

Č. zak.: EAGLE-028-1/2022

Čelákovice, 12. June 2023

Zákazník: XXXXX

Zpráva o analýze

Do laboratoře vzorky doručeny dne: 08. 04. 2022.

Název objektu: malba na plátně „Madona s dítětem“

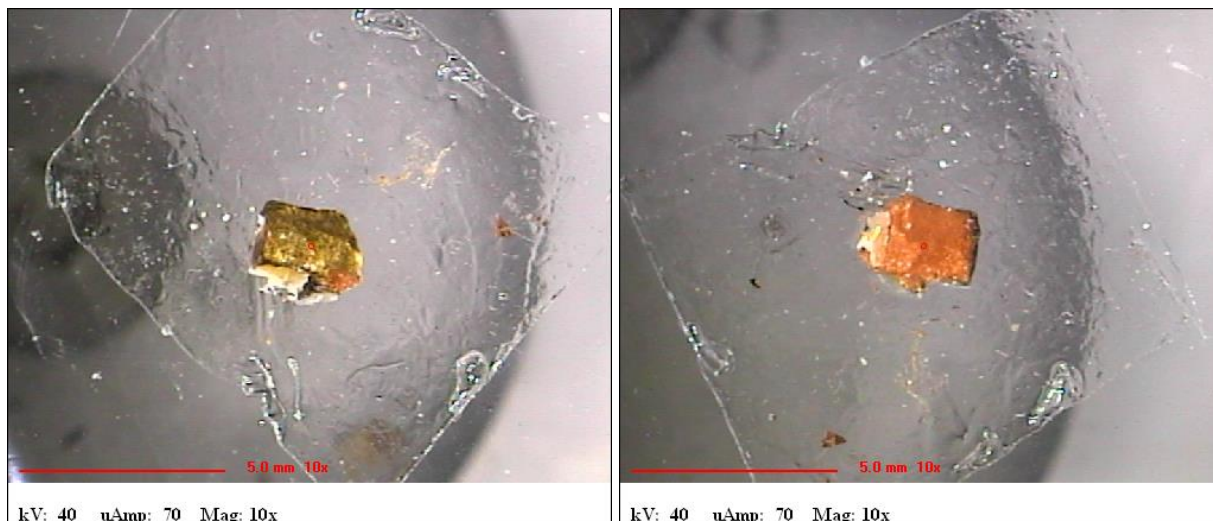
Požadováno:

- stanovit o jaký kov/slitinu v pokovení úlomku se jedná,
- určit stratigrafii a provést rozbor vrstev dle možností.

Předložený vzorek (obr. 1):

- jeden úlomek s vrstvou lesklého žlutého kovu na jedné straně, odebraný z oblasti plastického reliéfu (obrázky předmětné madony dodané zadavatelkou analýzy jsou přiloženy na konci této zprávy).

Obr. 1 Předložený úlomek, vlevo strana s pokovením, vpravo spodní strana, měřítko-červená úsečka =5 mm



Použité metody:

a/ Obrazová dokumentace dodaných vzorků (digitální fotoaparát, makrooptika).

b/ Stratigrafie vrstev na povrchu vzorků:

Příprava nábrusů pro určení stratigrafie (posloupnosti) nátěrových systémů:

- impregnace vzorků akrylátovou pryskyřicí (Paraloid) nebo epoxidovou pryskyřicí pro zabránění vydrolování a vymývání během odběru částí a přípravy nábrusů, dle potřeby;
- výběr a oddělení zájmových částí vzorků (odlomením, řezem diamantovým kotoučem apod.);
- zalití úlomků nátěrovými vrstvami kolmo nebo dle potřeby šikmo k povrchu do transparentní pryskyřice;
- vybroušení povrchu na brusných papírech pod vodou, doleštění diamantovými suspenzemi.

Mikroskopická obrazová dokumentace nábrusů v odraženém viditelném bílém světle a fluorescence v UV-A záření ($\lambda \sim 365$ nm), doplnění měřítka podle kalibrace zobrazovací soustavy, popis kladu vrstev včetně jejich vyznačení v obrazech.

c/ analýza složení zbytků barevných vrstev:

Analýza prvkového složení spodních nátěrových vrstev metodou mikro XRF. Měřeno na nábrusech ve vakuu bez překrytí vzorku.

Odebrání vzorků ze spodních barevných vrstev. Analýza materiálu nátěrů metodu FTIR ATR (ZnSe krystal). Měřeno v rozsahu $4000 - 550 \text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} . Určení možných/blízkých chemických látek porovnáním s knihovnami spekter anorganických a organických látek.

