

FORUM / 2019 / ROČ. IX / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2019 / Vol. IX / No. 2
Peer-reviewed open access journal

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

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

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

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

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

© Technické muzeum v Brně, 2019
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

 TECHNICKÉ
MUZEUM
V BRNĚ

 METODICKÉ
CENTRUM
KONZERVACE

CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH ÚPRAV KACHLŮ A RELIÉFŮ Z HRADČANSKÝCH PALÁCŮ A IDENTIFIKACE ZDROJŮ POŠKOZENÍ GLAZUR

Alexandra Kloužková¹ • Mária Kavanová¹ • Radka Šefců²
Simona Randáková¹ • Martina Kohoutková¹ • Šárka Msallamová¹
Gabriela Blažková³

1 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

2 Národní galerie Praha

3 Archeologický ústav AV ČR, v. v. i.

Doc. Ing. Alexandra Kloužková, CSc. – působí na Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha, je zde garantem bakalářského studijního programu Konzervování a restaurování umělecko-řemeslných děl. Zabývá se především tradičními keramickými materiály včetně jejich povrchových úprav. (alexandra.klouzkova@vscht.cz)

Mezi archeologickými nálezy hradčanských paláců jsou zastoupeny různé typy kamnářských kachlů a unikátní velkoformátové reliéfy s výraznými barevnými dekory. Povrchové úpravy těchto keramických výrobků vykazují různé typy poškození. Hlavním cílem příspěvku je uvést základní charakterizaci střepových hmot a glazur vybraných kachlů včetně barvicích složek. K určení chemického a mineralogického složení byly použity kombinace metod mikroskopických (OM, SEM) a rentgenových analýz (XRF, pXRF, XRD) a Ramanovy spektroskopie (RS). Termické analýzy (DIL) byly využity k identifikaci zdrojů defektů poškozených povrchů. Olovnaté glazury některých kamnářských kachlů vykazovaly výrazné popraskání. Bylo prokázáno, že jejich hlavním zdrojem bylo tahové pnutí v povrchové vrstvě vytvořené při výrobě. Nesoulad koeficientů teplotní roztažnosti byl prohlouben působením vlhkosti při uložení části kachlů v odpadních jímkách.

Klíčová slova: kamnářské kachle; keramika; glazury; povrchové úpravy keramických kachlů; konzervátorský průzkum; Pražský hrad

CHARACTERIZATION OF SURFACE FINISHING OF TILES FROM HRADČANY PALACES AND IDENTIFICATION OF GLAZE DEFECTS SOURCES

Various types of stove tiles and unique large-format tiles with relief colourful decors are represented among the archaeological finds from Hradčany Palaces. Surface finishing of these ceramic products is degraded by different types of defects. The aim of this paper is to present the basic characterization of ceramic bodies and glazes of selected tile fragments including the identification of colouring agents. A combination of microscopic (OM, SEM) and X-ray (XRF, pXRF, XRD) analyses or Raman spectroscopy (RS) was used to determine chemical and mineralogical compositions. Thermal analyses (especially DIL) were used to identify possible sources of defects of degraded surfaces. Severe crazing and cracking were found on surfaces of lead glazes of some stove tiles. It was proved that the main source of crazing was tensile stress within glazes developed during production. The mismatch of the coefficients of thermal expansion was exceeded by the effect of moisture expansion of ceramic bodies during deposition in the waste pit.

Key words: stove tiles; ceramics; glazes; surface treatments of ceramic tiles; conservation investigation; the Prague castle

V průběhu dlouholetého archeologického výzkumu hradčanských paláců bylo vyzdvíženo několik desítek tisíc keramických nálezů od drobných úlomků až po rekonstruovatelné předměty. Ojedinele byly nalezeny nádoby celé.

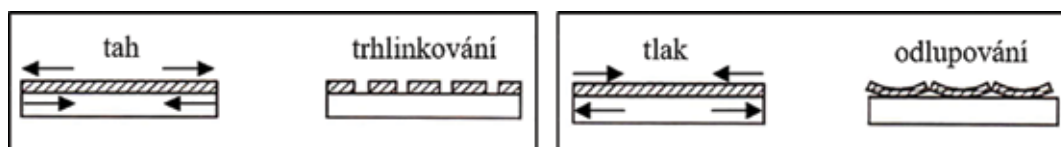
Historie archeologických výzkumů v areálu obou paláců začala ve druhé polovině 80. let minulého století. Ve Schwarzenberském paláci byly realizovány nepříliš rozsáhlé sondy v západní části nádvoří [Čiháková, 1988, 1989]. V Salmovském paláci byla prozkoumána západní část předního tzv. čestného dvora [Boháčová, 1988; Chludíková, 2005]. V souvislosti s rozsáhlou rekonstrukcí a úpravou obou paláců pro výstavní účely Národní galerie v Praze proběhla v letech 2003–2011 série záchranných archeologických výzkumů, které dokumentovaly komplikovaný stavební vývoj obou parcel od raného středověku až po novověk [Blažková 2005, 2006, Chludíková 2011].

Analýzovaný soubor 18 vzorků z torz kachlů pochází ze dvou archeologických výzkumů. Při průzkumech Schwarzenberského paláce probíhajících v letech 2003–2004 (Obr. 1 vlevo) byly v základovém výkopu paláce v severní části, v místě opěrného pilíře a stávajícího vstupu z nádvoří, nalezeny čtyři velkoformátové keramické reliéfy z druhé poloviny 16. stol. Analyzovány byly i dva lunetové reliéfy s plastickým dekorem českého lva umístěného ve štítu s rostlinnou rozvalinou. Pro jejich výrobu byla použita stejná matrice. Jeden reliéf je opatřen zelenou glazurou. Povrchová úprava druhého reliéfu je provedena kombinací barevných glazur a polychromie. Dalšími hodnotnými nálezy ze Schwarzenberského paláce byla torza zelené glazovaných kachlů: obdélníkové s puklicí a čtvercové. Převážná část zkoumaných předmětů pocházela z archeologického průzkumu sondy 22/23 odkryté v r. 2009 (Obr. 1 vpravo). Jednalo se o torza různorodých kachlů označených SPK1-SPK14.

Datace výroby výše uvedených keramických kachlů spadá do období 16.–18. stol. a jejich povrchové úpravy spočívaly buď v použití glazur na rovinném střepu nebo v kombinaci plastického dekoru střepové hmoty a nanesení glazur. Ty byly v tomto období nejčastěji aplikovány na již přezahnutou střepovou hmotu, a pak následoval druhý výpal na teplotu danou obsahem taviv v glazuře, které byly probarvovány převážně iontovými barvivy (např. Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} apod.). U většiny výrobků (kuchyňské nádoby, stolní keramika, kachle atd.) s výjimkou tvrdé kameniny se solnou glazurou byly používány používané olovnaté glazury. Podle typu výrobku bylo voleno množství tavící složky s obsahem PbO cca 2–60 hm. % tak, aby mohly být glazované výrobky páleny v poměrně širokém rozsahu cca 800–1100 °C. V případě kachlů se jedná o teploty blíže spodní hranici teplotního intervalu.



