromií.

Snímkování metodou CT probíhalo na oddělení radiologie 2. lékařské fakulty Univerzity Karlovy v nemocnici v Praze-Motole na lékařském tomografu Elscint spiral typu Double Twin.[39] Celkově bylo nasnímáno 24 horizontálních řezů v úrovni od temene hlavy až po horní okraj lavice. Širší části řezby již přesáhly svým rozměrem možnosti přístroje. Průzkum potvrdil, že dřevo sochy vykazovalo jen velmi mírné poškození červotočem. Neobsahuje téměř žádné suky a jiné přírodní závady, které by se projevily na povrchu řezby. Letokruhy na obou částech řezby jsou dobře čitelné a tvarově symetrické. Středové letokruhy leží na obou dílech blíže vnějších okrajů reliéfu (obr. 12). Pomocí metody CT bylo prokázáno, že socha *Sedící Panny Marie* je vyřezána ze dvou kusů dřeva pocházejících z jednoho kmene. Tyto dva kusy byly vůči sobě otočeny o 180°. Na základě CT snímků bylo možné provést vizuální rekonstrukci pozice jednotlivých částí sochy v kmeni stromu (obr. 13). Stejně velké díly nemohly být v kmeni umístěny vedle sebe, protože každý z nich obsahuje alespoň v některém místě středové letokruhy, tzn. úplné jádro kmene.

37 Anna Třeštíková, in: Dáňová 2010–2011 (cit. v pozn. 2), Třeštíková 2016 (cit. v pozn. 6).

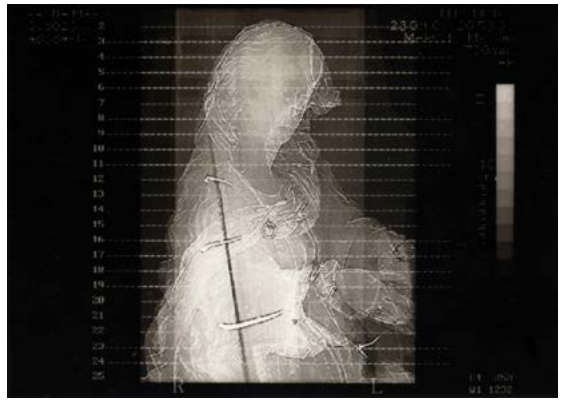
38 Analýzu dřeva provedla Ivana Vernerová, Chemicko-technologická laboratoř NGP, v roce 2001.

39 Snímkování provedl MUDr. Jiří Lisý, jemuž jsme za tuto možnost velmi zavázány. Tloušťka řezů při snímkování byla 1 mm, matice 768 × 768 a délka snímku byla 5 cm.

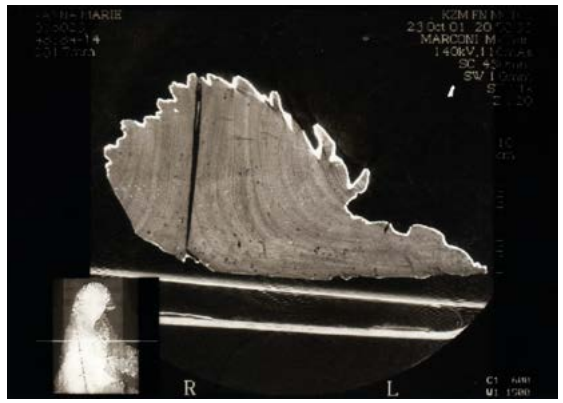


(obr. 9) Vzorek dřeva – lípa, ve viditelném a UV světle, snímek z elektronového mikroskopu, socha *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480

