



OPTICAL PROPERTIES OF HISTORICAL PAINT PIGMENTS UNDER NEAR INFRARED (NIR) RADIATION

Jan Blažek, Barbara Zitová

Institute of Information Theory
and Automation of the AS CR, v. v. i.
Pod Vodárenskou věží 8
182 08 Prague 8
Czech Republic
blazek@utia.cas.cz
zitova@utia.cas.cz

Tomáš Tichý, Vlasta Vašutová

Academy of Fine Arts in Prague
ALMA Laboratory
U Akademie 4
170 22 Prague 7
Czech Republic
tomas.tichy@gmail.com
vasutovavlasta@seznam.cz

ABSTRACT

The knowledge of paint pigments' optical characteristics enables the selection of an appropriate imaging methodology for non-invasive artwork investigation, i.e. optimising the visibility of preparatory layers using conventional photographic cameras modified for data acquisition in the near infrared wavelength range (700–950 nm). This contribution deals with the limits of this simple method in the analysis of selected common pigments used in prepared canvas mock-ups with typical structure including ground layer and underdrawings of various compositions. The monitored parameter was the visibility of the underdrawing. In this contribution, we suggest an optimisation of the procedure for the underdrawing visualisation based on the spectrometer transmittance measurements and reflectance of the studied samples. In the same time, we also quantify the probability of discovering the underdrawing in relation to the composition of the covering colour layer.

KEYWORDS: transmittance, reflectance, non-invasive data acquisition, pigments and organic dyes

INTRODUCTION

Visualisation of inner structure of painted work of art can be performed, apart from the advanced imaging methods, [1, 2] to a certain extent by commonly available instrumentation such as photography in NIR spectrum using conventional cameras with removed infrared ICF (internal cut) filter. Such modified camera is able to record data in the range of 400–1050 nm (this range of commonly available cameras may slightly differ). For removal of the visible part of the spectra (400–700 nm), either photographic filters (if the camera objective enables their installation), or infrared (IR) lamp illumination [3] are being used.

Based on our experience, the penetration ability of IR radiation is very important for the interpretation of NIR images, therefore, we have decided to quantify it. On the obtained images, the visibility of the preparatory layers largely differs. The most problematic cases are the ones with thick layers of paint

or with the layers containing materials with high absorbance in the NIR range. Consequently, in certain cases, the visualisation of preparatory layers of painted work of art is not an easy task.

The advantage of the modified photographic cameras and compact VIS-NIR spectrometers is their availability and high mobility which enable routine screening. Moreover, it is possible to directly combine the imaging with reflection colour measurements, if it is meaningful in the particular case. Our goal was to evaluate the applicability and limits of the above-mentioned method in practice using empirical tests on prepared model samples with various types of colour layers and underdrawings.

The determination of proper methodology for non-invasive data acquisition or the complete exclusion of pointless imaging may often save precious time confined for analysis *in situ*. Under well-defined conditions, the automatic or semiautomatic identifi-

cation of the underdrawings in NIR images obtained by non-invasive measurements may be obtainable through methods of digital image processing.

Our research relies on a long-term cooperation with ALMA laboratory, a joint workplace of the Academy of Fine Arts in Prague and the Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Czech Republic, and our experience with the processing of image documentation of analysis of works of art. [3–6] In practice, we have verified that the NIR spectrum radiation is often not able to penetrate the upper layer of the painting and to detect the underdrawings. The most common cause is the specific NIR-non-penetrable pigments or other components of the colour layer. Therefore, we have attempted to measure and quantify the impact of the employed pigments on the permeability in NIR on the artificially prepared samples. In the conservation/restoration practice, the spectral range of 700–950 nm is easily accessible by removal of ICF filter of a common photographic camera (more on the camera adjustment can be found at <http://max-max.com>), therefore, we focused specifically on this interval.

SELECTION AND PREPARATION OF REPRESENTATIVE SAMPLES (MOCK-UPS)

During the first phase of the experiments, the pigments for mock-ups creation were selected with respect to the painting technique of the Gothic to Renaissance period. Purely for experimental purposes, a "transparent" support was used instead of wooden panels common in the Gothic period. Considering the required transparency of the support, thickness and composition of the ground layer were adjusted. The employed mixture of gypsum (calcium sulphate dihydrate) or chalk (calcium carbonate) and lead white (basic lead carbonate $Pb_2(CO_3)(OH)_2$) is compliant with the experimental requirements for reflection and transmission measurements. In the first case, the mixture was prepared using 3 vol. parts of calcium sulphate (Bologna chalk, 58100 Kremer Pigmente), which were mixed with 2 vol. parts of 7% aqueous solution of gelatine – Grac, 1 egg yolk and $\frac{1}{4}$ vol. part of polymerised linseed oil (Umton). In the second case, we used calcium carbonate (chalk) instead of calcium sulphate (gypsum), moreover, the original recipe was modified by addition of 2 vol. parts of lead white for 2 vol. parts of calcium carbonate (chalk) with the same amount of binder (2 vol. parts of 7% aqueous solution of gelatine – Grac, 1 egg yolk and $\frac{1}{4}$ vol. part of polymerised linseed oil). The pigments and dyes employed in the colour layer and underdrawing are summarised in Tables 1 and 2 (*Tab. 1, 2*). Individual pigments and dyes were mixed with glue and oil binding media.

The prepared model layers are depicted in Figure 1 (*Fig. 1*). For each combination of underdrawing and painting (colour), a 4 cm x 4 cm square was painted on the canvas with ground layer. One half of the square was prepared with underdrawing, while the other one was left without it. Finally, the whole square was covered with selected colour consisting of one particular pigment and binder. Thanks to this sample preparation technology, we were able to obtain information regarding the reflection and transmission of (i) the canvas itself (ground layer included), (ii) the canvas with the colour, and of (iii) the canvas, underdrawing and the colour, all these in two types of binders, i.e. resulting into six measured values.

If we assume constant thickness of all layers, the measured values sufficiently determine physical parameters of the layers – their index of refraction and absorbance. The measured physical parameters may be found in the literature (e.g. *Pigment Compendium*) [7], but the published values are only averages of the visible light spectrum.

The layers of the model samples were prepared using a classic painting technique; therefore, the assumption of constant layer thickness does not apply. This topic is covered in more detail in the Discussion of this paper. The thickness of colour layers was chosen in an empirical way to fully cover the underdrawing in visible light spectrum (400–700 nm). Since we assume a constant thickness of the layers in the course of the interpretation (within one colour or one underdrawing), the error of this simplification will propagate into the stated variances of measured values.

MEASUREMENT PROCEDURE

Reflection and transmission were measured on each prepared model sample. Both of these quantities were measured relatively to reflectance and transmittance of the canvas including the white ground layer. Reflection indicates the percentage of the light reflected by colour layer in contrast to the white canvas for given wavelength. By contrast, the transmission indicates the amount of the light absorbed by the colour layer and the percentage of light passing through the colour layer (100% represents the amount of the light that passed through the canvas with a ground layer to our studied layer). An output of such measurement is a spectral "fingerprint" of the employed colour.