Obr. 1. Praha 1 – Hradčany, Hradčanské nám. čp. 185/IV nákras paláců: vlevo Schwarzenberský (žlutě – plochy záchranného archeologického výzkumu v letech 2003–2004), vpravo Salmovský palác (žlutě – plochy záchranného archeologického výzkumu 2009–2010). Sestavil F. Adámek, upraveno. Vpravo dole snímek Salmovského paláce, současnost / Prague 1 – Hradčany, 185/IV Hradčany square drawing of Palaces: left hand side - Swarzenberg Palace (yellow parts – archaeological research in 2003–2004), right hand side - Salm Palace (yellow parts – archaeological research in 2009–2010). Compiled by F. Adámek, modified. A photo of Salm Palace, present at the bottom right side

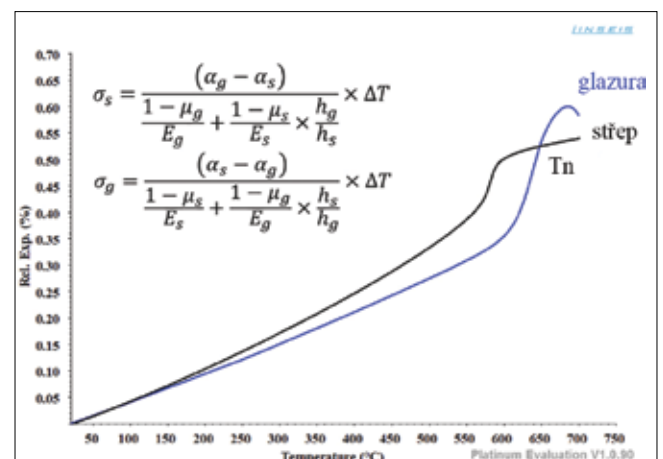


Obr. 2. Schéma pnutí v glazuru a ve střepové hmotě včetně typu poškození, vlevo tah v glazuru a vznik trhlin, vpravo tlak v glazuru a odlupování glazury [Hanykýř 2008] / A scheme of stress relations within glaze and ceramic body including the type of deterioration, left hand side tension within the glaze, right hand side compression within the glaze and peeling of the glaze [Hanykýř 2008]

TEORIE

Glazované povrchy uvedených nálezů vykazovaly různé defekty, které mohly být způsobeny již při výrobě (např. při nanášení glazury, nevhodnou volbou typu skelné fáze atd.) nebo až při užívání (mechanická poškození, koroze vnitřních glazur nádob vyvolaná uložením nevhodných tekutin atd.), k degradaci povrchu nálezů mohlo přispět i prostředí v odpadních jímkách. Dalším procesem, který může přispívat k poškození glazur, je stárnutí střepové hmoty, kdy dochází k objemové expanzi vlivem půdní vlhkosti [Kloužková, 2013, 2016]. Jedním z hlavních důvodů vzniku defektů glazur je nedostatečná kompatibilita glazury a příslušné střepové hmoty. Poškození je vyvoláno nesouladem koeficientů teplotní roztažnosti střepové hmoty (α_s) a glazury (α_g), viz Obr. 2. Pokud se vytváří ve vrstvě glazury tahové pnutí, může způsobit její popraskání. U některých uměleckých předmětů je tento efekt využíván k záměrné přípravě tzv. krakelových glazur. Druhý typ poškození vzniká, pokud je glazura ve výrazném tlakovém pnutí, pak dochází k odprýsknutí glazury od střepové hmoty a může vést až k poruše samotného střepu. Při nízkém rozdílu (cca $\alpha_s - \alpha_g \leq 5 - 10 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) je v povrchové vrstvě mírné tlakové pnutí, které naopak přispívá ke zlepšení její mechanické stability a je základem zvýšení mechanické pevnosti glazované keramiky oproti neglazované [Hanykýř, 2008]. Hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti lze změřit dilatometricky na horizontálním dilatometru (DIL). Vzhledem k tomu, že se jedná o aditivní parametr, používá se pro jeho výpočet i řada softwarů. Jednotlivá napětí lze rovněž vypočítat z rovnic uvedených v Obr. 3 a jejich průběh graficky vyjádřit [Kavanová, 2018]. Symboly σ_g a σ_s jsou napětí vyvolaná ve vrstvě glazury resp. střepu (MPa), α_s a α_g jsou koeficienty teplotní délkové roztažnosti (K^{-1}), ΔT je rozdíl mezi pokojovou teplotou T a teplotou nasazení T_n (teplota, jejíž hodnotu lze odečíst z dilatačních křivek glazury, je to teplota, při níž ještě dochází k uvolnění pnutí vyvolaného

délkovými rozdíly mezi glazurou a střepem plastickou deformací). Při dalším ochlazování dosáhne viskozita glazury takové hodnoty, že se pnutí už nemohou vyrovnat a zůstávají v systému glazura/střep po ochlazení na pokojovou teplotu), μ_s a μ_g jsou Poissonova čísla, E_s a E_g jsou Youngovy moduly střepu resp. glazury (MPa) a h je tloušťka dané vrstvy (mm).



Obr. 3. Dilatační křivky střepu (černá křivka) a glazury (modrá křivka), včetně teploty nasazení T_n a vzorců pro výpočet napětí v glazuru/střepu [Kavanová, 2018] / Relative expansion curves of the ceramic body (black curve) and the glaze (blue curve) including the set point T_n and calculations of stress relations within the glaze/ceramic body [Kavanová, 2018]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál a metody

Jednotlivé střepy kachlů z jímek paláců byly vyhledány z velkého množství keramických fragmentů. Snímky vyhledaných střepů, jejich označení a použité metody jsou souhrnně uvedeny v tab. 1.

Číslo	Nález	Snímek	Odebraný vzorek GL- glazura	Analýzy
1	podstavcový rohový kachel s hnědou glazurou PHY 186/09/585		SPK 1	XRD, XRF, OM, DIL
			SPK 1 GL	XRF, B, STEREO, SGlass,
2	úlomky kachle se světle zelenou glazurou PHY 186/09/786		SPK 2	XRD, XRF, OM
			SPK 2 GL	XRF, B, SGlass, STEREO,
3	části kachle s tmavě hnědou glazurou PHY 186/09/584		SPK 3	XRD, XRF, OM
			SPK 3 GL	XRF, B, SGlass, STEREO
4	základní kachel s modrohnědou glazurou PHY 186/09/590		SPK 4	XRD, XRF, OM
			SPK 4 GL	XRF, B, SGlass, STEREO
5	úlomky kachle s hnědou glazurou, PHY 186/09/507		SPK 5	XRD, XRF, OM, DIL
			SPK 5 GL	XRF, B, STEREO SGlass,
6	části kachle s hnědočernou glazurou PHY 186/09/343		SPK 6	XRD, XRF, OM
			SPK 6 GL	XRF, B, STEREO, SGlass,
7	základní kachel s hnědočernou glazurou PHY 186/09/343		SPK 7	XRD, XRF, OM, DIL
			SPK 7 GL	XRF, B, STEREO
8	úlomky kachle s bleděmodrou glazurou PHY 186/09/343		SPK 8	XRF, XRD, OM, DIL
			SPK 8 GL	XRF, B, STEREO, SGlass,
9	střepy kachle s hnědočernou glazurou PHY 186/09/510		SPK 9	XRD, XRF, OM, DIL,
			SPK 9 GL	XRF, B, STEREO, SGlass,

