

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

SOUHRN DISERTAČNÍ PRÁCE

Materiálový průzkum barevné vrstvy na uměleckých předmětech

Studijní program: Analytická chemie

Ing. Veronika Grünwaldová

Praha 2010

OBSAH

Úvod a literární rešerše	4
Experimentální část	7
1. Rtg prášková mikrodifrakce	7
1.1. Analýza fragmentů a nábrusů.....	8
1.2. Příprava a analýza mikrotomových řezů	9
2. Mikroskopické metody a obrazová analýza	10
2.1. Test minimálního nutného rozlišení - modelové tvary a reálné vzorky....	11
2.2. Možnosti použití prvkového EDX mapování	13
2.3. Kvalitativní a kvantitativní charakterizace vybraných pigmentů v reálných barevných vrstvách.....	14
3. Mobilní rtg fluorescence	18
Pigmenty, minerály a jiné fáze diskutované v souhrnu.....	20
Použitá literatura	21

Úvod a literární rešerše

Součástí hodnocení uměleckých děl je v současné době i materiálový průzkum, neboť nejenom celkový vnější vzhled díla ale i jeho vnitřní kompozice a složení jsou významnými nositeli řady důležitých informací. Vzhled jednotlivých vrstev stratigrafie přináší informace o technologii malby, materiálové složení dokumentuje použité pigmenty a pojiva. Vzhledem k tomu, že umělecká díla jsou mnohdy velmi cenná, jsou na jejich analýzu kladeny mimořádné nároky zejména z hlediska minimalizace odběru vzorku a z hlediska nedestruktivnosti použitých metod.

Cílem práce bylo literární rešerší zmapovat postupy materiálového průzkumu a následně v experimentální části otestovat vybrané nové analytické metody anorganické analýzy, které by aktuální postup materiálového průzkumu co nejvíce doplnily.

Standardně používané analytické metody materiálového průzkumu lze rozdělit do čtyř hlavních skupin. Nejrozšířenější jsou metody mikroskopické, druhou skupinu tvoří metody prvkové analýzy, třetí skupina zahrnuje metody zabývající se molekulami a jejich strukturou a do čtvrté skupiny patří metody izotopové analýzy používané především k dataci a určení provenience. Optická mikroskopie zabývající se popisem nábrusu nebo výbrusu poskytuje informace o mikrostruktuře, textuře vrstev a v některých případech umožňuje i základní identifikaci pigmentů či pojiv. Proto je často využívána k prvotnímu průzkumu odebraných fragmentů nebo jejich nábrusů, kdy poskytuje základní informace o neznámém vzorku. Obdobným okruhem analýzy je i průzkum a kontrola vzhledu a složení uměle připravených barevných vrstev. Skanovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje identifikaci součástí (fází) vzorku podle morfologie a jasu jeho zrn, identifikaci pórů podle morfologie. Při zkoumání příčných řezů také dovoluje studovat stratigrafii vrstev. Ve většině případů se SEM používá v kombinaci s prvkovou analýzou – energiově (EDX) nebo vlnově disperzní (WDX). Použití transmisní elektronové mikroskopie je v oblasti kulturního dědictví zatím spíše ojedinělé.

Obrazová analýza nejčastěji slouží k matematickému vyhodnocení informací, které poskytují mikroskopické metody. Jedná se o software, který umožňuje objektivní měření distribuce velikosti a morfologických parametrů částic. Pomocí tohoto softwaru je zpravidla možné v aktivním módu snímat obrazy z různých zdrojů, archivovat a ručně nebo automaticky je proměřovat [172]. Metoda obrazové analýzy byla v oblasti studia malířských děl použita jen zcela ojediněle [5], a to přes to, že mikroskopické metody využívá téměř každý badatel.

Z prvkových metod je jednou z nejrozšířenějších rtg prvková mikroanalýza (EDX/WDX)/elektronová mikrosonda. Na základě nalezených prvků lze identifikovat různé materiály maleb jako jsou pigmenty, podklady nebo alterační produkty. Je taktéž možné charakterizovat proces stárnutí nebo provádět komparativní studie.

Jinou značně rozšířenou prvkovou metodou, která se používá v různých modifikacích je rtg fluorescenční analýza (XRF). Jednou z možností minimalizace odběru vzorku je např. rtg fluorescence s totální reflexí (TXRF). Potřebné množství vzorku klesá pod 1 µg. Velmi pozitivně je přijímána přímá XRF, kde nutnost odběru vzorku zcela odpadá. Přenosná rtg fluorescence je v současné době jednou z nejvíce využívaných mobilních technik. Hlavním limitem metody je rozsah detekovatelných prvků. Při měření na vzduchu je ve většině případů možné detekovat prvky s atomovým číslem větším než 14, čímž je znemožněna identifikace pigmentů na bázi lehkých prvků jako je např. ultramarínová modř. Dalším limitem je tzv. matrix efekt, který se objevuje vždy při přímé práci s povrchem malby. Díky stratigrafii malby a díky průniku rtg záření do různých hloubek dochází ke ztrátě korektní korelace mezi obsahem detekovaného prvku a intenzitou pulzů. Nicméně intenzita signálu může být použita k relativnímu porovnání proměřovaných bodů, které mají podobný podklad a stratigrafii. Ojedinelé práce se pokoušejí řešit limity mobilní rtg fluorescence v oblasti matrix efektu [35], v oblasti detekce prvků s atomovým číslem nižším než 14 [36], nebo se zabývají zvýšením citlivosti metody [32]. Další možností využití některých přenosných xrf fluorescenčních přístrojů je *in-situ* prvkový mapping, kdy se rtg svazek pohybuje po objektu v malých krocích a snímá XRF spektra [56], [30]. V posledních letech se začala využívat i synchrotronová rtg fluorescence např. pro charakterizaci pigmentů [57], [58] nebo jejich degradačních změn [59]. Novinkou jsou zařízení kombinující dvě odlišné analytické techniky v jednom přístroji, např. kombinace mobilní rtg fluorescenční analýzy a rtg difrakce (XRD) [69], [70], [71], [72]. Jiný příklad kombinovaného přístroje umožňuje provádět strukturní charakterizaci pigmentu pomocí Ramanovy spektroskopie spolu s prvkovou analýzou stejného materiálu pomocí XRF [73].

