

Výzkum UV fluorescence vodorozpustných anorganických solí na povrchu historických omítek^{|*|}

Petra Lesniaková | Ivana Studeník Milionová | Jan Vojtěchovský

Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Litomyšl

KLÍČOVÁ SLOVA

UV fluorescence – UV fluorescenční fotografie – konzervování-restaurování – vodorozpustné anorganické soli – průzkum nástěnné malby

KEY WORDS

UV fluorescence – UV fluorescence photography – conservation – water-soluble inorganic salts – wall painting investigation

RESEARCH OF UV FLUORESCENCE OF INORGANIC SALTS ON THE SURFACE OF HISTORICAL PLASTERS

The focus of this article is on the use of UV fluorescence photography in the research of efflorescence of water-soluble salts which occur in historical plasters and masonry. The issue involves a crucial question for the practice, especially in what way UV fluorescence of salts can contribute to detection of their presence on the surface of plasters, possibly on other materials of cultural heritage sites. The greatest gain of the research is the systematic study and documentation of UV fluorescence of inorganic salts contaminating lime plasters by the method of UV fluorescence photography, carried out according to a compilation of techniques described in specialist literature. The aim of the article was also to suggest an optimum procedure for the use of UV fluorescence photography method in wall paintings investigation, because this specific area desires slightly different approach than in case of most of gallery or museum objects.

* | Předkládaný výzkum byl realizován v rámci projektu *Průzkum nástěnných maleb pomocí UV fluorescenční fotografie (SGS_2017_016)* finančně podpořeného grantem Interní grantové agentury Univerzity Pardubice (IGA UPa).

1 Úvod

Eflorescence (výkvěty) vodorozpuštěných solí na povrchu materiálů, z nichž jsou objekty kulturního dědictví vytvořeny, stejně jako jejich související degradace, bývají často patrné již ve viditelném světle. Na základě charakteristické UV fluorescence^[1] by teoreticky mělo být možné lokalizovat vodorozpuštěné soli i v těch případech, kdy nejsou ve viditelném světle rozpoznatelné. Možnost lokalizace solí na základě UV fluorescence však není dodnes v oboru konzervování-restaurování dostatečně probádána. Situace je navíc zkomplikována tím, že odlišná UV fluorescence může být zapříčiněna nejen fluorescencí přítomných solí, ale také souvisejícími jevy, například degradací, zvýšenou vlhkostí či biologickým napadením, nebo dokonce materiály použitými při tvorbě samotné omítky (potažmo malby na ní vytvořené). Degradace nástěnných maleb se často vyznačuje rozpraskáním a sprašováním povrchu, rozpouštěním a migrací materiálů, například pojiv malby či odhalením různých částí nebo vrstev. Nejenže může být UV fluorescence všech uvedených fenoménů s UV fluorescencí vodorozpuštěných solí snadno zaměnitelná, ale zároveň jí může také do značné míry ovlivňovat.^[2]

Odborná literatura se nastíněnou problematikou zabývá spíše ojediněle.^[3] Na druhou stranu je publikováno poměrně velké množství detailních informací o UV fluorescenci minerálů,^[4,5,6,7] které lze kvůli obdobným chemickým i fyzikálním vlastnostem využít jako podklad, případně předpoklad, ke studiu UV fluorescence vodorozpuštěných solí působících na objekty kulturního dědictví. K řešenému tématu se proto tyto informace, zahrnující teorii vzniku UV fluorescence i popisy jednotlivých UV fluorescencí minerálů a jejich záznamu, bezprostředně vztahují a v obou případech lze předpokládat stejné tendence.

Zdrojem UV fluorescence jsou tzv. fluorescenční centra,^[8] jejichž podstata může být různorodá. Pokud čisté minerály fluoreskují, bývají označovány jako „auto-aktivované“. Čisté minerály až na některé výjimky prakticky nevykazují charakteristickou UV fluorescenci.^[9] UV fluorescence minerálů bývá zapříčiněna jinými zdroji, většinou různými typy „nečistot“ nebo „vad“. Patří sem například příměsi iontů, molekul a radikálů, elektronové defekty krystalové mřížky či různé inkluze.^[10] Typ a koncentrace fluorescenčních center určují barvu a intenzitu UV fluorescence. Barva i intenzita UV fluorescence se mohou měnit také se změnami spektrálního složení a intenzity excitačního zdroje. V této souvislosti je třeba si uvědomit, že různé excitační zdroje mohou vybudit různá fluorescenční centra, pokud jich je v materiálu více. Se zvyšující se koncentrací fluorescenčních center bývá intenzita UV fluorescence zvyšována, avšak při překročení určité hranice většinou dochází k jejímu potlačení až odstranění.^[11,12]

UV fluorescence minerálů bývá studována v dlouhovlnné (315–400 nm, UVA) a na rozdíl od památkových objektů také v krátkovlnné (100–280 nm, UVC) oblasti UV záření.^[13] Zpravidla je intenzivnější v krátkovlnném UV záření než v dlouhovlnném, barevnost fluorescence většinou zůstává v obou případech stejná. UV fluorescence minerálů může být dále ovlivněna teplotou, drcením nebo smáčením vodou či jinými kapalinami.^[14]

1 | UV fluorescence je zkrácený termín pro viditelnou fluorescenci generovanou ultrafialovým (UV) zářením. Pro fotografický záznam UV fluorescence, případně metodu průzkumu UV fluorescence se používá termín UV fluorescenční (UVF) fotografie. Místo termínu fluorescence se také používá nadstavbový pojem luminiscence. Při expozici UV záření totiž v materiálu nastávají dva luminiscenční jevy – fluorescence a fosforescence. K fosforescenci však prakticky nedochází a v oboru restaurování-konzervování se tak vžil termín fluorescence.

2 | Ivana Milionová, *Restaurování nástěnné malby na čelní stěně vítězného oblouku v kostele sv. Víta v Zahrádce. Průzkum nástěnných maleb pomocí UV luminiscence* (diplomová práce), Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Litomyšl 2017.

3 | F. Castro – C. Falucci – C. Pelosi, The wall paintings of the crypt of the medieval Church of Saint Andrew in Viterbo (Italy): technical examination and state of preservation, in: Angelo Ferrari (ed.), *Proceedings of the 4th International Congress on "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin"*, 6–8 December 2009, Cairo (Egypt), Vol.II, Rome, 2010, s. 110.

4 | Michael Gaft – Renata Reisfeld – Gerard Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Berlin 2015.

5 | Arnold S. Mafurin, *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*, Berlin – Heidelberg 1979.

6 | Internetové databáze a stránky: Gérard Barmarin, *Database of luminescent Minerals*, www.fluomin.org/uk/accueil.php, vyhledáno 21. 3. 2017. Hobart M. King, Fluorescent minerals, in: *Geology.com: Geoscience News and Information*, <http://geology.com/articles/fluorescent-minerals/>, vyhledáno 21. 3. 2017.