10	část římsového kachle s hnědou glazurou, PHY 186/09/619		SPK 10	XRD, XRF, OM, DIL
			SPK 10 GL	XRF, B, STEREO, SGlass
11	část podstavcového kachle s hnědou glazurou PHY 186/09/512		SPK 11	XRD, XRF, OM
			SPK 11 GL	XRF, B, STEREO, SGlass
12	obdélníkový kachel se zelenou glazurou, PHY 186/09/584		SPK 12	XRD, XRF, OM
			SPK 12 GL	XRF, B, STEREO, SGlass
13	dvě části kachle s hnědou glazurou, PHY 186/09/343		SPK 13	XRD, XRF, OM
			SPK 13 GL	XRF, B, STEREO, SGlass
14	úloemek, kachle s hnědou glazurou, PHY 186/09/786		SPK 14	XRD, XRF, OM
			SPK 14 GL	XRF, B, STEREO, SGlass
15	základní, čtvercový kachel s rostlinným plastickým dekorem v rozích, př. č. 886		SchK 1	XRF, XRD, DIL, OM
			SchK 1 GL	XRF, B, SGlass STEREO,
16	část základního, řádkového kachle s puklicí a zelenou glazurou, př. č. 442		SchK 2	XRF, XRD, OM, DIL
			SchK 2 GL	XRF, B, SGlass STEREO
17	část reliéfu, v lunetovém cimbuří s motivem českého lva a rostlinnou rozvilinou, zelená glazura, př. č. 614		SchK 3	XRF, XRD, OM, DIL
			SchK 3 GL	XRF, B, STEREO, SGlass
18	část reliéfu, v lunetovém cimbuří s motivem českého lva a rostlinnou rozvilinou, s barevným dekorem, př. č. 886		SchK 4S	XRF, XRD, OM, DIL
			SchK 4 GL	pXRF, SEM/EDS, STEREO, RS, OM

Tab. 1. Seznam a označení kachlů včetně provedených analýz / List and marking of tiles, including analyses performed

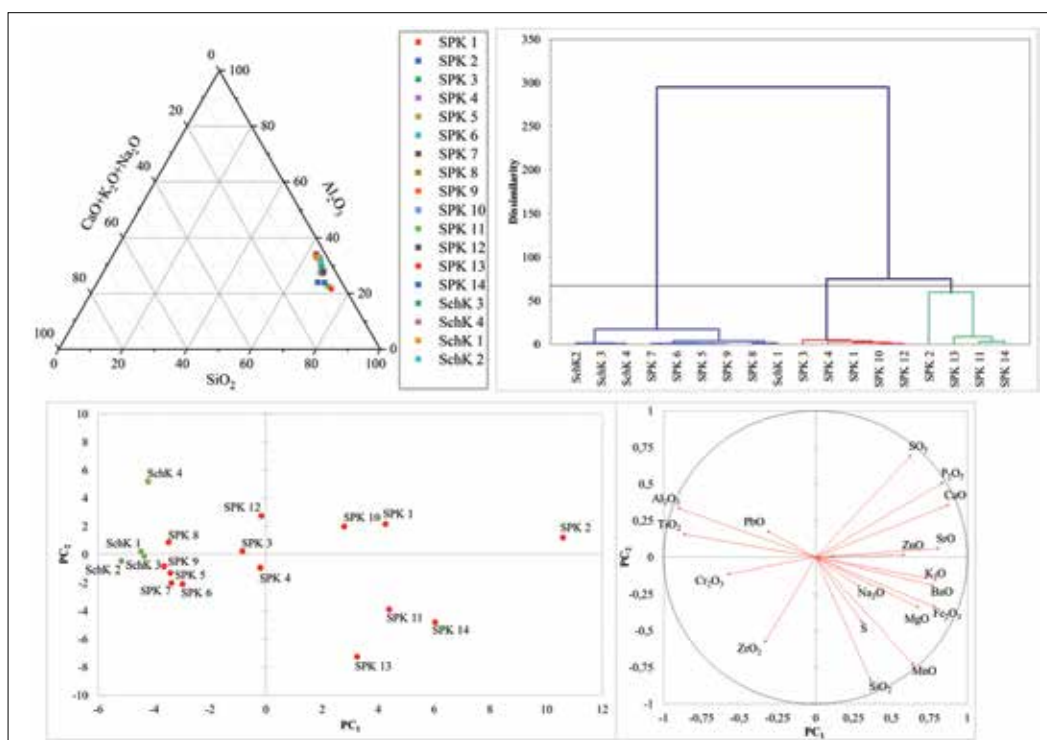
Hodnocení střeptových hmot a glazur

K charakterizaci střeptových hmot a glazur byla použita kombinace následujících metod.

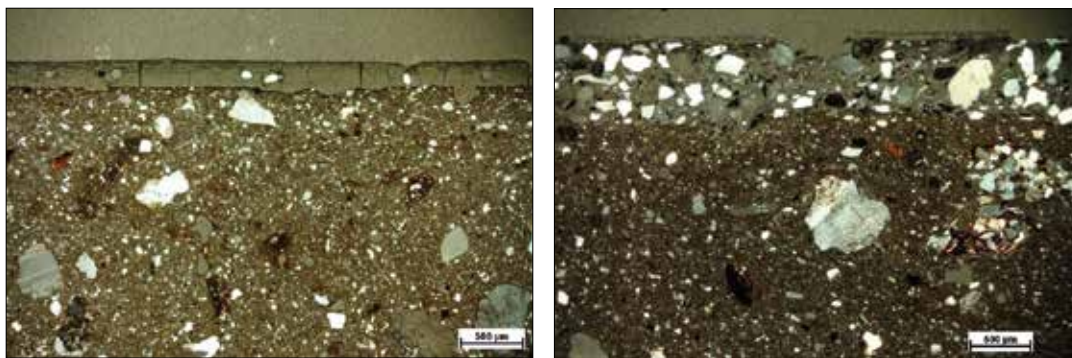
1. Chemická složení byla stanovena pomocí sekvenčního vlnové disperzního XRF spektrometru ARL 9400XP+ (Thermo ARL, Holandsko), který je vybaven rentgenovou lampou s Rh anodou typu 4GN s koncovým Be okénkem tloušťky 50 μm . Všechny intenzity spektrálních čar prvků byly měřeny ve vakuu programem WinXRF. Kombinace nastavení generátoru/kolimátoru/kryсталů/detektorů byly optimalizovány pro 82 měřených prvků s časem 6 s na prvek. Získané intenzity byly zpracovány programem Uniquant 4. Analyzované práškové vzorky byly vylišovány do tablet o tloušťce 5 mm a průměru 40 mm bez použití pojiva a zakryty polypropylenovou fólií (PP) tloušťky 4 μm . Čas měření jednoho vzorku byl přibližně 15 min. U střeptových hmot bylo složení stanoveno z práškových vzorků jemně rozetřených v achátové misce a nalisovaných na kelímčích z kyseliny borité. Chemické složení glazur bylo měřeno na kusových plošných vzorcích. Chemické složení glazur reliéfů se zaměřením na identifikaci barevných složek bylo hodnoceno na vybraných kusových vzorcích s použitím ručního spektrometru (pXRF) přístrojem Delta Olympus Bas v módu Analytický +. Výsledky semikvantitativní a prvkové analýzy jsou uvedeny v oxidové formě. Z takto určeného chemického složení byly vypočítány aditivní vlastnosti programem SciGlass (v Tab. 1 uvedena zkratka SGlass).
2. Mineralogická složení byla stanovena pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) na difraktometru PANanalytical X'Pert³ Powder (PANanalytical, Holandsko). Střeptové hmoty byly měřeny ve formě jemných prášků. Glazury byly hodnoceny z povrchů plošných kusových vzorků. Metoda rentgenové difrakční analýzy byla také použita k identifikaci korozních produktů na povrchu glazur. Měření probíhalo při pokojové teplotě na θ - θ práškovém difraktometru v Bragg-Brentanově parafokující geometrii s použitím vlnové délky CuK α záření v úhlové rozsahu 4–80° 2 θ s krokem měření 0.02° 2 θ . Identifikace jednotlivých krystalických fází byla provedena pomocí softwaru PANalytical High Score Plus 3.0 a databáze referenčních vzorků.
3. Optická a elektronová mikroskopie byla použita ke studiu mikrostruktury archeologických fragmentů. Mikroskopická pozorování byla provedena pomocí polarizačního optického mikroskopu