Do skupiny analytických technik charakterizujících celé molekuly patří rtg prášková difrakce. Jde o často používanou metodu fázové analýzy, umožňující identifikaci látek podle jejich krystalové struktury. Metoda se s úspěchem využívá k analýze barevné vrstvy [30], [5], [9], [75], [76], [77]. Častým problémem běžné laboratorní práškové rtg difrakce je spotřeba relativně velkého množství vzorku. Druhou nevýhodou běžného difrakčního experimentu je destruktivnost metody – nutnost rozdrcení vzorku na jemný prášek. Tyto dva problémy odstranilo použití rtg práškové mikrodifrakce. Mikrosvazkem je nazýváno synchrotronové záření [78] nebo záření fokusované polykapilární primární optikou [79]. Laboratorní prášková

mikrodifrakce byla k analýze uměleckých děl použita spíše ojediněle a její možnosti v tomto oboru nebyly zatím dostatečně testovány.

Molekulová absorpční spektrometrie v infračervené oblasti se pro analýzu uměleckých předmětů používá jak v podobě konvenční techniky - měření vzorků lisovaných do tablet spolu s KBr, tak jako FTIR mikroskopie. Studium je nejčastěji zaměřeno na identifikaci organických materiálů - pojiv či degradačních produktů, které nelze identifikovat jiným způsobem. Vedle organických složek lze také identifikovat některé složky anorganické, které jsou zpravidla v barevné vrstvě obsaženy ve větším množství (matrice). Současné trendy analýzy uměleckých předmětů vedou i k používání synchrotronových zdrojů a k vytvoření mobilní varianty metody. Pravděpodobně nejrozšířenější okruh analýz tvoří studium nástěnných maleb, analyzuje se ale i keramika či papír.

Ke strukturální analýze se často používá i Ramanova spektrometrie. Výhodou metody je, že umožňuje jak analýzu relativně velkých ploch, tak analýzu mikrovzorků nebo detailní studium jednotlivých vrstev nábrusů. Polohy Ramanových pásů i celá spektra jsou tabelovány a ukládány v počítačových databázích [128]. Naměření kvalitního Ramanova spektra je však podmíněno výběrem vhodné excitační linie laserového záření, např. rumělka poskytuje kvalitní spektrum při použití červeného záření, zatímco při ozařování zelenou linií není Ramanovo spektrum dostatečně signifikantní. Problém při sběru kvalitních spekter pigmentů může nastat i díky fluorescenci způsobené podložkou nebo pojivem. Některé typy spektrometrů umožňují, aby byl objemný vzorek (např. iluminovaný rukopis) umístěn na speciální pohyblivý velkorozměrový stůl mikroskopu, a analýza je tak prováděna přímo *in-situ*. Analýza vzorků keramiky a fajánse je ztěžována silnou fluorescencí způsobenou glazurou. Z toho důvodu se velmi často přikračuje k analýze střeptů nebo nábrusů, kde je možno laserovému svazku vystavit přímo zrna studovaných pigmentů [142]. Analyzovat lze rovněž vzorky nástěnných maleb, textilu či korozních produktů. Analýza většiny organických látek a pigmentů je komplikována díky fluorescenci a/nebo jejich fotochemické degradaci. Dalším problémem je fakt, že samotné pigmenty velmi slabě rozptylují laserové záření díky malé velikosti svých zrn.

Vzácně se k analýze uměleckých děl užívají i další analytické techniky např.: částicemi indukovaná rtg spektrometrie, neutronová aktivační analýza, nukleární magnetická resonance, malouhlový rozptyl rtg záření, reflexní spektroskopie v UV a viditelné oblasti nebo hmotnostní spektroskopie.

Experimentální část

Na základě komplexní literární rešerše byly vytipovány tři zájmové okruhy, které nabízely výrazný posun v současné metodice materiálového průzkumu:

- 1) systematické otestování a vývoj metodiky rtg práškové mikrodifrakce pro analýzu vzorků uměleckých předmětů,
- 2) matematické zpracování mikroskopických snímků pomocí obrazové analýzy,
- 3) porovnání dvou mobilních rentgenfluorescenčních analyzátorů.

1. Rtg prášková mikrodifrakce

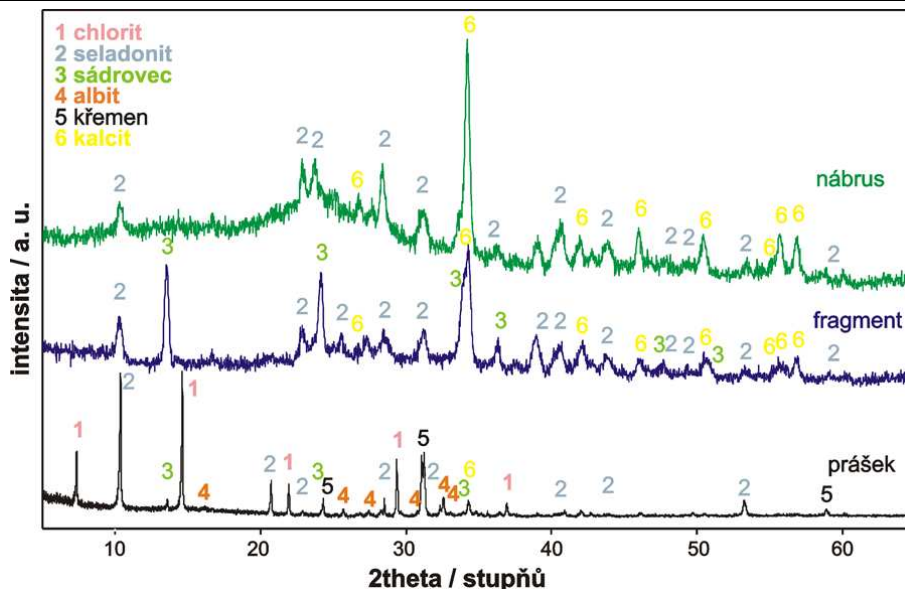
S ohledem na potřebu nedestruktivní fázové analýzy malých bodů byl první zájmový okruh práce zaměřen na otestování a vývoj metodiky měření vzorků barevných vrstev uměleckých předmětů pomocí nové vysocerozlišovací analytické metody – práškové rtg mikrodifrakce a na její zavedení do běžné praxe materiálového průzkumu.

Mikrodifrakční experimenty byly prováděny na přístroji holandské firmy PANalytical X'PertPRO, který výhodně kombinuje běžnou rentgenku se speciální monokapilárou a s velmi rychlým polovodičovým detektorem. Monokapilára je dutá skleněná trubice, uvnitř které dochází k totální reflexi rentgenového svazku. Z divergentního rtg svazku se stává svazek kvazi-paralelní, jehož průměr na konci trubice je v našem případě 100 μm . Kromě kolimace rtg svazku působí monokapilára jako energetický filtr a potlačuje bílé záření. Monokapilára je optimalizovaná pro záření $\text{Cu K}\alpha$, ale může být použita i pro jiné typy záření s energií menší než 10 keV, jako je Cr, Fe a také Co $\text{K}\alpha$.. Pozičně citlivý detektor X'Celerator nabízí přímou detekci difraktovaných rtg paprsků a má schopnost účinně zpracovat vstupní signál bez poklesu kvality rozlišení.