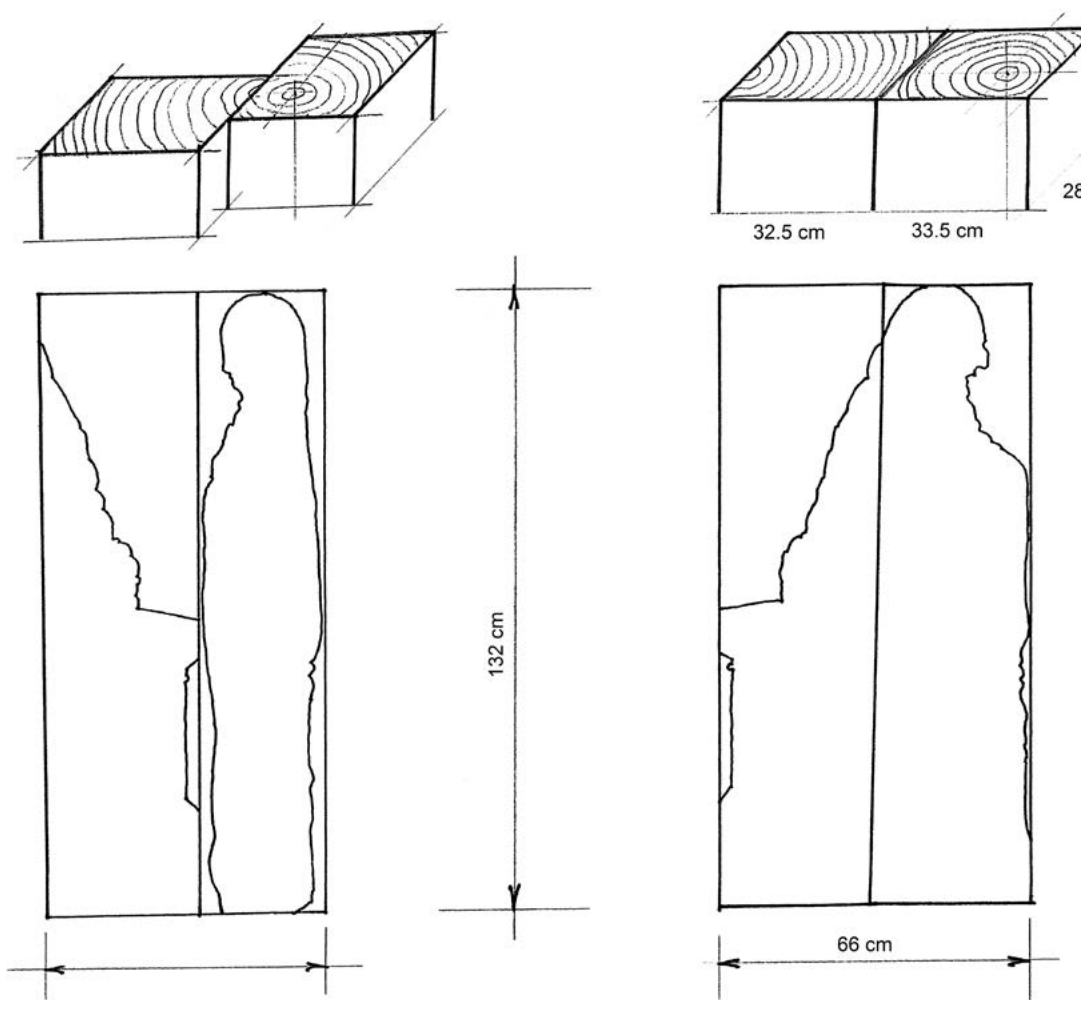
(obr. 10) Zadní strana sochy *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480, stav po restaurování; oba kusy dřeva jsou spojeny původními zapuštěnými svlaky ve tvaru motýlků



(obr. 11) Snímek CT, linie ukazují místa zobrazených řezů; na snímku jsou viditelné spojující hřeby a oko na přichycení řezby, patrné je vložení rukou



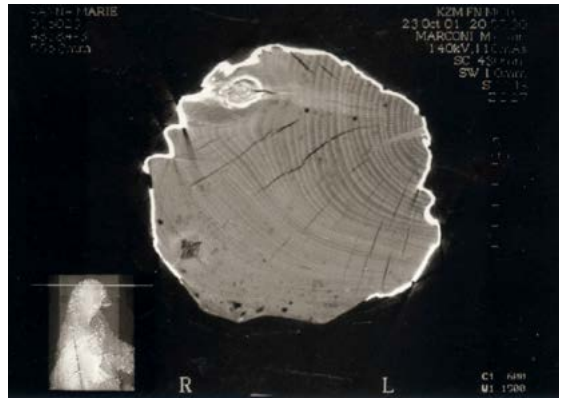
(obr. 12) Snímek CT, příčný řez v úrovni krku Panny Marie; na snímku je patrná mohutnost kmene a stejné zakřivení letokruhů na obou částech řezby, snímek také dokazuje kvalitu vybraného dřeva bez suků a jiných poškození