Použité přístroje a pomůcky:

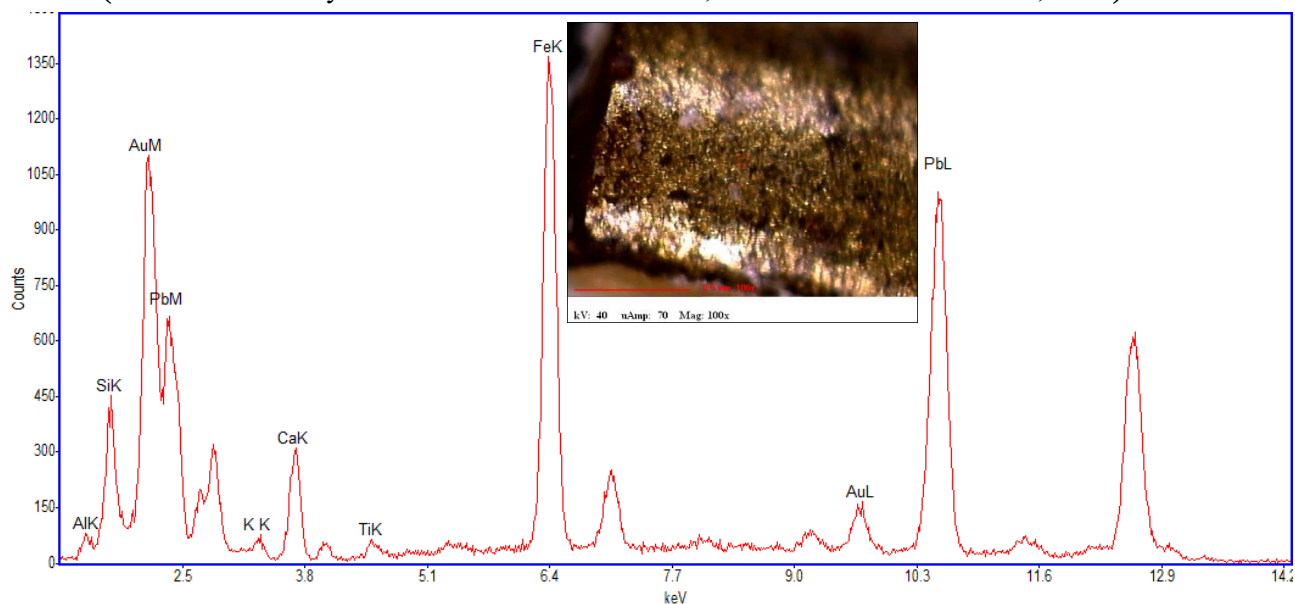
- **digitální fotoaparát** s objektivy, mezikroužky, makrostativem a osvětlovači;
- **lupa ruční** zvětšení $\sim 3\times$;
- **stereomikroskop**, zvětšení cca $6 - 40\times$, režim šikmo dopadajícího světla;
- **invertovaný mikroskop (objektivy $5\times$, $10\times$ a $20\times$)** s kamerou pro dokumentaci;
- **osvětlovač s UV-A diodou** ($\lambda \sim 365$ nm), UV a příslušné optické filtry;
- **sw pro analýzu obrazu, analytický sw pro výpočty a grafické zobrazení výsledků**;
- **měřítka kalibrační přesné** (1 cm s dělením na 0,1 mm), „L“ **měřítka fotografická** (mm+cm);
- **standard pro kalibraci bílé** – DANES PICTA tabulka GC3;
- **tlakové zalévací zařízení, formy a další pomůcky** pro zalití vzorků do pryskyřice;
- **transparentní zalévací pryskyřice** (Kulzer Technovit 4006SE);
- **metalografická bruska** pro broušení pod vodou + spotřební materiál: brusné papíry Struers 500-4000, leštící kotouče, brusné a leštící diamantové suspenze;
- **předvážky** (0,01 g);
- **rentgenový fluorescenční mikrospektrometr (XRF)**, umožňující analyzovat přítomnost chemických prvků od sodíku po uran (Na – U) při měření ve vakuu a bez překrytí vzorku;
- **infračervený spektrometr (FTIR) + ATR modul (ZnSe krystal)**, knihovny spekter anorganických a organických látek;
- **drobné laboratorní přístroje, pomůcky, materiál a chemikálie** (ethanol denaturovaný, popisovače, destilovaná voda, fixační materiál a pomůcky pro XRF mikroanalýzu, laboratorní sklo, achátová třecí miska s tloučkem, lžičky, pinzety, skalpely, KBr bezvodý pro FTIR, lisovací formy 13 mm a hydraulický lis pro přípravu tablet pro FTIR, apod.).

Výsledky analýzy:

A/ Analýza vrstvy žlutého kovu na povrchu úlomku

Vrstva lesklého žlutého kovu, kladená na silné červené vrstvě, byla analyzována přímo na úlomku, proto spolu s charakteristickými čarami prvků ze slitiny pokovení jsou součástí spekter i charakteristické čáry prvků obsažených v podložní(ch) vrstvě/vrstvách. XRF spektrum a místo analýzy jsou na obr. 2.

Obr. 2 XRF spektrum pokovení úlomku žlutým kovem. Vložený obrázek ukazuje místo analýzy (ohraňené červeným kroužkem ve středu obrázku, měřítko-červená úsečka= 0,5 mm)



Výsledek analýzy ukazuje na **pokovení povrchu úlomků plátkovým zlatem** s malou příměsí mědi (cca $5 \pm 2\%$). Ostatní chemické prvky přísluší podkladovým vrstvám.