1.1. Analýza fragmentů a nábrusů

Postupně byla během několika let vytvořena metodika analýzy standardních vzorků uměleckých děl – fragmentů a nábrusů. Prášková rtg mikrodifrakce byla v rámci tohoto testování úspěšně použita k interpretaci mineralogického složení solných výkvětů na povrchu maleb vzniklých díky nevhodným podmínkám okolního prostředí nebo díky nešetrnému, či neodbornému restaurátorskému zásahu. Dále k přímé identifikaci celé řady anorganických pigmentů (azurit, pruská modř, atd.) a k identifikaci způsobu přípravy středověkého pigmentu – olovnato-ciničité žluti typu I v pohřební koruně Karla IV. Mimo to se podařilo se rozlišit i různé typy bolusových podkladů podle jejich původu. Ve všech těchto případech bylo k identifikaci nutné použití nedestruktivní přímé fázové analýzy, neboť chemické složení bylo pro správnou interpretaci nepostačující.

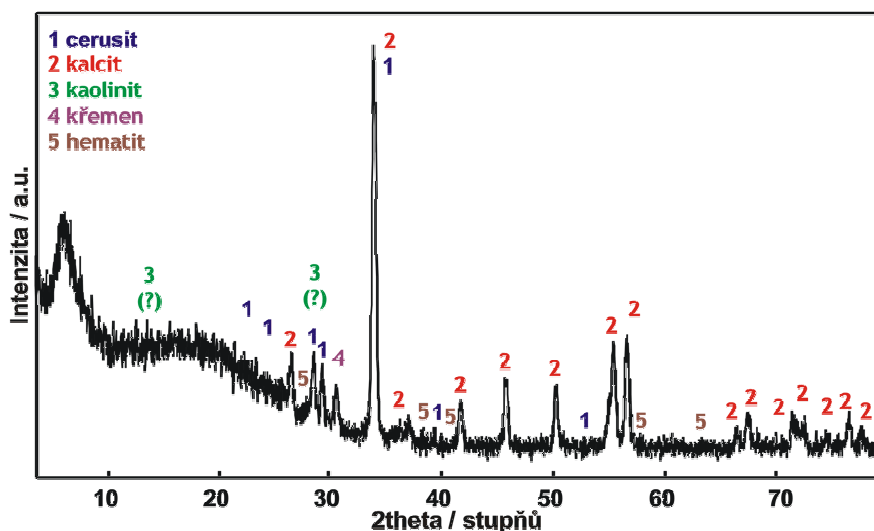
Porovnáním výsledků měření v klasickém a mikrodifrakčním uspořádání bylo prokázáno, že prášková rtg mikrodifrakce je nezbytná pro korektní interpretaci složení jednotlivých vrstev v mikrovzorku. Následující příklad dokumentuje, že vrstvy mikrovzorku prakticky nelze separovat bez vysokého rizika kontaminace. Vzorek odebraný z nástěnné malby kláštera v Plasech byl rozdělen. Z jedné jeho části byla zelená vrstva nejprve opatrně separována a po homogenizaci měřena v běžném uspořádání na bezdifrakční křemíkové podložce práškovou rtg difrakcí. Tímto měřením byl vedle kalcitu, sádrovce, albitu a křemene identifikován seladonit a chlorit (obr. 1.1). Oba tyto minerály mají zelenou barvu a používaly se jako pigment - tzv. zem zelená. Následná mikrodifrakční měření byla provedena na druhé části odebraného fragmentu, a to jednak přímo na povrchu zelené vrstvy fragmentu, jednak na nábrusu. Obě mikrodifrakční měření (obr. 1.1), tedy jak měření fragmentu, tak nábrusu, však shodně potvrdila pouze přítomnost seladonitu. Toto zjištění vedlo k domněnce, že chlorit zde nebyl použit jako pigment, ale že byl v tomto případě součástí omítky jako poměrně běžný přírodní minerál, který se do zelené vrstvy dostal její nedokonalou separací. Další zajímavý jev pozorovaný při těchto měřeních je výskyt sádrovce (obr. 1.1). Srovnáním poměrného zastoupení této fáze mezi práškem, nábrusem a fragmentem byly zjištěny dva různé zdroje sádrovce. Malé množství přítomné v prášku, tedy průměrném vzorku, by mohlo ukazovat na sádrovec, jehož zdrojem je omítka. Naproti tomu značně zvýšený podíl sádrovce na povrchu fragmentu a jeho nepřítomnost v barevné vrstvě nábrusu naznačují, že jeho původ je třeba hledat v tzv. solném výkvětu, tedy v korozním poškození nástěnné malby.



Obr 1.1: Srovnání difraktogramů nábrusu, fragmentu a prášku z nástěnné malby kláštera v Plasech.

1.2. Příprava a analýza mikrotomových řezů

Kromě otestování práškové rtg mikrodifrakce pro analýzu standardních typů vzorků uměleckých předmětů bylo dalším cílem i vyvinutí takové formy vzorku, která by kromě rtg mikrodifrakce byla beze změny použitelná i pro další analytické techniky. Jako perspektivní se jevila technika mikrotomových řezů, která dovoluje provedení všech potřebných analýz z identického místa mikrovzorku. Zavedením této techniky by odpadlo dříve běžné dělení vzorků, které přinášelo rizika (vzhledem k nehomogenitě studovaných fází), že různé metody analyzují rozdílné materiály. V další etapě práce byla proto vytvořena technologie přípravy mikrotomových řezů řezáním mikrotomem z nábrusu. Podařilo nalézt optimální zalévací hmotu (Bylapox) a vhodné podmínky řezání jako je materiál a sklon nože mikrotomu (tvrdokov, $2^\circ - 8^\circ$) či optimální tloušťku řezu ($5 - 9 \mu\text{m}$) tak, aby úspěšnost vzniku kvalitního řezu byla maximální. Jako podložka řezu byla navržena speciální bezdifrakční destička z monokrystalického křemíku, která je vyříznuta v rovině (100). Výhodou této destičky je možnost přenosu mikrotomového řezu do jiného přístroje a jeho následná analýza dalšími analytickými technikami jako je SEM/EDX nebo transmisní IČ mikroskopie bez nutnosti jakékoli dodatečné úpravy řezu. Příklad analýzy mikrotomového řezu reálného vzorku barevné vrstvy je uveden na obr. 1.2.