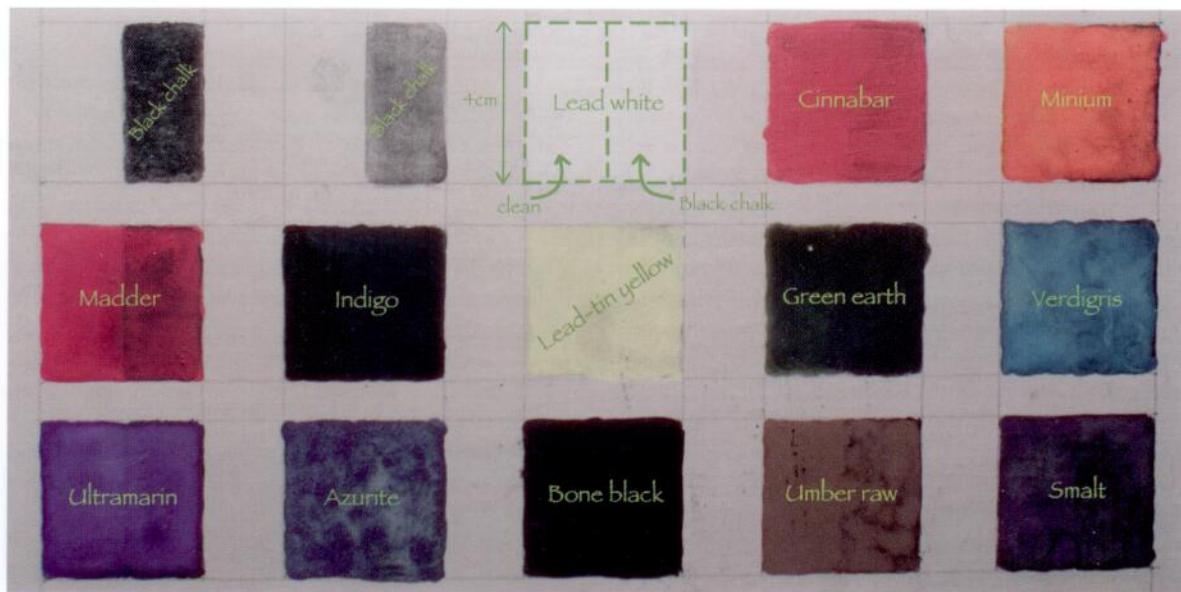
The measurements were performed using FORS method (fibre-optics reflectance spectroscopy) by the means of mobile spectrometer OceanOptics USB2000+ working in the range of visible and near infrared radiation (VIS-NIR). The FORS in the UV-VIS or VIS-NIR range is in general used as

Pigment	Producer/Supplier	Chemical structure/Origin
Verdigris	g.r. Lachner 30143-CP0	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99%)
Lead white	Kremer-Pigmente 46000	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Cinnabar	Kremer-Pigmente 10610	HgS
Red lead	Lachema Brno	Pb_3O_4
Lead-tin yellow type I	Kremer-Pigmente 10110	Pb_2SnO_4
Green earth	Kremer-Pigmente 17410	celadonite from Cyprus (K, Mg, Fe silicate)
Azurite	Kremer-Pigmente 10210	$2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$
Ultramarine	Kremer-Pigmente 10520	$(\text{Na}, \text{Ca})_8[(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2(\text{AlSiO}_4)_6]$
Umber raw	Kremer-Pigmente 40730	natural earth from Cyprus, containing 50% iron hydro(oxides) + manganese oxides
Bone black	Kremer-Pigmente 47100	produced by charring of animal bones, main components: 57-80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 6-10% CaCO_3 , 7-10% carbon
Smalt	Kremer-Pigmente 10000	potassium silicate glass containing Co and As
Madder	Kremer-Pigmente 37200-B	natural dye obtained from the root of the plant Rubia Tinctorum, main compounds: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ (purpurin) and $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ (alizarin)
Indigo	Kremer-Pigmente 36000-A	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$

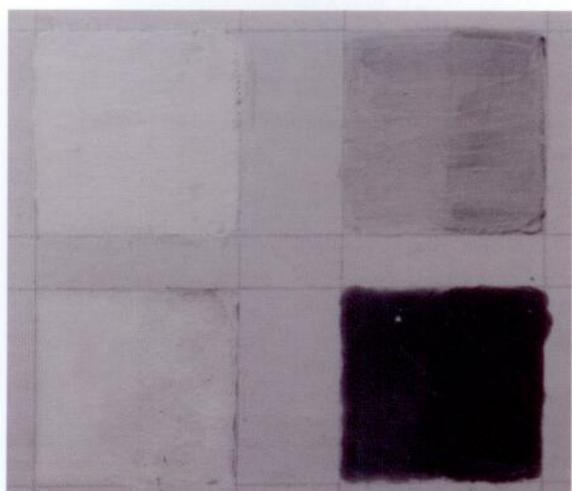
Tab. 1 Pigments and dyes employed in the model painting

Underdrawing	Producer/Supplier
Red clay (sinopia)	KOH-I-NOOR HARDTMUTH
Graphite	Kremer-Pigmente 12462
Natural willow charcoal	KOH-I-NOOR HARDTMUTH
Artificial charcoal	KOH-I-NOOR HARDTMUTH
Iron Gall ink	Own production
Sepia	Kremer-Pigmente 12401
Lead pencil	Lead wire
Galena	Kremer-Pigmente 10 900
Black chalk	Kremer-Pigmente 12450
Silverpoint	Kremer-Pigmente 11348

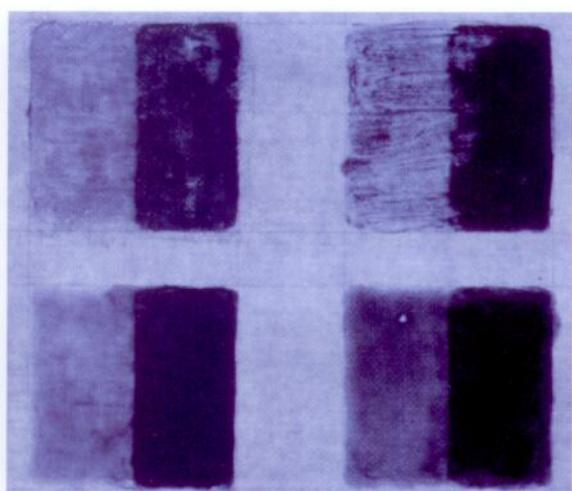
Tab. 2 Materials employed for underdrawings



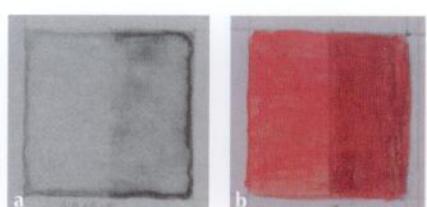
1 An example of canvas with emulsion ground containing chalk and lead white with samples in visible light (underdrawings were created with black chalk); first two samples do not have a covering layer (thick and thin underdrawing), they are followed by (from the left to the right and from the top to the bottom) lead white, cinnabar, minium, madder, indigo, lead-tin yellow, green earth, verdigris, ultramarine, azurite, bone black, umber raw and smalt; the binding media is glue; the left part of the sample (2×4 cm) is without any underdrawing (see Fig. 2); the right part has the underdrawing



2 The image of selected samples from the canvas in Figure 1 in NIR spectrum (720–950 nm, reflection) in the following order (from the left to the right and from the top to the bottom): lead white, cinnabar, lead-tin yellow, green earth; the underdrawing was made with black chalk, it is almost invisible in the right part of each sample due to high reflectance (lead pigments) or high absorbance (green earth) of the employed pigments, an exception is the cinnabar, where the underdrawing may be detected, but not with a high degree of certainty



3 The image of selected samples from the canvas in Figure 1 in NIR spectrum (700–950 nm, transmission) in the following order (from the left to the right and from the top to the bottom): lead white, cinnabar, lead-tin yellow, green earth; the underdrawing was made with black chalk, it is clearly discernible in the right part of each sample; in contrast to the reflection image, it contains artefacts, such as texture of the canvas and brush strokes (they are easily visible thanks to the differences in layer thickness in case of the cinnabar sample)