Olympus BX51 (Olympus Europa Holding GmbH, Německo) s digitální zrcadlovkou Canon 500D a stereomikroskopu Olympus SZ61 (Olympus Europa Holding GmbH, Německo) s digitální kamerou ProgRes CT3. Snímky byly zpracovány v softwaru NIS Elements AR 4.60 a ZoomBrowser EX. Výběrově byly zkoumány stratigrafie z glazur lunetového reliéfu s plastickým dekorem českého lva na polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse 600, fotograficky dokumentovány digitální kamerou DS-Fi2 Nikon a upraveny v programu NIS Elements Analysis D. K pozorování povrchů byl použit stereomikroskop Olympus SZ61. Ke studiu morfologie korozních produktů a detailnímu hodnocení byl použit skenovací elektronový mikroskop TESCAN VEGA 3 LMU (TESCAN ORSAY HOLDING, a. s., Česká republika). Snímky (SEM) byly doplněny o chemickou mikroanalýzu EDS analyzátořem OXFORD Instruments INCA 350 po identifikaci chemického složení vybraných vrstev.

4. Stanovení koeficientů délkových teplotních roztažností, relativních roztažností a charakteristických teplot glazur i střeptových hmot probíhalo dilatometrickým (DIL) měřením kusových vzorků. Byl použit termodilatometr LINSEIS L75 HS 1600C PT (Linseis Messgeraete GmbH, Německo). Měření byly kusové vzorky střeptových hmot ve formě trámečků (rozměr cca 20 \times 5 \times 5 mm) s rychlostí ohřevu 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ a přtlakem 300 mN v proudu hélia v rozmezí teplot 25–700 $^{\circ}\text{C}$. K objektivnímu hodnocení barevnosti glazur barevné lunety byl použit reflexní spektrometr KONICA MINOLTA CM-700d pracující ve viditelné oblasti spektra. Naměřená data byla vyhodnocena v softwaru SpectraMagic NX.
5. Ramanova spektra byla měřena za laboratorní teploty na spektrometru Nicolet iS50 FT-IR s FT-Raman modulem, excitace laserem s vlnovou délkou 1064 nm. Spektra byla snímána v rozsahu 100–4000 cm^{-1} s výkonem na vzorku 50–500 mW. Dále byly glazury kachlů a reliéfů hodnoceny kombinací několika spektrometrů s využitím laserů o různé vlnové délce. Analýzy byly provedeny pomocí spektrometru Labram HR spectrometer Jobin-Yvon s vlnovou délkou 532 nm v rozsahu 100–4000 cm^{-1} . Na spektrometru DXR Raman Microscope ve spojení s konfokálním mikroskopem Olympus byl využit diodový laser 780 nm. Měření probíhalo v rozsahu vlnočtů 50–3300 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1} . Výkon laseru byl obvykle 10–15 mW, doba měření byla 3 minuty. Spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru Omnic.



Obr. 4. Výsledky chemických analýz střeptových hmot (XRF) vyjádřené: A – ternárním diagramem, B – dendrogramem, C – PCA diagramem s vyjádření směrníc jednotlivých oxidů / Results of chemical analyses of ceramic bodies (XRF) expressed by: A- ternary diagram, B- dendrogram, C- PCA biplot with active variables



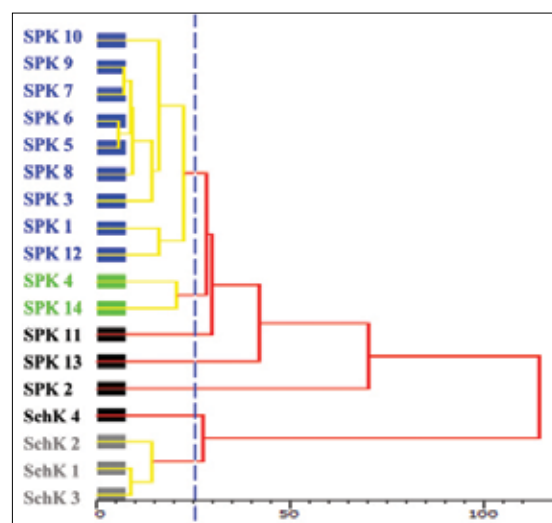
Obr. 5. Snímek výbrusů kachle SPK3 (vlevo) a SPK14 (vpravo), ve vrchní části jsou patrné povrchové vrstvy glazur / Thin-section of the tile SPK3 (left hand side) and SPK14 (right hand side), the glaze surface layers are visible in the upper parts

VÝSLEDKY A DISKUZE

Základní chemická složení střepových hmot byla zpracována ve formě ternárního diagramu v systému $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$. Je zřejmé, že všechny střepové hmoty byly z hlediska základního chemického složení velmi podobné. Pro výraznější rozlišení bylo použito zpracování dat pomocí clusterové analýzy a PCA diagramů (software XLStat), viz Obr. 4.

Je patrné, že při tomto zpracování byla zachycena mírná odlišnost kachle SPK2, popř. SPK14, SPK13 a SPK11. Tyto výsledky korespondují s výsledky mineralogických složení střepových hmot (XRD). Hlavní krystalickou fází všech vzorků jsou zrna ostřiv – především křemene doprovázeného živci (viz bílá zrna v Obr. 5). U většiny střepových hmot byl identifikován jako typická příměs anatas (kromě SPK4, SPK14 se zelenými symboly a SPK13), tyto vzorky tvoří tři hlavní skupiny clusterové analýzy se symboly modrými (tato skupina je nejpočetnější), černými a šedivými (Obr. 6). Odlišnost vzorků s černými symboly a šedivými symboly je založena na přítomnosti další příměsi – slídy (nejvíce u SPK2, pak všechny vzorky SchK a malý obsah slíd měl i vzorek SPK11). Odlišnost SPK13 spočívá ve vyšším obsahu sodnovápenatých živců a hematitu oproti ostatním vzorkům z řady SPK. Střepové hmoty reliéfu tvoří vlastní skupinu, protože obsahují jiný typ živců (sodný a draselný) oproti vzorkům SPK. Ve vzorku SchK4 (zelená luneta) bylo identifikováno stopové množství mullitu. Typickým představitelem mikrostrukturního typu řady SPK je vzorek SPK 3 (Obr. 5 vlevo). Na snímku vlevo dole je zrna sodnovápenatého živce s typickým lamelováním a na povrchu glazura o tloušťce cca 350 μm . Přítomnost slídy/biotitu ve střepové hmotě a použití engoby s ostrohranným ostřivem pod tenkou glazurou (cca 30 μm) včetně defektu uprostřed povrchové vrstvy dokumentuje snímek výbrusu vzorku SPK14.