Obr. 1.2: Difraktogram hnědé podkladové vrstvy řezu vzorku J0534-7.

Podrobným testováním však bylo zjištěno, že např. u SEM/EDX analýzy nelze mikrotomovým řezem plně nahradit analýzu nábrusu příčného řezu vzorkem barevných vrstev. Riziko nezachování nebo přehlédnutí důležitých vrstev je relativně vysoké.

Na modelovém vzorku modrých pigmentů byl proveden pokus o odhad detekčního limitu pro identifikaci krystalických fází tvořených lehkými prvky (organické barvivo indigo, jílový minerál kaolinit) v mikrotomovém řezu. Ten byl zhruba stanoven na 5 hmotnostních procent.

2. Mikroskopické metody a obrazová analýza

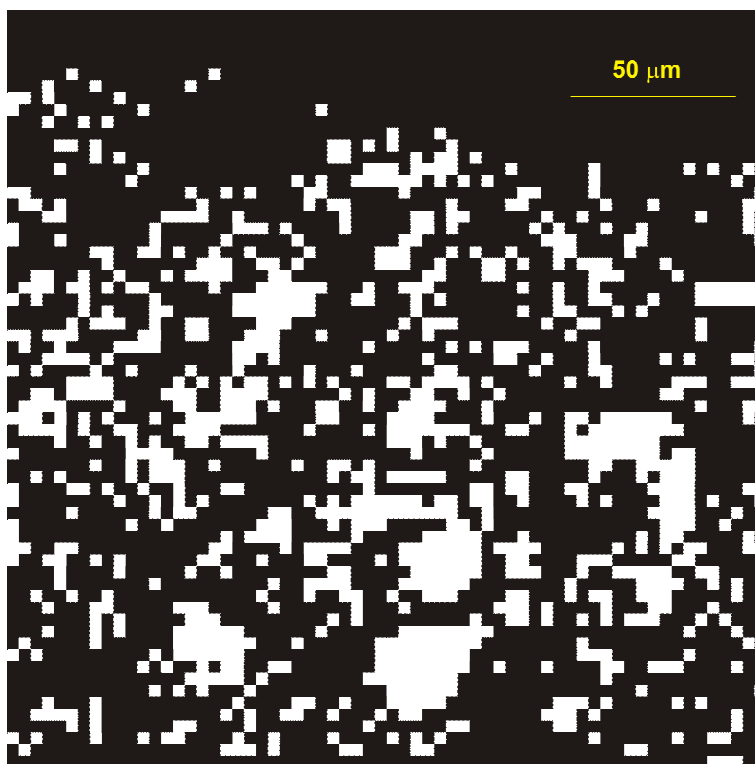
Druhý tématický okruh práce se zabýval matematickým zpracováním obrazových dat, které poskytují standardně používané mikroskopické techniky. Přestože je správné čtení a zpracování obrazových informací klíčové pro další postupy, prakticky dosud nikde nebyly metody obrazové analýzy, které se matematickým zpracováním obrazové informace zabývají, do materiálového průzkumu uměleckých děl zahrnuty.

Z velkého množství parametrů, které lze pomocí obrazové analýzy sledovat, mají pro účely charakterizace částic barevné vrstvy smysl zejména parametry vystihující tvar a velikost, popř. parametry orientace v rámci malířských vrstev. Pro vyjádření distribuce velikosti částic se ukázaly jako optimálními morfologické parametry maximální a minimální Feretův průměr. Obvod a plocha částice jsou parametry související jak s tvarem tak s velikostí částic. Tvar částice dobře charakterizují morfologické parametry protažení a kruhovitost (cirkularita). Pro potřeby této práce byl použit program pro obrazovou analýzu NIS ELEMENTS 3.1. a Lucia G verze 4.71. [172].

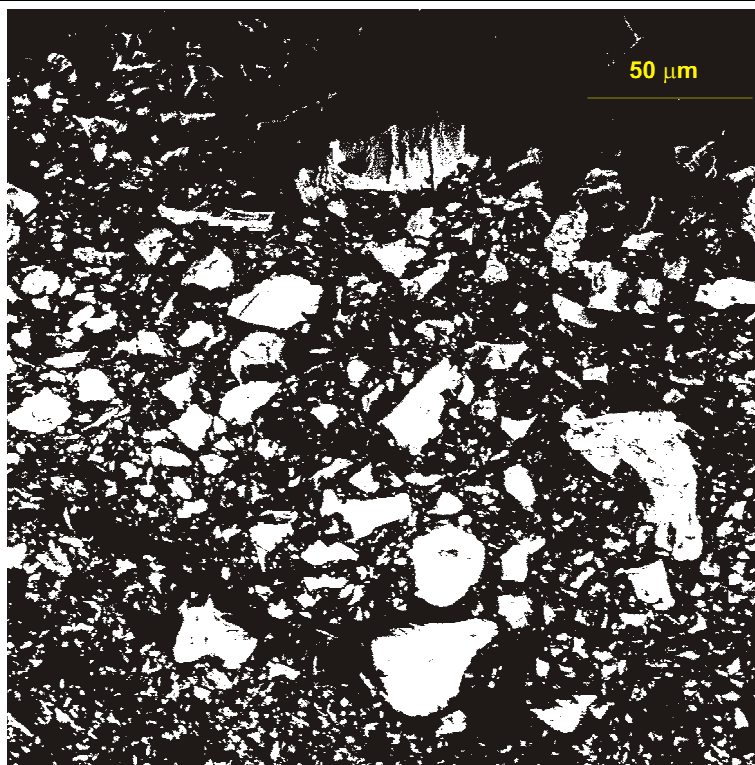
2.1. Test minimálního nutného rozlišení - modelové tvary a reálné vzorky

Správná matematická charakterizace velikosti a tvaru částic závisí na kvalitě výchozích obrazových dat. Proto byl nejprve proveden test sloužící ke stanovení minimálního nutného rozlišení použitých mikrofotografií. Pomocí modelových tvarů kruhu, pěticípé a dvanácticípé hvězdy, které simulovaly jednoduchý až poměrně komplikovaný tvar částice, bylo zjištěno, že pro elementární zjištění **velikosti objektů**, postačuje minimální rozlišení 8x8 pixelů **na jeden objekt/částici** vzorku. Pro charakterizaci morfologických parametrů **tvaru objektu**, je nutné použít rozlišení 64 x 64 pixelů až 128x128 – dle složitosti tvaru **na objekt**.