Fluorescent Minerals, in: *Mid-Georgia Gem and Mineral Society*, http://midgagms.org.ipage.com/?page_id=961, vyhledáno 21. 3. 2017;

D. J. McDougall, Some factors influencing fluorescence in minerals, *American Mineralogist* XXXVII, 1952, s. 427–437, http://www.minsocam.org/MSA/collectors_corner/arc/fluor.htm, vyhledáno 21. 3. 2017. Rob Mays, Fluorescent minerals, 2006, in: *Articles written by students on the Biomedical Photographic Communications (BPC) program November 2006, at the Rochester Institute of Technology (RIT), NY State, USA*, <http://www.microscopy-uk.org.uk/mag/artnov06macro/rm-macro.html>, vyhledáno 21. 3. 2017.

7 | John Rakovan – Glenn Waychunas, Luminescence in Minerals, *The Mineralogical Record* XXVII, 1996, [http://www.cas.miamioh.edu/~rakovajf/Luminescence in Minerals.pdf](http://www.cas.miamioh.edu/~rakovajf/Luminescence%20in%20Minerals.pdf), vyhledáno 21. 3. 2017.

8 | V odborné literatuře se také používají termíny fluorofory, případně aktivátory fluorescence.

9 | Tyto výjimky například tvoří minerály obsahující skupinu (UO₂)²⁺ způsobující žluto-zelenou UV fluorescenci autinitu; wolframany (WO₄)²⁻ odpovídající za namodralou UV fluorescenci scheelitu; olovnatý kation (Pb²⁺) je zdrojem žluté UV fluorescence cerusitu a anglesitu. WILKINS, A. Ultraviolet Light and Use with Fluorescent Minerals. *FMS*. 2008, 894, s. 3.

10 | Yavor Y. Shopov, Activators of Luminescence in Speleothems as Source of Major Mistakes in Interpretation of Luminescent Paleoclimatic Records, *International Journal of Speleology* XXXIII, 2004, č. 1(4), s. 25–33.

11 | Tato hranice se pohybuje v jednotkách procent. Viz Alan Wilkins, Ultraviolet Light and its Use with Fluorescent Minerals. *Fluorescent Mineral Society* 2008, 894, s. 2.

12 | Tento jev se nazývá koncentrační zhášení fluorescence.

13 | Wilkins (pozn. 11).

14 | McDougal (pozn. 6), s. 427.

2 Experiment

UV fluorescence vodorozpustných solí byla zkoumána experimentálně v laboratorních podmínkách na tělesech připravených z vápenné malty plněné křemičitým pískem, následně kontaminovaných vodorozpustnými anorganickými solemi. Tímto způsobem se podařilo simulovat situaci z restaurátorské praxe, tedy zasolenou vápennou omítku, která bývá nejčastější podložkou nástěnných maleb, potažmo omítkou bez malby. Za účelem dosažení výkvětů na povrchu vápenného substrátu byla tělesa za kontrolované relativní vlhkosti vzduchu (viz níže) opakovaně vystavena působení vztlínání daného množství vodných roztoků vybraných anorganických solí. Následně byla tělesa s eflorescencemi solí dokumentována fotograficky ve viditelném světle a metodou UV fluorescenční fotografie, postupem odvozeným z odborné literatury.

S průzkumem nástěnných maleb pomocí UV fluorescence i s předkládaným experimentem úzce souvisí problematika standardizace UV fluorescenční fotografie. V důsledku nejednotného postupu totiž mohou vznikat nestandardizované snímky, které nemusí být vzájemně porovnatelné nebo nemají dostatečnou vypovídající hodnotu. Proto bylo dalším cílem práce přesně definovat optimální postup a doporučit základní vybavení nezbytné k získání standardizovaných UV fluorescenčních fotografií v restaurátorské praxi.

2.1 Příprava zkušebních těles z vápenné malty

Vápenná omítky byla simulována tělesy z vápenné malty tvaru hranolů s rozměry 160 × 40 × 40 mm. Výsledné složení vápenné malty stanovené na základě předem provedených zkoušek bylo 4 objemové díly prosátého, ve vodě propraného křemičitého písku¹⁵⁾, 1 objemový díl vápenné kaše¹⁶⁾ a 0,25 objemového dílu demineralizované vody.

Písek [Tab. 1] byl nejprve několikrát proprán ponořením do vody z vodovodního řádu, následně byla užita demineralizovaná voda. Proces promývání byl ukončen na základě měření konduktivity vody¹⁷⁾ vypovídající o přítomnosti vodorozpustných solí v momentu, kdy konduktivita použité vody byla srovnatelná s konduktivitou vody z vodovodního řádu. Poté byl vysušený písek prosát sítím s velikostí otvoru 4 mm.

Malta byla dusána do rozebratelných forem. Tělesa byla po rozebrání forem ponechána v otevřených plastových boxech a byla zvlhčována demineralizovanou vodou. Po uplynutí 3 dnů od vytvoření těles mohly být protilehlé strany těles opatřeny vápenným nátěrem. Po uplynutí 36 hodin od aplikace vápenného nátěru byla část těles ponořena do nasyceného roztoku uhličitanu amonného¹⁸⁾ po dobu 24 hodin se záměrem urychlení karbonatace vápna. Po 10 dnech od ponoření těles do roztoku uhličitanu amonného bylo na rozlomené ploše jednoho tělesa orientačně zjištěno pH pomocí roztoku fenolftaleinu.¹⁹⁾ Zbarvení roztoku indikovalo, že provedená lázeň s uhličitánem amonným neměla předpokládaný vliv na urychlení karbonatace vápna. Tělesa byla proto dále zvlhčována pouze demineralizovanou vodou. V rámci experimentu

15 | Použit byl písek z písničky Kinský, lokality Kostecké Horky.

16 | Byla použita 3 roky odležená vápenná kaše připravená z vápenného hydrátu.

17 | Konduktivita použité vody byla měřena přístrojem GMH 3430 (Greisinger electronic GmbH).

18 | Specifikace produktu – rozpustnost $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ při 20 °C = 320 g/l. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/u/bezplist_335.pdf, vyhledáno 25. 11. 2017.

19 | Zkouška byla provedena 1 hm. % roztokem fenolftaleinu v ethanolu, zbarvení bylo sytě růžové.

bylo použito 24 těles, která byla ponořena do roztoku uhličitanu amonného a 12 těles, která do roztoku ponořena nebyla. Celková doba karbonatce obou typů těles, od jejich výroby po zahájení experimentu, byla 13 měsíců.

Tab. 1 Výsledky síťové analýzy použitého křemičitého písku před jeho přesátím.

