FORUM / 2021 / ROČ. XI / Č. 1

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2021 / Vol. XI / No. 1
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2021
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

NEINVAZIVNÍ STRUKTURNÍ ANALÝZA VÝTVARNÝCH MATERIÁLŮ NA DÍLECH JOSEFA ČAPKA, EMILA FILLY, VÁCLAVA ŠPÁLY A JANA ZRZAVÉHO Z 1. POLOVINY 20. STOLETÍ

Radka Šefců • Václava Antušková

Národní galerie Praha

Ing. Radka Šefců se v Národní galerii Praha primárně věnuje přírodovědným průzkumům, identifikaci historických anorganických a organických výtvarných materiálů uměleckých děl. (radka.sefcu@ngprague.cz)

Příspěvek představuje možnosti využití neinvazivních metod strukturní analýzy při průzkumu malby. Výsledky prokázaly, že jednoznačné určení řady výtvarných materiálů je možné bez nutnosti odběru vzorků. Pomocí kombinace Ramanovy a infračervené spektroskopie byly identifikovány pigmenty i pojiva na vybraných dílech předních českých malířů 1. poloviny 20. století – Josefa Čapka, Emila Filly, Václava Špály a Jana Zrzavého. Ramanovou spektroskopií byla potvrzena především široká škála bílých pigmentů. Dobrých výsledků bylo dosahováno i při měření červených, modrých a většiny žlutých ploch malby. Identifikace zelených pigmentů byla často nemožná v důsledku jejich silné fluorescence. Jako pojivo byl infračervenou spektroskopií u většiny analyzovaných děl potvrzen olej. Shromážděná data představují důležité podklady pro stanovení materiálů charakteristických pro daného umělce (jeho paletu) a jejich vývoj v čase. Získané údaje dále poslouží jako komparační materiál při posuzování pravosti výtvarných děl.
Klíčová slova: neinvazivní analýza, Ramanova spektroskopie, infračervená spektroskopie, pigmenty, Josef Čapek, Emil Filla, Václav Špála, Jan Zrzavý

NON-INVASIVE STRUCTURAL ANALYSIS OF ART MATERIALS USED IN PAINTINGS BY JOSEF ČAPEK, EMIL FILLA, VÁCLAV ŠPÁLA AND JAN ZRZAVÝ DATING BACK TO THE FIRST HALF OF THE 20TH CENTURY

The paper presents the possibilities of using non-invasive methods of structural analysis in research of paintings. It was proved that unambiguous identification of a number of art materials is possible without the need for sampling. Combination of Raman and infrared spectroscopies enabled to identify pigments and binders in selected works by leading Czech painters of the first half of the 20th century – Josef Čapek, Emil Filla, Václav Špála and Jan Zrzavý. Raman spectroscopy confirmed the presence of a wide range of white pigments. Good results were also achieved when measuring red, blue and most of the yellow areas of the paintings. Identification of green pigments was often impossible due to their strong fluorescence. Oil was confirmed by the infrared spectroscopy as the binding medium in most of the analysed works. The collected data represent a valuable background for the determination of art materials characteristic of a given painter (and their palette) and their development over time. The obtained results will further serve as comparative material in assessing the authenticity of the artworks.
Keywords: non-invasive analysis, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, pigments, Josef Čapek, Emil Filla, Václav Špála, Jan Zrzavý

Cílem práce je prezentovat možnosti, rozsah, přístup, ale i limity mobilních neinvazivních spektroskopických metod při průzkumu obrazů významných českých malířů 1. poloviny 20. století ze sbírek Národní galerie Praha. V rámci rozsáhlého projektu, zabývajícího se odhalováním padělků, byl kladen důraz na získání a vytvoření unikátní základny dat, týkající se specifik autorských malířských technik a možnosti užívání dobových výtvarných materiálů. Významně tím byla rozšířena znalost výtvarné praxe umělců 1. poloviny 20. století a byla shromážděna základní databáze užitých výtvarných materiálů. To umožní rozpoznat autorské specifické materiálové markanty, které mohou být klíčové pro efektivní verifikaci originálu, respektive při odhalení falz.

Mobilní Ramanova a infračervená spektroskopie byly v rámci projektu využity jako základní detekční analytické metody umožňující identifikaci výtvarných materiálů na obrazech nejvýznamnějších malířů 1. poloviny 20. století (Obr. 1). Josef Čapek (23. března 1887 – duben 1945), Václav Špála (24. srpna 1885 – 13. května 1946) a Jan Zrzavý (5. listopadu 1890 – 12. října 1977) patřili do skupiny Tvrdošíjní, která byla ustanovena v roce 1917 v kavárně Obecního domu.[1] Na jejich třetí výstavu konanou v Rudolfinu v roce 1921 byl přizván jako host i Emil Filla (3. dubna 1882 – 7. října 1953), člen SVU Mánes [Pravdová – Hubatová Vacková, 2018].[2] Díla vybraných autorů patří mezi milníky české výtvarné meziválečné tvorby [Slavík – Opelík, 1996; Srp – Orlíková, 2003; Knížák et al., 2005; Lahoda, 2007]. Na trhu s moderním uměním jsou jejich díla velice ceněna a obrazy těchto autorů dosahují vysokých aukčních cen.[3] Cena uměleckých děl každoročně stoupá a pohybuje se v desítkách milionů korun. Vlivem téměř exponenciálního růstu aukčních cen výtvarného umění se prodej padělků stává relativně snadnou a výhodnou příležitostí k obohacení. Pro jejich dobré odhalování je zásadní mít dostatek relevantních dat, znalostí, ale i zkušeností. Jedním z takovýchto prostředků je poznání autorských palet, respektive používaných pigmentů a barviv v jejich dílech v průběhu sledovaného období. Na průzkum byly vybrány obrazy s ohledem na dobu jejich vzniku, aby mohlo být sledováno užití nově přicházejících pigmentů na trh. Při výběru děl byl brán zřetel i na barevnost a techniku provedení.

Jedním z cílů při průzkumu originální malby, který tvoří základ materiálového posouzení děl jednotlivých umělců, bylo maximální využití neinvazivních technik [Colomban – Sagon – Faurel, 2001; Brunetti – Miliani – Rosi et al., 2016; Ziemann – Madariaga, 2020; Corradini – De Ferri – Pojana, 2021]. Z tohoto důvodu bylo při průzkumu 48 obrazů vročených do období 1909–1949 (Tab. 1) pro identifikaci výtvarných materiálů přistoupeno k využití neinvazivní molekulové analýzy.[4]

Pro strukturní analýzu pigmentů, barviv a pojiv byly užity komplementární mobilní metody – Ramanova spektroskopie a infračervená spektroskopie s reflexní technikou měření (Obr. 2). Výhodou obou metod je zejména jejich neinvazivnost, nedestruktivní charakter při analýze a schopnost zaznamenat molekulová spektra rozsáhlé škály výtvarných materiálů, ale i mobilita, a tím možnost užití *in situ* [Bersani et al., 2016; Vandenabeele – Donais, 2016; Steger et al., 2019].

Obr. 1 *Josef Čapek, Námořník, 1917, NGP, inv. č. O 11245; Emil Filla, Kuchař (Alchymista), 1948, NGP, inv. č. O 13937; Václav Špála, Jablka a hrušky, 1926, NGP, inv. č. O 12973; Jan Zrzavý, Ile de Sein I (Z Bretaně), 1934, NGP, inv. č O 9286. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Josef Čapek, Sailor, 1917, NGP, inv. no. O 11245; Emil Filla, Cook (Alchemist), 1948, NGP, inv. no. O 13937; Václav Špála, Apples and Pears, 1926, NGP, inv. no. O 12973; Jan Zrzavý, Ile de Sein I, 1934, NGP, inv. no O 9286. Photo © 2021 National Gallery Prague*

Obr. 2 *Měření mobilním Ramanovým spektrometrem a infračerveným spektrometrem. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Analysis using mobile Raman spectrometer and infrared spectrometer. Photo © 2021 National Gallery Prague*

Při upřednostnění neinvazivních technik hraje roli i omezení zásahu do samotného výtvarného díla a výrazná možnost eliminace odběru mikrovzorků.[5] Výhodou mobilních technik je kompaktní velikost měřicích přístrojů, respektive poměrně beznáročná přenosnost, ale i méně náročná příprava a zprovoznění přístrojů před samotným měřením – instalace, adjustace, kalibrace apod. Ramanovou i infračervenou spektroskopií lze identifikovat jak anorganické, tak organické složky malby. Ramanova spektra jsou obvykle méně složitá a ve srovnání s infračervenými spektry je lze jednoznačněji identifikovat. Ramanova spektroskopie je považována za nedestruktivní metodu tehdy, pokud je výkon laseru na dostatečně nízké úrovni, aby nedocházelo k tepelnému poškození měřeného materiálu, a tím k jeho degradaci nebo destrukci. Dosavadní studie potvrdily, že nelze jasně definovat optimální laserový zdroj buzení, respektive nejvhodnější vlnovou délku pro excitaci, pro daný druh materiálů – pigmenty, barviva, pojiva [Froment – Tournié – Colomban, 2008; Conti et al., 2014; Bersani, 2016]. V praxi je běžná kombinace několika přístrojů s různými excitačními lasery nebo užití přístroje, který je vybaven dvěma sekvenčními lasery s posunutou excitací, které se navzájem kombinují [Conti et al., 2016]. Sekvenčně posunutý excitační algoritmus má za následek i potlačení fluorescenčního pozadí [Shreve – Cherepy – Mathies, 1992; Bersani, 2016]. Nevýhodou některých mobilních přístrojů je nižší citlivost, spektrální rozlišení, nemožnost zaostřit na měřené místo ev. nastavení spektrálního snímání (integrační čas apod.).

Neinvazivní analýzu metodou infračervené spektroskopie je možné provádět při využití techniky externí reflexe (podle typu přístroje může měření probíhat i bezkontaktně). Při měření z povrchu malby se uplatňuje spekulární i difuzní reflexe, tedy odražené i rozptýlené záření, které po dopadu na detektor vytváří výsledné infračervené spektrum. Díky uplatnění rozptýleného záření může dojít k zesílení některých absorpčních pásů ve spektru nebo k zesílení pásů minoritních složek, což vede k usnadnění jejich identifikace. Zvýraznění pásů se projevuje i v oblasti blízkého infračerveného záření (NIR), proto se při měření často rozšiřuje spektrální rozsah do cca 7 000 cm^{-1} [Brunetti et al., 2016]. Na výsledek měření má zásadní vliv charakter povrchu (barevnost, textura apod.). Hlavně u tmavých, matných povrchů bývá intenzita záření dopadající na detektor slabší, proto je vhodné prodloužit dobu měření, aby se potlačil šum.

Při měření technikou externí reflexe při uplatnění spekulární reflexe dochází k deformacím absorpčních pásů ve spektru. Výsledný tvar pásů záleží na indexu lomu analyzovaného materiálu. Pro anorganické látky jsou charakteristické invertované, pro organické látky derivační pásy [Arrizabalaga et al., 2014]. Difuzní reflexe se projevuje hlavně změnou intenzity pásů, především zesílením pásů při vyšších vlnočtech [Brunetti et al., 2016].

Mobilní Ramanova i infračervená spektroskopie v reflexním módu jsou již široce využívány při identifikaci pigmentů, barviv a pojiv v malbě [Van De Voorde et al., 2014, Šefců, 2018; Mancini et al., 2021]. Obě techniky jsou v současnosti nezbytnou, a téměř povinnou součástí neinvazivních průzkumů výtvarných děl,[6] ať už jako rychlé metody při velkém objemu zkoumaných obrazů, tak jako prvotní krok při konzervačně-restaurátorských a materiálových průzkumech při plánování následných zásahů. Nezastupitelnou roli mohou hrát i u průzkumu děl, kde není možný odběr mikrovzorků a jde v podstatě o jediný způsob získání informací o struktuře výtvarných materiálů [Schütz, 2013; Šefců, 2019; Klimtová – Šefců – Trojek, 2020]. Metody Ramanovy a infračervené spektroskopie jsou již etablovanou součástí forenzní praxe [Bartick – Buzzini, 2009; Palenik, 2011; Buzzini – Suzuki, 2016].