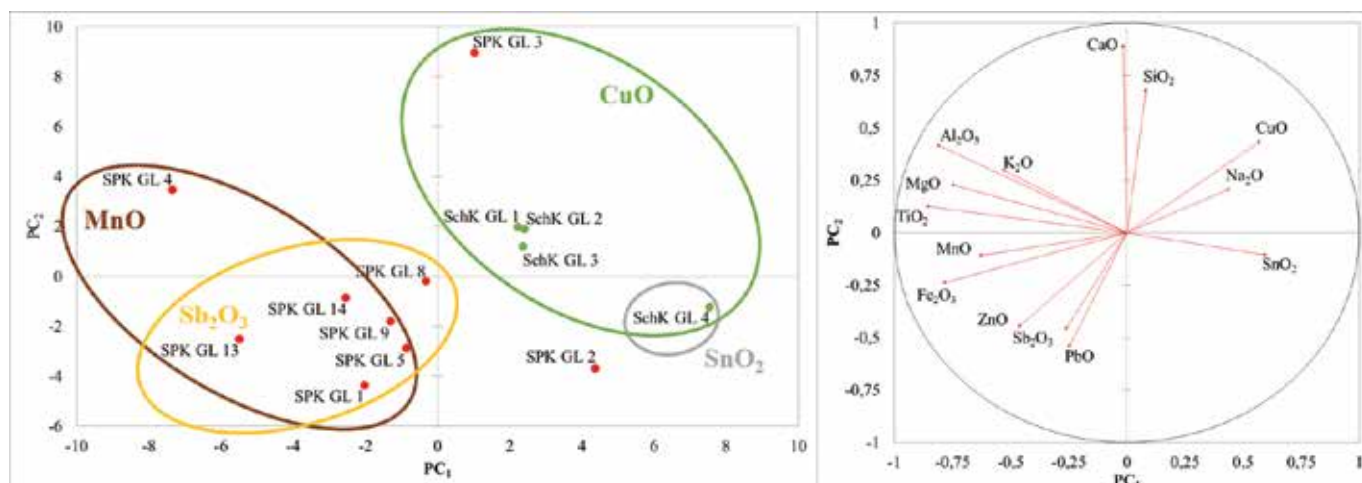
Charakterizace glazur spočívala v identifikaci chemického složení (XRF) z plošných vzorků vyjádřené PCA diagramem, který je doplněn kruž-



Obr. 6. Souhrnný graf clusterové analýzy mineralogického složení, dendrogram střepových hmot / Summary graph of cluster analysis of mineralogical composition, dendrogram of ceramic bodies

nicemi spojující glazury se stejnými barvami, směrnice jednotlivých oxidů jsou uvedeny v pravé části Obr. 7.

Chemické složení barev u barevné lunety (SchK4) bylo stanoveno pXRF, protože nebyly k dispozici ploché vzorky vhodné k měření XRF. V jednotlivých barevných vrstvách byly identifikovány následující prvky způsobující dosažené zabarvení: Fe + Ti + As v červené vrstvě na štítu, což by mohlo ukazovat na užití železitých pigmentů a pigmentů na bázi arsenu jako je např. realgar nebo auri-



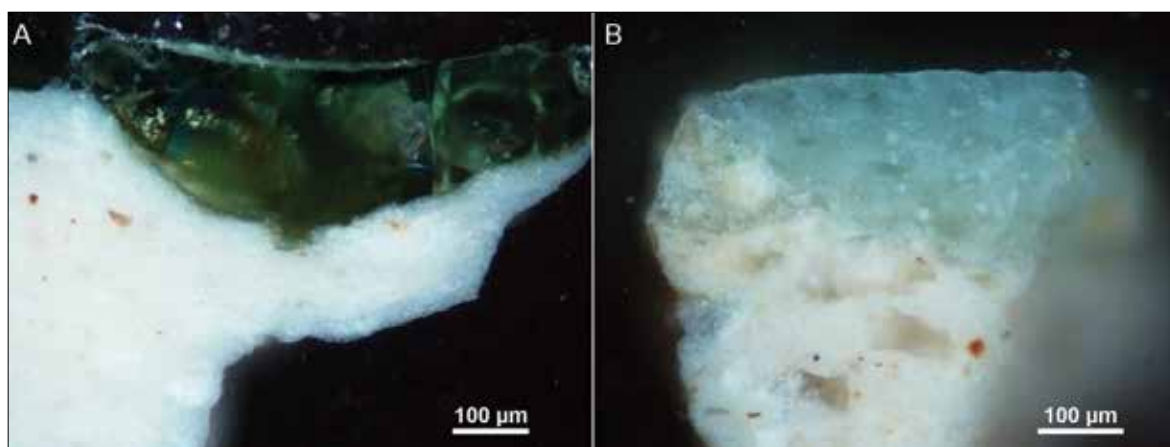
Obr. 7. PCA diagram chemického složení glazur stanovené XRF, vpravo vyjádření směrnic jednotlivých oxidů / The PCA biplot of chemical composition of glazes determined by XRF, right hand side – definition of active variables

pigment. Cu + Ni + Fe + Sb + Bi bylo potvrzeno v zelené glazuře na okraji lunety, kombinace Sn + Cu + Fe ve světle zelené na lístku vinné révy, kombinací Co + Cu + Sn + Fe + Sb v modrém podkladu, dále kombinací Sn + Sb + Fe + Ti + Cu ve žluté barvě a v bílé engobě především Ca + Ti. Všechny glazury byly olovnaté, bílá glazura krycí olovnato-cínčitá. Z prvkových analýz XRF a EDS je zřejmé, že zelené glazury jsou barveny mědí. V tmavých odstínech (Obr. 8a) se uplatňuje malé množství antimonu, ve světlém odstínu glazury (Obr. 8b) na lístcích vinné révy byl identifikován cín. U některých kachlů byla pod glazurou aplikována světlá engoba obsahující vápenatou složku. Sloužila především k překrytí původní barvy střešové hmoty a k barevnému sjednocení podkladu pro samotnou glazuru. Výsledkem bylo výraznější vyniknutí barvy glazury.

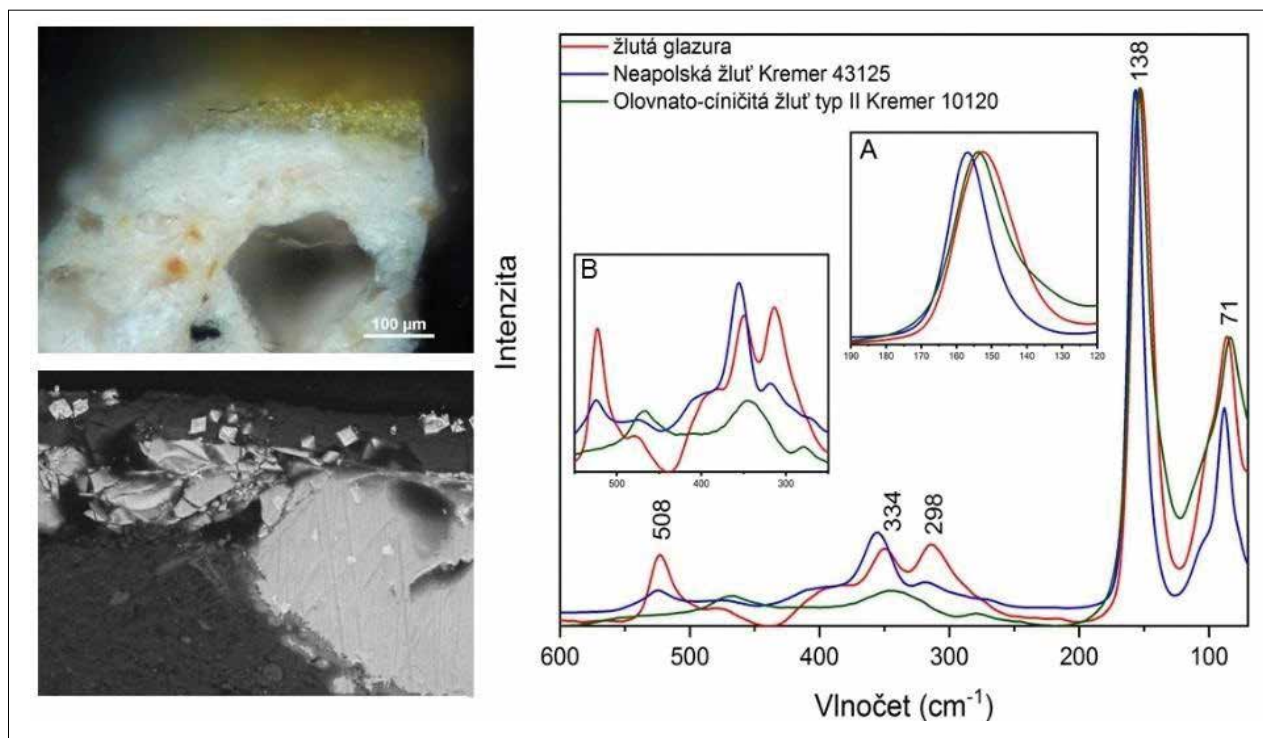
Z vrstvy světlé zelené glazury bylo získáno Ramanovo spektrum s pásy 633 a 142 cm^{-1} . Pás 633 cm^{-1} odpovídá mřížkové vibraci Sn-O přítomného kasiteritu. Pás 142 cm^{-1} by mohl být z olovnato-cínčité žlutě typu II ($\text{Pb}(\text{Sn}, \text{Si})\text{O}_3/\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$). Tato struktura žlutě má hlavní pás 138 cm^{-1} , který odpovídá vibraci Pb-O [Šefců, 2015]. Zde ve světle zelené glazuře vidíme určitý posun až na 142 cm^{-1} . Stejný pás byl identifikován i v tmavě zelené glazuře.