Velikost otvoru síta [mm]	Hmotnost [g]	Distribuce zrn (záchyt) [hm. %]	Kumulativní distribuce zrn (propad) [hm. %]
0,0	1,39	0,3	0,0
0,063	6,83	1,5	0,3
0,125	86,48	19,3	1,8
0,25	191,98	42,9	21,2
0,5	74,12	16,6	64,0
1	28,54	6,4	80,6
2	30,00	6,7	87,0
4	17,53	3,9	93,7
8	10,80	2,4	97,6
16	0,00	0,0	100,0
celek	447,67	100,0	–

20 | Andreas Arnold – Konrad Zehnder, Monitoring wall paintings affected by soluble salts, in: Sharon Cather (ed.), *The Conservation of Wall Paintings: Proceedings of a Symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, July 13–16, 1987*, [Los Angeles] 1991, s. 103–135.

21 | Petr Kotlík a kol., *Stavební materiály historických objektů*, Praha [1999].

22 | Pavel Fára, *Sanace vlhkého zdiva*, Praha 2003.

23 | Výrobce/dodavatel použitých anorganických solí Penta s.r.o., jakostní třída p.a., pouze v případě Na_2CO_3 byla použita jakostní třída čistý.

2.2 Kontaminace zkušebních těles vodorozpustnými solemi

Při výběru solí k realizaci experimentu byla zohledněna četnost jejich výskytu v historických stavbách a také míra škodlivosti jejich vlivu.^[20, 21, 22] Cíleno bylo na nejčastěji se vyskytující a z hlediska možnosti poškození nejvíce nebezpečné vodorozpustné soli. Do skupiny jedenácti testovaných solí byl zařazen síran sodný (Na_2SO_4), dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), síran hořečnatý (MgSO_4), dusičnan sodný (NaNO_3), tetrahydrát dusičnanu vápenatého ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), dusičnan draselný (KNO_3), hexahydrát dusičnanu hořečnatého ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), chlorid sodný (NaCl), chlorid vápenatý (CaCl_2), hexahydrát chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a uhličitán sodný (Na_2CO_3).^[23]

Každá sůl byla ve formě roztoku v demineralizované vodě aplikována do tří těles. Dvě tělesa byla při jejich přípravě ponořena do roztoku uhličitanu amonného, třetí těleso nikoliv (viz. 2.1). Každé těleso bylo postaveno vertikálně do samostatné plastové vaničky s rozměry dna $8,5 \times 8,5$ cm. Na základě předběžných experimentů bylo zasolování provedeno celkem třikrát, vždy 20 ml roztoku soli o koncentraci 16,66 hm. %. Celkově byla tělesa kontaminována 10 g bezvodé soli. V případě méně rozpustného dihydrátu síranu vápenatého byl použit nasycený roztok připravený rozpuštěním přebytku soli v demineralizované vodě. Předpokládaná koncentrace roztoku dihydrátu síranu vápenatého byla 2,4 g/l při 20 °C.

Výška vzlínání nepřesahovala v prvním kole zasolování cca ½ výšky těles. Doba vysychání těles po kontaminaci se pohybovala v časovém rozmezí 28–30 dnů. V prvních dvou cyklech zasolování se relativní vlhkost prostředí pohybovala mezi 36 a 52 %, při třetím cyklu byla relativní vlhkost prostředí udržována v rozmezí 37 až 41 % tak, aby teoreticky došlo ke krystalizaci většiny solí a zároveň byly simulovány reálné podmínky. Teplota místnosti byla 18 až 23 °C. Postup zasolování těles s příslušnými relativními vlhkostmi prostředí jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2 Postup kontaminace vápenných těles vybranými solemi.

Číslo aplikace	Doba uplynulá od předchozí aplikace [dny]	Relativní vlhkost vzduchu [%]
1	0	45,5–46,1
2	7–8	35,9–51,7
3	7–8	37,1–40,8
focení VIS/UVF	28–30	36,4–40,6

2.3 Metodika pořizování UV fluorescenčních snímků

UV fluorescenční fotografie solemi kontaminovaných vápenných těles byly pořízeny na základě kompilace postupů uvedených v odborné literatuře.^{124, 25, 26} Tělesa byla ve tmě ozařována dvěma stejnými UVA zdroji, umístěnými ve výšce těles tak, aby směr záření svíral úhel 45° s pomyslnou kolmicí na těleso (snímaný objekt). Tělesa byla fotografována také ve viditelném světle, jehož dva zdroje byly umístěny obdobným způsobem. Seznam použitých přístrojů a pomůcek je uveden v tabulce [Tab. 3]. V tabulce [Tab. 4] jsou uvedeny přípravné úkony provedené před focením UV fluorescence, zatímco jednotlivé kroky snímání UV fluorescenčních fotografií jsou popsány v tabulce [Tab. 5].

24 | Antonio Cosentino, Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination, *Conservar Património* č. 21, 2015 [online], <https://www.linkedin.com/pulse/practical-notes-ultraviolet-technical-photography-art-cosentino>, <https://doi.org/10.14568/cp2015006>, vyhledáno 25. 5. 2016.

25 | Joanne Dyer – Giovanni Verri – John Cupitt, *Multispectral imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence modes: A user Manual. Version 1.0*, [London] 2013.

26 | Anna Pelagotti – L. Pezzati – Alessandro Piva – Andrea Del Mastio, Multispectral UV fluorescence analysis of painted surfaces, in: *Proceedings of 14th European Signal Processing Conference (EUSIPCO 2006)*, Florence, Italy, September 4–8, (2006), Florence 2006, nestr.

Tab. 3 Použité přístroje, pomůcky, materiály.

	Použité přístroje, pomůcky, materiály
1.	zdroje UVA záření, dvě UV lampy <i>UVA SPOT 400T</i> značky <i>Hönle UV Technology</i> (315–400 nm)
2.	zdroje bílého viditelného světla (barevná teplota 5000–5500 K)
3.	UV ochranné brýle, případně jiné ochranné pomůcky (rukavice)
4.	fotoaparát <i>Canon EOS 60D</i>
5.	stativ pro fotoaparát
6.	objektiv <i>Tamron SP AF Di 90 mm 1 : 28 macro ø 55 mm</i>
7.	UV blokující filtr <i>Marumi UV cut 390</i>
8.	kalibrační tabulka <i>Spyder CHECKER Pro</i> (užívána pro focení ve viditelném světle)
9.	pozadí – textilie s minimální UV fluorescencí, černý softshell

Tab. 4 Příprava před focením.