4 Complicating factors caused by drying and aging of the samples – the edge contour of the graphite underdrawing in areas of the fastest drying of the top smalt on canvas colour layer, in reflected light in the range of 700–950 nm (a), this effect appears especially in the samples with slowly drying oil binding media; penetration of the red clay underdrawing through the top minium layer after approx; 10 months after the sample creation in visible light (b)

	700-950nm				colour (=100%)	canvas (=100%)
	avg(R)	std(R)	avg(T)	std(T)	contrast(R)	contrast(T)
lead white	87.7	9.3	51.2	0.3	5.3	41.3
cinnabar	53.2	7.8	33.4	6.8	12.3	26.9
minium	72.4	11.4	75.6	4.6	22.6	60.9
madder	57.9	17.0	63.9	13.6	34.1	51.4
indigo	32.8	11.2	23.9	19.1	27.2	19.2
lead-tin yellow	86.2	7.4	26.2	5.2	2.0	21.1
green earth	14.0	5.5	0.7	0.2	0.0	0.6
verdigris	5.5	2.3	1.5	1.1	1.0	1.2
azurite	32.7	12.4	22.6	4.0	12.8	18.2
ultramarine	16.8	11.5	7.5	7.5	9.7	6.1
bone black	3.9	1.3	0.3	0.1	0.0	0.2
umber raw	21.2	5.9	2.4	1.9	0.6	2.0
smalt	52.5	16.4	51.3	14.2	30.7	41.3
different underdrawings (average)	33.7	18.3	39.9	20.4		

Tab. 3 Results of measurements; all the measured values are in percentage; the columns avg(R) and avg(T) give the average reflectance and transmittance, respectively, of the colour layer in the 700–950 nm wavelength range; the columns std(R) and std(T) give the standard deviation from the average value for all measured samples; the column contrast(R) shows the maximal achievable contrast (under ideal conditions) between the underdrawing and the colour layer in reflected light; finally, the column contrast(T) gives the maximal achievable contrast of the underdrawing with respect to the lightest white colour on the image in transmitted light

a screening non-invasive method for pigment and dye identification of non-complicated paintings, such as illuminated manuscripts [8] or wall paintings [9]. Pigment identification is based on the comparison of obtained spectral “fingerprints” with the “fingerprints” of known pigments. The experiment setting had the following parameters: diameter of optical fibre - 0.6 µm; step - 0.31 nm; number of measurements - ca 800 in the 700–950 nm (NIR) range, the applicable overall range of the device is 435–950 nm and 428–1092 nm, respectively (2048 measurements in different wavelengths in total). Reflection was recorded under the 45 degrees angle and the transmittance under the 0 degrees angle from the perpendicular. Each individual measurement covers a circular area with 0.8 cm diameter.

Measurements were, for illustration, complemented with photos of canvases acquired with camera Canon iRebel D500 (in the Czech Republic marketed as Canon EOS 500D) adjusted for recording in NIR spectrum (more about this adjustment can be found at <http://maxmax.com>). Data acquisition in individual spectral ranges was regulated using optical filters (reflection) [10] or LED diodes (transmission) [3, 11]. The employed IR-pass filters are commonly available; we have measured their

transmittance (which is not significant for the imaging itself). It is necessary to know the value of transmission in order to obtain the spectral fingerprint using the camera. However, obtaining a spectral fingerprint with this methodology is more complicated and also more inaccurate. The employed monochromatic LED diodes are also commonly available; we have measured their spectral characteristics using the above-mentioned spectrometer. For the simulation of our measurement, neither LED diodes, nor the photographic filters are essential. The obtained images are only complementary.

RESULTS OF MEASUREMENTS

Figures 2 (reflection) and 3 (transmission) depict complementary images obtained by camera in the 700–950 nm spectral range. Significant difference in the underdrawing visibility between these images demonstrates qualitative improvement caused by usage of transmission images. [12] In the reflected light, the underdrawing is more visible the darker is the colour (with lower reflectivity in NIR) and the higher is its transparency (its transmission in NIR). The advantage of the transmission is its independence on the colour lightness (reflection in NIR).

The qualitative measurements were performed with the spectrometer. For each of the prepared samples with the area of 4 x 4 cm, 8 reflection measurements (4 from the part with the underdrawing and 4 from the part without it) and 4 transmission measurements (2 and 2 from each half) were collected. Results are summarized in Table 3 (*Tab. 3*).

The reflection of the colour layer "avg(R)" is an average of 80 independent measurements realized on 10 samples with the same top layer (with different canvases and different underdrawings). The transmission "avg(T)" is an average of two measurements carried out on the sample part without the underdrawing. The last row in the table shows the average reflection and transmission of the underdrawing. The employed underdrawings (*Tab. 2*) were averaged all together to partly simulate real situations, when we do not know in advance the underdrawing's material composition. The column "contrast(R)" contains calculated maximal contrast (in percentage) of the top layer with the darkest possible underdrawing and without any underdrawing (only with the white ground layer) during the measurements in reflection; 100% represents the intensity of the top layer with the white ground layer without any underdrawing. If we express the transmission in a same way, the computed contrast will be 81% for all kinds of top layers (= 2 x standard deviation of the underdrawings). Therefore, in case of transmission, we prefer to state the relative contrast "contrast(T)", where 100% represents the intensity of the white colour and 0% is the intensity of the black one on the transmission image (i.e. the contrast is in the context of the whole image, not just of the coloured area). Variance of measured values is mostly caused by simplification of our calculation of the constant layer thickness. However, it does not affect our conclusions.

We found out that the pigments behaviour on the photographs corresponds to the expected behaviour based on our spectral measurements of transmission and reflection (*Tab. 3*). The observations are following:

Lead white has high reflectance (80–100%) of all wavelengths in the NIR spectrum range. This property prevents the identification of underdrawings in reflected light. The transmission of lead white is lower (30–50%) than its reflection. In this case, the transmission image is more suitable for underdrawing detection.

Cinnabar also has a significant difference between transmission and reflection, but not as immense as the lead white. The ground layer participation on the reflection intensity is about 10–15% (in the best case). Also in case of cinnabar, we suggest the usage of transmission images for the underdrawing detection. The achievable contrast in the reflected light may not be sufficient.

Minium has similar transmission and reflection (ca 75%). The underdrawing is well visible even in reflected light. On our samples, we have detected a sharp increase of absorbance with just a small increase of the layer thickness. Consequently, the underdrawings are detectable only under a thin layer of minium.

Madder has a similar behaviour to cinnabar, but its transmission and reflection is slightly higher (ca 60%). In ideal case, the reflection measurement should be sufficient (up to 34% of contrast). For thicker layers of paint, we still recommend to use primarily transmission measurements.

Indigo has a higher transmission (by ca 10 to 20%) than reflection, therefore, reflected light may be used for underdrawing identification.

Lead-tin yellow behaves similarly to lead white due to its high reflectance and low transmittance. The transmission measurement can be recommended for the localisation of underdrawings, which amount to 21% of contrast of the image. Such value is sufficient for the localisation.

Green earth has high absorbance and, therefore, is almost non-transparent. Underdrawings under the layer of green earth are not recognisable in NIR spectrum neither in reflectance images nor in the transmittance ones.

Verdigris has the same behaviour as the green earth. Underdrawings are not detectable.

Azurite allowed detection of underdrawings in reflected light in five out of ten model samples. Again, we can recommend the usage of transmission measurement for underdrawing detection. The reflection images were highly dependent on the thickness of the azurite layer and on the underdrawing material (lead pencil and silverpoint were not recognisable at all).

Ultramarine behaves similarly to azurite. The reflection images do not guarantee successful underdrawing localisation (only in two cases out of ten samples). The maximal reachable contrast measured in reflection was 9.6 % of ultramarine intensity – this value is, in practice, almost inapplicable, the pigment itself is relatively dark. We cannot recommend collection of NIR-reflected images for underdrawing localisation under ultramarine layer. The detection of underdrawings in transmitted light is possible (up to 6 % of the image contrast, depending on the darkness of the underdrawing), but not guaranteed.