Posun hlavního pásu byl naměřen i v žluté glazuře (Obr. 9). Na základě prvkové analýzy je zřejmé, že jde o kombinaci dvou žlutých barviv na bázi Sn-Sb-Pb. Získané spektrum ze žluté glazury má hlavní pás 138 cm^{-1} , dále pásy 298, 334 a 508 cm^{-1} . Tento hlavní pás odpovídá olovnato-cínčité žlutě typ II. Další pásy zejména 334 a 508 cm^{-1} odpovídají neapolské žlutě ($\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{SbO}_4)_2$, Obr. 9b) [Clark 1995], která má svůj hlavní pás 140 cm^{-1} téměř ve shodné pozici jako olovnato-cínčité žlutě. Na základě mikroskopického pozorování a analýzy SEM/EDS je zřejmé, že na povrchu glazury jsou viditelná zrna neapolské žlutě. V hmotě glazury jsou bílé částice olovnato-cínčité žlutě (Obr. 9, snímek BSE). Nehomogenita vstupních surovin a proces výpalu mohl ovlivnit i vznik dalších produktů na bázi Sn-Sb-Pb.

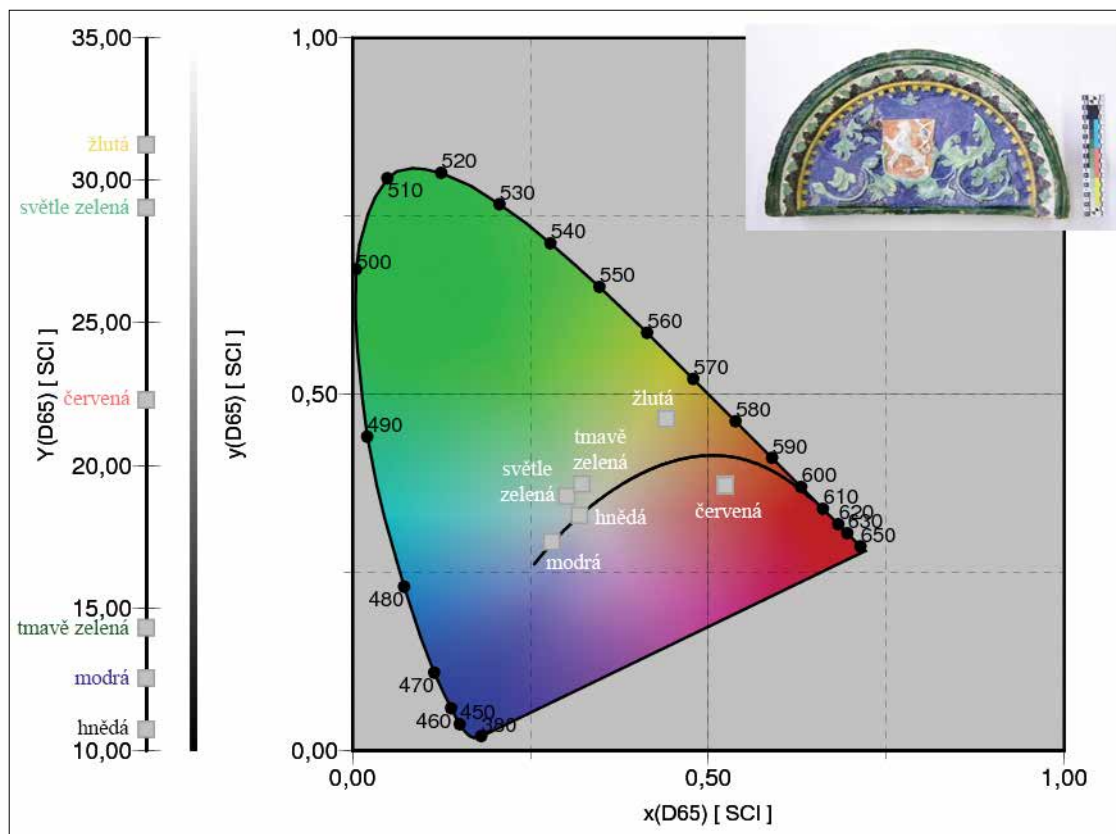
Barvy jednotlivých glazur jsou uvedeny v Tab. 1 v podbarvení symbolu pro glazury. Konkrétní hodnoty barevnosti barevné lunety jsou prezentovány v barevném prostoru CIE. Z Obr. 10 vyplývá, že pro barvení žlutých a červených odstínů se užívalo výrazně světlejších odstínů barev než u modrých či zelených glazur. Chromatický diagram prostoru s RGB názorně vyčleňuje jednotlivé glazury použité k dekoraci lunetového reliéfu.



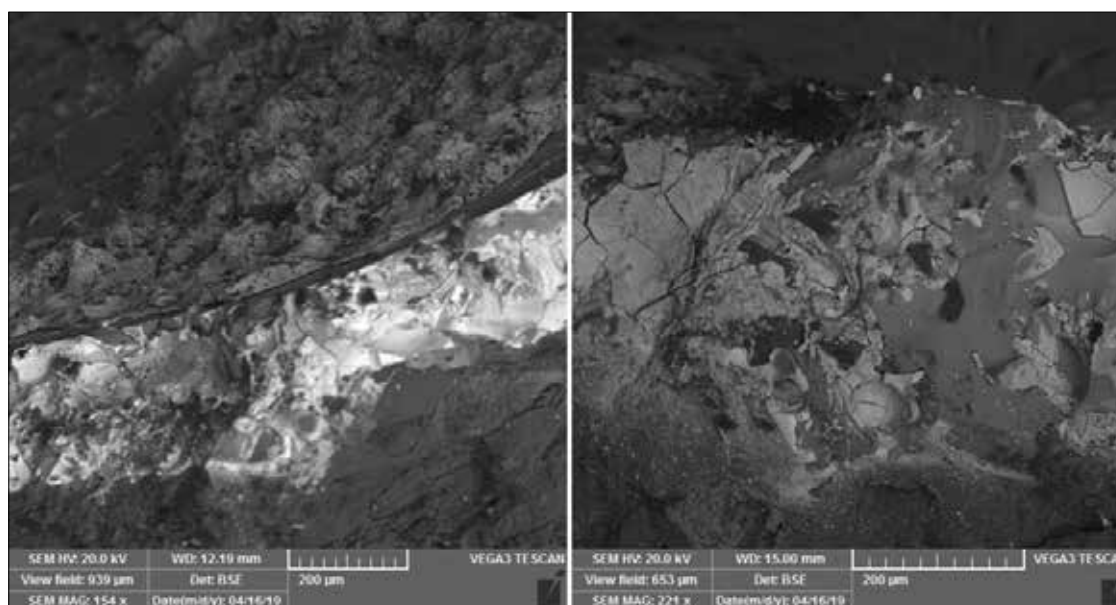
Obr. 8. Lunetový reliéf s plastickým dekorem českého lva: stratigrafie vzorků z tmavě zelené (a) a světle zelené glazury (b)
Lunette reliefs with Czech Lion: stratigraphy of dark green samples (a) and light green samples (b)