VÝBĚR DĚL A METODY PRŮZKUMU

Cílem bylo provést neinvazivní analýzu barviv, pigmentů a pojiv a popsat tak užívané výtvarné materiály v průběhu čtyř desítek let na vybraných dílech každého autora. Na základě prvotní archivní rešerše vzorků a v minulosti analyzovaných děl v chemicko-technologické laboratoři NGP a vizuální prohlídky obrazů v expozici a v depozitářích společně s kurátorkou a restaurátory bylo přistoupeno k výběru děl pro analýzu. V průběhu let 2017–2020 byli vybráni autoři, jejichž falza se na trhu s uměním často vyskytují. Vznik děl měl spadat do časového období cca 1910 až 1949, neboť jsme předpokládali masivní nástup užívání průmyslově vyráběných barev, uváděných na umělecký trh ve 20. až 30. letech 20. století. Zejména šlo o titanovou bělobu a ftalocyaninová barviva. Zároveň měla být malba typologicky různorodá, abychom mohly aspoň částečně podchytit variabilitu výtvarné autorské techniky a materiálové palety.

Příspěvek se soustředí na strukturní analýzu z povrchů vybraných děl. Doplňkově byla provedena i mikroskopická dokumentace povrchu malby. Mobilní (ruční) analyzátory bez dalších doplňků slouží k bodovým měřením vybraného místa na povrchu malby. Analýza probíhala buď kontaktně, nebo častěji bylo preferováno bezkontaktní měření ze vzdálenosti několika málo milimetrů.

MIKROSKOPICKÁ FOTODOKUMENTACE

Mikroskopická fotografická dokumentace povrchu byla provedena USB mikroskopem Dino-Lite Premier AM4113ZT-FV2W, zvětšení 50×, 200×, polarizované viditelné světlo (VIS) a ultrafialové světlo (UV, λ = 375 nm). Získané snímky byly zpracovány programem Dino-Capture 2.0 a NIS Elements D.

MOBILNÍ RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Pro mobilní Ramanovu spektroskopii byl použit ruční Ramanův spektrometr Bravo od firmy Bruker. Přístroj je vybaven dvěma sekvenčními lasery s posunutou excitací, tzv. duálním laserem 780–1064 nm pro potlačení fluorescence – *Sequentially Shifted Excitation* (SSE). Spektrální rozsah byl 170–3 200 cm^{-1}, výkon laseru < 100 mW a rozlišení 10 cm^{-1}. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí programu Opus. Spektra byla porovnána s databází spekter chemicko-technologické laboratoře Národní galerie Praha.

REFLEXNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Strukturní analýza metodou infračervené spektroskopie byla provedena z povrchu reflexní technikou spektrometrem ALPHA od firmy Bruker. Měření probíhalo v rozsahu 400–8 000 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1}, při počtu 64–200 skenů. Spektra byla vyhodnocena v programu Opus a porovnána s databází spekter.

VÝSLEDKY

Mobilní Ramanova spektroskopie

Rozsáhlý neinvazivní průzkum metodami molekulové strukturní analýzy 48 děl Josefa Čapka, Emila Filly, Václava Špály a Jana Zrzavého přinesl relativně obsáhlé výsledky o používaných výtvarných materiálech těchto významných umělců české moderny v časovém rozpětí více než 40 let. Na základě získaných dat byly definovány základní autorské palety používaných výtvarných materiálů – pigmentů, barviv i pojiv, a byl tak vytvořen elementární přehled o možnostech malířského rukopisu a výtvarné praxi jednotlivých autorů (Tab. 1 a 2). Taktéž bylo možno sledovat nástup nově uváděných pigmentů na umělecký trh a jejich aplikaci přímo ve výtvarné praxi.

Zkoumané obrazy byly namalovány převážně na plátěné podložce, pouze čtyři díla Jana Zrzavého byla na překližce a jeden obraz Václava Špály na lepence. Ramanova spektroskopie s využitím duálního laseru byla velice účinná při identifikaci zejména bělob, a to jak olovnaté (2 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) a barytové běloby ($BaSO_4$), tak titanové běloby (TiO_2), síranu a uhličitanu vápenatého ($CaSO_4$, $CaCO_3$, Obr. 3, 4).

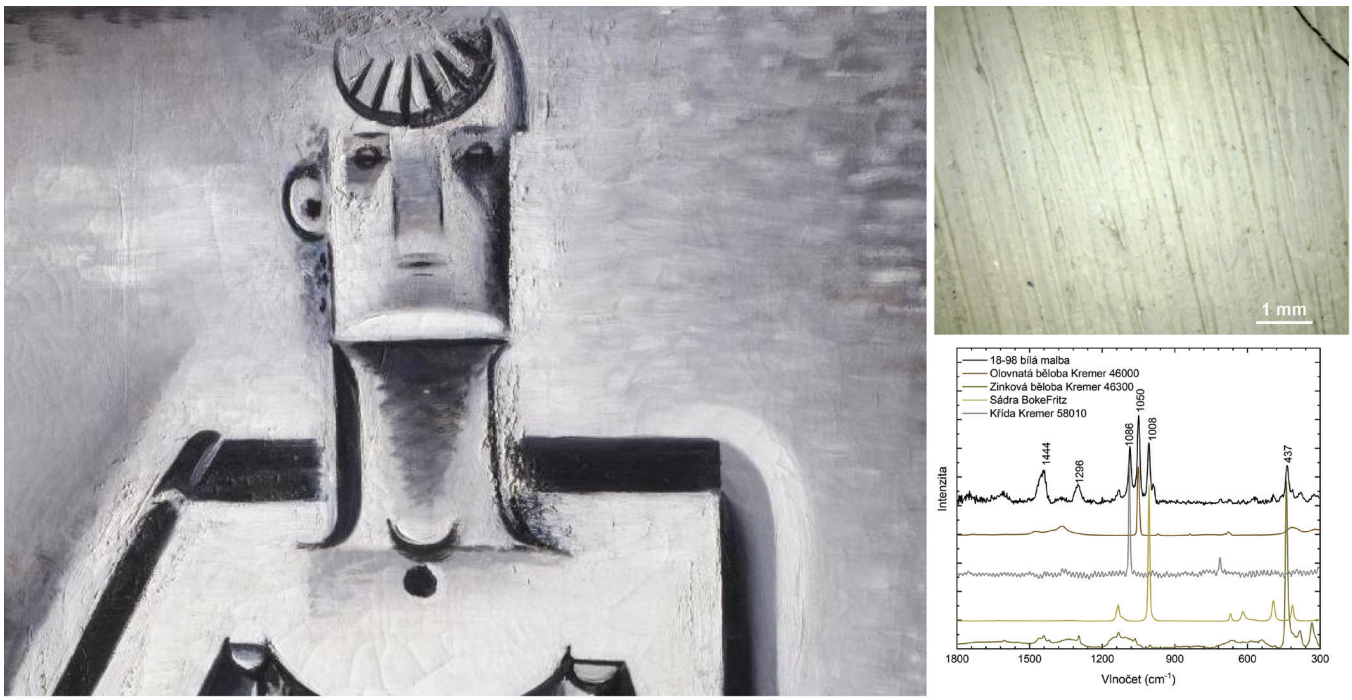
Tab. 1 Pigmenty identifikované v malbě mobilní Ramanovou spektroskopií / Pigments identified in the painting by mobile Raman spectroscopy

Č. lab. zp.	Název	Datace	Rozměry	Podložka	Pigmenty				
	(inv. č.)		v × š (cm)		Bílá	Žlutá	Červená	Modrá/Fialová	Zelená
JOSEF ČAPEK									
18-98	Harmonikář (O 3776)	1913	99 × 72	plátno	olovnatá běloba zinková běloba uhličitan vápenatý barytová běloba síran vápenatý (?)		rumělka	kobaltová modř	
99-16	Námořník (O 11245)	1917	86 × 50	plátno	zinková běloba olovnatá běloba síran vápenatý	chromová žluť (oranž)	rumělka	pruská modř ultramarín	
18-97	Černošský král (O 10441)	1920	110 × 77,5	plátno	olovnatá běloba síran olovnatý		rumělka červený okr minium	ultramarín pruská modř	
18-91	Hadráři (oboustranná malba) (O 13059)	1923	65 × 49,7	plátno	olovnatá běloba				
02-26	Tři muži se sudem (O 3774)	1926	41 × 48	plátno	olovnatá běloba barytová běloba síran vápenatý		červený okr	pruská modř	
02-25	Děti v zahradě (O 3451)	1928	44 × 50	plátno	olovnatá běloba zinková běloba titanová běloba (anatas) barytová běloba uhličitan vápenatý	chromová žluť	rumělka	ultramarín pruská modř	
02-27	Zasněžená vesnice (O 3775)	1928	45,5 × 52	plátno	olovnatá běloba titanová běloba (anatas) barytová běloba uhličitan vápenatý	chromová žluť	rumělka červený okr		
18-99	Oheň (O 10747)	1938	66 × 44	plátno	olovnatá běloba zinková běloba barytová běloba uhličitan vápenatý síran vápenatý		červený okr	ultramarín	
18-100	Oheň (O 10762)	1938	65 × 38	plátno				pruská modř	
18-101	Oheň (O 10754)	1939	50 × 65,5	plátno	uhličitan vápenatý barytová běloba		rumělka červený okr	pruská modř ultramarín	
18-93	Touha (O 10781)	1939	46 × 55	plátno	olovnatá běloba zinková běloba barytová běloba uhličitan vápenatý		červený okr	pruská modř ultramarín	
18-95	Touha (O 10783)	1939	46,4 × 55	plátno	olovnatá běloba zinková běloba barytová běloba uhličitan vápenatý	zinková žluť		pruská modř ultramarín	
18-94	Touha (O 10786)	1939	46 × 55	plátno	olovnatá běloba zinková běloba		červený okr	pruská modř	
EMIL FILLA									
19-130	Dítě u lesa (O 13237)	1907	96 × 138	plátno	zinková běloba uhličitan vápenatý barytová běloba	stronciová žluť chromová žluť (oranž)	rumělka červený okr	pruská modř	
19-131	Červené eso (O 8035)	1908	65 × 75	plátno	zinková běloba uhličitan vápenatý barytová běloba síran vápenatý	zinková žluť chromová žluť	červený okr	pruská modř	
19-133	Kompozice (V aleji) (O 12396)	1912	28,2 × 19	plátno na překližce	olovnatá běloba	zinková žluť (?)			
19-134	Talíř (Zátiší s lulkou a konvičkou) (O 9647)	1914	23 × 31	plátno	olovnatá běloba uhličitan vápenatý síran vápenatý	žlutý okr			
19-135	Zátiší (Still – life) (O 8370)	1926	65 × 75	plátno	zinková běloba síran olovnatý		rumělka	pruská modř ultramarín	
19-136	Zátiší s hruškou a sklenicí (Sklenice a hruška) (O 11491)	1929	37 × 49,5	plátno	zinková běloba uhličitan vápenatý síran vápenatý		rumělka červený okr		
20-70	Cellista (O 11494)	1930	145,5 × 97,5	plátno	zinková běloba barytová běloba síran olovnatý síran vápenatý	žlutý okr	rumělka		chromoxid tupý
19-137	Na vlnách (O 13303)	1935	34,5 × 47	plátno	zinková běloba barytová běloba		rumělka	ultramarín kobaltová violeť světlá	
19-141	Zápas Hérakla se lvem (O 11498)	1936	130 × 97	plátno	zinková běloba				
19-144	Bílá noc (O 9627)	1937	114 × 146,5	plátno	zinková běloba síran olovnatý				
19-143	Zápas lva s býkem a červeným sluncem (O 11502)	1939	62 × 52	plátno	zinková běloba barytová běloba uhličitan vápenatý				