Bone black, due to its almost absolute absorbance, does not allow the underdrawing detection in NIR spectrum.

Umber raw has also high absorbance preventing underdrawing detection, even in the case of trans-

mission imaging. It has the same behaviour as bone black or green earth.

Smalt requires further research. According to our measurements, there is strong dependence between the granularity of underdrawings and its transmission in NIR. The finer the particles of underdrawing (e.g. iron gall ink), the higher is the transmittance, the coarser the particles (e.g. black chalk), the lower is the transmittance. In our study, the reflection images were sufficient for underdrawing identification.

DISCUSSION

During the preparation of model samples, "faithfulness to the original" was maintained, the historical recipe and the period painting technique were abided. In spite of our effort to reduce the inhomogeneity of ground layer in course of its preparation, we were not able to achieve a fully homogeneous surface. The same problem appeared in the case of colour layers. The surface inhomogeneity of the layers or dissimilar granularity and/or thickness may slightly affect the results of experiment measurements.

An example of inhomogeneity is the concentration of pigment particles on the quickly drying edges of the painting or drawing (*Fig. 4a*). This effect is multiplied by the duration of the drying process – the most affected samples are those with slowly drying oil binding media. In our study, we do not focus on the inhomogeneity problem, since for the spectroscopic measurements, we have selected homogeneous areas located in the centre of the painted surface. The effect of drying and the preparation process of the colour in context of its interaction with underdrawing requires further research.

Another effect that manifested itself on our samples is related to aging, which resulted in an increased transparency of the top layer (*Fig. 4b*). While the thickness of the colour layer was sufficient to cover the underdrawings when the samples were created, after several months, the underdrawings started to be visible through the colour layer. This effect is common also in case of Gothic paintings, therefore can be perceived as authentic. In our case, it was probably caused by the change of index of refraction of the employed tempera paints during aging. Oil painting index can increase in a similar way. [13]

As it has been already said, the paints were applied by brush, therefore, the thickness of the layers was not constant. Since the absorption of the layer depends on the thickness exponentially [14], we can estimate the shape of this exponential according to the results of multiple measurements (in different parts of the sample). The more measurements we perform the more precise absorption curve we obtain. However, in the presented study, an assumed constant thickness was sufficient, because the variances of the measured data were acceptable (*Tab. 3*).

It is also necessary to note that the stated maximal achievable underdrawing contrast depends on its employed material (*Tab. 3*), and can be reached only in an ideal case, when the dark underdrawing was used. For example, the underdrawings made by silverpoint or lead pencil on the white ground layer could not be detected in the NIR spectrum at all. For the study of these underdrawings, it is necessary to employ a different visualisation method/approach. The possibility of their localisation is out of scope of this paper.

Finally, the last factor which can influence the outcome of the underdrawing detection is the presence of artefacts appearing in the transmission images. The canvas texture, brush strokes, differences in colour layer thickness as well as inhomogeneities in colour layer may be visible. The removal of canvas texture from the transmission images is the subject of our previous work. [6]

CONCLUSIONS

We have tested fourteen old master pigments and ten different underdrawing materials. For these pigments, we can define three categories according to the possibility of underdrawing detection, based on the results of performed experiments:

- the underdrawing is invisible due to the negligible transmittance of NIR radiation (green earth, verdigris, bone black, umber raw);
- the underdrawing is recognisable in reflected light due to the material low reflectivity and high transmittance (madder, smalt, indigo, minium, azurite, cinnabar);
- the underdrawing is not recognisable in reflected light (the lightness of the reflected light is too high), but it is recognisable in transmitted light (lead white, lead-tin yellow, cinnabar, azurite).

In case of azurite and cinnabar, there is an evident dependence on the thickness of the layer. Generally, for underdrawing detection, it is always advantageous to use images acquired with transmitted light. We have confirmed that the underdrawings made by silverpoint or by lead pencil on white ground layer (used in our experiments, a mixture of chalk and lead white) are invisible in the 700–950nm wavelength band.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank Janka Hradilová and David Hradil from ALMA laboratory for their expert knowledge necessary for creation and analysis of prepared samples, for data provision and for their objective remarks. This work has been supported by Czech Science Foundation, project No. P103/12/2211.

REFERENCES

- [1] Ambrosini D., Daffara C., Di Biase R., Paoletti D., Pezzati L., Bellucci R., Bettini F.: Integrated reflectography and thermography for wooden paintings diagnostics. *Journal of Culture Heritage* 11 (2010), 196–204.
- [2] Carcagni P., Patria A. D., Fontana R., Greco M., Mastrianni M., Materazzi M., Pampaloni E., Pezzati L., Piccolo R.: Spectral and colorimetric characterization of painted surfaces: A scanning device for the imaging analysis of paintings. In Salimbeni R., Pezzati L. (eds.): SPIE Proceedings Vol. 5857: Optical Methods for Arts and Archaeology, 58570T (12 August 2005); doi: 10.1117/12.612565.
- [3] Blažek J., Soukup J., Tichý T., Zitová B., Hradilová J., Flusser J.: Low-cost mobile system for multispectral cultural heritage data acquisition. In Digital Heritage International Congress 1 (2013), 73–79.
- [4] Blažek J., Hradilová J., Kamenický J., Zitová B.: Detection of copies using mathematical processing of images I. Theoretical basis and methodology. In Hradil D., Hradilová J. (eds.): Acta Artis Academica 2012, 141–152.
- [5] Hradilová J., Valchařová B., Velišek M., Blažek J.: Detection of copies using mathematical processing of images II. Story of a painting on canvas of a boy petting a bird. In Hradil D., Hradilová J. (eds.): Acta Artis Academica 2012, 153–162.
- [6] Beneš M., Zitová B., Blažek J., Hradilová J., Hradil D.: Removing the Artifacts from Artwork Cross-section Images. In Proceedings of the 18th IEEE International Conference on Image Processing 2011, 3598–3601.
- [7] Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T.: Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford UK 2005.
- [8] Aceto M., Agostino A., Fenoglio G., Idone A., Gulmini M., Picollo M., Ricciardie P., Delaney J.K.: Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV visible-NIR. *Analytical Methods* 6 (2014), 1488–1500.
- [9] Cheilakou E., Troullinos M., Kouli M.: Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science* 41 (2014), 541–555.
- [10] Hollaus F., Gau M., Sablatník R.: Multispectral image acquisition of ancient manuscripts. In Progress in Cultural Heritage Preservation 2012, 30–39.
- [11] Kuneš M., Blažek J.: LED field in the 8x8 matrix. Technical documentation of the Department of Image Information Processing of the IITIA AS CR (2012), <http://www.utia.cas.cz/ZOI-publications>
- [12] Cucci C., Picollo M., Vervat M.: Trans-illumination and trans-irradiation with digital cameras: Potentials and limits of two imaging techniques used for the diagnostic investigation of paintings. *Journal of Culture Heritage* 13 (2012), 83–88.
- [13] Slánský B.: Painting technique. Part I. Painting and conservation material /in Czech/. Státní nakladatelství krásné literatury, hudby a umění, Praha 1953.
- [14] Houghton J. T.: The Physics of Atmospheres (2nd ed.). Cambridge University Press 2002, Chapter 2.