	Příprava před focením
1.	zajistit dokonalé zatemnění místnosti (při pořizování UV fluorescenčních snímků v terénu je třeba přesně zaznamenat podmínky focení, například pouliční lampa jako zdroj nežádoucího světla/záření)
2.	odstranit, popřípadě zakrýt předměty v místnosti se silnou UV fluorescencí, která by mohla negativně ovlivnit výsledné fotografie
3.	umístit dva zdroje UV záření osově souměrně v úhlu 45° k pomyslné středové kolmici ke středu tělesa (snímaného objektu)
4.	umístit dva zdroje bílého viditelného světla osově souměrně v úhlu 45° k pomyslné kolmici ke středu tělesa (snímaného objektu)
5.	umístit stativ s fotoaparátem na osu středu tělesa (snímaného objektu)
6.	nasadit vhodný UV filtr na objektiv

Tab. 5 Postup snímání UV fluorescenčních fotografií.

	Postup snímání UV fluorescenčních fotografií
1.	pořídít snímky v bílém světle s použitím kalibrační tabulky
2.	nasadit UV ochranné brýle, případně jiné ochranné pomůcky (rukavice)
3.	zapnout zdroje UV záření a nechat je zahřívát požadovanou dobu
4.	zhasnout veškeré světelné zdroje v místnosti
5.	zkontrolovat rovnoměrné ozáření objektu (orientačně lze posoudit vizuálně, případně expozimetrem při vhodném pohnutí zdroji UV záření, přesně v určitých situacích například použitím homogenně odrazivé desky)
6.	Nastavení fotoaparátu: • formát RAW nebo RAW + JPG (nepoužívat pouze JPG) • barevný prostor: sRGB • Picture style: neutrální • režim samospouště • pokud je k dispozici, použít dálkové ovládání • v režimu zobrazení snímků nastavit možnost ukázat RGB histogram • manuální režim focení (v některých případech může být vhodný/akceptovatelný režim priority clony, ve kterém je zpravidla zapotřebí korigovat také jas) • nastavit co nejnižší ISO, tedy většinou 100 • k vyvážení bílé byla využita předvolba fotoaparátu 6500 K (předvolba vyvážení bílé musí odpovídat podmínkám pořizování UV fluorescenčních fotografií, prakticky tedy fotografování ve tmě, pro které bývá vhodná předvolba teploty asi 6500 K, případně jiná adekvátní předvolba fotoaparátu, většinou shade) • kvůli dostatečné ostrosti snímku a v závislosti na charakteru objektu (velikost, členitost) nebo intenzitě UV fluorescence se většinou volí vyšší clonové číslo, nicméně pro materiály emitující fluorescenci slabě je třeba nastavit relativně nižší číslo clony • volba vhodného času expozice závisí na zvoleném clonovém čísle a světlených podmínkách (intenzitě UV fluorescence), obvykle jsou typické časy v řádu sekund až desítek sekund, pro dosažení co nejlepšího výsledku je někdy vhodné snímek mírně podexponovat
7.	zaostřit na objekt (pokud je k dispozici, použít režim živého náhledu a manuálně doostřit po přiblížení)
8.	vyfotografovat objekt
9.	zkontrolovat expozici, hodnoty RGB na histogramu jsou dobrým indikátorem, ale je třeba mít na vědomí, že tyto hodnoty se vztahují k JPG náhledu generovaném fotoaparátem a nikoliv k datům RAW, hodnoty RGB nesmí překročit úroveň šedi 255, pokud je některý z bodů přesycen, je nutné přesunout zdroje záření dále od objektu či nastavit vyšší clonové číslo; poté pořídít nový snímek a znovu zkontrolovat
10.	zaznamenat následující informace: značka a model zdrojů záření, vzdálenost mezi objektem a zdrojem záření, úhel mezi kolmicí k objektu a směru dopadajícího záření, značka a model fotoaparátu a případné změny provedené na tomto zařízení, používané objektivy, označení a typ filtrů použitých ke zdroji UV záření i k fotoaparátu, citlivost ISO, hodnota clony, rychlost závěrky, nastavení vyvážení bílé, číslo snímku

Snímky získané ve formátu RAW nelze otevřít ve všech programech určených pro úpravu fotografií. Pro jejich převod do jiného formátu se nejčastěji používá zásuvný modul Adobe Camera Raw. Snímky z použitého fotoaparátu Canon EOS 60D lze otevřít ve verzi Camera Raw 6.7 a mladších verzích. Výhodou tohoto programu je, že navíc disponuje funkcemi pro úpravu fotografií. Vhodný postup úpravy UVF fotografií je popsán v následující tabulce.

28 | Dyer – Verri – Cupitt (pozn. 25), s. 108.

29 | Setup Workflow (Adobe Photoshop). in: *UV Innovations*, [2015], http://docs.wixstatic.com/ugd/750e25_2a4df995d9c7438aa5e748cbb-c6c5dbb.pdf, vyhledáno: 3. 8. 2017.

30 | Dyer – Verri – Cupitt (pozn. 25), s. 108.

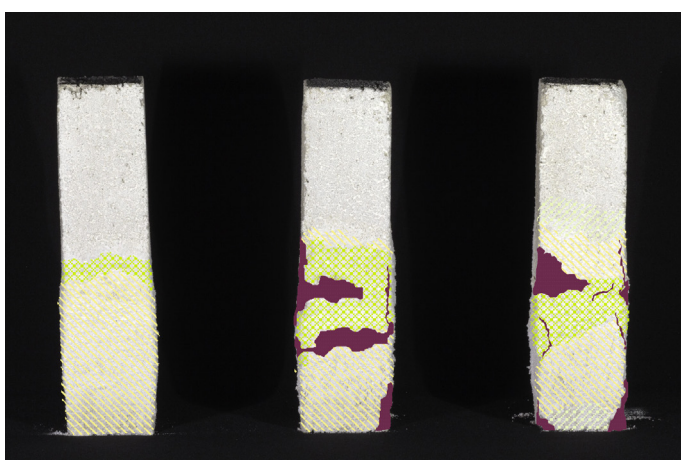
Tab. č. 6 Postup úpravy UVF fotografií v Adobe Camera Raw.^[28, 29]