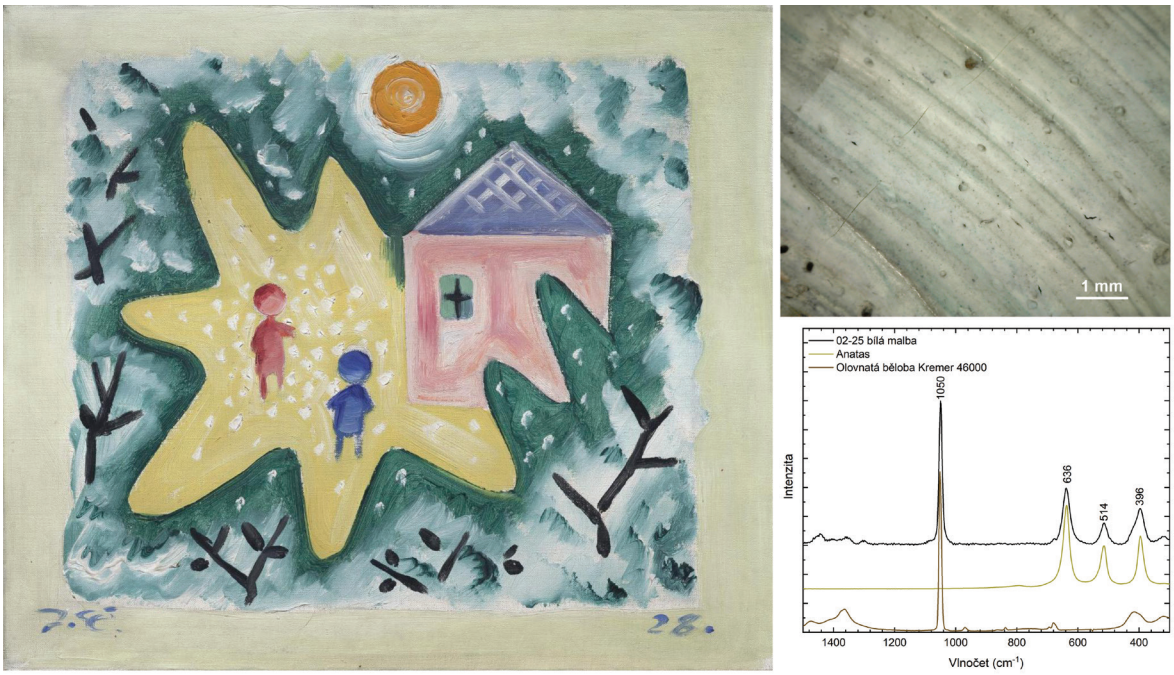
19-142	Kuchař (Alchymista) (O 13937)	1948	73 × 92	plátno	zinková běloba barytová běloba titanová běloba (anatas) uhličitan vápenatý			ultramarín	ftalocyaninová zeleň PG7
19-138	Zátiší s ovocem a kyticí (O 11503)	1949	33 × 41,5	plátno	zinková běloba barytová běloba uhličitan vápenatý titanová běloba (anatas)	Hansa žluť PY3	červený okr	kobaltová modř	ftalocyaninová zeleň PG7
VÁCLAV ŠPÁLA									
20-58	Z Dalmácie (O 3234)	1923	69 × 85,5	plátno	barytová běloba olovnatá běloba zinková běloba	zinková žluť	rumělka	ultramarín	
20-59	Jablka a hrušky (O 12793)	1926	49 × 56	plátno	olovnatá běloba zinková běloba uhličitan vápenatý	zinková žluť	rumělka	ultramarín	
20-60	Krajina s mostem (O 16867)	1927	81 × 101	plátno	zinková běloba barytová běloba uhličitan vápenatý	zinková žluť	rumělka	ultramarín	
20-61	Zátiší s ovocem (O 8007)	1928	23 × 33	lepenka	zinková běloba olovnatá běloba uhličitan vápenatý barytová běloba	zinková žluť	alizarin	ultramarín	
20-62	Dřevěný most přes Orlici u Potštejna (O 12174)	1928	65 × 88	plátno	zinková běloba olovnatá běloba	zinková žluť	rumělka	pruská modř ultramarín	
20-63	Kytice (O 15453)	1929	81,5 × 65,5	plátno	olovnatá běloba zinková běloba barytová běloba	zinková žluť	alizarin	ultramarín	chromoxid ohnivý
20-64	Krajina se zátiším (O 13516)	1931	76 × 87	plátno	olovnatá běloba zinková běloba	zinková žluť	rumělka	ultramarín pruská modř	chromoxid ohnivý
20-65	Ovoce (O 3446)	1933	38,5 × 46,5	plátno	zinková běloba uhličitan vápenatý	zinková žluť	alizarin rumělka	ultramarín pruská modř	
20-66	Kytice s tulipány (O 16864)	1936	75 × 58	plátno	zinková běloba olovnatá běloba uhličitan vápenatý	zinková žluť	alizarin	ultramarín	
20-67	Venkovanka (O 14084)	1937	83 × 57	plátno	zinková běloba olovnatá běloba barytová běloba		alizarin rumělka	ultramarín	
20-68	Konvalinky (O 10982)	1938	29 × 19	plátno	olovnatá běloba barytová běloba	zinková žluť		ultramarín	
20-69	Kytice (O 14778)	1940	55,3 × 46,3	plátno	olovnatá běloba zinková běloba barytová běloba			ultramarín	
JAN ZRZAVÝ									
18-85	Camaret I. (O 11571)	1926	50 × 61	plátno	olovnatá běloba uhličitan vápenatý		červený okr		
18-88	Kostel v Camaretu (O 5545)	1927	103 × 78	plátno	olovnatá běloba zinková běloba uhličitan vápenatý				
18-89	Náves v Kermeuru (O 13515)	1929	48,5 × 63	plátno	olovnatá běloba uhličitan vápenatý		červený okr		
18-83	Přístav v Bretani (Plouma-nac'h) (O 9370)	1930	60,5 × 92,5	plátno	olovnatá běloba zinková běloba síran olovnatý uhličitan vápenatý			Coelinova modř kobaltová violeť světlá kobaltová violeť tmavá	
18-90	Thoulinguet (O 13491)	1932	66 × 101		zinková běloba síran olovnatý uhličitan vápenatý			Coelinova modř	
18-84	Lodě (VO 1393)	1934	46 × 61	překližka	barytová běloba uhličitan vápenatý			ultramarín	
18-86	Ile de Sein I (Z Bretaně) (O 9286)	1934	37,5 × 61	překližka	olovnatá běloba uhličitan vápenatý				
18-81	Spící lodě II. (O 3533)	1935	78,5 × 106,5	překližka	zinková běloba uhličitan vápenatý				
18-82	Hráz (Digue na Ile de Sein) (O 14959)	1935	74 × 100,5	překližka	olovnatá běloba barytová běloba uhličitan vápenatý				
18-87	Kříž na pobřeží (O 14376)	1941–1942	28,5 × 35,5	plátno	zinková běloba uhličitan vápenatý				

Tab. 2 Pojiva a pigmenty identifikované v malbě infračervenou spektroskopií v reflexním módu
Binders and pigments identified in the painting by infrared reflection spectroscopy

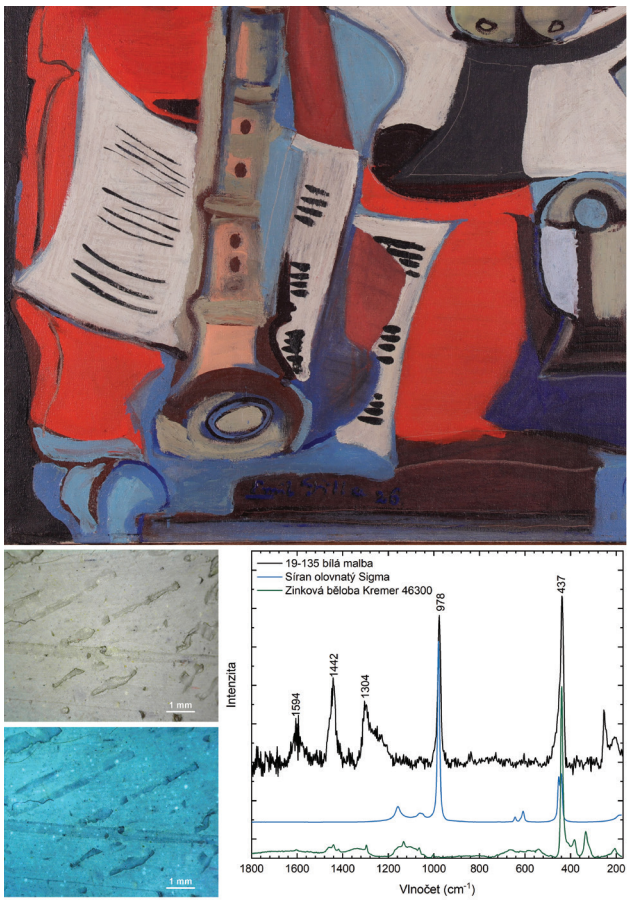
Č. lab. zp.	Název (inv. č.)	Datace	Pojiva	Pigmenty
JOSEF ČAPEK				
18-98	Harmonikář (O 3776)	1913	olej	olovnatá běloba kobaltová modř
99-16	Námořník (O 11245)	1917	olej vosk	
18-97	Černošský král (O 10441)	1920	olej vosk	olovnatá běloba pruská modř
18-91	Hadráři (oboustranná malba) (O 13059)	1923	olej	olovnatá běloba
02-26	Tři muži se sudem (O 3774)	1926	olej	okr pruská modř síran vápenatý
02-25	Děti v zahradě (O 3451)	1928	olej	olovnatá běloba uhličitan vápenatý ultramarín pruská modř
02-27	Zasněžená vesnice (O 3775)	1928	olej	olovnatá běloba barytová běloba
18.99	Oheň (O 10747)	1938	olej	uhličitan vápenatý
18-100	Oheň (O 10762)	1938	olej	
18-101	Oheň (O 10754)	1939	olej	
18-93	Touha (O 10781)	1939	olej	olovnatá běloba barytová běloba uhličitan vápenatý pruská modř okr
18-95	Touha (O 10783)	1939	olej	olovnatá běloba okr
18-94	Touha (O 10786)	1939	olej	olovnatá běloba
EMIL FILLA				
19-131	Červené eso (O 8035)	1908	olej	uhličitan vápenatý
19-133	Kompozice (V aleji) (O 12396)	1912	olej	okr olovnatá běloba
19-134	Talíř (Zátiší s lulkou a konvičkou) (O 9647)	1914	olej	
19-136	Zátiší s hruškou a sklenicí (Sklenice a hruška) (O 11491)	1929	olej	
19-138	Zátiší s ovocem a kyticí (O 11503)	1949	olej	Hansa žluť PY3
19-143	Zápas lva s býkem a červeným sluncem (O 11502)	1939	olej	uhličitan vápenatý olovnatá běloba
VÁCLAV ŠPÁLA				
20-59	Jablka a hrušky (O 12793)	1926	olej	uhličitan vápenatý
20-61	Zátiší s ovocem (O 8007)	1928	olej	uhličitan vápenatý okr
20-64	Krajina se zátiším (O 13516)	1931	olej	olovnatá běloba
20-65	Ovoce (O 3446)	1933	olej	uhličitan vápenatý
20-66	Kytice s tulipány (O 16864)	1936	olej	uhličitan vápenatý
20-67	Venkovanka (O 14084)	1937	olej	barytová běloba
20-68	Konvalinky (O 10982)	1938	olej	olovnatá běloba ultramarín
20-69	Kytice (O 14778)	1940	olej	barytová běloba
JAN ZRZAVÝ				
18-89	Náves v Kermeuru (O 13515)	1929	olej	olovnatá běloba uhličitan vápenatý
18-83	Přístav v Bretani (Ploumanac'h) (O 9370)	1930	olej	
18-90	Thoulinguet (O 13491)	1932	olej	uhličitan vápenatý
18-84	Lodě (VO 1393)	1934	proteiny lipidy	uhličitan vápenatý ultramarín
18-81	Spící lodě II (O 3533)	1935	vosk (lipidy)	
18-82	Hráz / Digue na Ile de Sein (O 14959)	1935	olej	olovnatá běloba barytová běloba
18-87	Kříž na pobřeží (O 14376)	1941–1942	olej	uhličitan vápenatý