Následnými testy s rozlišením mikrofotografií reálných vzorků barevných vrstev, které běžně obsahují řádově stovky až tisíce různých objektů v jednom snímku bylo zjištěno, že pro smysluplnou charakterizaci takového počtu objektů v jednom snímku je minimální nutné rozlišení 1024x1024 až 1200x1200 obrazových bodů na měřené pole. Tato úvaha platí při zvětšení, které odpovídá výše uvedenému vykrytí částic obrazovými body a pro velikostní rozpětí částic obvyklých v barevných vrstvách (tj. ~ 1 –100 μm). Příklad změny vzhledu mikrofotografie reálné barevné vrstvy sejmuté při rozlišení 64x64 pixelů a 2048x2048 pixelů dokumentuje obrázek 2.1a a 2.1b.

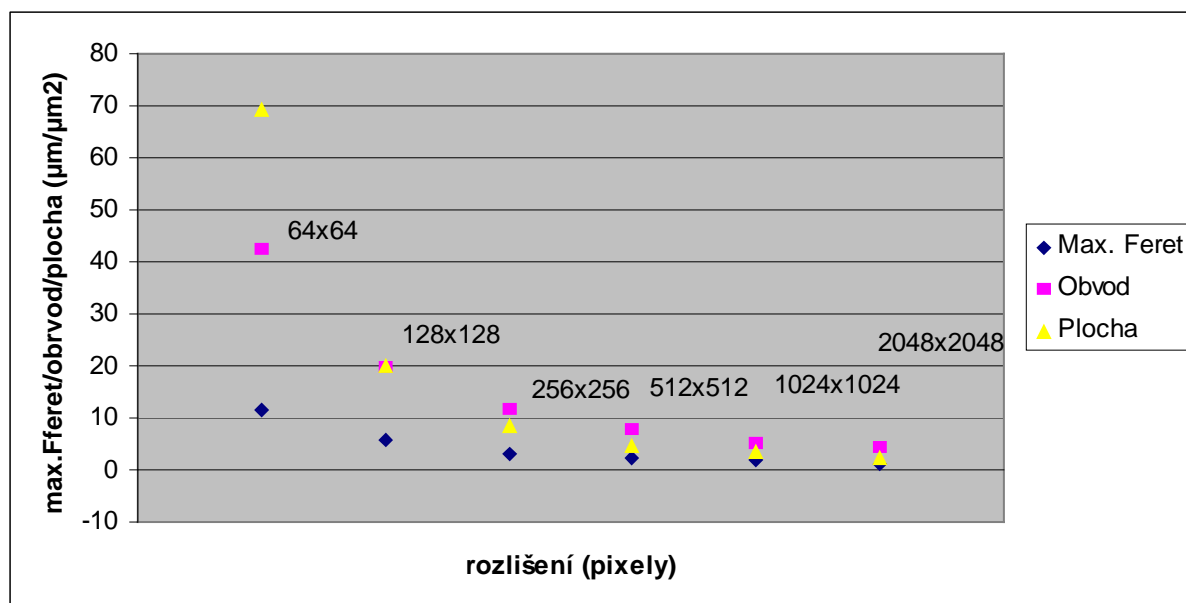


Obr. 2.1a: SEM záznam reálného vzorku při rozlišení 64x64 pixelů.



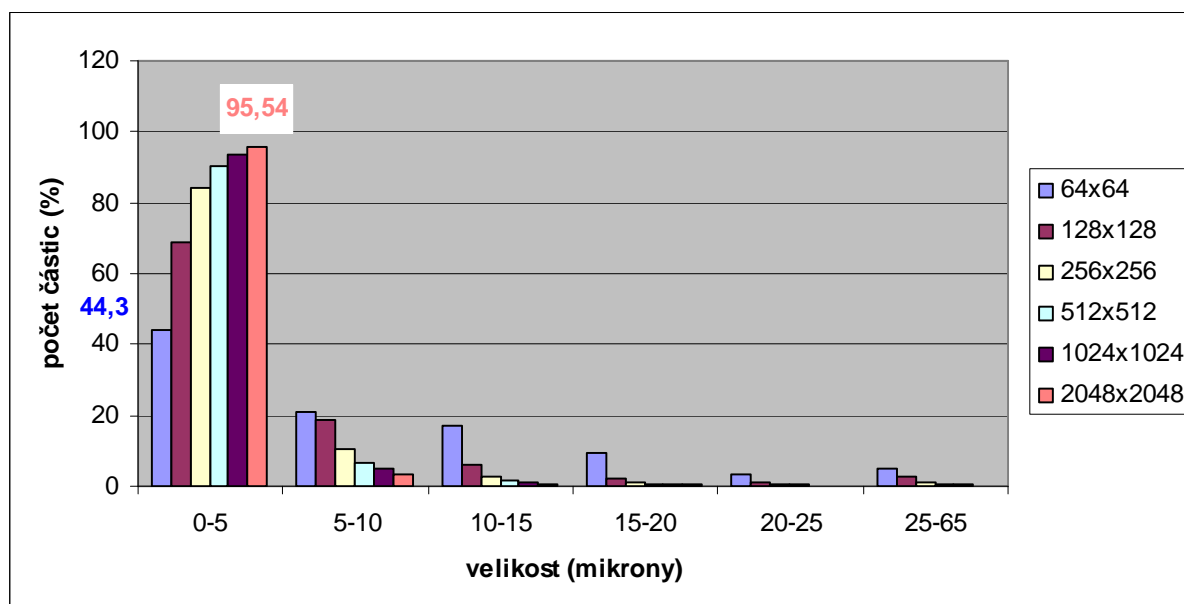
Obr. 2.1b: SEM záznam reálného vzorku při rozlišení 2048x2048 pixelů.

Změny průměrných hodnot morfologických parametrů Max. Feretu, obvodu a plochy, které odpovídají všem testovaným rozlišením (64x64, 128x128, 256x256, 512x512, 1024x1024 a 2048x2048 pixelů) mikrofotografie reálného vzorku jsou dokumentovány na obr. 2.2.



Obr. 2.2: Průměrné hodnoty Max. Feretu, obvodu a plochy objektů reálného vzorku v závislosti na kvalitě obrazu.