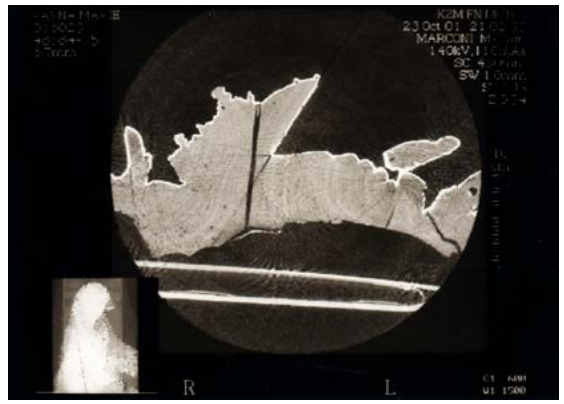
(obr. 13) Rekonstrukce pozice jednotlivých částí sochy v kmeni stromu, kresba Jiří Třeštík

Levá část reliéfu s řezbou lavice, pravého ramena, vlasů, roušky a části postavy Panny Marie má zdánlivě menší rozměr než druhá část, střed kmene zde je součástí zadní strany sloupku lavice. Pravou část reliéfu tvoří celá diagonálně natočená postava Panny Marie včetně hlavy a vztažených rukou i kolen. Středové letokruhy jsou patrné na čele Panny Marie (obr. 14). Střed kmene je zachycen až na posledním snímku, který bylo možné na přístroji CT provést (obr. 15). Rozmístěním dílů v rámci kmene řezbář bravurním způsobem využil iluzivní zkratku typickou pro techniku reliéfu. Autor tak získal dostatečný prostor pro vyjádření objemu postavy, jejího otáčivého pohybu i pro detailní zpracování záhybů draperie, aniž by byl nucen použít rozměrnější kus dřeva (obr. 16). Tímto způsobem také využil přirozenou kresbu letokruhů, která zůstává viditelná i po nanesení lazury, pro vybudování optické iluze objemu řezby. Navíc uvnitř řezby zůstaly po spojení dvou kusů skryty nedokonalosti dřevěné hmoty, např. stopy po sucích, a výsledkem byl naprosto hladký povrch s neporušenou kresbou dřeva. Podobně sofistikovaný výběr materiálu byl prokázán u sochy, resp. vysokého reliéfu *Svatého biskupa* od Tilmana Riemenschneidera z Metropolitan Museum of Art v New Yorku, opatřeného původně – stejně jako socha *Sedící Panny Marie* – také lazurou v barvě dřeva.[40]

Polychromie na povrchu naší řezby nebyla původní a vzhled sochy značně degradovala (obr. 17, 18). Polychromie nebyla zkrakelovaná a nenesla žádné známky stáří. Na mnoha místech byly patrné dvě novodobé polychromní vrstvy, každá nanesena na samostatném podkladu. Pod stávajícími přemalbami byla při restaurování sochy Panny Marie nalezena původní sytá hnědočervená lazura pokrytá starou patinou a povrchovými nečistotami. Detaily obličeje, zřítelnice očí, oční víčka a rty byly zvýrazněny černou kresbou (obr. 19). Na povrchu dřeva pod lazurou nebyla nalezena žádná depozita, což dokazuje, že monochromní nátěr byl nanesen bezprostředně po dokončení řezby. Naopak přítomnost silné vrstvy nečistot na povrchu lazury svědčí o značném časovém odstupu před aplikací druhotné polychromie (obr. 20).

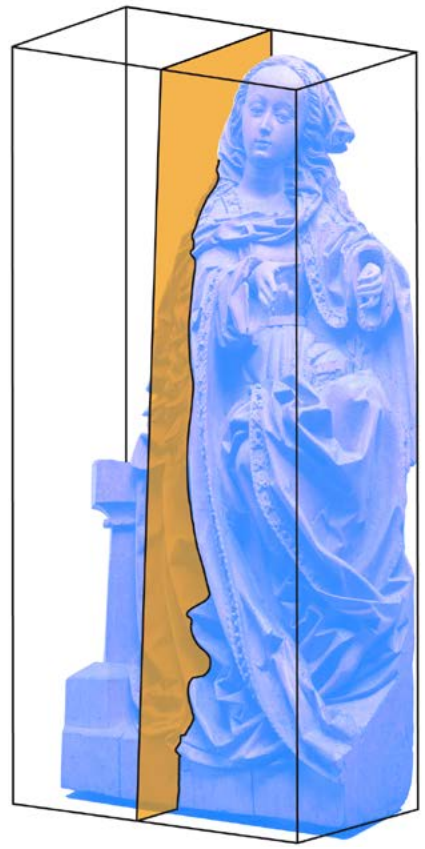


(obr. 14) Snímek CT, příčný řez v úrovni vršku hlavy Panny Marie; na snímku jsou patrné středové letokruhy projevující se v minimálním rozsahu na čele Panny Marie