Obr. 3 *Josef Čapek, Harmonikář, 1913, NGP, inv. č. O 3776, detail plochy bílé malby a Ramanovo spektrum, identifikována olovnatá a zinková běloba, síran a uhličitan vápenatý. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Josef Čapek, Accordion Player, 1913, NGP, inv. no. O 3776, detail of white paint with corresponding Raman spectrum; lead white, zinc white, calcium sulphate and calcium carbonate were identified. Photo © 2021 National Gallery Prague*



Obr. 4 *Josef Čapek, Děti v zahradě, 1928, NGP, inv. č. O 3451, detail bílé plochy malby a Ramanovo spektrum olovnaté běloby ve směsi s titanovou bělobou se strukturou anatasu. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Josef Čapek, Children in the Garden, 1928, NGP, inv. no. O 3451, detail of white paint with corresponding Raman spectrum of mixture of lead white with titanium white (anatase). Photo © 2021 National Gallery Prague*



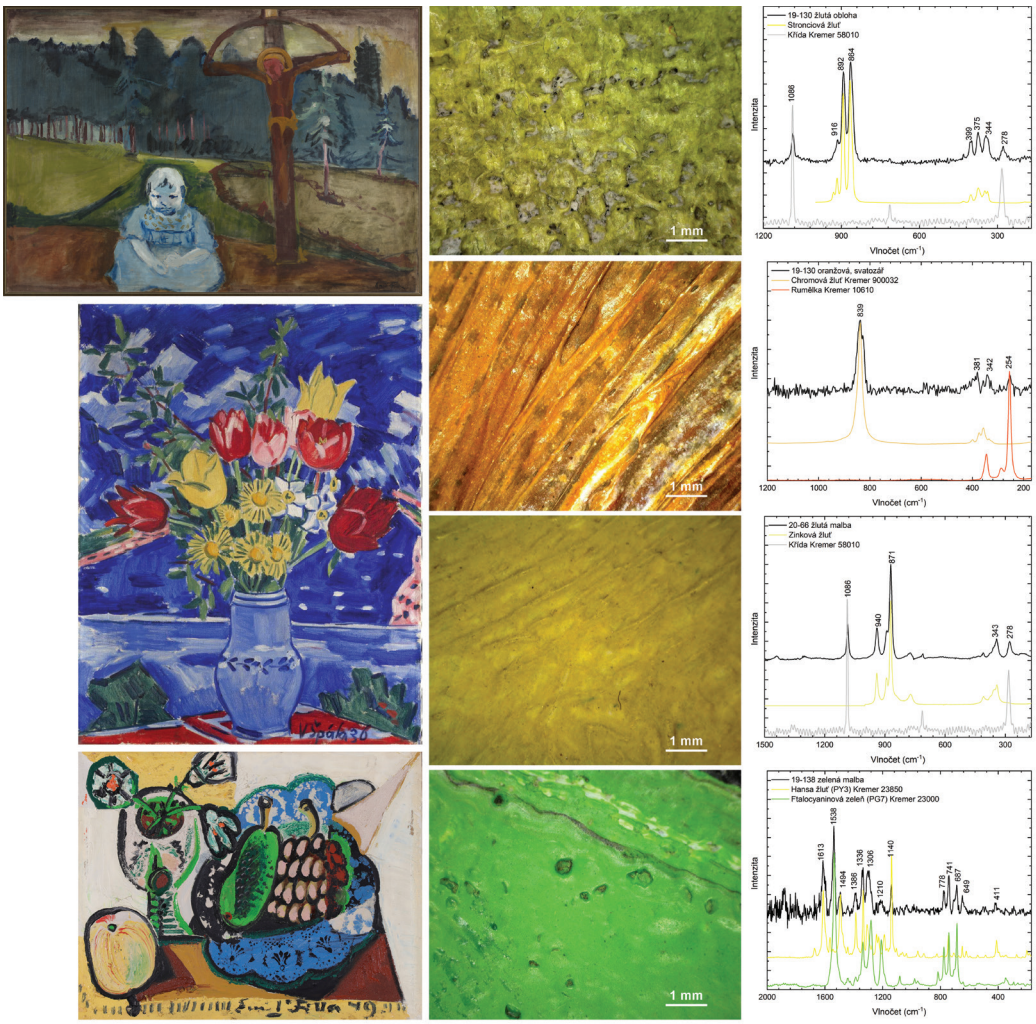
Obr. 5 *Emil Filla, Zátiší (Still – life), 1926, NGP, inv. č. O 8370. Detail bílé plochy malby ve VIS a UV světle a Ramanovo spektrum zinkové běloby a síranu olovnatého. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Emil Filla, Still Life, 1926, NGP, inv. no. O 8370. Detail of white paint in VIS and UV light and Raman spectrum of zinc white and lead sulphate. Photo © 2021 National Gallery Prague*

Rovněž v některých případech byla potvrzena zinková běloba (ZnO) i přes její výraznou fluorescenci. Pro zinkovou bělobu charakteristický pás ~437 cm^{-1} je obvykle doprovázený třemi širšími pásy v rozmezí 1200–1650 cm^{-1} predikujícími přítomnost olejového pojiva resp. stearátu zinečnatého, který mohl vzniknout reakcí kationtů Zn^{2+} s přítomným olejovým pojivem. Vedle těchto tradičních bělob byla potvrzena i přítomnost síranu olovnatého ($PbSO_4$, označován i jako síranová běloba, Obr. 5)[7] s intenzivními pásy ~978 a 450 cm^{-1}. Byla zaznamenána na díle Josefa Čapka *Černošský král* (1920, O 10441) v oranžové malbě ve směsi s olovnatou bělobou, rumělkou (HgS), miniem (Pb_3O_4) a zinkovou bělobou.[8] Dále byla síranová běloba potvrzena na dílech Emila Filly *Zátiší* (1926, O 8370), *Cellista* (1930, O 11494) a *Bílá noc* (1937, O 9627) a u Jana Zrzavého na obraze *Přístav v Bretani* (1930, O 9370) a *Thoulinguet* (1932, O 13941). Síran olovnatý jako běloba byl v malbě zatím potvrzen sporadicky a jeho využití bylo omezené. První recept na výrobu síranu olovnatého byl publikován již v roce 1795 [Bardwell, 1795]. Do umělecké – výtvarné praxe se dostává po roce 1835 [Field, 1835]. K dispozici byl v uměleckých barvách pod různými názvy, například *Flemish white, Freeman's White* až do 30. let 20. století [Harley, 1982]. Zdokonalení výroby pigmentu provedl Joseph Benjamin Freeman. Výtvarný materiál na bázi tohoto pigmentu byl vyráběn ve směsi síranu olovnatého a zinkové běloby, při druhém vylepšení výroby byl přidáván i síran barnatý [Corbeil et al., 1999; Dunn, 1973, 1975]. Vedle toho je výskyt síranu olovnatého spojován s výrobním procesem chromových žlutí, kde u světlých odstínů pigmentu je vedle chromanu olovnatého ($PbCrO_4$) zastoupen i síran olovnatý [Kohn – Curran, 1986]. V našem případě však síran olovnatý nebyl potvrzen vedle chromové žluti, ale vždy vedle zinkové běloby, v některých případech tyto dva pigmenty doplňovala olovnatá běloba a barytová běloba.[9] Z výsledků lze usuzovat, že použitý základní bílý pigment mohl být spíše na bázi směsi síranu olovnatého a zinkové běloby odpovídající pigmentu označovaného *Freeman's White* [Corbeil, et al. 1999]. Pro potvrzení této hypotézy by bylo vhodné odebrat vzorek a posoudit užití pigmentu ve vrstevnatém systému malby a proporcionální kvantitativní zastoupení jednotlivých složek. Průzkum na dílech českých autorů zatím ukázal přítomnost této běloby výhradně na obrazech vročených do 20. a 30. let 20. století, což koresponduje s publikovanými zahraničními výsledky [Corbeil et al., 1999].[10]

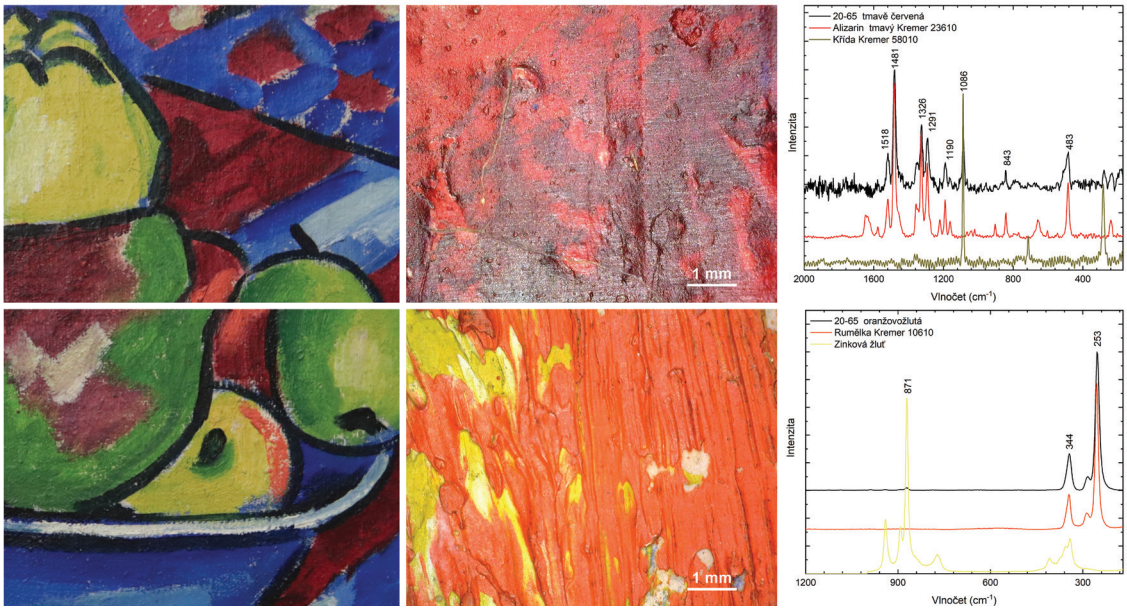
Provedeným průzkumem byla sledována i přítomnost titanové běloby v malbě. Titanová běloba se může vyskytovat ve dvou strukturních modifikacích anatas a rutil.[11] Na zkoumaných obrazech byla potvrzena výhradně titanová běloba se strukturou anatasu s charakteristickými pásy ~396, 514 a 636 cm^{-1}.[12] Anatas byl identifikován na obrazech Josefa Čapka *Děti v zahradě* (1928, O 3451), *Zasněžená vesnice* (1928, O 3775), dále na dílech Emila Filly vročených do 40. let 20. století, *Kuchař* (*Alchymista*) (1948, O 13937) a *Zátiší s ovocem a kyticí* (1949, O 11503). Titanová běloba se strukturou anatasu byla průmyslově vyráběna od roku 1916 v Norsku [Craddock, 2009],[13] v Československu byla zahájena výroba v roce 1923 [Laver, 1997]. Je však nutno poukázat na to, že titanová běloba – anatas, se na umělecký trh do výtvarných barev dostává až v roce 1925 francouzskou firmou *Societe Bourgeois* [Laver, 1997].[14] Byť od roku 1938 začíná v Německu výroba rutilového typu titanové běloby [Craddock, 2009], tak i na zkoumaných obrazech vročených do konce 40. let byla stále identifikována titanová běloba se strukturou anatasu.