B/ Stratigrafie vrstev předloženého úlomku

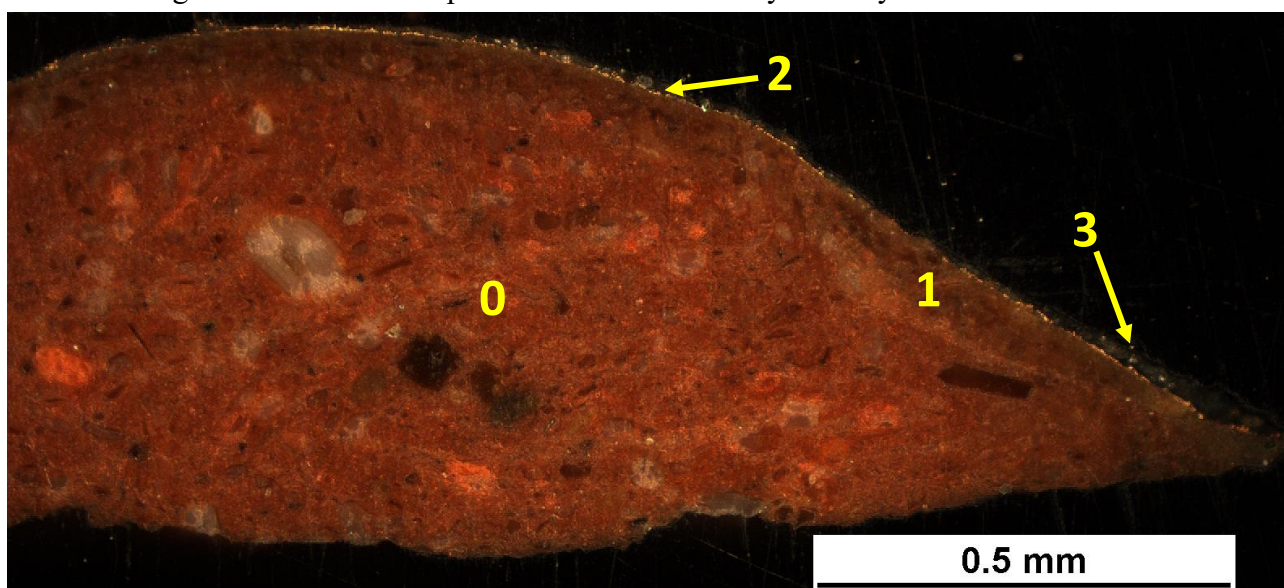
Podkladová vrstva (na obr. 3 a 4 označena „0“) je tvořena cihlově červeným pojivem, ve kterém jsou bílá (bezbarvá), červená a tmavá až černá minerální zrna.

Na povrchu úlomku je tenká vrstva hmoty jen málo odlišné barvy („1“), která již neobsahuje větší minerální zrna.

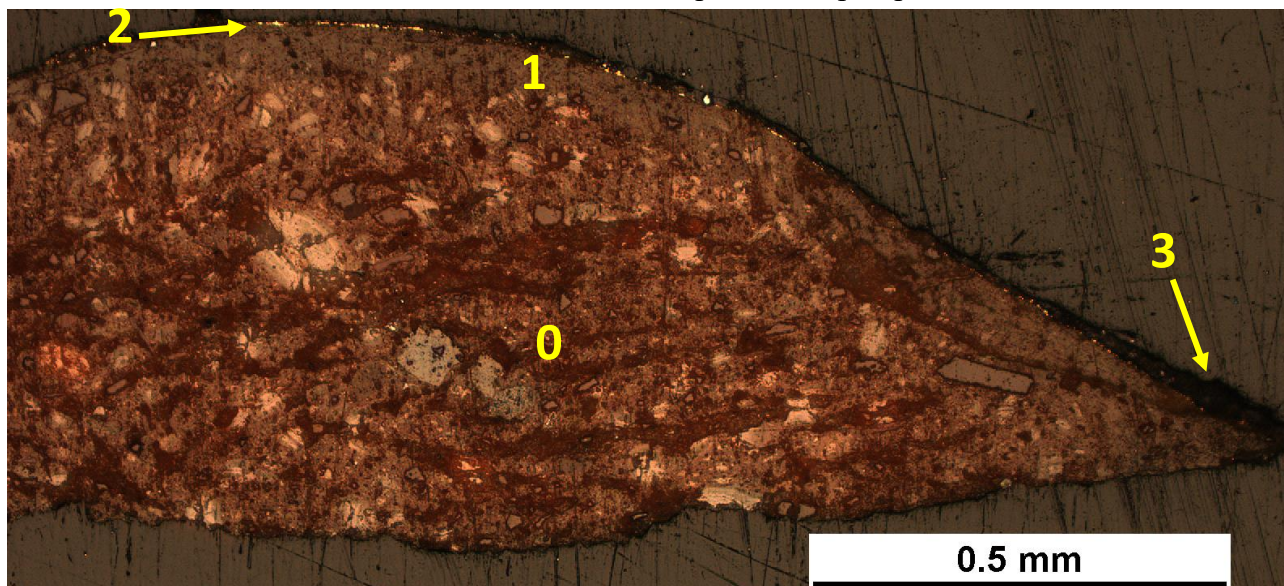
Na této vrstvě je kladna tenká kovová fólie ze žlutého kovu (zlata) – „2“.

V místech, která byla původně v prohlubních plastického reliéfu koruny madony, byly nalezeny zbytky transparentní bezbarvé voskovité hmoty („3“).

