FORUM / 2020 / ROČ. X / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2020 / Vol. X / 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. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2020 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, 2020
ISSN (Online) 2571-4384
ISBN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

ANDREA DELLA ROBBIA – DÍLNA: MATERIÁLOVÝ PRŮZKUM RELIÉFNÍ GLAZOVANÉ TERAKOTY

Radka Šefců[1] • Alexandra Kloužková[2] • Kateřina Hricková[1] Martina Bajeux Kmoníčková[1]

1 Národní galerie Praha
2 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

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

Andrea della Robbia (1435–1525) byl významný florentský renesanční sochař, jenž navázal na tradici v dílně rodu Robbiů, která byla zakládající dílnou a významným producentem glazovaných soch označovaných jako *invetriare le figure* v období *quattrocenta*. Příspěvek prezentuje komplexní materiálový průzkum kruhového reliéfu z dílny Andrea della Robbii *Panna Marie s Ježíškem a dvěma cheruby v rámu s rostlinnou girlandou* ze sbírky Národní galerie v Praze (NGP). Chemická charakterizace střepových hmot, glazur včetně barvicích složek a pigmentů sekundárních vrstev byla provedena kombinací komplementárních analytických technik. Počáteční zkoumání bylo realizováno in situ pomocí mobilního rentgenofluorescenčního analyzátoru a dokumentace povrchu byla provedena mikroskopickými technikami. Následně byly analyzovány mikrovzorky pomocí optické mikroskopie a skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním analyzátorem. Pro identifikaci struktury přítomných složek byla využita technika Ramanovy spektroskopie. Pro glazované terakoty z produkce rodu Robbiů jsou charakteristické modré a bílé olovnato-číničité glazury, které tvoří základ na plochách tonda Panny Marie s Ježíškem. Na rostlinné girlandě je barevná škála glazur bohatší, byly zde použity žluté, zelené, nafialovělé a hnědé glazury. Probarvení glazur je homogenní a provedeno zejména iontovými barvivy. V zelené glazuře byla identifikována měď, stejně jako v modrých glazurách, v nichž se ale objevovala v kombinaci s kobaltem. Ve žluté glazuře je dominantní antimon, v hnědě zabarvených plochách a ve fialových tónech byly identifikovány oxidy manganu a železa. Keramická střepová hmota byla vytvořena z homogenní světle se pálící keramické suroviny. Identifikované složení střepové hmoty a základní složení glazur jak na vnitřním reliéfu, tak na dekorativních pásech je v souladu s publikovanými výstupy analýz děl z dílny Della Robbii. Pigmenty použité v sekundárních retuších jsou signifikantní pro časový průběh konzervačních zásahů.
Klíčková slova: Andrea della Robbia; terakota; glazura; Ramanova spektroskopie; SEM-EDS

ANDREA DELLA ROBBIA – WORKSHOP: MATERIAL INVESTIGATION OF THE GLAZED TERRACOTTA RELIEF Andrea Della Robbia (1435–1525) was a famous Florentine Renaissance sculptor who followed the tradition in the workshop of the Robbia's family, which was a founding workshop and an important producer of glazed statues called *invetriare le figure* during the *quattrocento* period. The paper presents a complex material survey of the relief from the workshop of Andrea Della Robbia *The Virgin and Child and Two Cherubs in a frame with vegetal garlands* from the collection of the National Gallery Prague (NGP). Chemical characterization of the ceramic body, colouring glazes and pigments of secondary layers (retouching) was performed by a combination of complementary analytical techniques. The initial examination was performed in situ using a mobile X-ray fluorescence analyser and the surface documentation was performed by microscopic techniques. Subsequently, micro-samples were analysed by optical microscopy and scanning electron microscopy with an energy dispersive analyser. The Raman spectroscopy technique was used to identify the structure of the present components. Glazed terracotta from the Robbia workshop production are characterized by blue and white lead-tin glazes, which form the basis of the tondo of the Virgin Mary and child. On the plant garland, the colour scale of the glazes is richer, using yellow, green, light violet and brown glazes. The glaze staining is homogeneous and was mainly done with ionic dyes. Copper was identified in the green glaze as well as in the blue glaze in combination with cobalt. Antimony is dominant in the yellow glaze, manganese and iron oxides were identified in the brown areas and in the purple tones. The ceramic body is made of the homogeneous light colour ceramic raw material. The identified composition of the shard mass and the basic composition of the glazes both on the internal relief and on the decorative strips are in accordance with the published outputs of the analysis of works by Della Robbia. The pigments used in secondary retouching are significant for the time course of the preservation interventions.
Keywords: Andrea della Robbia; terracotta; glaze; Raman spectroscopy; SEM-EDS