OPTICKÉ VLASTNOSTI HISTORICKÝCH MALÍŘSKÝCH PIGMENTŮ V BLÍZKÉM INFRAČERVENÉM (NIR) ZÁŘENÍ

Jan Blažek, Barbara Zitová

Ústav teorie informace a automatizace AV ČR, v.v.i.
Pod Vodárenskou věží 8
182 08 Praha
blazek@utia.cas.cz
zitova@utia.cas.cz

Tomáš Tichý, Vlasta Vašutová

Akademie výtvarných umění v Praze
Laboratoř ALMA
U Akademie 4
170 22 Praha 7
tomas.tichy@gmail.com
vasutovavlasta@seznam.cz

ABSTRAKT

Znalost optických charakteristik malířských pigmentů umožňuje volit techniku snímání malby při jejím neinvazivním průzkumu tak, aby byla optimalizována viditelnost přípravných vrstev, a to s využitím běžných fotoaparátů upravených pro snímání v blízké infračervené oblasti (700–950nm). Práce se zabývá limity této jednoduché metody pro vybrané běžné pigmenty použité v modelových malbách na plátně s klasickou výstavbou včetně podkladu (šepsy) a podkresby různého složení. Právě viditelnost podkresby byla sledovaným parametrem. Na základě spektrometricky naměřené propustnosti a odrazivosti světla studovaných vzorků navrhujeme v této práci optimalizaci postupu pro vizualizaci podkresby. Zároveň kvantifikujeme pravděpodobnost, s jakou je možné podkresbu v závislosti na složení překryvné barevné vrstvy odhalit.

KLÍČOVÁ SLOVA: propustnost, odrazivost, neinvazivní snímání, pigmenty a organické barviva

ÚVOD

K vizualizaci vnitřní struktury malířského díla lze vedle pokročilých prozařovacích metod [1, 2] do určité míry využít i zařízení běžně dostupná jako je snímkování v NIR spektru pomocí běžných fotoaparátů, kterým je odstraněn infračervený filtr (ICF) ze snímače. Takto upravený fotoaparát poskytuje snímky v rozsahu cca 400–1050nm (tentototo rozsah se u běžně dostupných fotoaparátů může nevýznamně lišit). Pro odfiltrování viditelné části spektra (400–700nm) se používají buď fotografické filtry (pokud objektiv umožňuje jejich instalaci), anebo světlo z infračervených lamp [3].

Naše dosavadní zkušenost ukazuje, že pronikavost infračerveného záření je pro interpretaci NIR snímků podstatná, proto jsme se ji rozhodli kvantifikovat. Viditelnost přípravných vrstev se na nám pořízených snímcích značně liší. Problémem se jeví zejména silné vrstvy maleb a případně materiály s vysokou absorbancí v NIR oblasti. Rozpoznání přípravných vrstev malby tedy v některých případech není snadné.

Výhodou fotoaparátů a kompaktních VIS-NIR spektrometrů je snadná dostupnost a vysoký stupeň mobility umožňující rutinní screening. Navíc lze přímo kombinovat prozařování s reflexním měřením barevnosti, pokud je to v daném případě smysluplné. Naším cílem bylo pomocí empirických testů na modelových vzorcích s různými typy barevných vrstev a podkresbami ověřit, je-li výše uvedená metoda v praxi použitelná, do jaké míry a za jakých předpokladů. Určení správné metodiky pro neinvazivní snímání či úplné vyloučení neužitečného snímkování může často ušetřit drahocenný čas určený pro analýzu *in situ*. Za dobře definovaných podmínek by pak byla možná i automatická či poloautomatická identifikace podkreseb na NIR snímcích získaných neinvazivním měřením s využitím metod matematického zpracování obrazu.

Náš výzkum se opírá o víceletou spolupráci s ALMA laboratoří a zkušenost se zpracováním obrazové dokumentace z analýz uměleckých děl. [3–6] V praxi jsme ověřili, že paprsky světla v NIR

spektru často nedokáží "proniknout" skrze vrchní vrstvu malby a zaznamenat podkresby. Nejčastější příčinou jsou konkrétní "NIR-neprostupné" pigmenty či jiné složky barevné vrstvy. Dopad použitého pigmentu na propustnost v NIR jsme se tedy pokusili změřit a kvantifikovat na uměle připravených vzorcích. V restaurátorské praxi je rozsah vlnových délek 700–950nm snadno dostupný odstraněním ICF filtru ze snímače běžného fotoaparátu (více o úpravě fotoaparátu lze najít na <http://maxmax.com>), proto jsme se zaměřili právě na tuto oblast.

VÝBĚR A PŘÍPRAVA REPREZENTATIVNÍCH VZORKŮ

Při přípravě simulačních vzorků pro první fázi experimentu jsme pigmenty vybírali s ohledem na technologii malby v období gotiky až renesance. Čistě z experimentálních důvodů byla ale použita "průsvitná" podložka – tedy plátno místo v gotice běžných dřevěných panelů. Vzhledem k tomu byl uzpůsoben i světlý podklad – šeps, a to jak tloušťkou, tak složením. Finálně použitá směs sádry (síran vápenatý dihydrát) nebo přírodní kříd (uhličitan vápenatý) a olovnaté běloby (bazický uhličitan olovnatý - $Pb_2(CO_3)(OH)_2$) splňuje experimentální požadavky pro měření odrazivosti a propustnosti. V prvním případě byla použita směs připravená s 3 obj. dílů bolonské kříd (58100 Kremer Pigmente), 2 obj. díly 7% želatiny – Grac, ¼ dílu polymerovaného lněného oleje (Umton), 1 žloutek. V druhém případě jsme použili namísto síranu vápenatého uhličitan vápenatý, původní recept byl navíc modifikován přidáním 2 dílů olovnaté běloby na 2 díly plavené kříd se stejným poměrem pojiva (2 obj. díly 7% želatiny – Grac, ¼ dílu polymerovaného lněného oleje (3227 Umton), 1 žloutek). Použité pigmenty a barviva v barevné vrstvě a podkresbě shrnují tabulky 1 a 2 (tab. 1, 2). Jednotlivé pigmenty a barviva byly míchány v klihovém a olejovém pojivu.

Připravené modelové vrstvy jsou znázorněny na obrázku 1 (obr. 1). Pro každou kombinaci podkresba – malba (barva) byl na našepsovaném plátně namalovaný čtverec 4x4cm, kde polovina čtverce byla opatřena podkresbou a druhá polovina zůstala bez podkresby. Celý čtverec byl pak překryt zvolenou barvou obsahující jediný pigment a pojivo. Díky této technologii přípravy vzorku jsme získali informaci o propustnosti a odrazivosti (i) samotného plátna, (ii) plátna a barvy, (iii) plátna, podkresby a barvy, vše v obou typech pojiva, tj. celkem šest naměřených hodnot. Při zjednodušení, že tloušťka vrstev je konstantní, naměřené hodnoty dostatečně určují fyzikální parametry vrstev – index lomu a absorbanci. Naměřené fyzikální parametry je též možno nalézt v literatuře (např. *Pigment Compendium*) [7], ovšem zde uváděné hodnoty jsou průměrem ve viditelném spektru.

Při přípravě modelových vzorků byly vrstvy nanášeny klasickou malířskou technikou, neplatí tedy zjednodušení našeho modelu pro konstantní tloušťku vrstev. Více se této problematice věnujeme v diskusi tohoto článku. Tloušťka barevných vrstev byla empiricky volena tak, aby byla dostatečná k úplnému překryvu podkresby ve viditelném spektru (400–700 nm). Protože při vyhodnocení předpokládáme tloušťku vrstev konstantní (v rámci jedné barvy či jedné podkresby), promítne se nám chyba tohoto zjednodušení v uvedeném rozptylu naměřených hodnot.