Postup úpravy UVF fotografií v Adobe Camera Raw 6.7	
1.	otevřít (libovolnou) fotografii v RAW formátu v programu Adobe Camera Raw
2.	vytvořit soubor přednastavených úprav RAW: kliknout na ikonu <i>Kalibrace fotoaparátu</i> , kliknout na <i>Proces</i> a z rozbalovací nabídky vybrat <i>2010</i> (pro zaručení kompatibility se staršími verzemi programu Adobe Photoshop) a kliknout na ikonu <i>Korekce objektivu</i> a zaškrtnout volbu <i>Zapnout korekce objektivu</i> , zvolit značku a model objektivu, ve spodní části potvrdit funkci <i>Odstranit chromatickou aberaci</i> , vrátit se do základní záložky a nastavit <i>Obnovení</i> , <i>Vyplnit světla</i> , <i>Černé</i> , <i>Jas</i> , <i>Kontrast</i> , <i>Zřetelnost</i> , <i>Živost</i> , <i>Sytost</i> na nulu, <i>Teplotu</i> nastavit na 6500 a <i>Odstín</i> na nulu, přejít do záložky <i>Tonální křivka</i> a v záložce bodové nastavit z rozbalovacího menu <i>Křivka</i> možnost <i>Střední kontrast</i> , přejít do záložky <i>Parametrické</i> a nastavit následující hodnoty na posuvnících <i>Světla</i> +20, <i>Světlé</i> +20, <i>Tmavé</i> +40, <i>Stíny</i> +20, v <i>Základním menu</i> kliknout na malou rozbalovací ikonou vpravo a vybrat <i>Uložit nastavení</i> , otevře se tabulka s nastavením, vybrat <i>Vyvážení bílé</i> , <i>Obnovení</i> , <i>Vyplnit světla</i> , <i>Černé</i> , <i>Jas</i> , <i>Kontrast</i> , <i>Zřetelnost</i> , <i>Živost</i> , <i>Sytost</i> , <i>Parametrická křivka</i> , <i>Bodová křivka</i> , <i>Kalibrace fotoaparátu</i> , <i>Kalibrace objektivu</i> , <i>Verze procesu</i> , vše ostatní musí zůstat nezaškrtnuté, uložit a pojmenovat
3.	otevřít UVF fotografii nebo sérii UVF fotografií v Adobe Camera Raw, v záložce <i>Základní</i> vybrat volbu <i>Aplikovat přednastavení</i> a zvolit soubor vytvořený v předchozím bodě
4.	pro nastavení rozlišení a velikosti snímku kliknout na odkaz přímo pod obrázkem, otevře se menu <i>Volby pracovního postupu</i> , doporučuje se nastavit <i>ProPhoto RGB</i> v rozbalovacím menu <i>Prostor</i> , <i>Hloubka</i> 16 bitů/kanál, zvolit co největší velikost (s ohledem na výkon a velikost úložiště na daném počítači), <i>Rozlišení</i> : 300 obr. bodů/palec a uložit
5.	pomocí <i>Nástroje pro vzorkování barev</i> v horní liště zkontrolovat, zda se některá z hodnot RGB, zejména pak modrá, nedostala na maximální hodnotu 255, pokud tomu tak je, lze tento problém řešit posunem <i>Expozice</i> , popř. posunem <i>Obnovení</i>
6.	vlevo nahoře kliknout na <i>Vybrat všechny</i> (v případě, že pracujeme se sérií fotek) a dole vlevo kliknou na <i>Uložit</i> , vybrat místo uložení, název, jako formát je doporučován nekomprimovaný TIF

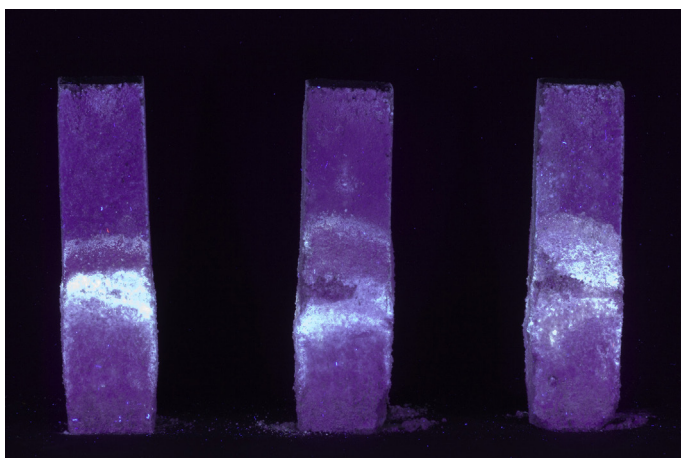
V průběhu focení UVF snímků v rámci experimentu nebyla k dispozici žádná kalibrační tabulka, kterou by bylo možné použít pro následnou barevnou kalibraci snímků (např. vyvážení barevné teploty). Proto bylo v návaznosti na informace uvedené v článku Dyer a Verri^[30] odzkoušeno nastavení vyvážení bílé, tedy barevné teploty na hodnotu 6500 K. Na základě subjektivního posouzení fotografií upravených tímto způsobem byla tato varianta kalibrace barevnosti vyhodnocena jako vhodná náhrada všeobecně doporučovaného způsobu kalibrace, tedy kalibrace s využitím kalibrační tabulky [Obr. 1–3].



Obr. 1 Zkušební tělesa po aplikaci 3 cyklů 20 ml roztoku síranu sodného o koncentraci 16,66 % hm., fotografie ve viditelném světle. Foto: Ivana Studeník Milionová.



Obr. 2 Zkušební tělesa po aplikaci 3 cyklů 20 ml roztoku síranu sodného o koncentraci 16,66 % hm., grafický zakres výkvětů a poškození (výkvěty označeny v odstínech okrové, poškození purpurově). Foto: Ivana Studeník Milionová.



Obr. 3 Zkušební tělesa po aplikaci 3 cyklů 20 ml roztoku síranu sodného o koncentraci 16,66 % hm., UV fluorescenční fotografie. Foto: Ivana Studeník Milionová.

2.4 Metody vyhodnocení

31 | Barmarin (pozn. 6).

Vyhodnocení UV fluorescence anorganických solí, kterými byla vápenná tělesa kontaminována, bylo provedeno na základě vizuálního pozorování při ozáření UVA zdrojem a z UVF fotografií. V této souvislosti byla subjektivně posouzena intenzita a barva UV fluorescence solemi kontaminovaných vápenných těles i zkušebních vápenných těles bez kontaminace. Intenzita UV fluorescence byla hodnocena pomocí stupnice: silná jasná; slabá; žádná; potlačující. Pro vyhodnocení barevnosti UV fluorescence byla dostačující stupnice hodnocení: žlutá; bílá; modrá; fialová; temně fialová. Zkušební tělesa byla studována a fotograficky dokumentována také ve viditelném světle. Pro účely vyhodnocení byly do fotografií provedeny zákresy efluorescence solí. Závěrem byl hodnocen vliv dosaženého stupně efluorescence solí na intenzitu a barvu UV fluorescence. Všechny uvedené informace byly shrnuty ve speciálních kartách vytvořených pro každý typ testované soli. Ukázka karty síranu sodného je uvedena na obrázku [Obr. 4].

3 Výsledky a diskuse

UV fluorescence povrchu nekontaminovaných referenčních těles měla tmavší fialovou barvu. V zóně odparu vody (opět u nekontaminovaných těles) byla pozorována odlišná, málo intenzivní bílo-modrá UV fluorescence. Příčinou tohoto jevu mohla být migrace nezkarbonatovaného vápna vlivem opakovaného vztlínání vody. V porovnání se specifickými UV fluorescencemi efluorescencí solí byla intenzita UV fluorescence výše uvedené zóny na povrchu referenčních těles zanedbatelná a neměla zásadní vliv na celkové vyhodnocení experimentu.