Andrea della Robbia (28. října 1435, Florencie – 4. srpna 1525, Florencie) byl významný florentský renesanční sochař. Jako synovec zakladatele rodinné dílny Lucy della Robbii (1400?–1488)[1] byl zároveň pokračovatel v jeho dílenské tradici. Právě jemu Vasari připisuje techniku *invetriare le figure,* tedy techniku glazovaných soch,[2] přímo o něm píše jako o objeviteli této techniky „…začal uvažovat o hlíně, která se dá zpracovávat lehce a s malou námahou; chyběl jediný způsob, jak práce z ní uchránit před zubem času, ale Luca nad tím hloubal tak dlouho, až jej objevil." Dále toto tvrzení dokládá slovy „… tento nový způsob sochařské práce, jejž staří Římani, pokud víme, neznali…" Díla z keramického materiálu tvořená touto technikou v období *quattrocenta* byla postavena na stejnou úroveň jako sochařské práce z mramoru či bronzu a došlo tak k rehabilitaci a znovuzrození (*rinascita*) tohoto významného sochařského materiálu.[3] Pálená hlína se jako materiál stala významnou integrální složkou při hledání nových výtvarných stylů bohaté umělecké renesanční kultury Florencie. Umělecká produkce Lucy della Robbii a jeho pokračovatele Andrea della Robbii[4] se vyznačovala tvorbou terakotových plastik a reliéfů s výše pálenou barevnou olovnato-číničitou glazurou na povrchu.[5] Lucovy experimenty[6] vyústily k vytvoření kombinací barevných glazur, které propůjčily povrchům z pálené hlíny zvláštní vizualitu s oslnivým leskem a jasem. Tato inovativní sofistikovaná povrchová úprava soch z pálené hlíny byla v evropském sochařství zcela výjimečná a zařadila rod Robbiů mezi nejvýznamnější renesanční umělce *quattrocenta*.[7]

Andrea della Robbia již od svého mládí pracoval v rodinné dílně, kam vstoupil v roce 1451 po smrti rodičů. Úzce zde spolupracoval s Lucou, od kterého pak dílnu převzal roku 1482.[8] Andrea efektivně navazuje na technologické znalosti, důmyslně využívá a expresivněji rozšiřuje dovednosti svého strýce.[9] V počátcích používá spíše omezenou barevnou škálu zahrnující bílou glazuru, která měla zřejmě imitovat mramor, a modrou, která mohla napodobovat barvu lapis lazuli,[10] doplněnou zelenými a žlutými tóny. Tuto barevnou škálu dále rozšiřuje a více využívá živé barevnosti dalších tónů glazur.[11]

Právě s touto klasickou barevnou škálou se setkáváme i na dílenské práci Andrea della Robbii na tondu *Panna Marie s Ježíškem a dvěma cheruby v rámu s rostlinnou girlandou* (inv. č. P 15, d = 103 cm, Obr. 1).[12] Ve středu kruhového reliéfu (vnitřní rozměr d = 53 cm) je na modrém pozadí polopostava Panny Marie se stojícím Ježíškem, po stranách s hlavami dvou cherubů. Na figurách je celoplošně aplikována bílá glazura. Centrální výjev obklopují dva kruhové dekorativní pásy. Vnitřní pás tvoří osm hlav cherubů na modrém pozadí. Na vnějším barveném pásu se nachází rostlinná girlanda se zelenými lístky, jehličnatými větvičkami, žlutými citrusy, hrozny, fíky a dalšími ovocnými plody, zelenými okurkami, hnědými šiškami a bílými, žlutými a modrými kvítky. Celý reliéf je v současnosti osazen do zdi na schodišti Šternberského paláce na Hradčanském náměstí v Praze. Z tohoto důvodu není možné provést obhlídku zadní strany a tím posoudit kompletní konstrukci a sesazení jednotlivých částí a formování reliéfu (Obr. 2).[13] Námět Panny Marie s dítětem patří mezi populární témata, jež se vyskytují asi na dvaceti exemplářích, které vycházejí z druhu tzv. *Madonny Foulc* (kolem 1480)[14] nebo mírně námětově variují.[15] Na sedmi z těchto reliéfů byl v roce 2001 a následně v roce 2011 proveden materiálový průzkum specialistkami z Princetonské University R. J. M. Olson a D. S. Barbour.[16] V rámci tohoto průzkumu byl v roce 2001 odebrán pouze vzorek bílé glazury, na kterém analýza přinesla dílčí výsledky.[17] V rámci současně probíhajícího projeku[18] bylo možné se v roce 2018 vrátit k otázkám souvisejícím s technologií a materiálovou charakteristikou tohoto výjimečného glazovaného reliéfu ze sbírek NGP.