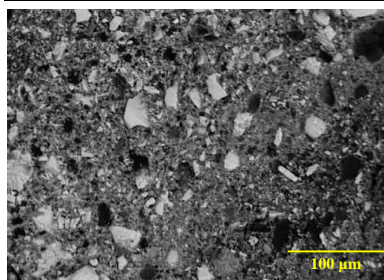
Z hlediska celkové distribuce velikosti částic, vyjádřené pomocí Max. Feretu, vrostl se zlepšujícím se rozlišením počet částic v intervalu 0-5 mikronů a naopak poklesl počet částic ve všech ostatních intervalech (obr. 2.3). Rozdíl mezi počtem detekovaných objektů v intervalu 0-5 mikronů při rozlišení 64x64 a 2048x2048 je cca 51 %.



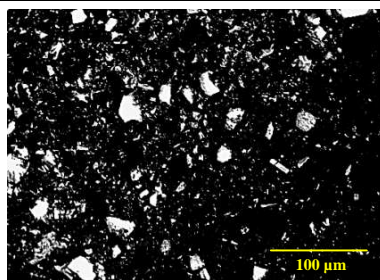
Obr. 2.3: Distribuce velikosti částic reálného vzorku v závislosti na kvalitě obrazu.

2.2. Možnosti použití prvkového EDX mapování

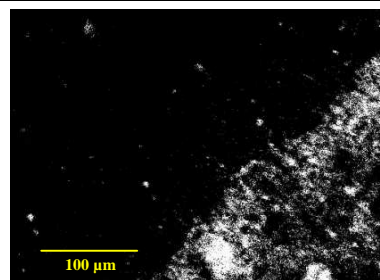
Pro správné stanovení morfologických parametrů tvaru i velikosti částic je mimo dostatečného rozlišení výchozího obrazu nezbytné i kvalitní naprahování měřených objektů. Získání vhodného obrazu, kde bude dobře odlišena zájmová fáze může být běžným zobrazením optické či elektronové mikroskopie obtížné. Proto byl testován i prvkový EDX mapping, který může být v některých případech vhodný k vymezení nedostatečně kontrastních fází. Pro ověření a demonstraci tohoto postupu byl použit EDX systém LINK ISIS (Oxford Instruments) a vzorek z padělku obrazu „Tři ženy“ signovaného „Dominiques“. Fotografie vybraného místa v BSE módu je na obr.2.4a, jednotlivé fáze jsou málo kontrastní a tudíž je tento obrázek nevhodný pro zpracování obrazovou analýzou. Následující obrázek obr.2.4b zachycuje prvkovou mapu analytické linie Hg M alfa1, v tomto případě jsou částice s obsahem rtuti dobře kontrastní a vhodné k naprahování. Obr. obr.2.4c dokumentuje prvkovou mapu linie Fe K alfa1, díky které se podařilo zvýraznit vrstvu s významným obsahem železitých pigmentů, která nebyla na původním obrázku 2.4a patrná.



Obr.: 2.4a: Fotografie nábrusu v BSE módu.



Obr.: 2.4b: Prvková mapa linie Hg M alfa1.



Obr.: 2.4c: Prvková mapa linie Fe K alfa1.

Výhodou prvkových map je i to, že vymezují jedinou materiálovou fází pro případné statistické vyhodnocení. Prvková mapa na obr. 2.4b byla použita k automatickému naprahování částic s obsahem rtuti, pro které byly následně pomocí softwaru obrazové analýzy vypočteny průměrné hodnoty vybraných morfologických parametrů, viz tab. 2.1.

Tab. 2.1: Průměrné morfologické parametry částic s obsahem rtuti.

Max. Feret (μm)	Min. Feret (μm)	Obvod (μm)	Cirkularita	Protažení
1,8815	1,2528	8,865	0,90562	1,4254

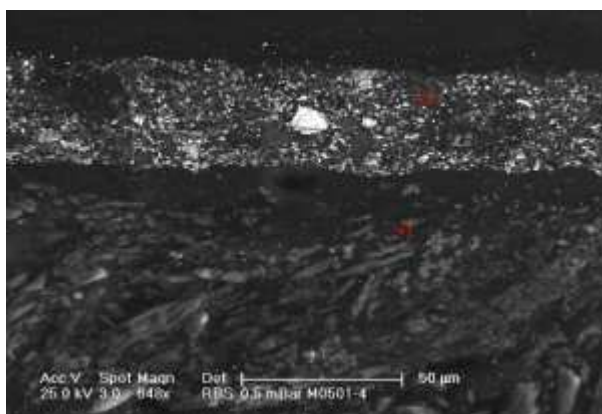
2.3. Kvalitativní a kvantitativní charakterizace vybraných pigmentů v reálných barevných vrstvách

Po provedeném testování byly vypočteny morfologické parametry Max. a Min. Feretu, obvodu, cirkularity a protažení pro různé malířské pigmenty reálných vzorků. V testech byly použity běžné běloby a plniva (olovnatá běloba, baryt a sádrovec) a běžné modře (smalt, azurit, Pruská modř a indigo). Bylo prokázáno, že měřením lze dobře odlišit rozdílnou zrnitost stejného pigmentu, která je často závislá na způsobu přípravy a požadovaném výsledném barevném odstínu. Také tvarová charakterizace pigmentových zrn souvisí s jejich původem – srážené pigmenty jako je olovnatá běloba dosahují vyšších hodnot cirkularity než pigmenty mleté jako je např. smalt nebo sádrovec. Tvar pigmentových zrn závisí i na fyzikálních vlastnostech pigmentu, např. částice azuritu vzniklé mletím jsou díky svým fyzikálním vlastnostem zaoblenější než částice smaltu, který se rovněž připravuje mletím, ale jehož lom je ostrý, lasturnatý. Pomocí obrazové analýzy lze tyto charakteristiky dobře kvantifikovat.

S tvarem a fyzikálními vlastnostmi částic souvisí i případná orientace částic ve vrstvě. Bylo zjištěno, že částice štěpného sádrovce, jejichž protažení se pohybuje kolem hodnoty 2, byly ve studované vrstvě orientovány ve dvou různých směrech, což může souviset se

způsobem jeho nanášení. Pomocí správného naprahování výchozího obrazu a pomocí použití vhodných logických operací se podařilo automaticky rozlišit různé druhy pigmentových zrn v jedné vrstvě a pro jednotlivé pigmenty vypočítat hledané morfologické parametry. Systém obrazové analýzy rovněž umožnil procentuálně vyjádřit množství určitého pigmentu v jednotlivých vrstvách stratigrafie nebo vypočítat procentuální zastoupení pigmentů ve směsné vrstvě.

Pro ilustraci uvádím příklad charakterizace zrn různých pigmentů ve směsi v jedné vrstvě vzorku M0501-4 (obr. 2.5).