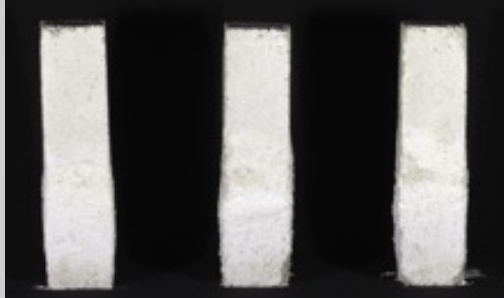
Z testovaných solí byla nejintenzivnější UV fluorescence zaznamenána u výkvětů síranu sodného a uhličitanu sodného. Také intenzita výkvětů těchto solí na povrchu vápenných těles byla největší, dokonce docházelo k poškození těles v důsledku rekrystalizace solí. Nejintenzivnější UV fluorescence byly v obou případech zaznamenány v partiích s nejsilnějšími výkvěty, které se projevovaly chomáči a povlaky. Oblasti s nejintenzivnějšími efluorescencemi tvořily nepravidelné horizontální linie nebo pásy ve střední části těles, tedy v odparové zóně. Podobná intenzita UV fluorescence byla překvapivě pozorována také v oblastech s menší mírou výskytu uvedených solí na povrchu těles. Barevnost nejintenzivnější UV fluorescence byla u těles kontaminovaných uvedenými solemi převážně bílá. UV fluorescence výkvětů síranu sodného se vyznačovala nejen bílou barvou, ale také odstíny modré. V odborné literatuře je uvedena žluto-bílá UV fluorescence minerálu thenarditu (síran sodný)¹³¹, která tak s výsledky experimentu příliš nekoresponduje. V případě výkvětů uhličitanu sodného byly kromě nejintenzivnější bílé UV fluorescence lokálně pozorovány odstíny mírně nažloutlé UV fluorescence, které podobně jako u síranu sodného postupně přecházely do modrých odstínů.

Test č. 1
Síran sodný
 Na_2SO_4

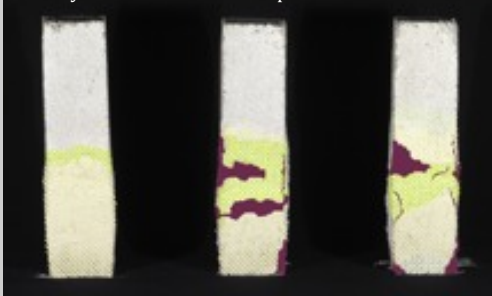
V přírodě se vyskytuje jako minerál *thenardite*.

Eflorescence

VIS snímek



Grafický záznam eflorescence a poškození

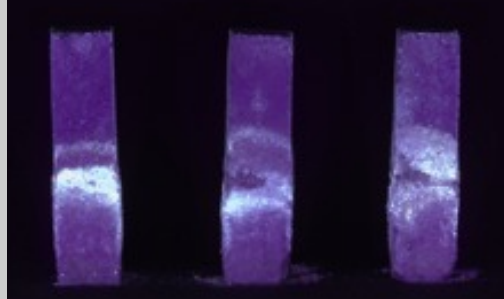


Míra eflorescence:

silná - chomáče	slabší - povlak	nejslabší	ztmavlý povrch	poškození
+++	+++	++-	---	++-

Fluorescence

UVF snímek



Intenzita fluorescence

silná jasná	slabá	žádná	potlačující
+++	+++	++-	---

Barevnost fluorescence

žlutá	bílá	modrá	fialová	temně fialová
---	++-	+++	++-	++-

Shrnutí

Míra eflorescence a její vliv na intenzitu fluorescence

		eflorescence a další projevy kontaminace solemi					
fluorescence		silná - chomáče	slabší - povlak	nejslabší	žádná	ztmavlý povrch	poškození
	silná jasná	převážně ano	lokálně ano	ne	ne	ne	ne
	slabá	lokálně ano	převážně ano	lokálně ano	lokálně ano	ne	ne
	žádná	ne	spíše ne	spíše ne	spíše ano	ne	spíše ano
	potlačující	ne	ne	ne	ne	ne	ne

Míra eflorescence a její vliv na barvu fluorescence

		eflorescence a další projevy kontaminace solemi					
fluorescence		silná - chomáče	slabší - povlak	nejslabší	žádná	ztmavlý povrch	poškození
	žlutá	spíše ne	ne	ne	ne	ne	ne
	bílá	lokálně ano	ne	ne	ne	ne	ne
	modrá	ano	spíše ne	ne	lokálně ano	ne	ne
	fialová	lokálně ano	ano	ano	spíše ne	ne	ne
	temně fialová	spíše ne	lokálně ano	lokálně ano	ano	ne	ano

Obr. 4 Karta sestavená pro vyhodnocení zkušebních těles napuštěných síranem sodným. Foto: Ivana Studeník Milionová.

Z hlediska intenzity UV fluorescence následovala tělesa kontaminovaná síranem hořečnatým. Na těchto tělesech se nevyskytovaly výkvěty síranu hořečnatého v podobě chomáčů nebo viditelných krystalů. Přibližně do poloviny výšky těles byly pozorovány slabé povlaky soli, které vizuálně vytvářely ztmavlé partie s šedo-fialovou UV fluorescencí. Horní okraj výkvětů s větším výskytem solí měl zpravidla intenzivnější UV fluorescenci, jejíž barevnost byla posunuta do bílo-modrých odstínů. V odborné literatuře^[32] je však uvedena odlišná, žluto-bílá UV fluorescence minerálu epsomitu (heptahydrát síranu hořečnatého).

32 | Barmarin (pozn. 6).

33 | Ibidem.

34 | Ibidem.

35 | Ibidem.

Málo intenzivní UV fluorescence byla pozorována u těles kontaminovaných síranem vápenatým, dusičnanem vápenatým a dusičnanem hořečnatým. V případě těles kontaminovaných síranem vápenatým byla pozorována velice slabá bílo-modrá UV fluorescence v podobě horizontálního nepravidelného pásu, vyskytující se v zóně nad polovinou výšky těles. Ve viditelném světle nebyly na tělesech pozorovány efluorescence ani poškození. Vzhledem k nízké koncentraci použitého roztoku síranu vápenatého nelze výsledek vyhodnotit jako odlišný od referenčního tělesa. Nelze tedy vyloučit, že je příčinou slabé UV fluorescence migrace nezkarbonatovaného vápna, jež se na referenčním tělese projevila srovnatelným způsobem. V odborné literatuře^[32] se uvádí, že sádrovec (dihydrát síranu vápenatého) může mít žlutou, bílou až nazelenalou UV fluorescenci.