METODY PRŮZKUMU

Cílem materiálového průzkumu byla charakterizace glazur, keramiky a pigmentů v sekundárních vrstvách. Průzkum byl proveden kombinací komplementárních analytických metod. K průzkumu stavu povrchu a předběžné identifikaci použitých složek byly nejprve použity techniky neinvazivního průzkumu. Na základě výsledků neinvazivního průzkumy byly následně cíleně odebrány mikrovzorky, díky kterým jsme mohli identifikovat materiály v jednotlivých vrstvách (hmota, glazury, retuše).

Obr. 1 *Andrea della Robbia – dílna, Panna Marie s Ježíškem a dvěma cheruby v rámu s rostlinnou girlandou, Národní galerie Praha, inv. č. P 15. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / Andrea della Robbia – workshop, The Virgin and Child and Two Cherubs in a frame with vegetal garlands, National Gallery Prague, inv. no. P 15. Photo © 2020 National Gallery Prague*

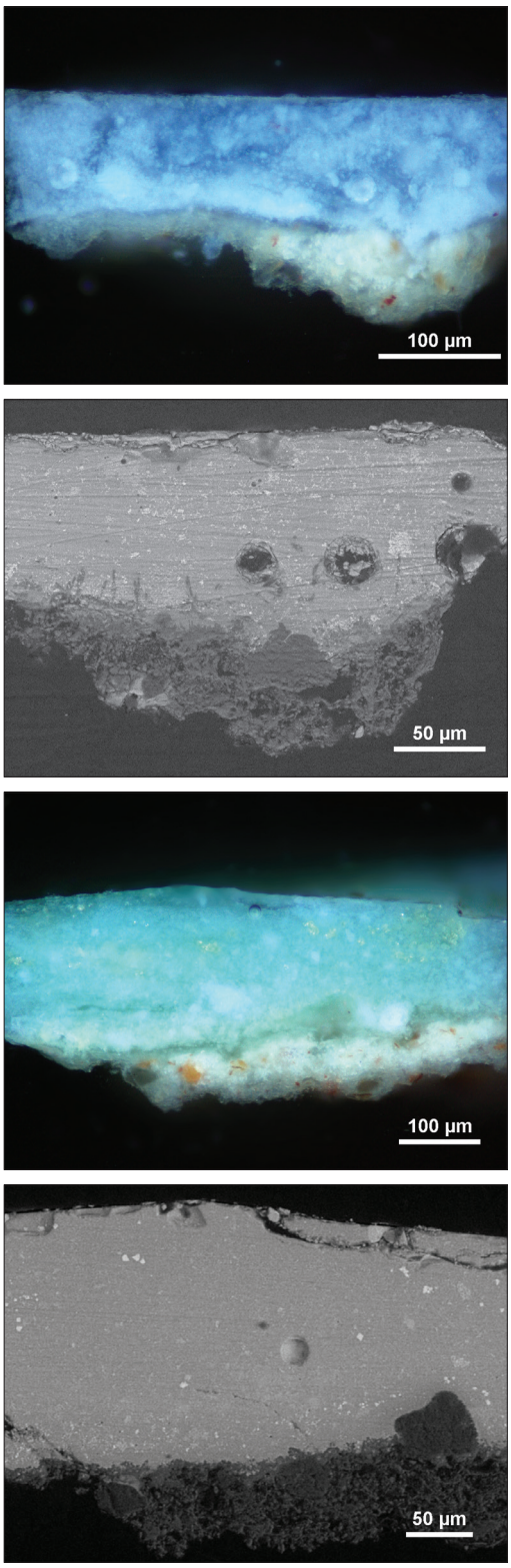
Makro fotodokumentace

Makrofotografická dokumentace povrchu byla pořízena pomocí USB mikroskopu AM4113ZT-FV2W Dino-Lite Premier v polarizovaném viditelném světle (VIS) při zvětšení 50× a 200×, při rozlišení 1,3 MPx a následně zpracována v programech Dino Capture 2.0, NIS Elements D a Zoner Photo Studio 18.