Použití neinvazivní strukturní analýzy ukázalo velice uspokojivé výsledky také při identifikaci žlutých a červených pigmentů a barviv. Nejbohatší paletu vidíme na obrazech Emila Filly. Zde byla potvrzena na nejstarším zkoumaném obrazu *Dítě u lesa* (1907, O 8035) ve světle žlutých plochách stronciová žluť ($SrCrO_4$) s pásy v rozmezí ~340 až 400 cm^{-1} a s hlavními pásy na pozicích ~864 a 892 cm^{-1}. Dále byla na několika obrazech identifikována chromová žluť ($PbCrO_4$) s hlavním pásem na pozici ~839 cm^{-1}, zinková žluť ($4\,ZnO \cdot 4\,CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3\,H_2O$) s vibračními pásy ~343, 871 a 940 cm^{-1}, žlutý okr obvykle pouze s viditelným hlavním pásem ~400 cm^{-1} a žlutý organický pigment PY3 – Hansa žluť ($C_{17}H_{16}N_4O_4$) s bohatým spektrem s pásy ~741, 1 140, 1 306, 1 336, 1 386, 1 494 a 1 613 cm^{-1} (Obr. 6). Žluté pigmenty byly použity obvykle ve směsi, například Hansa žluť spolu s ftalocyaninovou zelení (PG7, $C_{32}Cl_{16}CuN_8$) na Fillově obraze *Zátiší s ovocem a kyticí* (1949, O 11503). V některých případech jsou kombinovány i dva žluté pigmenty, například chromová a zinková žluť spolu s bělobami na obraze *Červené eso* Emila Filly (1908, O 8035). Častěji jsou žlutě výhradně ve směsi s bělobami, jako je tomu na obraze Josefa Čapka *Děti v zahradě* (1928, O 3451), kde je přítomna vedle chromové žluti i olovnatá, zinková a barytová běloba. Obdobně je to i na díle *Zasněžená vesnice*, které je též vročeno do roku 1928, a vedle chromové žluti je použita také olovnatá běloba s uhličitanem vápenatým nebo na obraze *Touha* (1939, O 10783), kde je zinková žluť ve směsi s barytovou bělobou. Na malbách Václava Špály byla výhradně identifikována zinková žluť ve směsi s olovnatou bělobou nebo uhličitanem vápenatým. Nelze rovněž opominout užití žlutí v zelených plochách malby u všech zkoumaných autorů. Limitem Ramanovy spektroskopie se ukázala, vzhledem k vysoké fluorescenci, identifikace pigmentů na bázi kadmia, zejména kadmiové žlutě (CdS) i červeně (CdSe, CdS). Oba pigmenty byly potvrzeny pouze na základě prvkové analýzy metodou XRF.[15] Na obrazech Jana Zrzavého byla analýzou XRF identifikována kadmiová žluť a rovněž lze předpokládat žluť kobaltovou, u které jsme však nezískaly Ramanovo spektrum s charakteristickými pásy.

Výrazná spektra byla naměřena na červených plochách malby, kde byla použita rumělka (HgS), která má pásy ~253 a 344 cm^{-1} nebo minium (Pb_3O_4) s absorpčními maximy na pozicích ~226, 315, 392, 457, 480 a 550 cm^{-1}.[16] Rovněž byl identifikován červený okr (Fe_2O_3) na základě pásů ~226, 292 a 410 cm^{-1}. Z červených organických barviv se podařilo potvrdit alizarin (kraplak tmavý, $C_{14}H_8O_4$) s bohatým spektrem s pásy ~1 190, 1 291, 1 326, 1 481 a 1 518 cm^{-1}. Celou škálu těchto červených pigmentů a barviv bylo možno identifikovat na obrazech Václava Špály (Obr. 7).



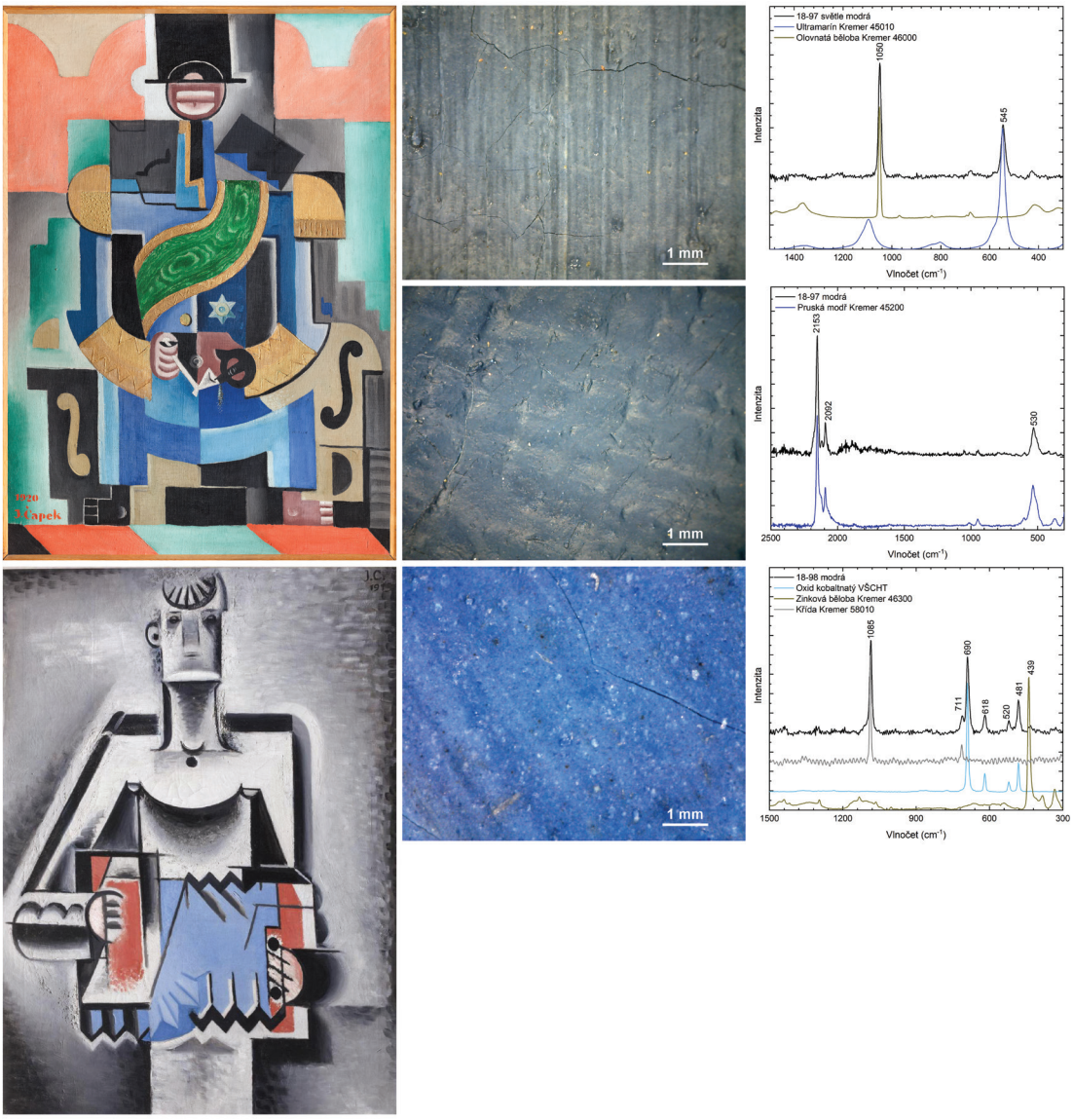
Obr. 6 *Malba a Ramanova spektra ze žluté malby – stronciová žluť a uhličitan vápenatý, chromová žluť a rumělka, Emil Filla, Dítě u lesa, 1907, NGP, inv. č. O 13237; zinková žluť, Václav Špála, Kytice s tulipány, 1936, NGP, inv. č. O 16864; Hansa žluť (PY3) v kombinaci s ftalocyaninovou zelení (PG 7), Emil Filla, Zátiší s ovocem a kyticí, 1949, NGP, inv. č. O 11503. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha*
Painting and Raman spectra of yellow paint – strontium yellow and calcium carbonate, chrome yellow nad vermilion, Emil Filla, Child by the Forest, 1907, NGP, inv. no. O 13237; zinc yellow, Václav Špála, Bouquet with tulips, 1936, NGP, inv. no. O 16864; Hansa yellow (PY3) in combination with phthalocyanine green (PG 7), Emil Filla, Still-Life with fruits and bouquet, 1949, NGP, inv. no. O 11503. Photo © 2021 National Gallery Prague



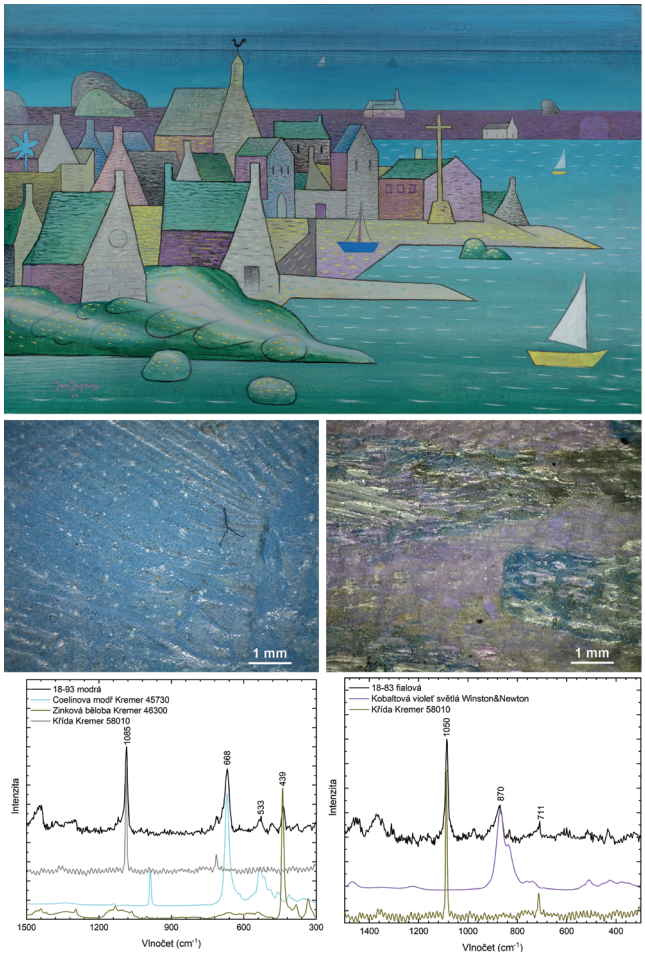
Obr. 7 *Detaily malby a Ramanova spektra z červené malby na obraze Václava Špály, Ovoce, 1933, NGP, inv. č. O 3446 – alizarin a rumělka. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Details of red paint and corresponding Raman spectra from painting of Václav Špála, Fruits, 1933, NGP, inv. no. O 3446 – alizarine and vermilion. Photo © 2021 National Gallery Prague*