POSTUP MĚŘENÍ

U připravených vzorků byla měřena odrazivost a propustnost. Obě tyto veličiny byly měny relativně k odrazivosti a propustnosti plátna opatřeného bílým podkladem. Odrazivost nám říká, kolik percent světla barevná vrstva odráží oproti bílému plátnu v dané vlnové délce. Naproti tomu propustnost podává informaci o tom kolik světla bylo absorbováno barevnou vrstvou a kolik světla barevnou vrstvou prošlo (100% reprezentuje množství světla, které prošlo podkladovou vrstvou – šepsem k nám měřené vrstvě). Výstupem takového měření je spektrální „otisk“ použité barvy.

Měření bylo provedeno metodou FORS ("fiber-optics reflectance spectroscopy" – spektrometrie využívající optických vláken) s přenosným spektrometrem OceanOptics USB2000+ pracujícím v oboru viditelného a blízkého infračerveného záření (VIS-NIR). FORS, ať už v rozsahu UV-VIS nebo VIS-NIR se používá jako screeningová neinvazivní metoda k identifikaci pigmentů a barviv na nekomplikovaných malbách, typicky například iluminovaných rukopisech [8], nebo i nástěnných malbách [9]. Identifikace probíhá pomocí porovnání zjištěných „otisků“ s „otisky“ známých pigmentů. Použitá konfigurace měla následující parametry: průměr optického vlákna 0,6 µm, krok: 0,31nm, počet měření cca 800 v rozsahu 700–950nm (NIR), použitelný respektive celkový rozsah přístroje je přitom 435–950nm, respektive 428–1092nm (celkem 2048 měřených vlnových délek). Reflexe byla snímána pod úhlem 45° a propustnost v úhlu 0° od kolmice. Jednotlivé měření pokrývá kruhovou plochu o průměru 0.8cm.

Měření bylo pro lepší představu doplněno ilustrativními snímkami pláten pořízenými fotoaparátem Canon iRebel D500 (na českém trhu označován jako Canon EOS 500D) upraveným pro snímání v NIR spektru (více o této úpravě lze nalézt na <http://maxmax.com>). Snímání jednotlivých spektrálních pásem probíhalo za pomoci optických filtrů (reflektance) [10] a LED diod (transmise) [3,11]. Použity byly běžně dostupné IR-pass filtry, u kterých jsme pro měřili jejich propustnost (pro snímkování samotné

Pigment	Výrobce/dodavatel	Chemické složení/původ
Měděnka	g.r. Lachner 30143-CP0	$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ (99%)
Olovnatá běloba	Kremer-Pigmente 46000	$Pb_3(CO_3)(OH)_2$
Rumělka	Kremer-Pigmente 10610	HgS
Minium	Lachema Brno	Pb_3O_4
Olovnato-cíničitá žlut', typ I.	Kremer-Pigmente 10110	Pb_2SnO_4
Zem zelená	Kremer-Pigmente 17410	seladonit z Kypru (K, Mg, Fe silikát)
Azurit	Kremer-Pigmente 10210	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Ultramarín	Kremer-Pigmente 10520	$(Na, Ca)_8[(SO_4)_2, S, Cl]_2(AlSiO_4)_6$
Umbra	Kremer-Pigmente 40730	přírodní hlinka z Kypru, obsahující 50% hydro(oxidu) Fe + oxidu Mn
Kostní čern'	Kremer-Pigmente 47100	zuhelnatělé zvířecí kosti, hlavní složky: 57-80% $Ca_3(PO_4)_2$, 6-10% $CaCO_3$, 7-10% carbon
Smalt	Kremer-Pigmente 10000	draselné kremičité sklo s obsahem Co a As
Kraplak	Kremer-Pigmente 37200-B	přírodní barvivo získané z kořenů Rubia Tinctorum, hlavní složky: $C_{14}H_8O_5$ (purpurin) a $C_{14}H_8O_4$ (alizarin)
Indigo	Kremer-Pigmente 36000-A	$C_{16}H_{10}O_2N_2$

Tab. 1 Pigmenty a barviva použitá v modelové malbě

Podkresba	Výrobce/dodavatel
Červená rudka	KOH-I-NOOR HARDTMUTH
Grafit	Kremer-Pigmente 12462
Přírodní uhel	KOH-I-NOOR HARDTMUTH
Umělý uhel	KOH-I-NOOR HARDTMUTH
Duběnkový inkoust	vlastní produkce
Sépie	Kremer-Pigmente 12401
Olívko	olověný drát
Olívko prášek	Kremer-Pigmente 10 900
Černá křída	Kremer-Pigmente 12450
Stříbrná tužka	Kremer-Pigmente 11348

Tab. 2 Materiály podkreseb

není propustnost podstatná). Propustnost je třeba znát pro získání spektrálního otisku pomocí fotoaparátu. Získání spektrálního otisku pigmentu touto cestou je ovšem složitější a nepřesnější. Monochromatické LED diody jsou opět běžně dostupným zbožím, v našem případě jsme měřili jejich spektrální vlastnosti pomocí výše uvedeného spektrometru. Pro simulaci našeho měření LED diody ani fotografické filtry nejsou podstatné. Snímky takto pořízené jsou pouze doplňkem pro lepší představivost.

	700-950nm				barva (=100%)	plátno (=100%)
	avg(R)	std(R)	avg(T)	std(T)	contrast(R)	contrast(T)
olovnatá běloba	87,7	9,3	51,2	0,3	5,3	41,3
rumělka	53,2	7,8	33,4	6,8	12,3	26,9
minium	72,4	11,4	75,6	4,6	22,6	60,9
kraplak	57,9	17,0	63,9	13,6	34,1	51,4
indigo	32,8	11,2	23,9	19,1	27,2	19,2
olovnato-cíničitá žlut'	86,2	7,4	26,2	5,2	2,0	21,1
zemzelená	14,0	5,5	0,7	0,2	0,0	0,6
měděnka	5,5	2,3	1,5	1,1	1,0	1,2
azurit	32,7	12,4	22,6	4,0	12,8	18,2
ultramarín	16,8	11,5	7,5	7,5	9,7	6,1
kostní čern	3,9	1,3	0,3	0,1	0,0	0,2
umbra	21,2	5,9	2,4	1,9	0,6	2,0
smalt	52,5	16,4	51,3	14,2	30,7	41,3
různé podkresby (průměr)	33,7	18,3	39,9	20,4		

Tab. 3 Výsledky měření; všechny naměřené hodnoty jsou v procentech. Sloupec avg(R) respektive avg(T) udává průměrnou odrazivost respektive propustnost barevné vrstvy v pásu 700-950nm; sloupce std(R) a std(T) udávají směrodatnou odchylku od průměrné hodnoty na naměřených vzorcích; sloupec contrast(R) udává maximální dosažitelný kontrast (za ideálních podmínek) podkresby vůči barevné vrstvě v odraženém světle; sloupec contrast(T) pak udává maximální dosažitelný kontrast podkresby vůči nejsvětlejší bílé barvě na snímku propuštěného záření

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Doplňkové snímky z fotoaparátu v pásmu 700–950nm ukazuje obrázek 2 - reflektance (obr. 2) a obrázek 3 - transmise (obr. 3). Zřetelný rozdíl ve viditelnosti podkresby na těchto snímcích ukazuje kvalitativní zlepšení při použití transmisních snímků. [12] V odráženém světle je podkresba tím viditelnější, čím je barva tmavší (nižší odrazivost v NIR) a čím má větší propustnost (transparentnost v NIR). Výhodou transmise je, že světlost barvy (odrazivost v NIR) není pro výsledek podstatná.

Kvalitativní měření bylo provedeno spektrometrem, kdy z každého natřeného vzorku v ploše 4x4 cm bylo pořízeno celkem 8 měření odrazivosti (4 z části bez podkresby a 4 z části s podkresbou) a 4 měření propustnosti (2+2 z každé poloviny). Výsledek shrnuje tabulka 3 (tab. 3).