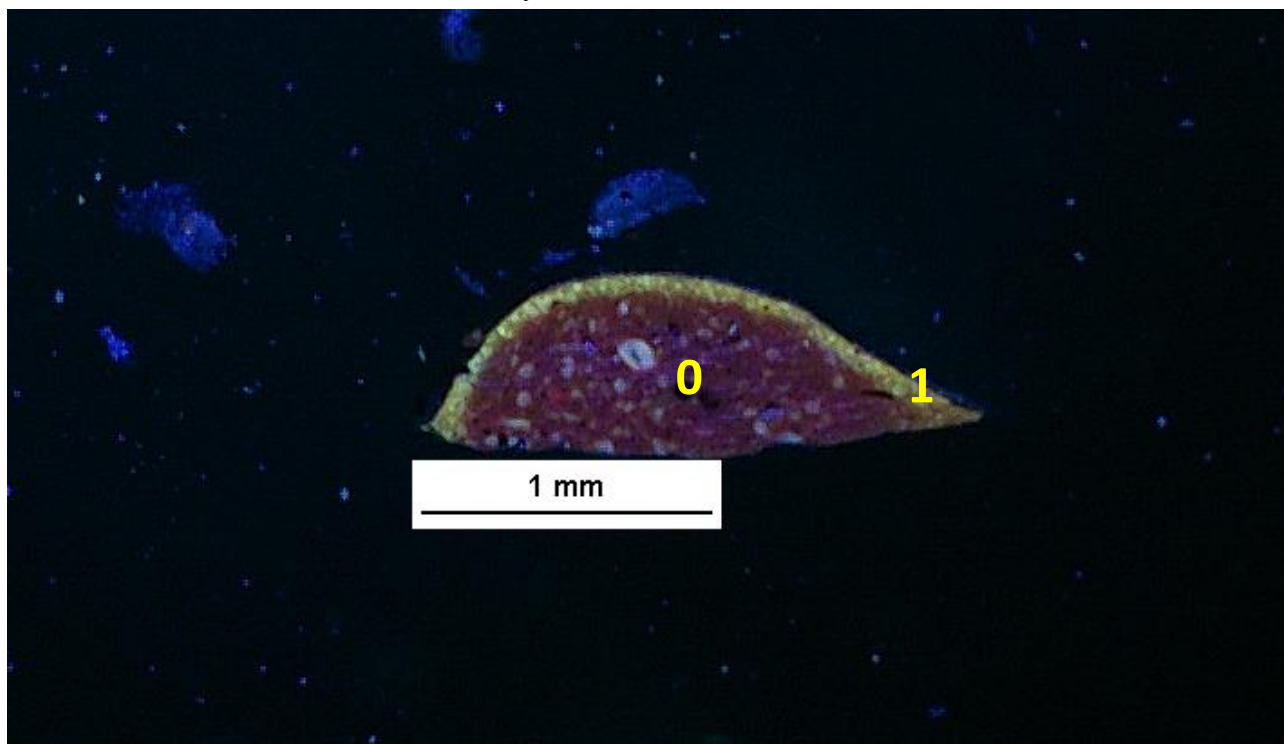
Obr. 3 Stratigrafie vrstev úlomku plastického reliéfu koruny madony v odraženém viditelném světle



Obr. 4 Stratigrafie vrstev úlomku plastického reliéfu koruny madony v odraženém viditelném polarizovaném světle – zvýrazněny minerální částice a červené pojivo ve vrstvě „0“ a naopak absence těchto částic ve vrstvě „1“ ležící bezprostředně pod pokovením



Obr. 5 Fluorescence vrstev úlomku plastického reliéfu koruny madony po osvětlení UVA zářením, vrstva „1“ ležící bezprostředně pod pokovením vykazuje výraznou žlutou fluorescence. Z technických důvodů není možno provést záznam fluorescence ve stejném měřítku, jako zobrazení vrstev na obr. 4 a 5 výše.