(obr. 15) Snímek CT, příčný řez v úrovni klína Panny Marie; snímek zachycuje sestavení sochy ze dvou kusů dřeva, otočených vůči sobě o 180°, zachycuje také střed kmene v úrovni klína Panny Marie

40 Marincola – Soultanian 1998 (cit. v pozn. 28).

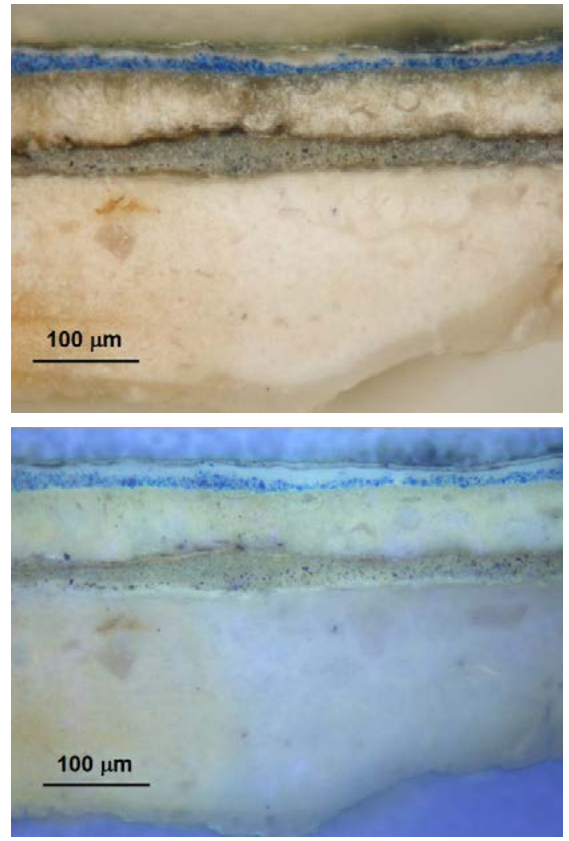


(obr. 16) Vizuální rekonstrukce sestavení částí sochy, kresba a úprava Jiří Třeštík a Anna Třeštíková; pravou část reliéfu tvoří celá diagonálně natočená postava Panny Marie

(obr. 17) *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480, stav v průběhu snímání přemaleb; na povrchu řezby je viditelná hnědočervená lazura, patina a nečistoty

(obr. 18) Detail dekoru na plášti, stav v průběhu restaurování sochy *Sedící Panna Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480; jemně vyřezávaný dekor na lemu pláště Panny Marie byl zalitý masivními nánosy druhotné polychromie

(obr. 19) Detail tváře *Sedící Panny Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480; řezbář využil přirozenou kresbu letokruhů, která je viditelná i po nanesení lazury, detaily obličeje, zřítelnice očí, oční víčka a rty byly zvýrazněny černou kresbou



(obr. 20) Příčný řez z druhotné polychromie, líc pláště na klíně v úrovni pravého kolene v dopadajícím denním světle a po excitaci UV světlem; křídový podklad s izolační organickou vrstvou a šedou přemalbou, na které je ztmavlá vrstva laku, má bělavou fluorescenci v UV světle, následuje další vrstva přírodní křídy s modrou malbou pláště; na povrchu jsou znatelné lakové vrstvy s nečistotami

obsah

První odebrané mikrovzorky, jejichž součástí byla též druhotná polychromie, nezachytily vrstvu lazury v dostatečné míře. Teprve po odstranění druhotné polychromie mohl být přímo z povrchu sochy cíleně odebrán kusový i práškový mikrovzorek zkoumané lazurní vrstvy pro stratigrafické potvrzení, mikrochemické a histochemické testy a analýzu metodou plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Běžně používané instrumentální techniky pro analýzu molekulové struktury, jako je infračervená a Ramanova spektroskopie, zde nebyly dostatečné a nepřinesly žádný výsledek. Při interpretaci výsledků průzkumu bylo nutné přihlédnout k možnosti kontaminace odebraných vzorků druhotnou polychromií a použitými materiály při probíhajícím restaurátorském zásahu.