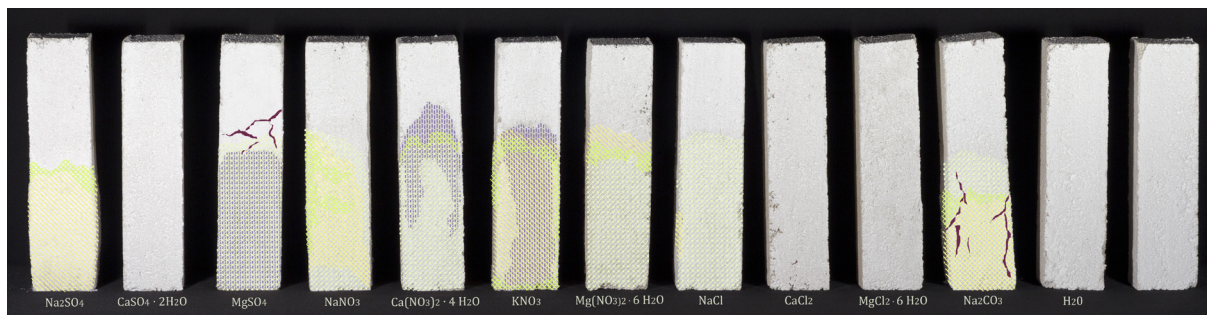
Na tělesech kontaminovaných dusičnanem vápenatým došlo k tvorbě velmi slabých výkvětů přibližně do $\frac{3}{4}$ jejich výšky. Tyto partie se ve viditelném světle vyznačovaly mírným ztmavnutím a v UV záření namodralou fluorescencí. Nejintenzivnější efluorescence dusičnanu hořečnatého byly zaznamenány v pásích přibližně nad polovinou výšky těles, pod touto oblastí se vyskytovaly souvislé, avšak takřka neznatelné výkvěty s šedo-fialovou UV fluorescencí.

Vzhledem k dané relativní vlhkosti vzduchu při zasolování nebyly podle předpokladů u těles kontaminovaných chloridem vápenatým a chloridem hořečnatým pozorovány prakticky žádné výkvěty solí. Zřejmě proto se ani UV fluorescence zásadně nelišily od kontrolních těles. Podobný jev nastal v případě těles kontaminovaných chloridem sodným, kde se nepodařilo prokázat UV fluorescenci výkvětů této soli, které byly spíše ojedinělé. V odborné literatuře^[33] je uvedena růžová až oranžovo-červená UV fluorescence minerálu halitu (NaCl).

U efluorescencí dusičnanu sodného a draselného v podobě chomáčů či povlaků nebyla UV fluorescence zaznamenána. Výkvěty měly v UV záření tmavě fialovou barevnost, jejich tón byl nepatrně světlejší v místech s větší koncentrací výkvětů. Tento výsledek je v rozporu s informacemi z odborné literatury,^[34] kde je popsána žlutá UV fluorescence minerálu nitronatritu (dusičnan sodný) nebo bílá UV fluorescence minerálu nitrokalitu (dusičnan draselný) [Obr. 5–7].

Informace o UV fluorescenci minerálů na bázi uhličitanu sodného, dusičnanu vápenatého, dusičnanu hořečnatého, chloridu vápenatého a chloridu hořečnatého nebyly v odborné literatuře nalezeny. V případě

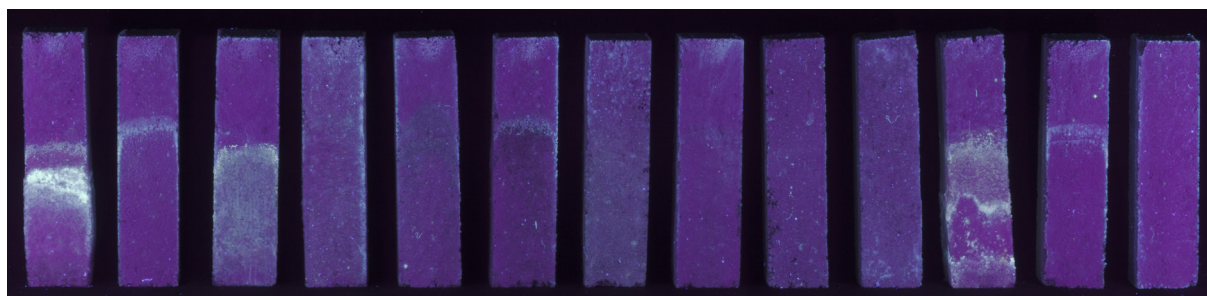
-  eflorescence silná – chomáče
-  eflorescence slabší – povlak
-  eflorescence nejslabší
-  ztmavlý povrch
-  destrukce vlivem zasolení



Obr. 5 Srovnání zkušebních těles napouštěných roztoky zkoumaných solí, grafický zákes výkvětů a poškození. Foto: Ivana Studeník Milionová.



Obr. 6 Srovnání zkušebních těles napouštěných roztoky zkoumaných solí, fotografie ve viditelném světle (seřazení těles dle obr. 5). Foto: I. Studeník Milionová.



Obr. 7 Srovnání zkušebních těles napouštěných roztoky zkoumaných solí, UV fluorescenční fotografie (seřazení těles dle obr. 5). Foto: Ivana Studeník Milionová.

zbývajících vodorozpustných solí barevnost, případně intenzita UV fluorescence zpravidla nekorespondovaly s popisy UV fluorescencí chemicky odpovídajících minerálů uvedenými v odborné literatuře. Tento nesoulad mohl být způsoben řadou fenoménů. Odlišná barevnost UV fluorescence je zřejmě zapříčiněna přítomností nečistot (aktivátorů) v minerálech, jež mohou i v nezřetelném množství ovlivnit a zároveň rozšířit škálu možných barevností jejich výsledné UV fluorescence. Navíc je třeba si uvědomit, že všechny možné barevnosti UV fluorescence minerálů nemusejí být v odborné literatuře uvedeny. Lze předpokládat, že množství, ale zřejmě také forma, v jaké se sůl vyskytuje na povrchu, ovlivňuje intenzitu UV fluorescence. Dalším, nicméně méně pravděpodobným důvodem zaznamenaných rozdílů, může být způsob studia UV fluorescence, například použití odlišného excitačního zdroje záření, nebo jiný postup pořizování UV fluorescenčních snímků.

Přestože byla v rámci experimentu zkoumána jen malá skupina solí, pro využití v oblasti průzkumu nástěnných maleb je podstatné zjištění, že mnohé z vodorozpustných solí mohou vykazovat za určitých podmínek charakteristickou, barevně odlišnou, často intenzivní nebo naopak také málo intenzivní UV fluorescenci.