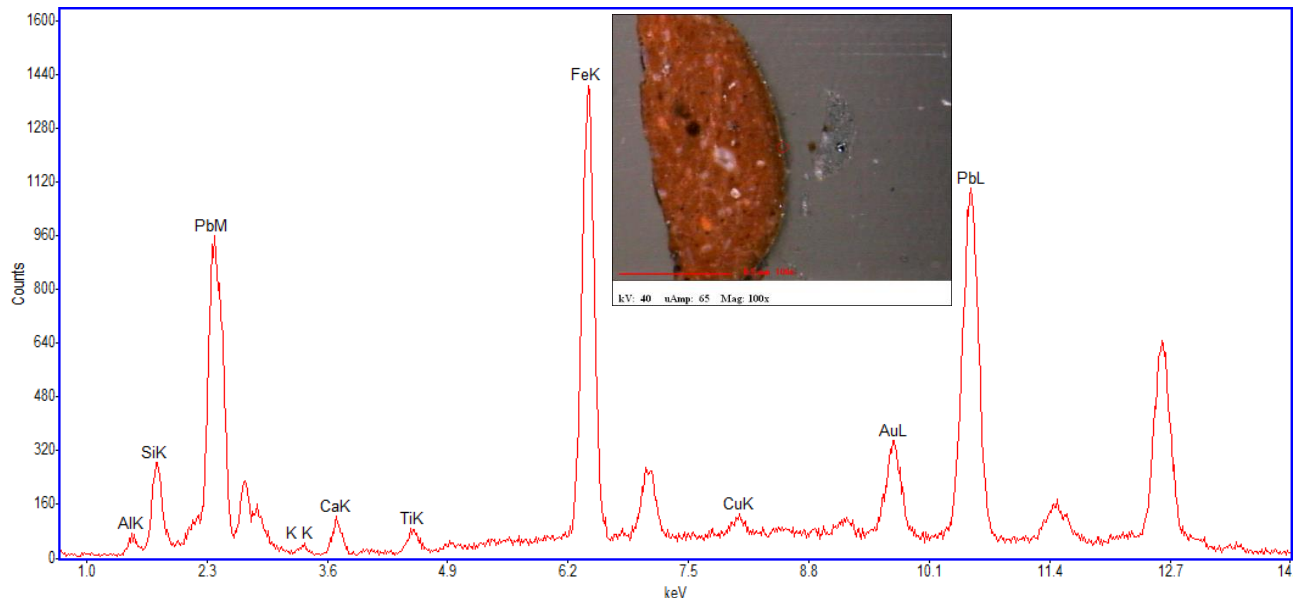


C/ Chemický rozbor vrstev předloženého úlomku

C1/ kovová vrstva ozn. „2“ na obr. 3 a 4

Vrstva lesklého žlutého kovu, kladená na silné červené vrstvě, byla analyzována na nábrusu, jak je patrné z obrázku z místa analýzy (vložený obrázek ve spektru ozn. Obr. 5). Protože se jedná o velmi tenkou kovovou fólii, jsou spolu s charakteristickými čarami prvků ze slitiny pokovení součástí spekter i charakteristické čáry prvků obsažených v podložní vrstvě. XRF spektrum a místo analýzy jsou na obr. 5.

Obr. 5 XRF spektrum pokovení úlomku žlutým kovem. Vložený obrázek ukazuje místo analýzy (ohraňené červeným kroužkem ve středu obrázku, měřítko-červená úsečka= 0,5 mm)

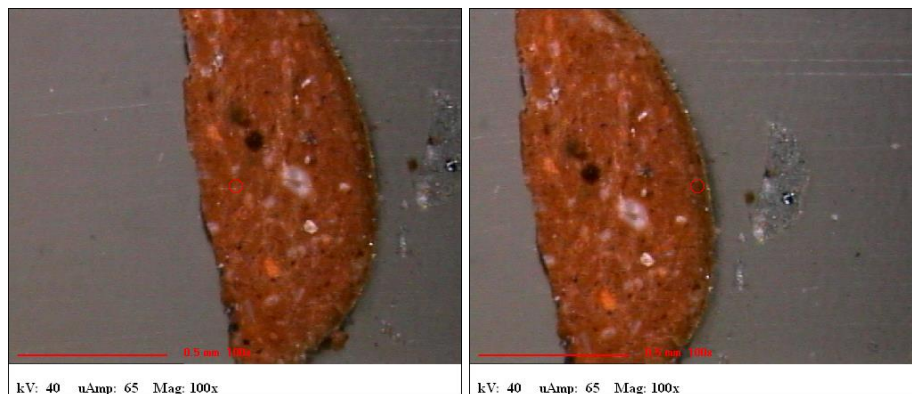


Shodně jako v odst. A/ výsledek analýzy ukazuje na **pokovení povrchu úlomku plátkovým zlatem** s malou příměsí mědi (cca $5\pm 2\%$). Ostatní chemické prvky přísluší podkladové vrstvě.

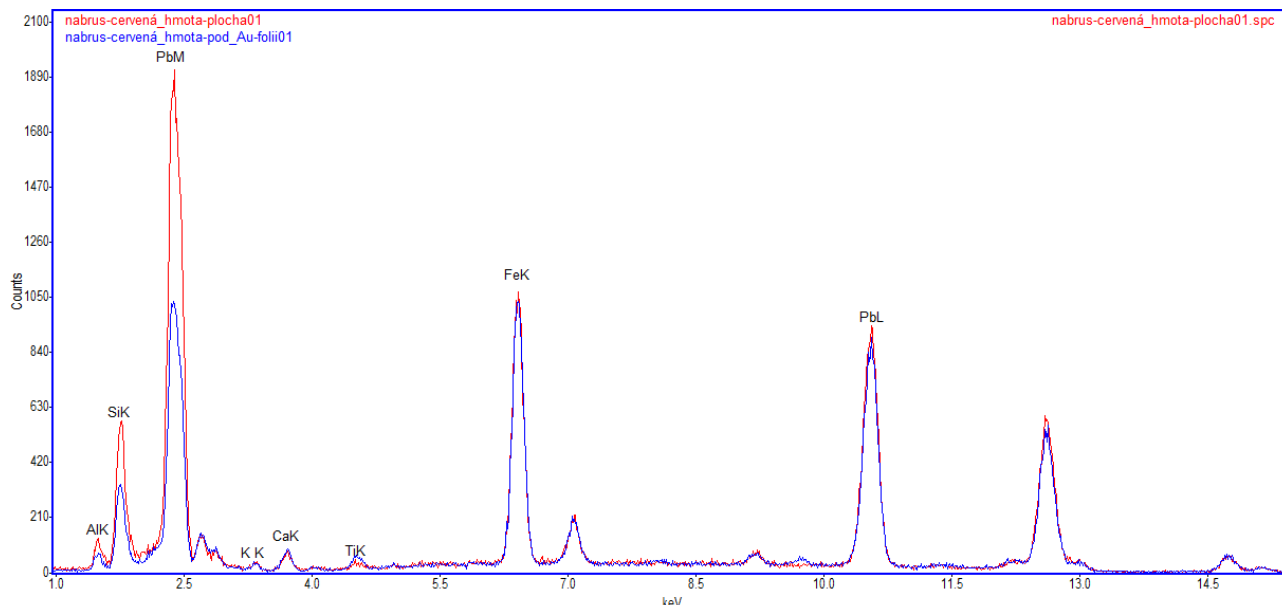
C2/ Červené vrstvy ozn. „0“ a „1“ na obr. 3 a 4