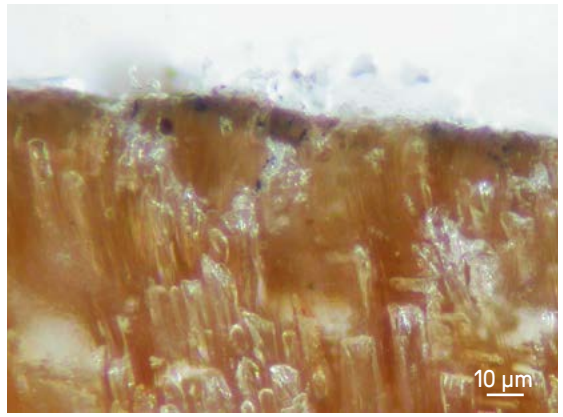
Pro analýzu byly odebrány dva vzorky: mikrovzorek z vlasů a ze zadní strany lavice. [41] Na povrchu nábrusu byly postupně provedeny vybarvovací histochemické testy, které zúžily skupinu použitých organických pojiv. [42] Sacharidy byly orientačně potvrzeny mikrochemickým testem.[43] Na nábrusu mikrovzorku s lazurou jsou rozpoznatelné dvě vrstvy na organické bázi bez přídavku anorganických pigmentů, které mají po excitaci ultrafialovým světlem načervenalou a bělavou fluorescenci (obr. 21, 22). Lazura o síle 1–2 µm částečně pronikla do struktury dřeva. Nebyla prokázána přítomnost proteinových pojiv ani vysychavých olejů, ale mikrochemické testy prokázaly v těchto vrstvách přítomnost polysacharidů. Metoda plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií byla využita k zjištění přítomnosti polysacharidů a pryskyřic v lazuře. Chromatogram vzorku odhalil jeho podrobné složení a doložil výskyt vyššího množství xylózy než arabinózy a současně také přítomnost monosacharidů galaktózy, glukózy a manózy. [44] To představuje zcela typické složení pro polysacharidový vzorec storaxu ve srovnání s jinými rostlinnými gumami. Metoda GC-MS dokáže díky své citlivosti separovat a určit organické látky ve velmi nepatrných koncentracích. Pro potvrzení storaxu bylo důležité také podrobné srovnání chromatografických profilů monosacharidů a pryskyřičných kyselin získaných z řady referenčních standardů, které vlastní Kunsthistorisches Museum ve Vídni.

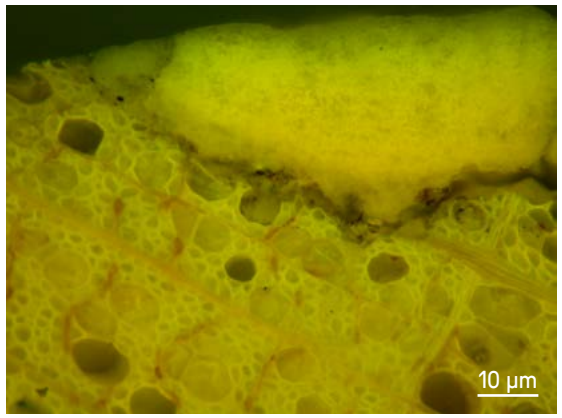
41 Vzorek z vlasů s hmotou dřeva byl umístěn do silikonové pryže a následně fixován do methylmethakrylátové pryskyřice. Po vytvrzení byl nábrus postupně za sucha vybroušen a vyleštěn brusným materiálem siliciumkarbid SiC. Druhý vzorek povrchové lazury byl odebrán cíleně pro analýzu GC-MS se snahou maximálně eliminovat zkoumanou lazuru od povrchu dřeva. Nábrusy byly pozorovány na polarizačním mikroskopu Eclipse 600 Nikon v odraženém světle a po excitaci ultrafialovým světlem (Hg výbojka, UV filtr 330–380 nm a 450–490 nm. Obvyklé zvětšení 200–750×). Mikrovzorky připravila a analyzovala Ing. Radka Šefců, Chemicko-technologická laboratoř NGP. Podrobněji k výsledkům chemické analýzy viz Šefců – Pitthard – Dáňová – Třeštíková 2017 (cit. v pozn. 1), s. 545.