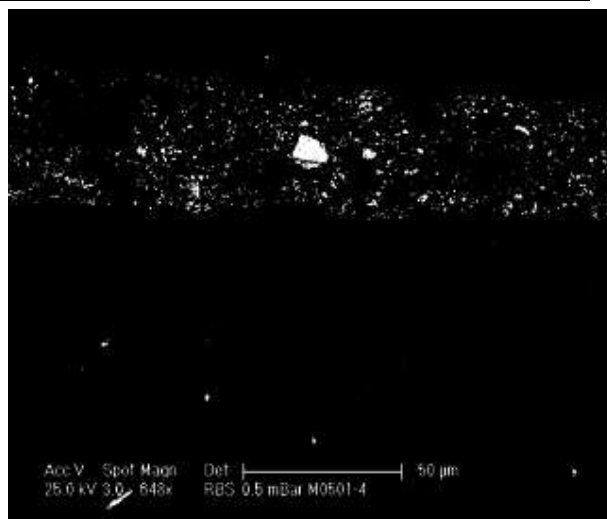
Obr. 2.5: Fotografie vzorku M0501-4 v odražených elektronech.

Vrstva 2 je směsí rumělky, olovnaté běloby, hlinek a částic s vysokým obsahem uhlíkaté černě. Cílem provedených měření tedy bylo pokusit se charakterizovat morfologické příznaky jednotlivých pigmentů této vrstvy pokud možno plně automaticky. Částice těchto pigmentů se na SEM mikrofotografii odlišují odstínem šedi, proto bylo provedeno prahování podle systému RGB. U monochromatického obrázku byla hodnota úrovně jasu (interval 0 – 255) rozdělena do čtyř intervalů, čímž byly postupně vybrány jednotlivé pigmenty:

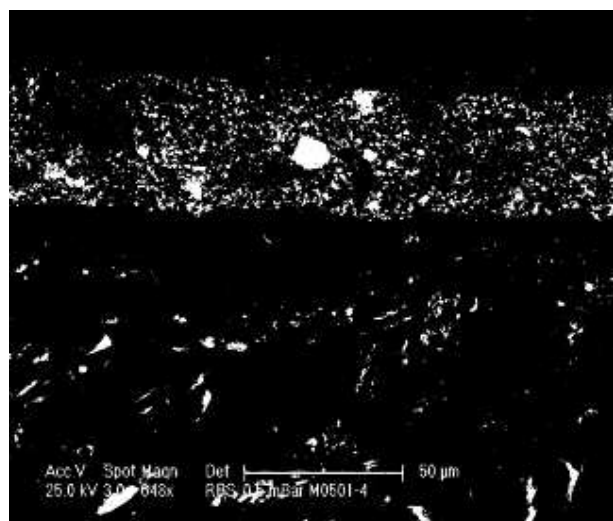
- 1) 255-250, který zahrnuje pouze částice rumělky
- 2) 255-155, částice rumělky a olovnaté běloby
- 3) 255-90 částice rumělky, olovnaté běloby a hlinek
- 4) 255-50 kromě všech předešlých částic tento interval zahrnul i částice s vysokým obsahem uhlíkaté černě s relativně nejmenší intenzitou (obr. 2.6, 2.7, 2.8, 2.9).



Obr. 2.6: Binární obraz částic rumělky odpovídajících rozsahu intenzit 255-250 ve vzorku M0501-4.



Obr. 2.7: Binární obraz částic rumělky a olovnaté běloby odpovídajících rozsahu intenzit 255-155 ve vzorku M0501-4.



Obr. 2.8: Binární obraz částic rumělky, olovnaté běloby a hlinek odpovídajících rozsahu intenzit 255-90 ve vzorku M0501-4.



Obr. 2.9: Binární obraz částic rumělky, olovnaté běloby, hlinek a částic s vysokým obsahem uhlíkaté černi odpovídajících rozsahu intenzit 255-50 ve vzorku M0501-4.

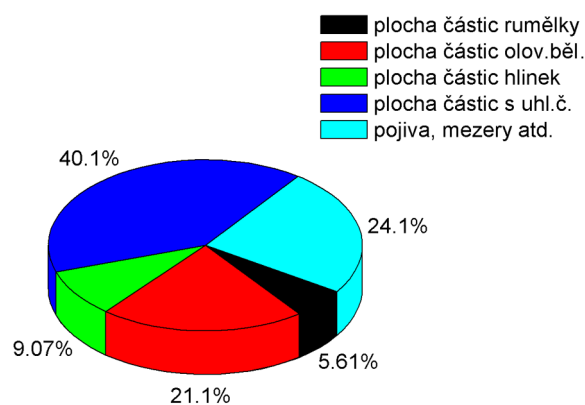
Použitím vhodných matematických, morfologických a logických operací s jednotlivými binárními obrazy, za použití masky pro vrstvu 2, byly následně vybrány pouze částice zvoleného pigmentu a pro ně byly spočítány hodnoty jednotlivých příznaků. Výsledky kvantifikace tvarových parametrů jednotlivých pigmentů jsou uvedeny v tabulce 2.2.

Tab. 2.2: Vybrané morfologické příznaky charakterizující tvar a velikost částic jednotlivých pigmentů ve vrstvě 2.

Druh částice	Morfologické příznaky				
	Max. Feret (μm)	Min. Feret (μm)	Obvod (μm)	Cirkularita	Protažení
Rumělka	1,20850	0,74045	3,29630	0,84321	1,69450
Olovnatá běloba	0,79661	0,47522	2,09910	0,86419	1,65700
Hlinky	0,70312	0,43835	1,75780	0,92522	1,61740
Částice s vysokým obsahem uhlíkaté černi	1,80440	1,06200	5,05880	0,69778	1,71660

Dle vypočtených průměrných tvarových charakteristik je zřejmé, že nejzaoblenější jsou částice hlinek, které mají současně nejmenší hodnotu protažení. Naopak největší hodnotu protažení a nejmenší zaoblenost vykazují částice s vysokým podílem uhlíkaté černi. Tvarové charakteristiky rumělky a olovnaté běloby jsou velmi obdobné, ale částice běloby jsou menší než částice rumělky.

Binární obrazy jednotlivých pigmentů byly využity k vyjádření plošného zastoupení různých pigmentů v jedné vrstvě. Vypočtené relativní zastoupení různých typů částic ve směsné barevné vrstvě 2 vzorku M0501-4 je vyjádřeno na obr. 2.10. Nejvyšší plošné procentuelní zastoupení mají částice s uhlíkatou černí a naopak nejmenší částice rumělky.



Obr. 2.10: Plošné zastoupení jednotlivých pigmentů ve vrstvě 2 vzorku M0501-4.