Spodní silná červená vrstva (ozn. „0“) obsahuje větší minerální částice. Pojivo vrstvy je cihlově červené a velmi blízké materiálu následné tenké vrstvy ozn. „1“, která leží bezprostředně pod pokovením. Tato vrstva neobsahuje rozpoznatelné větší minerální částice. Příklad míst analýzy obou vrstev je na obr. 6, XRF spektra z obou vrstev jsou na obr. 7.

Obr. 6 Příklad míst analýzy cihlově červených vrstev, vlevo pro spodní silnou vrstvu „0“ s minerálními zrny, vpravo pro vrstvu „1“ pod pokovením, místo analýzy je ohraňené červeným kroužkem ve středu obrázku, měřítko-červená úsečka= 0,5 mm



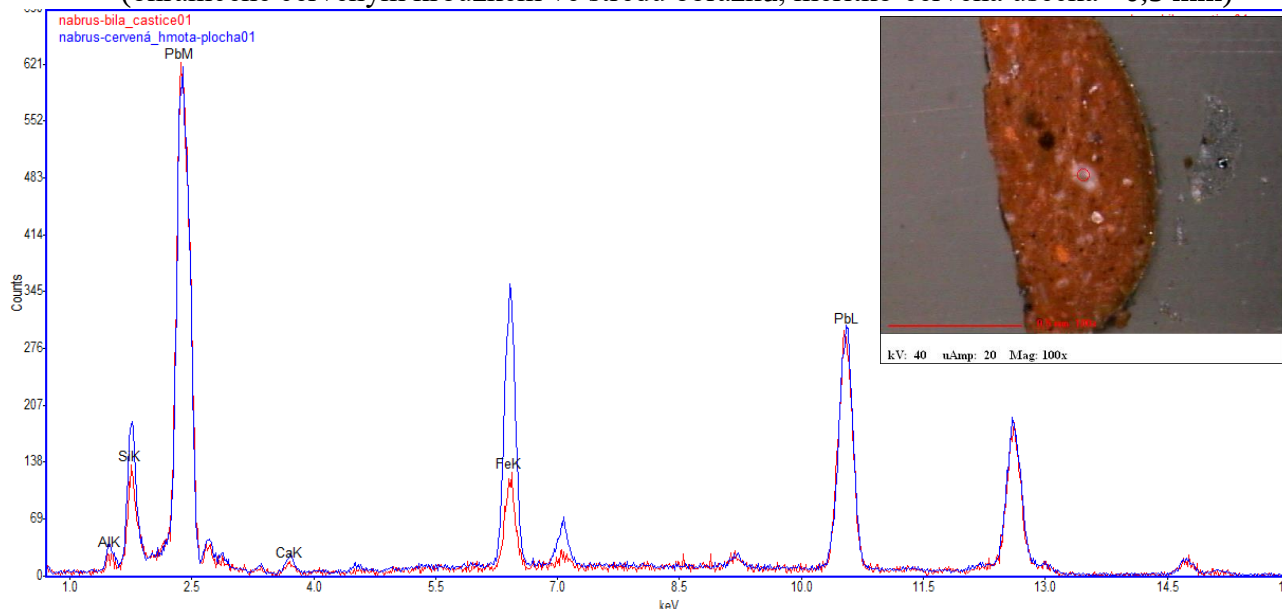
Obr. 7 XRF spektra cihlově červených vrstev (spektrum z vrstvy „0“ a „1“)



Prvkové složení obou vrstev je blízké: ukazuje na obsah alumosilikátu (hlinky, jílu, kaolínu,...), pravděpodobně olovnaté běloby a oxidů železa jako cihlově červeného pigmentu. Spodní vrstva pravděpodobně obsahuje více alumosilikátu a případně i křemene.

Bílá větší částice na povrchu nábrusu byla analyzována zvlášť. XRF spektrum a místo analýzy jsou na obr. 8.