Odrazivost barevné vrstvy „avg(R)“ je průměrem 80 nezávislých měření na 10 vzorcích se stejnou svrchní vrstvou (různým plátnem a různou podkresbou). Propustnost „avg(T)“ je průměrem dvou měření na plátně v části vzorku, kde podkresba není. Poslední řádek v tabulce udává průměrnou odrazivost a propustnost podkresby. Zde byly průměrovány všechny použité podkresby (tab. 2) dohromady (tím chceme alespoň částečně simulovat případy, kdy dopředu neznáme použitou podkresbu). Sloupec „contrast(R)“ představuje vypočtený maximální kontrast svrchní vrstvy s nejtmavší možnou podkresbou

a bez podkresby (s bílým podkladem) při měření odrazem v procentech; 100% přitom odpovídá intenzitě svrchní vrstvy bez podkresby s bílým podkladem. Pokud bychom transmisi vyjádřili obdobně, byla by hodnota 81% pro všechny typy svrchních vrstev (=2 x směrodatná odchylka podkladů). Pro transmisi raději udáváme relativní kontrast „contrast(T)“, kde 100% odpovídá bílé barvě a 0% naprostě černé barvě (jedná se tedy o kontrast v rámci celého snímku, nikoli pouze v rámci barevné oblasti). Rozptyl hodnot u naměřených veličin je z velké míry způsoben zjednodušením našeho výpočtu pro konstantní tloušťku vrstvy. Pro ověření našich závěrů je ale postačující.

Zjistili jsme, že chování pigmentů na fotografiích odpovídá předpokládanému chování dle naměřených propustností a odrazivostí ze spektrometru (tab. 3). Je následující:

Olovnatá běloba má velkou odrazivost (80–100%) všech vlnových délek v rozsahu NIR, což znemožňuje identifikovat podkresbu v odráženém světle. Propustnost olovnaté běloby je nižší (30–50%) než odrazivost. V tomto případě se tedy ukazuje jako vhodný způsob identifikace podkreseb snímek transmise záření.

Rumělka vykazuje také rozdíl mezi propustností a odrazivostí, není však tak propastný jako u olovnaté běloby. Podklad se na naměřené hodnotě intenzity podílí asi 10–15% při měření odráženého světa (v nejlepším případě). I zde je tedy vhodnější pou-

žít transmisi pro identifikaci podkreseb. Kontrast v odraženém světle nemusí být dostatečný.

Minium má propustnost i odrazivost podobnou (cca 75%). Podkresba je tedy dobře patrná i v odraženém světle. Na našich vzorcích jsme navíc zjistili rychlý nárůst absorbance při malém zvětšení tloušťky vrstvy. Podkresby jsou tedy detektovatelné pouze pod slabou vrstvou minia.

Kraplak má obdobné chování jako rumělka, propustnost i odrazivost je však nepatrně vyšší (kolem 60%). V ideálním případě by reflexní měření mělo stačit (až 34% kontrastu). Při silnější vrstvě barvy ale stále doporučujeme zvolit primárně transmisní měření.

Indigo vykazuje propustnost světa vyšší o cca 10–20% než odrazivost, při identifikaci podkresby lze tak použít již odražené světo.

Olovnatocíničitá žlut' se díky vysoké odrazivosti a nízké propustnosti chová obdobně jako olovnatá běloba. V hodným způsobem pro lokalizaci podkreseb je měření transmise, kde podkresba dosahuje až 21% kontrastu snímku. Tato hodnota je pro bezpečnou lokalizaci dostačující.

Zem zelená je se svou vysokou absorbancí reálně neprůsvitná. Podkresby pod vrstvou země zelené není možné odhalit v NIR spektru na snímcích odraženého ani propuštěného světa.

Měděnka vykazuje totožné chování jako zem zelená. Podkresby jsou neodhalitelné.

Azurit umožnil rozpoznání podkresby v odraženém světle v pěti z celkem deseti vytvořených vzorků. Opět tedy lze doporučit měření transmise pro odhalení podkreseb. U reflexe velmi závisí na tloušťce vrstvy a použitém materiálu podkresby (olůvko a stříbro nešlo rozpozнат vůbec).

Ultramarín vykazuje podobné chování jako azurit. Při lokalizaci podkreseb v odraženém světle úspěch není zaručen (v našem případě pouze ve dvou z deseti vzorků). Zjištěný maximální dosažitelný kontrast při měření reflexe je 9,6% intenzity ultramarinu - toto je v praxi téměř nepoužitelná hodnota, pigment je sám o sobě poměrně tmavý. Pořizování NIR-reflexívnych snímků pro odhalení podkreseb pod vrstvou ultramarinu tedy nelze doporučit. Lokalizace podkresby v propuštěném světle možná je (až 6% kontrastu snímku, dle tmavosti podkresby), ale není zaručená.

Kostní čern neumožňuje odhalit podkresbu v NIR spektru vůbec, a to díky téměř absolutní absorbanci podkresby pod barevnou vrstvou.

Umbra rovněž díky vysoké absorbanci znemožňuje detekci podkresby, a to i při snímání transmise. Jde o chování totožné jako v případě země zelené či kostní černí.

Smalt vyžaduje další výzkum. Zatím se zdá, že jeho propustnost v NIR oblasti silně závisí na zrnitosti podkresby. Čím je podkresba jemnější (např. duběnkový inkoust) tím je propustnost vyšší, čím je hrubší (např. černá křída), tím je propustnost menší. V naší studii pro identifikaci podkreseb postačilo pouze měření odraženého záření.

DISKUSE

Při přípravě modelových vzorků byla zachovávána "věrnost vůči předloze", tedy historickému receptu a dobové malířské technice. I když jsme se snažili nehomogenitu povrchu podkladové vrstvy značně omezit při přípravě šepsu, nebylo možné ji ideálně dodržet. Ani v případě barevných vrstev nebyly parametry technické ideální. Nehomogenita vrstev v ploše, nestejnomořná zrnitost či tloušťka jsou přitom vlivy, které mohly, byť minoritně, ovlivnit výsledky měření.

Příkladem nehomogenity je koncentrace pigmentových částic u rychleji schnoucích okrajů malby nebo kresby (*obr. 4a*). Tento efekt se násobí délkou vysychání - nejvíce postižené jsou vzorky, kde byl jako pojivo použit pomalu schnoucí olej. Problému nehomogenit se naše studie dále nevěnuje - pro měření spektrometrem byly vybrána místa homogenní, uvnitř malované plochy. Efekt vysychání a přípravy samotné barvy v kontextu interakce s podkresbou vyžaduje další výzkum.

Dalším jevem, který se na našich modelových vzorcích projevil, je zprůhlednění malby v průběhu stárnutí (*obr. 4b*). Zatímco při přípravě vzorků byla tloušťka barevné vrstvy dostačující pro zakrytí podkresby, po několika měsících podkresba začala prosvítat skrze barevnou vrstvu. Tento jev je častý i u gotických maleb, lze jej považovat za autentickejší. V našem případě jde nejspíše o změnu indexu lomu temperové malby v průběhu stárnutí podobně dochází ke zvýšení indexu lomu u olejomalby.^[13]

Jak již bylo řečeno, barvy byly nanášeny štětcem, a tedy tloušťka vrstev nebyla konstantní. Jelikož absorpcie vrstvy na tloušťce závisí exponenciálně ^[14] můžeme opakováním měření v různých částech vzorku odhadnout tvar této exponenciální křivky. Čím více měření je provedeno, tím přesnější absorpcní křivku dostáváme. Pro tuto studii však postačil předpoklad konstantní tloušťky, protože statistické odchylky naměřených dat nepřesahly únosnou míru (*tab. 3*).