Obr. 9. Lunetový reliéf s plastickým dekorem českého lva: stratigrafie vzorku ve VIS a BSE. Ramanova spektra ze žluté glazury a standardů / Lunette relief with Czech Lion: stratigraphy of sample by VIS and BSE. Raman spectra of yellow glaze and standards



Obr. 10. Barevnost glazur barevné lunety v barevném prostoru CIE / CIE colour space chromaticity diagram of colour lunette glazes

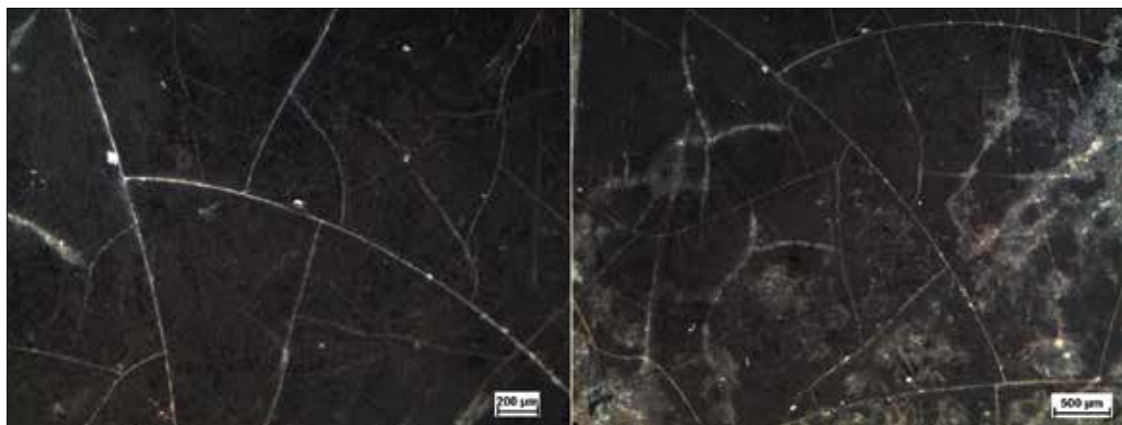


Obr. 11. Snímek SEM povrchu glazury z lunety (SchK3), vlevo boční pohled na střep pak následuje glazura (bílý pás) a na ní korozní vrstva, vpravo pohled shora / SEM image of lunette glazed surface (SchK3), left hand side lateral - view of ceramic body and glaze (white part) and corrosion layer, right hand side – view of the surface from above

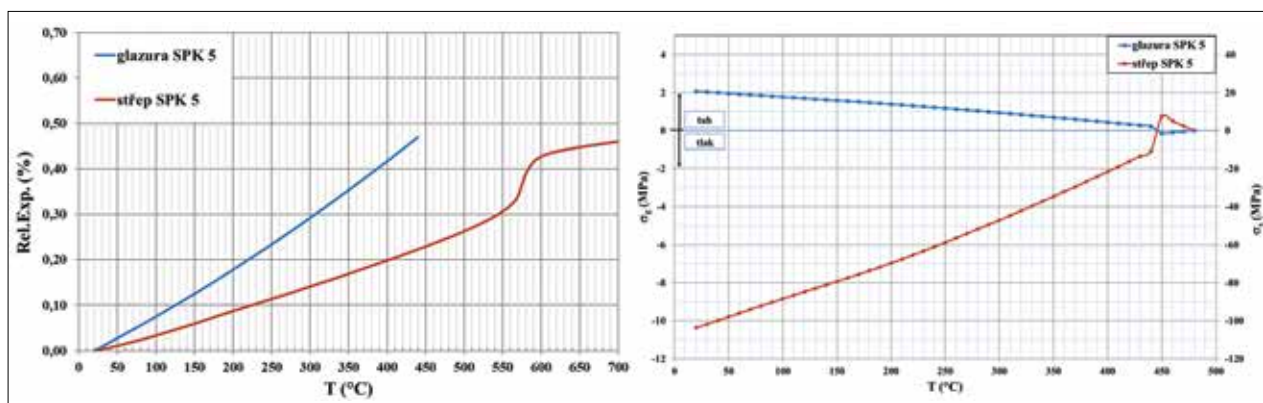
IDENTIFIKACE DEFECTŮ A PŮSOBNÍ PNUTÍ V POVRCHOVÝCH VRSTVÁCH

Povrchové vrstvy částí kachlů různých tloušťek v rozmezí cca 20–400 µm (Obr. 5, 11) vykazovaly různé typy a stupně poškození. Nejvýraznější síť trhlin byla pozorována na celém povrchu fragmentů kachlů SPK5 a SPK9 (Obr. 12). Korozní produkty byly vyloučeny na povrchu glazur ve formě hydratovaných fosforečnanů olovnatě-vápenatých v průběhu dlouhodobého uložení v jímkách a vytvořily jemnou bílou krustu (Obr. 11, 12 vpravo).

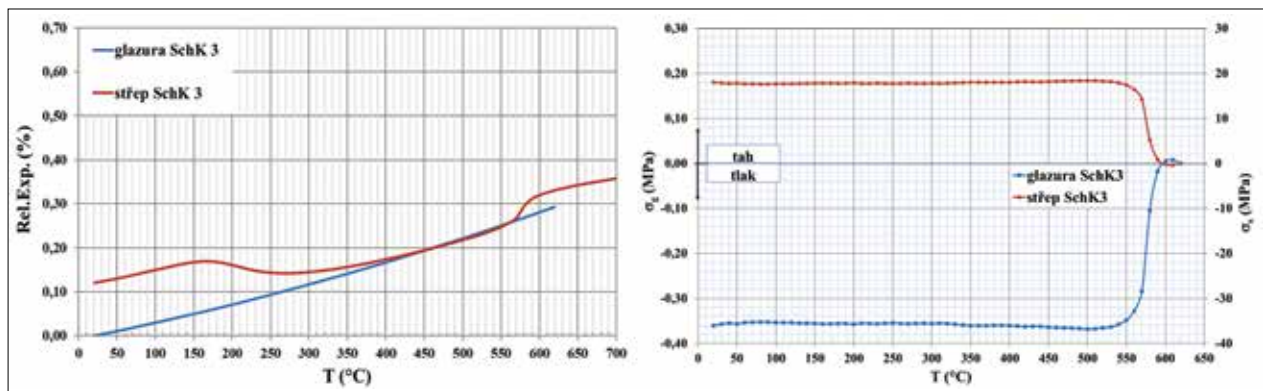
Způsob hodnocení souladu napěťových stavů vycházel z naměřených hodnot (DIL) střepových hmot a aditivních výpočtů pro glazury (program SciGlass 6.7, jehož použití bylo ověřeno na současných modelových glazurách [Kavanová, 2017]). Naměřené relativní roztažnosti střepu SPK5 a vypočtené SPK5GL byly vzájemně porovnány (Obr. 13 A vpravo) a následně použity k výpočtům napěťových stavů (Obr. 13 B vlevo). Z nich vyplývá, že glazura je v tahovém pnutí a střep v tlakovém. Jejich rozdíl je tak výrazný, že vedl k popraskání glazury (Obr. 12). V některých glazurách tahové pnutí nevedlo k výrazné destrukci, protože celkový rozdíl působících napětí nedosáhl kritických hodnot. U těchto vzorků byla patrná jen jemná síť trhlinek.