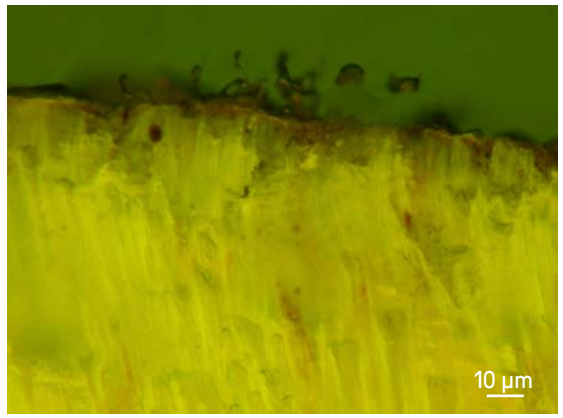
42 Meryl Johnson – Elisabeth Packard, Methods Used for the Identification of Binding Media in Italian Paintings of the Fifteenth and Sixteenth Centuries. *Studies in Conservation* 1971, s. 145–164.

43 Fritz Feigl – Vinzenz Anger, *Spot tests in organic analysis*. Amsterdam – New York 1966, s. 337.

44 Analýzu metodou GC-MS provedl Václav Pitthard, Naturwissenschaftliches Labor, Kunsthistorisches Museum Wien. Podrobněji k výsledkům chemické analýzy viz Šefců – Pitthard – Dáňová – Třeštíková 2017 (cit. v pozn. 1), s. 545.







(obr. 21) Příčný řez vzorku z partie vlasů v dopadajícím denním světle a po excitaci UV světlem; na povrchu lipového dřeva jsou znatelné fragmenty lazurní vrstvy zřejmě na bázi polysacharidů s příměsí organického barviva, přítomnost částic nečistot ležících mezi organickou lazurou a vrstvou křídy dokazuje, že socha byla po delší dobu bez polychromie, pouze ošetřena lazurní vrstvou

(obr. 22) Příčný řez vzorku z partie vlasů na pravém rameni v dopadajícím denním světle a po excitaci UV světlem; lazura na dřevě s organickým barvivem, po excitaci UV světlem má růžové zabarvení, je překryta tenkou organickou vrstvou, v UV světle má bělavé zabarvení; na povrchu je tmavá vrstvička nečistot

Pryskyřice storax se získává ze stromů *Liquidambar orientalis* rostoucích převážně v jihozápadní oblasti Malé Asie. Již od starověku byla tato pryskyřice známá pod arabským názvem *Luban Jawi* (kadidlo z Jávy).[45] Získává se naříznutím kůry stromu začátkem léta (obr. 23). Zdrojem podobného druhu pryskyřice je strom *Styrax officinalis* rostoucí v oblasti východního Středomoří. Pryskyřice se ze stromů získává v pevném skupenství po jejich pokácení a je nyní poměrně vzácná vzhledem k diskutabilnímu způsobu těžení.[46] Rostlinná pryskyřice storax má tmavší zabarvení, léčivé účinky a příjemnou aromatickou vůni (obr. 24). Od starověku byl díky svým vlastnostem nejčastěji užíván jako přísada do kadidel či pro přípravu parfémů, ale i v medicíně, kde byl ceněn pro své antibakteriální účinky. Nelze vyloučit, že storax použitý pro lazurní vrstvu na soše Panny Marie měl za úkol nejen zabarvit dřevo teplým hnědočerveným odstínem, ale i ochránit hmotu dřeva před hmyzem či plísní. Standardně polychromované sochy byly totiž opatřeny hned několika vrstvami polychromie, jež povrch dřeva více ochránily před nežádoucími vlivy, kterým byly vystaveny v kostelech.