Při identifikaci pigmentů metodami strukturní molekulové analýzy na modrých a zelených plochách malby se ukázala rovněž některá omezení těchto neinvazivních metod. Poměrně dobře je identifikovatelný ultramarín ($Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$) a pruská modř ($M^+[Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6]$). V Ramanově spektrech byl přítomen pro ultramarín charakteristický výrazný pás ~545 cm^{-1}. Pro pruskou modř je typický vibrační pás ~2 153 cm^{-1} (Obr. 8). Ta byla potvrzena i reflexní infračervenou spektroskopií, kde je ve spektrech výrazný vibrační pás ~2 099 cm^{-1}. Oba tyto pigmenty byly identifikovány na obrazech Josefa Čapka, Emila Filly a Václava Špály, byť na jeho malbách je majoritně zastoupen ultramarín. Kobaltová modř ($CoO \cdot Al_2O_3$), respektive pásy charakteristické pro oxid kobaltnatý (CoO) ~481 a 690 cm^{-1} (Obr. 8c)[17] se podařila identifikovat pouze na Čapkově obraze *Harmonikář* (1913, O 3776) a Fillově díle *Zátiší s ovocem a kyticí*. Rentgenová fluorescenční analýza ukázala signifikantní prvky kobalt (Co) a hliník (Al) i na dalších dílech, například *Hadráři* (1923, O 13059) a *Touha* (1939, O 10786) od Josefa Čapka, kde se Ramanovou spektroskopií podařilo identifikovat pruskou modř v malbě terénu a XRF analýza ukázala na možnou přítomnost i kobaltové modři vedle zinkové, olovnaté a barytové běloby a uhličitanu vápenatého na malbě sukně. Dále se lze domnívat, že byla užita na obrazech Jana Zrzavého *Kříž na pobřeží* (1941–1942, O 14376) a *Spící lodě II* (1935, O 3533), kde se u obou obrazů strukturní analýzou podařilo potvrdit pouze zinkovou bělobu a uhličitan vápenatý. Všechny ostatní pigmenty, včetně kobaltové modři, byly predikovány na základě výsledků XRF.[18] Přítomnost kobaltové modře byla též stanovena na obrazech Emila Filly *Kompozice* (*V aleji*) (1912, O 12396), *Zátiší* (*Still – life*) (1926, O 8370), *Zátiší s hruškou a sklenicí* (1929, O 11491). Na dílech Václava Špály, kde by se dala předpokládat v modrých tónech vedle ultramarínu eventuálně ve směsi s ním, ji lze predikovat na základě XRF pouze na dílech *Dřevěný most přes Orlici u Potštejna* (1928, O 12174) a *Kytice* (1929, O 15453). Zjištění, že v paletě Václava Špály je dominantní ultramarín dokládá i sám autor ve svém dopise Františku Petrovi z roku 1928 *„… Zinková žluť, kadmium světlé, kadmium tmavé, kadmium oranžové, červený cinober (někdy mám i tmavší čínský), zinková bílá (navrch někdy užívám i krémžskou, ale málo), kraplak světlý, kraplak tmavý, ultramarín (užívám hodně), kobalt (užívám málo, téměř nic), smaragdová zeleň, chromoxid ohnivý… Nejvíce maluji těmi podškrtnutými.“* [Petr 1930].[19]

Mezi další identifikované modré pigmenty patří Coelinova modř ($CoO \cdot SnO_2$), která byla potvrzena pouze na dílech Jana Zrzavého *Přístav v Bretani* (*Ploumanac'h*) (1930, O 9370) a *Thoulinguet* (1932, O 13491).



Obr. 8 *Malba, makrofotografie a Ramanova spektra z modré malby na obrazech Josefa Čapka, Černošský král, 1920, NGP, inv. č. O 10441 – ultramarín a pruská modř; Harmonikář, 1913, NGP, inv. č. O 3776 – kobaltová modř, resp. oxid kobaltnatý (CoO). Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Painting, macrophotography and Raman spectra of blue paint from paintings of Josef Čapek, African king, 1920, NGP, inv. no. O 10441 – ultramarine and prussian blue; Accordion Player, 1913, NGP, inv. no. O 3776 – cobalt blue, resp. cobalt oxide (CoO). Photo © 2021 National Gallery Prague*



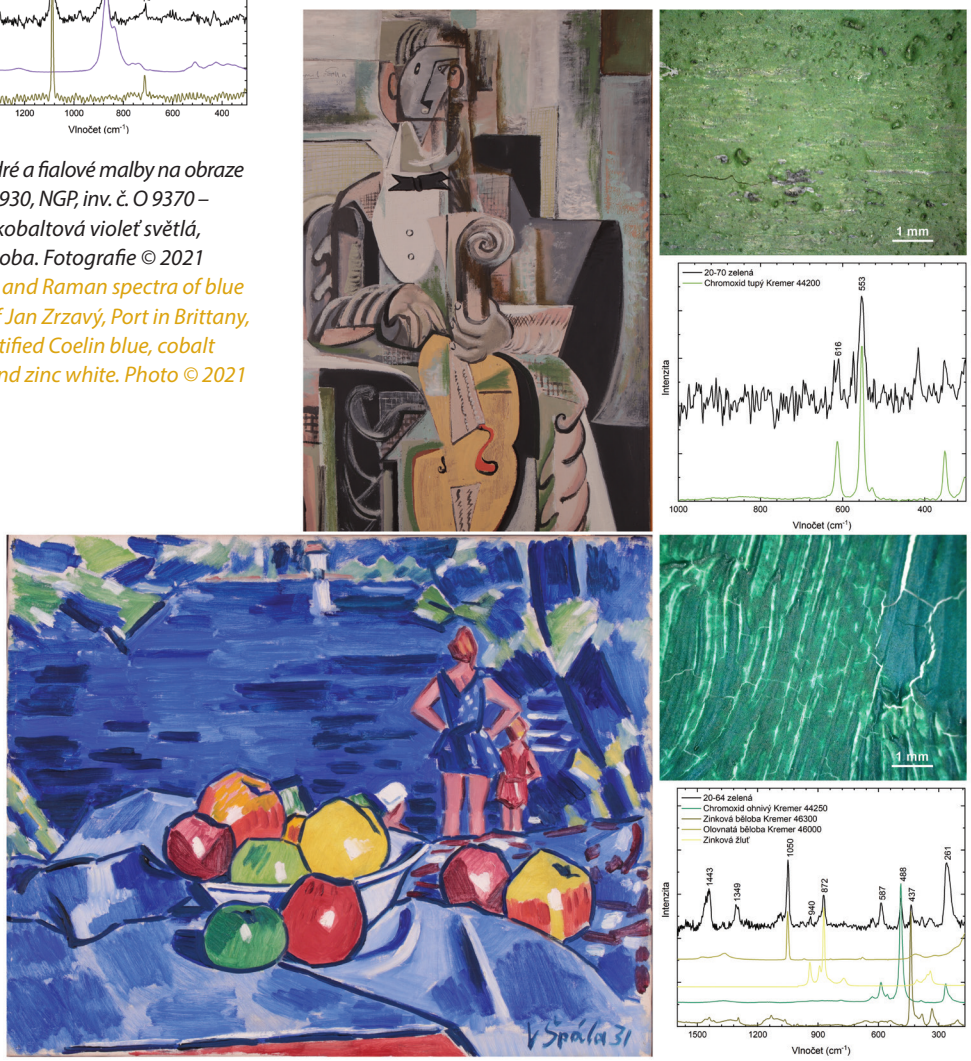
Obr. 9 *Malba a Ramanova spektra z modré a fialové malby na obraze Jana Zrzavého, Přístav v Bretani, 1930, NGP, inv. č. O 9370 – identifikována Coelinova modř, kobaltová violeť světlá, uhličitan vápenatý a zinková běloba. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Painting and Raman spectra of blue and violet paint from painting of Jan Zrzavý, Port in Brittany, 1930, NGP, inv. no. O 9370 – identified Coelin blue, cobalt violet light, calcium carbonate and zinc white. Photo © 2021 National Gallery Prague*

Opět na základě analýzy XRF lze předpokládat, že byla použita i na obrazech Emila Filly *Zápas Hérakla se lvem* (1936, O 11498) a *Bílá noc* (1937, O 9627). Z dalších pigmentů na bázi kobaltu byly na obrazech Filly a Zrzavého identifikovány kobaltová violeť světlá ($Co_3(AsO_4)_2$) s charakteristických pásem ~870 cm^{-1} (Obr. 9) a pravděpodobně i kobaltová violeť tmavá ($Co_3(PO_4)_2$), kde ve spektru na obraze *Přístav v Bretani (Ploumanac'h)* (1930, O 9370) se ukázal drobný pás ~940 cm^{-1}, který je charakteristický pro tuto violeť.

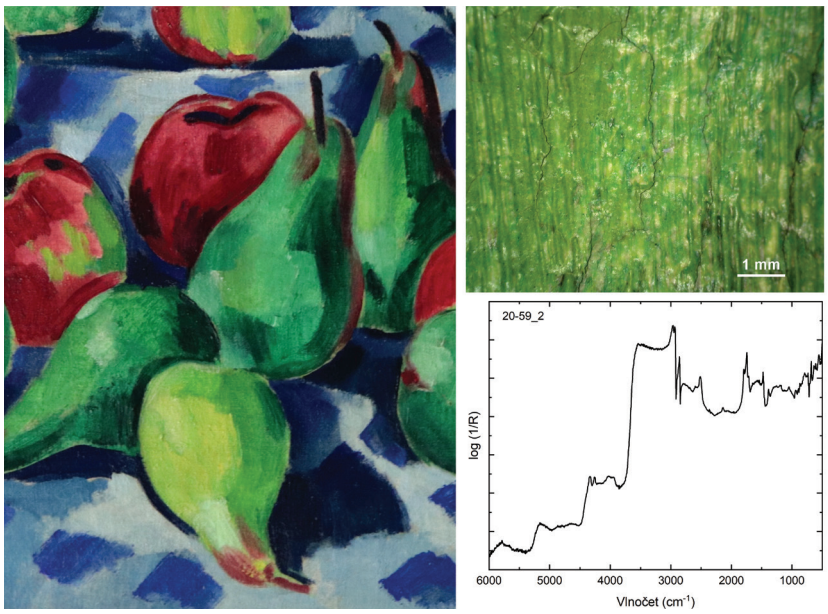
Identifikace zelených pigmentů strukturní analýzou je problematická. Ojediněle se podařilo potvrdit přítomnost chromoxidu ohnivého ($Cr_2O_3 \cdot 2\,H_2O$), v jednom případě chromoxidu tupého (Cr_2O_3) a ftalocyaninové zeleně (Obr. 6, 10). Zatímco chromoxid ohnivý má své dva hlavní pásy na pozicích ~488 a 587 cm^{-1}, chromoxid tupý má nejvýraznější absorpční pás ~553 cm^{-1}, tak ftalocyaninová zeleň (PG7) má velice bohaté spektrum s pásy ~687, 741, 778, 1 210, 1 288, 1 336 a 1 538 cm^{-1}.