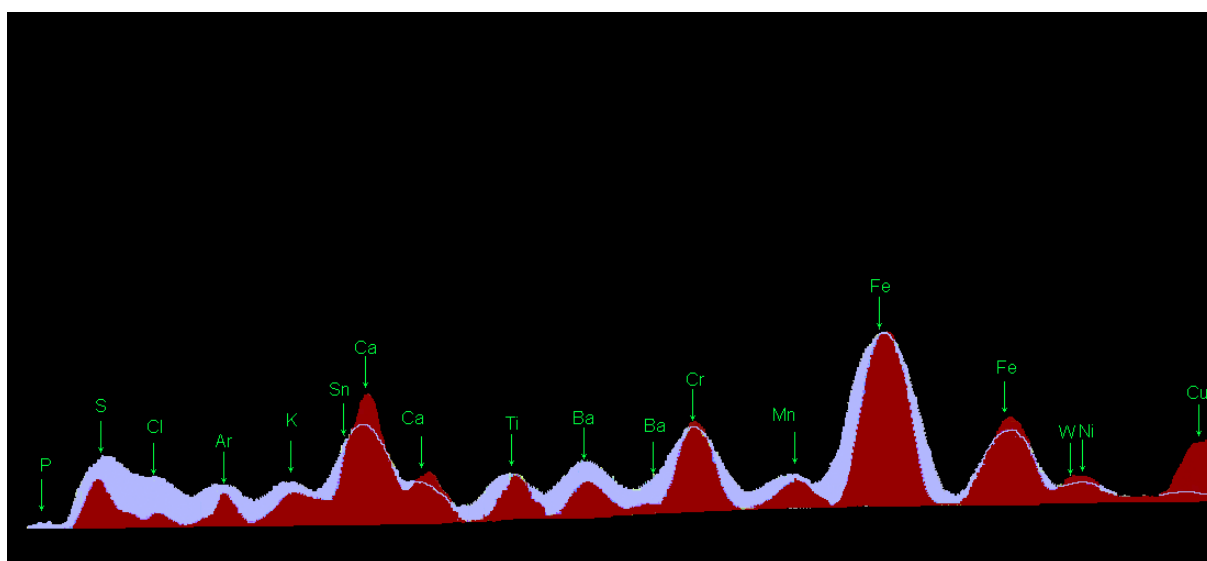
3. Mobilní rtg fluorescence

Téma třetího okruhu je spjato se současným boomem mobilních technik, které pracují *in-situ*. Na vybraných plátňových obrazech z okruhu tzv. Vídeňské školy 19. stol – „Portréty Kateřiny II.“ a portréty „Dívky v orientálním šatu“ bylo provedeno porovnání dvou mobilních rtg fluorescenčních přístrojů. Měření proběhla přímo v Moravské galerii v Brně.

Výsledky prvkové analýzy téměř identických bodů poskytnuté oběma testovanými přístroji byly nejprve srovnány vzájemně a následně byly v případě „Dívky v orientálním šatu“ konfrontovány i s výsledky SEM/EDX na odebraných fragmentech.

Použitá rtg fluorescenční zařízení se lišila rentgenkami i konstrukcí. Přístroj MOLAB byl vyroben na zakázku pro potřeby italské mobilní laboratoře MOLAB (W rentgenka, detektor chlazený Peltierem, detekční rozsah dle výrobce Si-U, prostorové rozlišení 4 mm při vzdálenosti cca 2 cm od objektu). Druhý přístroj, X-MET 3000 TX, je komerčně vyráběn firmou Oxford Instruments (Ag rentgenka, polovodičový detektor, detekční rozsah dle výrobce Ti-U, prostorové rozlišení 5 mm při vzdálenosti cca 4-8 mm od objektu).

Rozdílná rozlišení detektorů srovnávaných přístrojů mají vliv na interpretaci koincidujících linií a rozdíly jsou i v mezi detekce. K porovnání rozlišení a citlivosti komparovaných mobilních XRF analyzátorů byly přes sebe položeny části jejich naměřených spekter v oblasti 0 - 8.23 keV, obr. 3.1. Jednalo se o analýzy stejného místa na portréty „Dívka v orientální šatu“. Červeně znázorněné spektrum bylo pořízeno přístrojem MOLAB a bledě modré spektrum přístrojem X-MET 3000 TX. Spektra byla normalizována na Fe.



Obr. 3.1.: Grafické porovnání analýz 10 (MOLAB, červená) a 30 (X-MET 3000 TX, modrá).

Z obr 3.1 je dobře patrné, že spektrum přístroje MOLAB (červené) vykazuje ostřejší píky, což souvisí s lepším rozlišením detektoru. Kriticky se tento rozdíl projevuje zejména v oblasti lehkých prvků. Komerční XRF zařízení je kalibrováno pro oblast těžkých prvků, detekční limit se směrem k lehčím prvkům při měření na vzduchu navíc strmě zvyšuje. U obou zařízení je mez detekce u těžkých prvků v lehké matrici nižší než u SEM/EDX. Obě zařízení umožnila shodně identifikovat hlavní prvky. Detekci prvků lehčích než K lze obecně v případě mobilní XRF považovat za spornou. Díky hlubšímu dosahu metody za daných pracovních podmínek se dobře podařilo diagnostikovat i složení podpovrchových vrstev.

Vzhledem ke své maximální šetrnosti a možnosti spolehlivé identifikace hlavních prvků v materiálech barevných vrstev, se metoda mobilní rtg fluorescence ukázala jako velmi vhodná pro prvotní screenig a vytipování míst odběru vzorků pro laboratorní techniky. Z provedených testů je zřejmé, že laboratorní analytické techniky není prozatím možné mobilními přístroji v problematice materiálového průzkumu plnohodnotně nahradit, neboť laboratorní techniky přinášejí podrobnější a preciznější informace nejen o fázovém a kvantitativním složení, ale i potřebné údaje o stratigrafii vrstev uměleckého díla.

Pigmenty, minerály a jiné fáze diskutované v souhrnu

Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Cerusit	CaCO_3
Hematit	Fe_2O_3
Hlinky (okry, železité červeně)	hydratované a nehydratované oxidy železité: goethit $\text{FeO}(\text{OH})$, hematit Fe_2O_3 ve směsi s hlinkou - křemičitanem hlinitým
Chlorit	skupina monoklinických nebo triklinických phyllosilikátů obsahujících Mg, Al, Fe a také Cr, Li, Mn, Ni, Zn
Kalcit	CaCO_3
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Křemen	SiO_2
Olovanatá běloba	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
Rumělka	HgS
Sádrovec (sádra)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Seladonit	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Uhlíkatá čern	C