V případě sochy *Sedící Panny Marie* z Národní galerie v Praze byla přírodní hnědočervená barva storaxu využita k výtvarnému ztvárnění povrchu řezby. Barva lazury je intenzivnější v prohlubních řezby, zejména v záhybech draperií, zatímco na vrcholech modelace je tenčí. Tvář Panny Marie je lavírovaná lazurou, umělec zde zvýraznil jemnou modelaci detailů (oči, obočí, důlek na bradě apod.). Sytější tóny lazury jsou viditelné na krku Panny Marie, kde evokují stín, nebo v hlubokých záhybech draperie (obr. 25). Stínování povrchu sochy tak připomíná techniku lavírované kresby.[47]

Obdobným způsobem postupoval Tilman Riemenschneider na řezbách *Oltáře Svaté krve v Rothenburgu*, jak vypozoroval Eike Oellermann v rámci jeho restaurování.[48]

Storax objevený v lazurní vrstvě na povrchu sochy *Sedící Panny Marie* rozšiřuje škálu používaných přírodních barviv pro monochromní úpravu středověkých soch. Na jiných zkoumaných dílech potvrzen

45 Michael Hovaneissian – Paul Archier – Carole Mathe – Catherine Vieillescazes, Contribution de la chimie analytique à l'étude des exsudats végétaux styrax, storax et benjoin. *C. R. Chimie* 9, 2006, s. 1192–1202.

46 Frank Norman Howes, Age-Old Resins of the Mediterranean Region and Their Uses. *Economic Botany* 4, 1950, s. 307–316.

47 Již v první polovině 14. století použil techniku monochromní kresby oživené většinou červenými akcenty (grisaille) Jean Pucelle ve Francii. Viz např. rukopis *Hodinky královny Jeanne d'Evreux*, vytvořený v letech 1325–1328, nyní ve sbírce Metropolitan Museum of Art, New York.

48 Oellermann 1965/66 (cit. v pozn. 23).

(obr. 23) Kmen stromu Liquidambar orientalis narušený sběrem pryskyřice, Turecko, Kavakarasi

(obr. 24) Detail pryskyřice (storax) ze stromu Liquidambar orientalis, Turecko, Kavakarasi

obsah

zatím nebyl. Zdá se, že volba barviv a pigmentů, kterými byla lazurní vrstva zabarvena, závisela zcela na volbě umělce a na finančních možnostech objednavatelů. Vonné pryskyřice byly stejně jako pigmenty získávané z drahých kamenů (např. ultramarín z lapisu lazuli) žádaným obchodním zbožím po celý středověk. Důležitým konstatováním na závěr je fakt, že socha *Sedící Panny Marie* od Mistra Kefermarktského oltáře, která vznikla mezi lety 1475–1480, představuje vůbec nejstarší pozdně středověkou řezbu s celistvě dochovanou monochromní úpravou v barvě dřeva, která byla takto zkoumána.[49]

49 Nepočítáme samozřejmě dochované pozdně krásnoslohové sochy zmíněné v úvodu studie (*Madona z kostela sv. Foillana v Cáchách* a *Trůnící Panna Marie z kostela Panny Marie před Týnem v Praze*).

(obr. 25) Detail tváře *Sedící Panny Marie*, Mistr Kefermarktského oltáře, 1475–1480; tvář a krk Panny Marie jsou lavírovány lazurou, barva lazury je intenzivnější v prohlubních řezby, oči a rty jsou zvýrazněny černým pigmentem

obsah

Umění a přírodní vědy
Štěpánka Chlumská, Radka Šefců (eds.)

Autoři textů: Václava Antušková, Helena Dáňová, Václav Pitthard, Radka Šefců, Tomáš Trojek, Anna Třeštíková, Ivana Turková
Autoři fotografií: archiv autorů, Vlado Bohdan – Ústav dějin umění AV ČR, v. v. i., Ondřej Bouška, Fotografické oddělení Národní galerie v Praze, Václava Antušková, Maria Junker, Radka Šefců, Tomáš Trojek, Anna Třeštíková, Wikimedia Commons
Kresba: Jiří Třeštík, Anna Třeštíková
Redakce: Tatjana Štemberová
Grafická úprava a sazba: Tereza Saitzová (studio Marvil)
Vydala Národní galerie v Praze 2017.
© Národní galerie v Praze 2017
ISBN 978-80-7035-668-5

Podpořeno grantem MK ČR z Programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI). Identifikační kód projektu DF13P010VV010 (Historické technologie a moderní metody průzkumu. Interpretační možnosti specializovaných metod průzkumu děl středověkého uměni s využitím inovativních technologií).

obsah