4 Závěr

Na základě literární rešerše byla pro účely experimentu vytvořena metodika pořizování UV fluorescenčních snímků. Použitý postup focení se však do jisté míry odchyloval od postupů uváděných v literatuře. Zde se většinou doporučuje použití kalibračních tabulek určených pro UV fluorescenční fotografii. V rámci experimentu byla zvolena metoda subjektivního vyhodnocení UV fluorescenčních snímků s nastavením barevné teploty vyvážení bílé na 6500 K, tedy postup bez využití kalibrační tabulky. Kvalitu výsledných UV fluorescenčních snímků lze přesto považovat za uspokojivou. Z toho důvodu je možné metodiku využít i v oblasti průzkumu nástěnných maleb a jiných památek, obzvláště v případech, pokud průzkumník nedisponuje relativně drahou a tudíž hůře dostupnou kalibrační tabulkou. Případně se tato metodika může stát podkladem pro další bádání a vznik více experimentálně prověřené metodiky, což by mohlo vést k obecnému zlepšení kvality a vzájemné porovnatelnosti UV fluorescenčních snímků pořízených *in situ* [Obr. 8].



Obr. 8 Příklad srovnání fotografie pořízené v bílém umělém osvětlení a UV fluorescenční fotografie středověkých omítek zasažených působením vodorozpustných solí. Čelní stěna vítězného oblouku, jižní část, kostela sv. Víta v Zahrádce u Ledče nad Sázavou. Foto: Ivana Studeník Milionová.

Jak se v posledních letech ukazuje, je tento požadavek mezi odbornou veřejností čím dál tím více skloňován. Do budoucna lze doporučit rozšířit praktické zkušenosti s UV fluorescenční fotografií právě o kalibraci snímků pomocí UV fluorescenční kalibrační tabulky, umožňující jejich lepší zpracování. Muselo by ale být ustáleno použití pouze jedné tabulky, aby byly výsledky navzájem porovnatelné. Jak už také tento článek poukazuje, bylo by vhodné pokusit se sjednotit metody a postupy pořizování UV fluorescenčních snímků a vytvořit standardizovanou, obecně přijímanou (a nejlépe i certifikovanou) metodiku.

Experimentálně se podařilo simulovat situaci z restaurátorské praxe, tedy solemi kontaminovanou vápennou omítku, která bývá nejčastější podložkou nástěnných maleb, potažmo historickou omítku bez malby. Řízenou kontaminací těles z vápenné malty vodorozpustnými anorganickými solemi bylo dosaženo vzniku výkvětů solí na povrchu vápenného substrátu. Pro účely experimentu byly vybrány síran sodný, dihydrát síranu vápenatého, síran hořečnatý, dusičnan sodný, tetrahydrát dusičnanu vápenatého, dusičnan draselný, hexahdrát dusičnanu hořečnatého, chlorid sodný, chlorid vápenatý, hexahdrát chloridu hořečnatého a uhličitán sodný.

Zjednodušeně lze shrnout, že byla prokázána intenzivní UV fluorescence některých z výše uvedených anorganických solí na vápenném substrátu. Nejintenzivnější UV fluorescence, ale také výkvěty byly pozorovány u těles kontaminovaných síranem sodným a uhličitánem sodným. UV fluorescence obou zmiňovaných solí byly jasně bílé, postupně přecházející do modré barevnosti. Tělesa kontaminovaná síranem hořečnatým vykazovala méně intenzivní UV fluorescenci partií, které se v denním světle jevily jako ztmavlé kvůli přítomnosti povlaků solí. U ostatních solí byla fluorescence výkvětů, případně jiných důsledků zasolení slabá nebo téměř žádná. V případě dusičnanu sodného a draselného zřejmě způsobila UV fluorescence silných výkvětů potlačení, tedy snížení intenzity, fluorescence vápenných těles. Přestože se provedeným výzkumem podařilo potvrdit, že eflorescence některých solí mohou mít charakteristickou intenzivní UV fluorescenci, je nutné si uvědomit, že situace v praxi bývá komplikovanější. UV fluorescence solí může být nejen ovlivněna, ale také poměrně snadno zaměněna za UV fluorescenci jiných jevů, zejména projevů degradace, přítomnosti biologického napadení a zvýšené vlhkosti. Interpretace UV fluorescence přítomných solí může být znesnadněna také přítomností samotné malby a jejích součástí. Nejen proto je v souvislosti s řešenou problematikou prakticky nezbytné doplňovat UV fluorescenční fotografii dalšími metodami průzkumu.

UV fluorescence testovaných solí byly srovnávány s popisy UV fluorescencí minerálů stejné chemické podstaty nalezenými v odborné literatuře. Pozorované barevnosti UV fluorescencí solí však neodpovídaly uvedeným údajům. Toto zjištění může být mimo jiné dáno širokou škálou barevností UV fluorescence minerálů, přičemž všechny možnosti nemusí být navíc v dohledané literatuře uvedeny. Ke komplexnějšímu vyhodnocení UV fluorescence vodorozpustných solí je možné doporučit rozšíření experimentu například o zařazení dalších vodorozpustných solí nebo o průzkum vlivu složení a struktury výkvětů solí na jejich UV fluorescenci.

SUMMARY

RESEARCH OF UV FLUORESCENCE OF INORGANIC SALTS ON THE SURFACE OF HISTORICAL PLASTERS

Even though new studies and articles dealing with UV fluorescence photography are being published, a reliably reproducible method of studying objects of cultural heritage in this way has not been yet established to a sufficient degree of generality (or detail) so that it could be used in all fields of the profession. This is one of the reasons why survey results are often incomparable. The research presented in this article thus proposes the optimal method of using UV fluorescence photography in the conservation-restoration practice, especially for wall paintings investigation. The article focuses mainly on one particular area though: the use of UV fluorescence photography in the study of efflorescence of water-soluble salts present in historical plasterwork, stonework and brickwork. This comprises a very important practical question of how can UV fluorescence of salts help to detect their presence on plaster or other surfaces of objects of cultural heritage.

A simulation of a restoration practice situation was carried out in the form of salt-contaminated lime plaster, which is a most typical wall paintings support. This type of probe can also represent a plain historical plaster without any painting on it. These objects from lime mortar were deliberately contaminated with water-soluble inorganic salts in order to create salt efflorescence on the surface of the lime substrate.

In a simplified way it can be summed up that intense UV fluorescence of some of the above mentioned inorganic salts was present. The most intense UV fluorescence (but also most intense salt efflorescences) was found in objects contaminated with sodium sulphate and sodium carbonate. The UV fluorescence was in both cases brightly white with a gradual shift towards blue.

Even though the research did prove that the efflorescence of certain salts can have characteristic intense UV fluorescence, it is necessary to realize that the situation in practice tends to be more complicated. UV fluorescence of salts can be not only affected by, but also relatively easily mistaken with UV fluorescence of other phenomena, especially manifestations of degradation, presence of biological attack and increased humidity. The interpretation of UV fluorescence of salts can be also affected by the painting itself and its elements. This is, among others, the reason why it is practically indispensable to complement UV fluorescence photography with other methods.