Reflexní infračervená spektroskopie

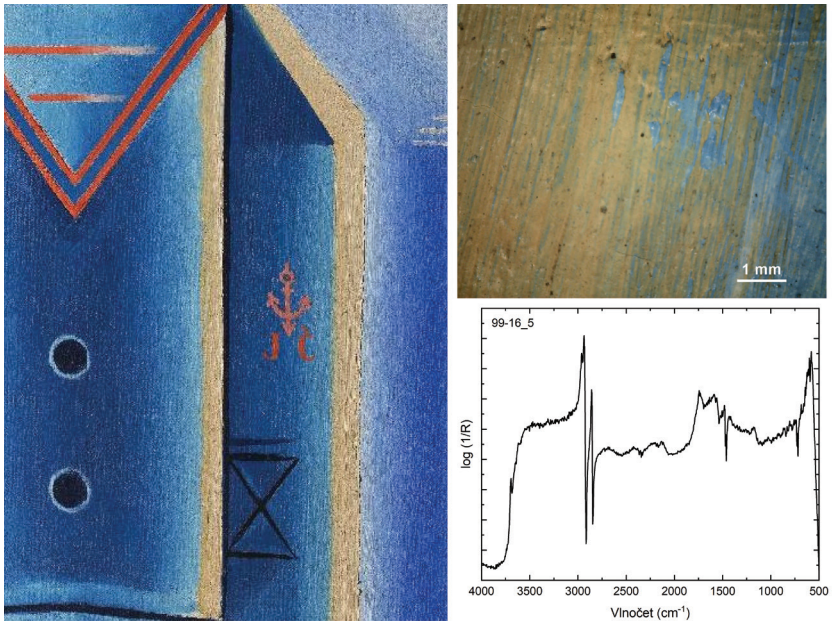
Pojivo u většiny analyzovaných děl je na bázi vysychavého oleje. Na přiloženém spektru ze světle zelené malby (Obr. 11) z obrazu *Jablka a hrušky* Václava Špály (1926, O 12793) jsou viditelné charakteristické pásy olejů. Pásy mezi 2 800–3 000 cm^{-1} odpovídají valenčním vibracím skupin CH_3 a CH_2 a pás ~1 740 cm^{-1} odpovídá vibracím vazby C=O v esterové vazbě (u derivačních pásů jejich maxima leží v inflexním bodě). Díky rozšíření spektrálního rozsahu do oblasti NIR je možné k identifikaci oleje (příp. dalších lipidů) využít také pásy ~4 330 cm^{-1} a ~4 260 cm^{-1}. Ve spektru jsou dále výrazná maxima ~2 510 cm^{-1} a ~1 800 cm^{-1}, která patří uhličitanu vápenatému. Naopak pásy ~1 390 cm^{-1} 870 cm^{-1} a 710 cm^{-1}, které jsou



Obr. 10 *Malba a Ramanova spektra ze zelené malby: chromoxid tupý, Emil Filla, Cellista, 1930, NGP, inv. č. O 11494; chromoxid ohnivý, Václav Špála, Krajina se zátiším, 1931, NGP, inv. č. O 13516. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Painting and Raman spectra of green paint: chromium oxide, Emil Filla, Cellist, 1930, NGP, inv. no. O 11494; viridian, Václav Špála, Landscape with Still Life, 1931, NGP, inv. no. O 13516. Photo © 2021 National Gallery Prague*



Obr. 11 *Detail světle zelené malby a reflexní infračervené spektrum z obrazu Václava Špály, Jablka a hrušky, 1926, NGP, inv. č. O 12793. V malbě bylo identifikováno olejové pojivo a uhličitan vápenatý. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Detail of light green paint and reflection infrared spectrum from painting of Václav Špála, Apples and Pears, 1926, NGP, inv. no. O 12793. Oil was identified as a binding medium, calcium carbonate is also included in the paint. Photo © 2021 National Gallery Prague*

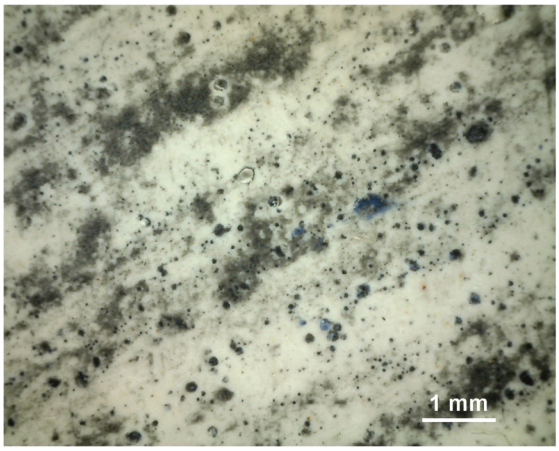


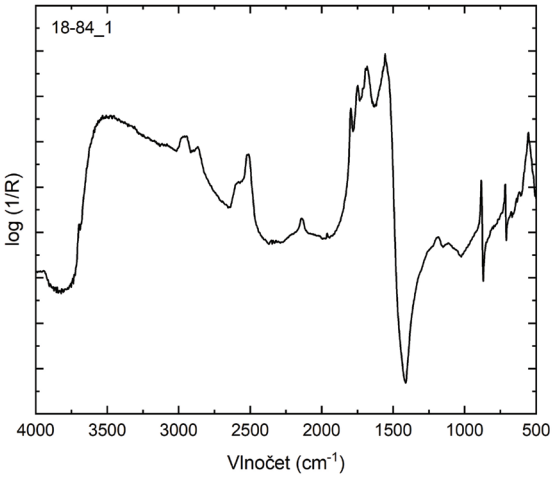
Obr. 12 *Detail malby a reflexní infračervené spektrum z obrazu Josefa Čapka, Námořník, 1917, NGP, inv. č. O 3776. Na povrchu malby identifikován vosk. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Detail of paint and reflection infrared spectrum from painting of Josef Čapek, Sailor, 1917, NGP, inv. no. O 3776. Wax was identified on the surface of the painting. Photo © 2021 National Gallery Prague*

charakteristické pro uhličitan vápenatý a jsou dominantní na spektrech této látky získaných technikou ATR, jsou na reflexním spektru potlačeny. Zvýraznění pásů při vyšších vlnočtech je výhodné, protože v těchto oblastech nedochází v takové míře k překryvu pásů jako u nižších vlnočtů.

Na obrazech Josefa Čapka *Námořník* (1917, O 11245), *Černošský král* (1920, O 10441) a Jana Zrzavého *Spící lodě II* (1935, O 3533) byl v povrchových vrstvách identifikován vosk. Vosky mají podobnou chemickou strukturu jako oleje (oba typy sloučenin patří do skupiny lipidů – esterů vyšších mastných kyselin a alkoholů), a proto v jejich spektrech nalezneme některé shodné pásy – především výrazné pásy valenčních vibrací skupin CH_3 a CH_2 (3 000–2 800 cm^{-1}) a pásy karbonylových skupin v esterové vazbě (~1 740 cm^{-1}). Pro vosky jsou dále charakteristické dvojice pásů při vlnočtech ~1 470 cm^{-1} a 1 460 cm^{-1} (deformační nůžková vibrace skupiny CH_2), resp. ~730 cm^{-1} a 720 cm^{-1} (rocking deformační vibrace skupiny CH_2), viz Obr. 12 [Svečnjak, 2015]. Oleje mají v daných oblastech pouze jeden pás, intenzita pásu ~720 cm^{-1} navíc výrazně klesá během stárnutí. Je pravděpodobné, že i pojivo těchto obrazů je na bázi oleje, nicméně kvůli překryvu pásů toto není možné infračervenou spektroskopií jednoznačně potvrdit.

Směs proteinů a lipidů byla zjištěna jako pojivo obrazu *Lodě* od Jana Zrzavého (1934, VO 1393, Obr. 13). Vedle výše popsaných pásů lipidů jsou ve spektru pásy s maximy ~1 680 cm^{-1} a 1 560 cm^{-1} odpovídající vibracím vazby C=O v peptidické vazbě (tzv. amid I), resp. valenční vibraci vazby C–N a deformační vibraci vazby N–H (amid II) [Pellegrini et al., 2016]. V porovnání se spektry naměřenými technikou ATR jsou pásy posunuty k vyšším vlnočtům. Kombinace lipidů a bílkovin neumožňuje jednoznačné určení pojiva barevné vrstvy, protože v malbě mohou být přítomné vaječné bílkoviny nebo klih, lipidy mohou pocházet z vaječného žloutku nebo oleje, příp. je možná i kombinace všech těchto látek. Ve spektru jsou dále přítomné i pásy uhličitanu vápenatého.





Obr. 13 Detail malby a reflexní infračervené spektrum z obrazu Jana Zrzavého, Lodě, 1934, inv. č. VO 1393. V malbě byla identifikována směs proteinů a lipidů. Fotografie © 2021 Národní galerie Praha / Detail of paint and reflection infrared spectrum from painting of Jan Zrzavý, Boats, 1934, inv. no. VO 1393. Mixture of proteins and lipids was identified in the painting. Photo © 2021 National Gallery Prague

ZÁVĚR

Provedený neinvazivní průzkum jednoznačně ukázal, že obě komplementárně se doplňující metody strukturní analýzy mohou přinést poměrně rozsáhlý výčet exaktních dat posouvající naše znalosti o používání a diferenciaci výtvarných materiálů jednotlivými umělci v širším časovém rozmezí, a to vše bez nutnosti zásahu do samotného díla. Strukturní analýza umožnila v relativně krátkém čase získat základní přehled o užitých výtvarných materiálech na několika desítkách obrazů českých malířů – Josefa Čapka, Jana Zrzavého, Václava Špály, Emila Filly, a může tak napomoci optimalizovat strategii následných průzkumů. Identifikované pigmenty a barviva Ramanovou spektroskopií ukazují na základní užívání výtvarných materiálů jednotlivými umělci. Zatímco Špála se jeví ve výběru pigmentů jako konzervativní umělec se stereotypním materiálovým přístupem, tak naopak Filla se dá považovat za pokrokového experimentátora, hledajícího nejen formu, ale i samotnou hmotnou – materiálovou podstatu. Určitý posun a nasazování nových pigmentů lze rozpoznat i v díle Josefa Čapka. Tento posun v užití některých barev, například titanové běloby, může být způsoben dostupností těchto pigmentů v Československu. Některé barvy, jako je například běloba na bázi síranu olovnatého měly časově omezenou dostupnost. Při měření metodou Ramanovy spektroskopie se ukázaly i limity této metody a nemožnost identifikovat například pigmenty na bázi kadmia. Silná fluorescence emitovaná některými organickými barvivy může rovněž bránit jejich identifikaci. Neinvazivní měření metodou infračervené spektroskopie přispívá k základnímu stanovení pojiva barevných a povrchových vrstev i některých pigmentů. Obecně jsou reflexní spektra obtížnější na vyhodnocení než spektra měřená technikou ATR v důsledku deformací pásů. Byť nelze užití neinvazivních metod ekvivalentně přirovnat k analýze na mikrovzorcích, kde můžeme získat i hlubší znalosti o vrstevnatém systému, tak je lze považovat za základní analytické postupy vedle již běžně používané rentgenofluorescenční analýzy.

PODĚKOVÁNÍ

Autorky příspěvku děkují Ireně Nývltové, Dagmar Konvalinkové, Haně Bilavčíkové, Chrudoši Valouškovi a Heleně Slepičkové za spolupráci při průzkumech. Příspěvek je prezentován za podpory Programu bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra ČR (BV III/1-VS), grantový projekt: Komplexní instrumentální metodika pro posuzování pravosti výtvarných děl, databáze materiálů barevných vrstev 20. století, identifikační kód VI20172020050.

POZNÁMKY

[1] Do této skupiny rovněž patřili například Vlastislav Hofman (6. února 1884 – 28. srpna 1964), Rudolf Kremlička (19. června 1886 – 3. června 1932) a Otakar Marvánek (28. března 1884 – 25. října 1921).

[2] Přizváni byli také Otto Gutfreund (3. srpna 1889 – 2. června 1927), Georg Kars (2. května 1880 – 5. února 1945), Friedrich Feigl (6. března 1884 – 17. prosince 1965), Alfred Justitz (19. července 1879 – 9. února 1934), Josef Šíma (19. března 1891 – 24. července 1971), Zdeněk Rykr (26. října 1900 – 15. ledna 1940) a Jaroslav Král (5. prosince 1883 – 22. března 1942).

[3] Příklady prodejních aukčních cen vybraných obrazů – Václav Špála, *Koupání*, 1915, 10 540 000 Kč; Josef Čapek, *Koupel nohou*, 1921, 10 974 000 Kč; Emil Filla, *Ležící žena*, 1932, 18 240 000 Kč; Jan Zrzavý, *Pole na Ile de Sein II*, 1934, 12 960 000 Kč.

[4] Byla provedena rovněž fotodokumentace, makrofotodokumentace povrchu malby, prvková analýza metodou rentgenofluorescence a identifikace materiálů podložek. Na základě výsledků neinvazivních technik byl výběrově proveden odběr mikrovzorků.

[5] Zde je nutno poznamenat, že mikrovzorky malby mají téměř nezastupitelnou roli při studiu stratigrafie vrstevnatého systému.