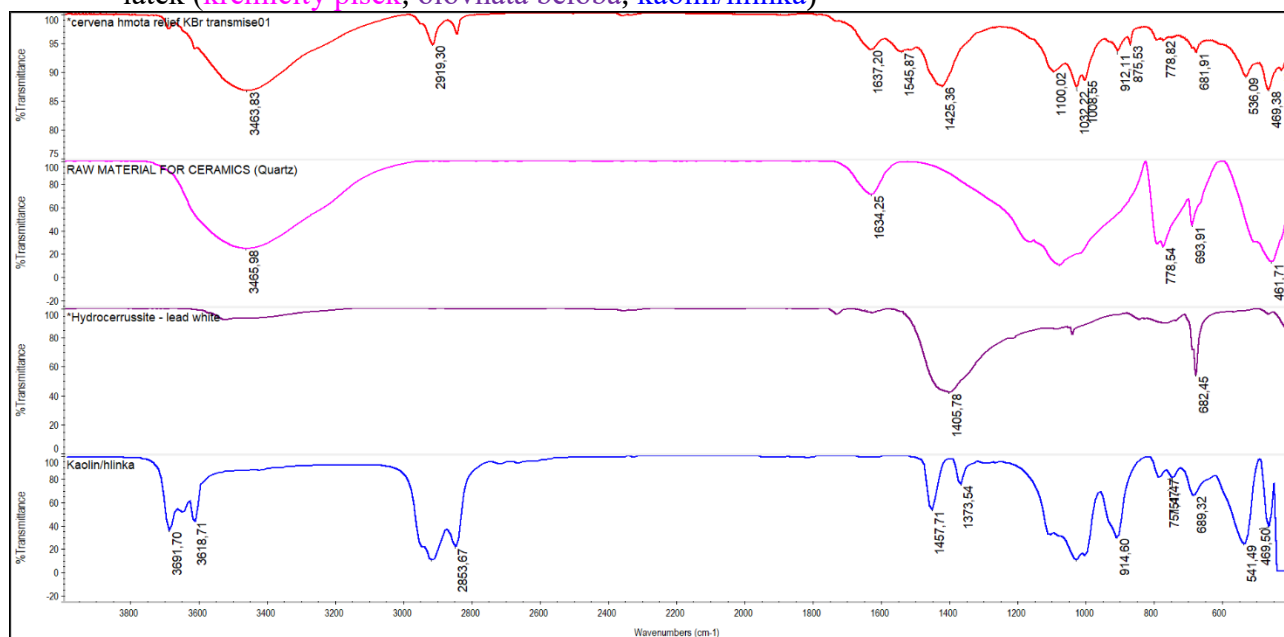
Obr. 8 XRF spektrum bílé částice v materiálu vrstvy „0“. Vložený obrázek ukazuje místo analýzy (ohrazené červeným kroužkem ve středu obrázku, měřítko-červená úsečka= 0,5 mm)



V bílé částici/oblasti byla detekována výrazně nižší koncentrace železa (Fe) a dále prvků příslušných pravděpodobně hlince/kaolínu. To ukazuje na možnost, že se jedná o větší částici olovnaté běloby, kdy signál ostatních prvků pochází zpod této částice nebo z jejího okolí, které je ještě vybudeno rentgenovým svazkem.

Chemické látky v obou vrstvách byly identifikovány pomocí FTIR spektrometrie v transmisním uspořádání. Vzorek byl připraven ve formě KBr tablety společně z materiálu obou vrstev, protože je od sebe nebylo v mikroskopickém vzorku možné spolehlivě odseparovat. FTIR spektrum a spektra pravděpodobných látek identifikovaných ve vzorku jsou na obr. 9.

Obr. 9 FTIR spektrum **materiálu obou červených vrstev** a spektra pravděpodobně identifikovaných látek (**křemičitý písek**, **olovnatá běloba**, **kaolín/hlínka**)

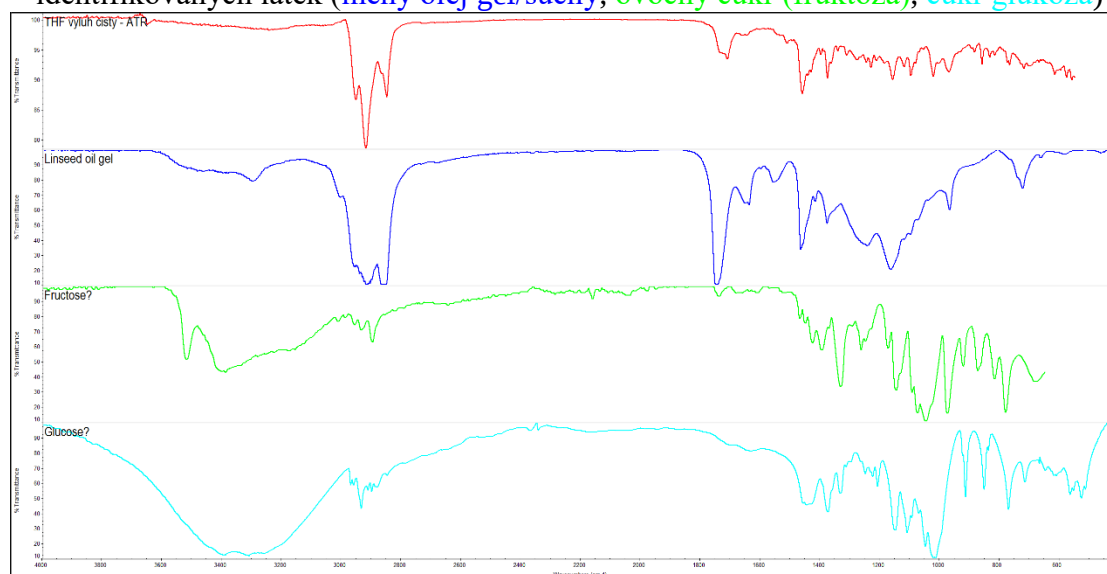


V červených vrstvách byla kombinací metod identifikována pravděpodobná přítomnost křemene (křemičitého písku), olovnaté běloby a jílu/kaolínu/hlínky, pravděpodobně pigmentované oxidy železa. Ze složení a zabarvení lze usuzovat na přítomnost bolusu červené barvy („Arménský bolus¹“).