Dále je třeba zmínit, že námi uváděný maximální kontrast podkreseb (*tab. 3*) je ovlivněn materiélem, který byl k jejich přípravě použit a platí pouze v ideálním případě, kterým je tmavá podkresba. Například podkresby provedené stříbrnou tužkou nebo olůvkem nebylo možné na bílém podkladu v NIR

spektru identifikovat vůbec. Pro studium těchto podkreseb je proto třeba zvolit jiný postup. Možnost jejich lokalizace je nad rámec této studie.

Posledním komplikujícím faktorem jsou artefakty způsobené při měření transmise. Zde se zřetelně projevuje textura plátna v pořízeném snímku nebo viditelné tahy štětcem v místech s různou tloušťkou barevné vrstvy, v neposlední řadě u reálných maleb pak i nehomogenity v barevné vrstvě. Problematiku odstranění textury se zabývá naše další práce. [6]

ZÁVĚRY

Testovali jsme čtrnáct staromistrovských pigmentů a deset různých podkreseb. U těchto pigmentů můžeme definovat tři kategorie podle možnosti identifikace podkresby:

- podkresba vidět není z důvodů zanedbatelné propustnosti NIR záření (zem zelená, měděnka, kostní čerň, umbra)
- podkresbu je možné identifikovat v odraženém světle díky nízké odrazivosti a velká propustnost (kraplak, smalt, indigo, minium, azurit, rumělka)

- podkresbu není možné identifikovat v odraženém světle (odražené světlo má příliš velký jas a intenzita světla odraženého podkresbou zanikne v šumu), ale je možné ji identifikovat v propuštěném světle, tj. v transmisi (olovnatá běloba, olovnatocíničitá žlut, rumělka, azurit).

U azuritu a rumělků lze dobře vysledovat závislost na tloušťce barevné vrstvy. Obecně je vždy výhodnější pro identifikaci podkreseb použít snímek propuštěného světla (transmisi).

Ověřili jsme, že podkresby stříbrnou tužkou a olívkem nelze identifikovat v pásu 700–950nm na námi použitém bílém podkladu (směs křídý a olovnaté běloby).

PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme Jance a Davidovi Hradilovým z laboratoře ALMA za odbornou pomoc při tvorbě a analýze připravených vzorků, poskytnutá data a věcné připomínky. Tato práce byla podpořena projektem GA ČR P103/12/2211.

LITERATURA

- [1] Ambrosini D., Daffara C., Di Biase R., Paoletti D., Pezzati L., Bellucci R., Bettini F.: Integrated reflectography and thermography for wooden paintings diagnostics. *Journal of Culture Heritage* 11 (2010), 196–204.
- [2] Carcagni P., Patria A. D., Fontana R., Greco M., Mastroianni M., Materazzi M., Pampaloni E., Pezzati L., Piccolo R.: Spectral and colorimetric characterization of painted surfaces: A scanning device for the imaging analysis of paintings. In Salimbeni R., Pezzati L. (eds.): SPIE Proceedings Vol. 5857: Optical Methods for Arts and Archaeology, 58570T (12 August 2005); doi: 10.1117/12.612565
- [3] Blažek J., Soukup J., Tichý T., Zitová B., Hradilová J., Flusser J.: Low-cost mobile system for multispectral cultural heritage data acquisition. In Digital Heritage International Congress 1 (2013), 73–79.
- [4] Blažek J., Hradilová J., Kamenický J., Zitová B.: Odhalování kopií pomocí matematického zpracování obrazu I. Teoretická východiska a princip metody. In Hradil D., Hradilová J. (eds.): Acta Artis Academica 2012, 141–152.
- [5] Hradilová J., Valchařová B., Velišek M., Blažek J.: Odhalování kopií pomocí matematického zpracování obrazu II. Příběh malby na plátně s námětem chlapce hladícího ptáčka". In Hradil D., Hradilová J. (eds.): Acta Artis Academica 2012, 153–162.
- [6] Beneš M., Zitová B., Blažek J., Hradilová J., Hradil D.: Removing the Artifacts from Artwork Cross-section Images. In Proceedings of the 18th IEEE International Conference on Image Processing 2011, 3598–3601.
- [7] Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T.: Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford UK 2005.
- [8] Aceto M., Agostino A., Fenoglio G., Idone A., Gulmini M., Picollo M., Ricciardie P., Delaney J.K.: Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV visible-NIR. *Analytical Methods* 6 (2014), 1488–1500.
- [9] Cheilakou E., Troullinos M., Kouli M.: Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science* 41 (2014), 541–555.
- [10] Hollaus F., Gau M., Sablatník R.: Multispectral image acquisition of ancient manuscripts. In Progress in Cultural Heritage Preservation 2012, 30–39.

- [11] Kuneš M., Blažek J.: Pole LED v matici 8x8. Technická dokumentace odd. Zpracování obrazové informace ÚTIA AV ČR (2012), <http://www.utia.cas.cz/ZOI-publications>
- [12] Cucci C., Picollo M., Vervat M.: Trans-illumination and trans-irradiation with digital cameras: Potentials and limits of two imaging techniques used for the diagnostic investigation of paintings. *Journal of Culture Heritage* 13 (2012), 83–88.
- [13] Slánský B.: Technika malby. Díl I. Malířský a konzervační materiál., Státní nakladatelství krásné literatury, hudby a umění, Praha 1953.
- [14] Houghton J. T.: The Physics of Atmospheres (2nd ed.). Cambridge University Press 2002, Chapter 2.

SEZNAM OBRÁZKŮ

1 Ukázka plátna s emulzním podkladem (olovnatá běloba a uhličitan vápenatý) se vzorky ve viditelném světle (s podkresbou vytvořenou černou křídou); první dva vzorky jsou bez krycí vrstvy (hustá a řídká podkresba), následuje (zleva-doprava, shora-dolů) olovnatá běloba, rumělka, minium, kraplak, indigo, olovnatocíničitá žluť, zem zelená, měděnka, ultramarín, azurit, kostní čerň, umbra a smalt; pojivo je klihové; levá část vzorku (2x4cm) je ponechána bez podkresby (viz obrázek 2), pravá část je s podkresbou

2 Snímek vybraných vzorků z plátna dle obrázku 1 v NIR spektru (zde 720–950nm, reflexe) v pořadí (zleva-doprava, shora-dolů) olovnatá běloba, rumělka, olovnatocíničitá žluť, zem zelená; podkresba černou křídou, v pravé části každého vzorku není patrná díky velké odrazivosti (olovnaté pigmenty) nebo vysoké absorbanci (zem zelená) použitých pigmentů, výjimkou je zde rumělka, kde lze podkresbu odhalit ovšem s nevelkou určitostí

3 Snímek vybraných vzorků z plátna dle obrázku 1 v NIR spektru (zde 700–900nm, transmise) v pořadí (zleva-doprava, shora-dolů) olovnatá běloba, rumělka, olovnatocíničitá žluť, zem zelená; podkresba černou křídou, v pravé části každého vzorku, je velmi dobře patrná; narozdíl od snímání reflexe, snímek obsahuje artefakty v podobě textury plátna a tahů štětcem, (dobře viditelné díky různé tloušťce vrstvy v různých částech vzorku s rumělkou)

4 Komplikující faktory vlivem schnutí a stárnutí vzorků - okrajová kontura grafitové podkresby v oblastech nejrychlejšího schnutí svrchní barevné vrstvy smaltu na plátně, v odraženém světle v rozsahu 700–950nm (**a**), tento efekt se vyskytuje zejména ve vzorcích pomalu schnoucích s olejovým pojivem; a prostup podkresby provedené červenou rudkou svrchní vrstvou mina po cca 10 měsících od vytvoření vzorku, ve viditelném světle (**b**)