Obr. 12. Poškození vzorku SPK5GL s patrnou korozní vrstvou, stereomikroskop / Deterioration of the sample SPK5 with apparent corrosion layer, stereomicroscope



Obr. 13. Termické křivky relativní dilatace (A vlevo) a křivky vyjadřující napětové stavy (B vpravo) pro vzorek SPK5 / Relative expansion curves of the sample SPK5 (left hand side) and stress relation curves of the sample SPK5 (right hand side)



Obr. 14. Termické křivky relativní dilatace (A vlevo), křivky vyjadřující napětové stavy (B vpravo) pro vzorek SchK3 / Relative expansion curves of the sample SchK3 (left hand side) and stress relation curves of the sample SchK3 (right hand side)

V případě lunet nebyly v zelené základní glazuře trhliny identifikovány, protože v tomto případě byla glazura v souladu se střepovou hmotou. Po výrobě působilo v povrchové vrstvě mírné tlakové předpětí (Obr. 14) a to vedlo k zvýšení stability povrchových dekorů vůči popraskání.

ZÁVĚR

Charakterizace střepových hmot kachlů a keramických reliéfů z archeologických nálezů hradčanských paláců prokázala výraznou podobnost kamnářských kachlů řady SPK1–SPK14 z nálezů sondy 22/23 umístěné u Salmovského paláce. Kombinací metod rentgenových analýz a Ramanovy spektroskopie bylo identifikováno použití iontových barviv k pro-

barvení olovnatých glazur. Z prvkových analýz XRF a EDS je zřejmé, že zelené glazury jsou barveny především mědí a hnědé železem a manganem, světle hnědá má příměs cínu. U některých kachlů byla pod glazuru aplikována světlá engoba obsahující vápenatou složku. Chemické složení jednotlivých barev v reliéfu s barevným dekorem z nálezů ze Schwarzenberského paláce ukázalo na kombinaci glazur a barevných vrstev polychromie. Tmavě zelené glazury jsou probarveny mědí, modré kombinací kobaltu a mědi. V žlutých je směs cínu a antimonu. U žlutých barviv byla prokázána Ramanovou spektroskopií jejich struktura – olovnato-cínčitá žluť typu II a neapolská žluť. Antimon byl potvrzen i v tmavě zelené a modré glazuře. Oproti tomu ve světle zelené je zastoupen cín. Předmětem navazujícího bádání je prohloubit znalosti o synergii vrstev polychromie a glazur a ozřejmit tak otázky autenticity vrstev polychromie.

K identifikaci zdrojů defektů poškozených povrchů byla použita termická dilatometrie. Bylo prokázáno, že hlavním zdrojem trhlin bylo tahové pnutí v povrchové vrstvě vytvořené již při výrobě. Nesoulad koeficientů teplotní roztažnosti byl prohlouben působením vlhkosti při uložení části kachlů v odpadních jímkách, které vedlo k dehydroxylaci zbytků jílové složky a k vlhkostní roztažnosti střepové hmoty. Pozorované korozní produkty byly identifikovány především jako hydratované fosforečnany olovnato-vápenaté, které vykristalizovaly ve formě bílých krust na povrchu glazur v průběhu dlouhodobého uložení v jímkách.

PODĚKOVÁNÍ

Práce proběhla v rámci řešení projektu NAKI II DG18P02OVV028 „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců – Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu“.

LITERATURA

- BLAŽKOVÁ, G. – FROLÍK, J.: Architektura odhalená archeologickým výzkumem a problémy s její památkovou ochranou, *Archaeologia historica* 30, 2005, s. 34–39.
- BLAŽKOVÁ, G.: Schwarzenberský palác, in: DRAGON Z. a kol., Archeologický výzkum v Praze v letech 2003–2004, *Pražský sborník historický* 34, 2006, s. 320–321.
- BOHÁČOVÁ, I.: *Praha – Hradčany, Salmovský palác – Hradčanské nám. čp. 1/186, centrální dvůr* (nepublikované hlášení o zjišťovací sondáži čj. 3268/88), Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Praha, 1988.
- CLARK, R. J. H. – CRIDLAND, L. – KARIUKI, B. M. – HARRIS, K. D. M. – WITHNALL, R.: Synthesis, structural characterisation and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: their identification on medieval paintings and manuscripts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 16, 1995, s. 2577–82.
- ČIHÁKOVÁ, J.: Praha 1-Hradčany, Hradčanské náměstí, in: DRAGON, Z. a kol., Archeologický výzkum v Praze v letech 1983–1986, *Pražský sborník historický* 21, 1988, s. 182–183.
- ČIHÁKOVÁ, J.: Praha 1-Hradčany, Hradčanské náměstí, in: DRAGON, Z. a kol., Archeologický výzkum v Praze v roce 1987, *Pražský sborník historický* 22, 1989, 171.
- HANYKÝŘ, V. – KUTZENDÖRFER.: *Technologie keramiky*. 2nd. Praha: Silikátový svaz, 2010, str. 140-145. ISBN 978-80-86821-48-1.
- CHLUŠTÍKOVÁ, K.: *Výzkum v Salmovském paláci. Příspěvek k osídlení Hradčain v ranom středoveku* (bakalářská práce), Ústav pro archeologii, FFUK, Praha 2005.
- CHLUŠTÍKOVÁ, K.: Salmovský palác, in: DRAGON, Z. a kol. Archeologický výzkum v Praze v letech 2009–2010, *Pražský sborník historický* 39, 2011, s. 393–395.
- KAVANOVÁ, M. – KLOUŽKOVÁ, A. – KLOUŽEK, J.: Characterization of the interaction between glazes and ceramic bodies. *Ceramics – Silikaty*, 2017, 61(3), s. 267 - 275. DOI: 10.13168/cs.2017.0025.
- KLOUŽKOVÁ, A. – ZEMENOVÁ, P. – KOHOUTKOVÁ, M. – KLOUŽEK, J.: Hydrothermal rehydroxylation of kaolinite studied by thermal analysis. *Ceramics – Silikaty*, 2013, 57 (4), s. 342-347.
- KLOUŽKOVÁ, A. – KAVANOVÁ, M. – KOHOUTKOVÁ, M. – ZEMENOVÁ, P. – DRAGON, Z.: Identification of causes of degradation of Gothic ceramic tiles by thermal analyses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(3), s. 1311–1318. DOI: 10.1007/s10973-016-5488-5.
- KLOUŽKOVÁ, A. – KAVANOVÁ, M. – KOHOUTKOVÁ, M. – ZEMENOVÁ, P. – TRYML, Z. – DVOŘÁKOVÁ, P.: Composition, microstructure and RHX dating of Romanesque relief ceramic tiles. *Ceramics – Silikaty*, 2017, 61(4), p. 309-318. DOI: 10.13168/cs.2017.0030.
- ŠEFCŮ, R. – CHLUMSKÁ, Š. – HOSTAŠOVÁ, A.: An investigation of the lead tin yellows type I and II and their use in Bohemian panel paintings from the Gothic period. *Heritage Science*, 2015, 3 (1), s. 16.