Pojiva a další složky červených vrstev ozn. „0“ a „1“

Rozetřený materiál vrstev „0“ a „1“ byl opakovaně vyloužen tetrahydrofuranem (THF) v ultrazvukové lázni. Roztok byl oddělen od nerozpustné frakce opakovanou dekantací a centrifugací. Látky rozpuštěné v THF byly poté získány odpařením rozpouštědla za pokojové teploty na hodinovém skle. Získané mikroskopické množství gelovitého nažloutlého odparku bylo analyzováno pomocí FTIR/ATR (ZnSe). Výsledné spektrum a možné identifikované látky jsou na obr. 10.

Obr. 10 FTIR spektrum THF výluhu z **materiálu obou červených vrstev** a spektra pravděpodobně identifikovaných látek (**lněný olej gel/suchý**, **ovocný cukr (fruktóza)**, **cukr glukóza**)



¹ Hradil, David; Hradilová, Janka; Bezdička, Petr; Serendan, Cristina (2017). "Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional poliment material "Armenian bole": Truly red clay, or rather bauxite?". *Applied Clay Science*. **135**: 271–281. doi:10.1016/j.clay.2016.10.004

Pojivo obou červených vrstev (ozn. „0“ a „1“) se nepodařilo spolehlivě určit. Byl očekáván nález klihu (zaječího nebo jiného zvířecího), ale nepodařilo se jej použitými metodami identifikovat. Vzhledem k analýze výluhu lze ale usuzovat na možnost pojení nebo nasycení svrchní vrstvy pod zlacením (ozn. „1“) lněným olejem, což by korespondovalo se zjištěnou žlutou fluorescencí této vrstvy po ozáření UV-A světlem².

Další látky lze identifikovat jen velmi přibližně, s malou pravděpodobností. Je možné, že vrstvy obsahují cukry, které jsou součástí medu (fruktózu a glukózu). Přídavek medu do polimentu je v historických předpisech uváděn, viz např. výše zmíněný článek autorů Hradil a kol.¹.

Shrnutí výsledků

Předložený úlomek je na povrchu zlacený plátkovým zlatem.

Na zlaté vrstvě na povrchu byla lokálně detekována přítomnost včelího vosku, zvláště v místech, která ležela původně v prohlubních reliéfu (koruny madony).

Spodní silná vrstva („0“), tvořící tvar reliéfu, je pravděpodobně složena z polimentu a olovnaté běloby, pravděpodobně s přídavkem křemičitého písku. Nepodařilo se spolehlivě určit, čím byl materiál pojen. Obsahuje větší minerální částice, tj. materiál nebyl zpracován do takové jemnosti, která je nutná pro nanášení zlacení plátkovým zlatem.

Tenká vrstva („1“) tvořící základ pod zlacením, má jemnou strukturu bez rozpoznatelných minerálních zrn a téměř shodné prvkové složení jako silná vrstva spodní. Byla u ní zjištěna výrazná žlutá fluorescence po osvětlení UV-A světlem. To spolu s výsledky dalších analýz ukazuje na možnost jejího pojení nebo nátěru lněným olejem (mixtion?), což by bylo v souladu s tím, že povrch zlata na obrázcích zaslaných zadavatelem (str. 9 – 12) je matný.

V červených vrstvách („0“ a „1“) byla pravděpodobně detekována přítomnost sacharidů, což by mohlo ukazovat na použití medu při přípravě směsi.

Vzhledem k malým rozměrům vzorku nebylo možno provést další zkoušky, které by mohly výše uvedená pravděpodobnostní tvrzení potvrdit nebo vyvrátit.

Výsledky analýz se vztahují pouze ke zkoumaným vzorkům.

Odstín barevných vrstev na (mikro)fotografiích se může mírně lišit od skutečného odstínu vlivem nastavení barevného podání v řetězci kamera, monitor nebo tiskárna.

Zbylou část vzorků ponecháváme v úschově v laboratoři po dobu tří měsíců od data „Zprávy o analýze“. Po této době budou zlikvidovány. Pokud máte zájem o jejich vrácení, kontaktujte nás v této době. Při požadavku na vrácení je obratem zašleme.

Zprávu o analýze zasíláme v elektronické verzi. Pokud byste ji požadovali v písemné formě, kontaktujte nás a my vám jej obratem zašleme.

Zpracoval:

RNDr. Tomáš Kmječ, Ph.D.

² Antonino Cosentino, *Multispectral imaging and the art expert*, Cultural Heritage Science Open Source, chsopensource.org, VOL. 27 NO. 2 (2015), Acı Sant'Antonio, Italy. E-mail: antoninocose@gmail.com