[6] Tyto techniky jsou rovněž široce využívány při průzkumu keramiky, skla, drahých kamenů, nástěnné malby apod.

[7] Minerálním analogem je anglesit. Do skupiny bělob na bázi síranu olovnatého patří několik dalších strukturních možností $PbSO_4 \cdot 4\,PbO$, $PbSO_4 \cdot 3\,PbO \cdot H_2O$, $PbSO_4 \cdot 3\,PbO$, $PbSO_4 \cdot 2\,PbO$, $PbSO_4 \cdot PbO$, viz EUSTAUGH ET Al. 2008.

[8] Zinková běloba, respektive zinek byl identifikován rentgenovou fluorescenční analýzou. Lokace ve stratigrafii neinvazivními metodami nebyla možná.

[9] Může jít o směs několika pigmentů respektive zdrojů – výtvarných tub smíšených následně na paletě. Je nutno vzít v úvahu i uplatnění v jednotlivých vrstvách malby. Objasnění užití síranové běloby ve vrstevnatém systému malby bude předmětem navazujících průzkumů.

[10] Corbeil a kol. zkoumali užití této běloby na 55 dílech torontských umělců na obrazech z let 1912 až 1943. Dodavatel barev Forbes dodával v roce 1924 bělobu na bázi směsi síranu olovnatého, zinkové běloby a síranu barnatého viz Carriveau – Omecinsky 1983.

[11] Třetí struktura oxidu titaničitého je brookit.

[12] Vzhledem ke spektrálnímu rozsahu 170–3 200 cm^{-1}, není na spektrech zachycen hlavní pás anatasu ~140 cm^{-1}.

[13] Zahájení výroby pigmentu firmou Titanium Pigment Company, USA.

[14] Na obrazech titanová běloba doložena na základě SEM-EDS – Jean (Hans) Arp, *Shirt Front and Fork*, 1924, Australian National Gallery; Georgia O'Keeffe, *Yellow Hickory Leaves with Daisy*, 1928, Stieglitz Collection, Art Institute of Chicago, viz Laver 1997, s. 340; v NGP potvrzena na díle Marca Chagalla, *Cirkus*, 1927, NGP, inv. č. O 3397 viz Šefců, R. Nepublikovaná laboratorní zpráva 18–54, archiv chemicko-technologické laboratoře, NGP, 2018.

[15] Prvkového složení bylo identifikováno mobilní rentgenofluorescenční analýzou pomocí přenosného přístroje NITON XL3t GOLDD+ od firmy Thermo Scientific vybaveným 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, bezkontaktně ze vzdálenosti do cca 0,5 cm. Byly detekovány prvky s vyšším atomovým číslem než hliník (Z > 13).

[16] Vzhledem ke spektrálnímu rozsahu měření 170–3200 cm^{-1}, není na spektrech zachycen hlavní pás minia ~123 cm^{-1}.

[17] Vzhledem ke spektrálnímu rozsahu měření 300–3200 cm^{-1}, není na spektrech zachycen hlavní pás kobaltové modři ~202 cm^{-1}.

[18] Na základě výsledků XRF je v malbě pravděpodobně užita kostní čerň, kadmiová žluť, kobaltová modř, kadmiová červeň a umbra. Antušková, V. – Šefců, R. Nepublikované laboratorní zprávy, archiv chemicko-technologické laboratoře, NGP, 2018.

[19] Smaragdová zeleň je zeleň svinibrodská ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3\ Cu(AsO_2)_2$). Tato zeleň byla potvrzena metodou XRF kromě děl Václava Špály i na obrazech Josefa Čapka a Emila Filly.

LITERATURA

- ARRIZABALAGA, I. – GOMEZ-LASERNA, O. – ARAMENDIA, J. ET AL. Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in situ analyses on Cultural Heritage materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 129, 2014, s. 259–267.
- BARDWELL, T. *Practical treatise on painting in oil-colours*. London, 1795, s. 70–72. Dostupné (30. 3. 2021) z www: https://archive.org/details/gri_33125010872170/page/n91/mode/2up.
- BARTICK, E. G. – BUZZINI, P. Raman Spectroscopy in Forensic Science. In MEYERS, R. A. (ed.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons. 2009.
- BERSANI, D. – CONTI, C. – MATOUSEK, P. – POZZI, F. – VANDENABEELE, P. Methodological evolutions of Raman spectroscopy in art and archaeology, *Analytical Methods* 8 (48), 2016, s. 8395–8409.
- BRUNETTI, B. – MILIANI, C. – ROSI, F. ET AL. Non-invasive Investigations of Paintings by Portable Instrumentation: The MOLAB Experience, *Topics in Current Chemistry* 374, 10, 2016.
- BUZZINI, P. – SUZUKI, E. Forensic applications of Raman spectroscopy for the in situ analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence, *Journal of Raman Spectroscopy* 47, 2016, s. 16– 27.
- CARRIVEAU, G. W. – OMECINSKY, D. Identification of the Forbes Collection Pigments: I. Whites, *Journal of the American Institute for Conservation* 22, 1983, s. 68–81.
- COLOMBAN, P. – SAGON, G. – FAUREL, X. Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings, *Journal of Raman Spectroscopy* 32, 2001, s. 351–360.
- CONTI, C. – STRIOVA, J. – ALIATIS, I. – POSSENTI, E. – MASSONNET, G. – MUEHLETHALER, C. – POLI, T. – POSITANO, M. The detection of copper resinate pigment in works of art: contribution from Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 45, 2014, s. 1186–1196.
- CONTI, C. – BOTTEON,A. – BERTASA, M. – COLOMBO, CH. – REALINIA, M. – SALI, D. Portable Sequentially Shifted Excitation Raman spectroscopy as an innovative tool for in situ chemical interrogation of painted surfaces, *Analyst* 141 (15), 2016, s. 4599–4607.
- CORBEIL, M. C. – SIROIS, P. J. – MOFFATT, V. A. The use of white pigment patented by Freeman by Tom Thomson and the Group of Seven, *ICOM Committee for conservation Lyons*, 1999, s. 363–368.
- CORRADINI, M. – DE FERRI, L. – POJANA, G. Spectroscopic characterization of commercial pigments for pictorial retouching, *Journal of Raman Spectroscopy* 52, 2021, s. 35– 58.
- CRADDOCK, P. Painting, In *Scientific investigation of copies, fakes and forgeries*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2009, s. 281–312.
- DUNN, E. J. Jr. White hiding lead pigments. In PATTON, T. C. (ed.) *Pigment handbook*. Volume I. New York: John Wiley & Sons, 1973, s. 65–84.
- DUNN, E. J. Jr. Lead pigments. In Myers, R. R. – Long, J. S. (ed.) *Treatise on coatings*. Volume 3. New York: Marcel Dekker, 1975, s. 333–427.
- FIELD G. *Chromatography; or, A treatise on colours and pigments, and of their powers in painting*. London: Charles Tilt, 1835, s. 69–70. Dostupné (30. 3. 2021) z www: https://archive.org/details/gri_c00033125008687523/page/n95/mode/2up.
- FROMENT, F. – TOURNIÉ, A. – COLOMBAN, P. Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores, *Journal of Raman Spectroscopy* 39, 2008, s. 560–568.
- HARLEY, R. D. *Artists' pigments c. 1600–1835*. London, Butterworth Scientific, 1982, s. 171–172.
- KLIMTOVÁ, Z. – ŠEFCŮ, R. – TROJEK, T. The Story of the Lost Ragini: Researching an Indian Painting, *Bulletin of the National Gallery in Prague* 30, 2020, s. 59–75.
- KNÍŽÁK, M. – MUSILOVÁ, H. – VLČEK, T. – BERGER, T. *Václav Špála – Mezi avantgardou a živobytím*. Národní galerie v Praze. Praha. 2005.
- KOHN, H. – CURRAN, M. Chrome Yellow and Other Chromate Pigments. In: FELLER, R. L. (Ed.) *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1: Oxford University Press 1986, s. 187–218.
- LAHODA, V. *Emil Filla*. Academia. Praha. 2007.
- LAVER, M. Titanium Dioxide Whites. In FITZHUGH, E. W. (ed.) *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Volume 3, National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications, London, 1997, s. 295–356.
- MANCINI, D. – PERCOT, A. – BELLOT-GURLET, L. – COLOMBAN, P. – CARNAZZA, P. On-site contactless surface analysis of modern paintings from Galleria Nazionale (Rome) by reflectance FTIR and Raman spectroscopies, *Talanta* 227, 2021.
- PALENIK, CH. S. – PALENIK, S. – HERB, J. – GROVES, E. *Fundamentals of Forensic Pigment. Identification by Raman Microspectroscopy: A Practical Identification Guide and Spectral Library for Forensic Science Laboratories*. Elgin. 2011.
- PELLEGRINI, D. – DUCE, C. – BONADUCE, I. – BIAGI, S. – GHEZZI, L. – COLOMBINI, M. P. – TINÈ, M. R. – BRAMANTI, E. Fourier transform infrared spectroscopic study of rabbit glue/inorganic pigments mixtures in fresh and aged reference paint reconstructions, *Microchemical Journal* 124, 2016, s. 31–35.
- PETR, F. *Olejomalba a enkaustika*. Praha, 1930.
- PRAVDOVÁ, A. – HUBATOVÁ VACKOVÁ, L. *První republika 1918–1939*. Národní galerie Praha. Praha. 2018.
- SHREVE, A. P. – CHEREPY, N. J. – MATHIES, R. A. Effective Rejection of Fluorescence Interference in Raman Spectroscopy Using a Shifted Excitation Difference Technique, *Applied Spectroscopy* 46(4), 1992, s. 707–711.
- SCHÜTZ, R. – BERTINETTI, L. – RABIN, I. – FRATZLA, P. – MASIC, A. Quantifying degradation of collagen in ancient manuscripts: the case of the Dead Sea Temple, *Analyst* 138, 2013, s. 5594–5599.
- SLAVÍK, J. – OPELÍK, J. *Josef Čapek*. Torst. Praha. 1996.
- SRP, K. – ORLÍKOVÁ, J. *Jan Zrzavý*. Academia. Praha. 2003.
- STEGER, S. – STEGE, H. – BRETZ, S. – HAHN, O. A complementary spectroscopic approach for the non-invasive in-situ identification of synthetic organic pigments in modern reverse paintings on glass (1913–1946), *Journal of Cultural Heritage* 38, 2019, s. 20–28.
- SVEČNJAK, L. – BARANOVIĆ, G. – VINCEKOVIĆ, M. – PRĐUN, S. – BUBALO, D. – TLAK GAJGER, I. An Approach for Routine Analytical Detection of Beeswax Adulteration Using FTIR-ATR Spectroscopy, *Journal of Apicultural Science* 59 (2), 2015, s. 37–49.
- ŠEFCŮ, R. A non-invasive material investigation of paintings by Gustav Klimt, *Bulletin of the National Gallery Prague* 28, 2018, s. 117–129.
- ŠEFCŮ, R. Japonské dřevořezy Kacušiky Hokusaie. Neinvazivní identifikace barviv a pigmentů, *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2019, s. 46–53.
- VANDENABEELE, P. – DONAIS, M. K. Mobile Spectroscopic Instrumentation in Archaeometry Research, *Applied Spectroscopy* 70 (1), 2016, s. 27–41.
- VAN DE VOORDE, L. – VAN PEVENAGE, J. – DE LANGHE, K. – DE WOLF, R. – VEKEMANS, B. – VINCZE, L. – VANDENABEELE, P. – MARTENS, M. P. J. Non-destructive in situ study of "Mad Meg" by Pieter Bruegel the Elder using mobile X-ray fluorescence, X-ray diffraction and Raman spectrometers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 97, 2014, s. 1–6.
- ZIEMANN, M. A. – MADARIAGA, J. M. Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology, *Journal of Raman Spectroscopy* 52 (1), 2020, s. 8–14.