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Identifikace prvkového složení byla provedena rentgenovou fluorescenční analýzou pomocí přenosného přístroje NITON XL3t GOLDD+ od firmy Thermo Scientific vybaveným minirentgenovým zdrojem záření s Ag anodou, velkoplošným SDD+ detektorem, čtyřmi filtry rozsahu (main, low, high, light range) a integrovanou CCD kamerou pro zobrazení měřené plochy. Byla měřena kruhová plocha o průměru cca 3 mm při max. napětí 50 kV po dobu cca 210 s, a to bezkontaktně ze vzdálenosti do cca 0,5 cm. Byly detekovány prvky s vyšším atomovým číslem než hliník (Z > 13).

Obr. 2 *Přední a zadní strana reliéfu Panna Marie s dítětem, Andrea della Robbia – dílna, MET muzeum, New York / Front and back side of the relief of Madonna and Child, Andrea della Robbia – workshop, MET museum, New York*



Obr. 3 *Keramická hmota pod modrou a zelenou glazurou, příčné řezy ve VIS a BSE. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / The ceramic body under blue and green glazes, VIS and BSE image of the cross-section. Photo © 2020 National Gallery Prague*

Odběry vzorků a optická mikroskopie (OM)

Na základě výsledků neinvazivní analýzy byl proveden odběr mikrovzorků ze zájmových ploch pomocí skalpelů. Velikost vzorků pro přípravu nábrusů se pohybovala řádově ve stovkách mikrometrů. Z odebraných mikrovzorků glazur a malby byly připraveny příčné nábrusy zalitím do pryskyřice ClaroCit na bázi methyl-methakrylátu (Struers GmbH). Po vytvrzení byly nábrusy vybroušeny a vyleštěny na brusných papírech s karbidem křemíku se zrnitostí P 320, P 1200 a P 2500. Příčné řezy (stratigrafie) byly dokumentovány na mikroskopu Eclipse 600 od firmy Nikon v odraženém světle, v temném poli a po excitaci ultrafialovým světlem ve dvou rozsazích vlnových délek (UV filtr 330–380 nm a zelený filtr 450–490 nm) pomocí kamery DS-Fi2 Nikon. Snímky byly zpracovány v programech NIS Elements D a Zoner Photo Studio 8.

Mikro-Ramanova spektroskopie (MRS)

Molekulová analýza materiálů v ploše příčných nábrusů byla provedena pomocí disperzního Ramanova mikroskopu Nicolet DXR od firmy Thermo Scientific s objektivy 10×, 20×, 50× a 100×. Analýza byla provedena v rozsahu 3300–50 cm^{-1} za použití excitačních diodových laserů o vlnových délkách 780 nm a 532 nm; doba měření spekter byla 120 s. Nastavení výkonů laserů se odvíjelo od citlivosti měřených materiálů (max. výkon pro laser 780 nm je 24 mW a pro laser 532 nm je 10 mW). Pro kalibraci byl použit standard z polystyrenu. Měření probíhalo bodově. Spektra byla vyhodnocena v programu Omnic 9 a interpretována na základě porovnání s databází spekter standardů Chemicko-technologické laboratoře Národní galerie Praha.

Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDS)

Prvková analýza pigmentů v ploše příčných nábrusů byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JSM 6460 LA od firmy JEOL s rentgenovou mikroanalýzou. Zdrojem elektronů bylo wolframové vlákno. Snímání bylo provedeno ve zpětně odražených elektronech (BSE). Měření probíhalo v režimu nízkého vakua při tlaku 35 Pa a urychlovacím napětí 20 keV.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Komplementární kombinace analytických metod byla významným faktorem pro charakterizaci chemického složení jak vlastní keramické hmoty na fragmentech mikrovzorků pod barevnou glazurou, tak pro identifikaci složek barevných glazur a materiálů sekundárních vrstev z pozdějších konzervátorsko-restaurátorských zásahů.

Chemická analýza keramické hmoty byla provedena na vzorku s modrou glazurou z vnitřní části reliéfu (č. 18-107-5) a na vzorku se zelenou glazurou z dekorativního vnějšího pásu reliéfu (č. 18-107-4). Vizuální posouzení zabarvení a morfologie částic ukazují na poměrně homogenní hmotu s velice obdobnými parametry jak v barevnosti, spíše světlé zabarvení hmoty, tak v zastoupení barevných částic, zřejmě oxidů železa (Obr. 3).

Chemické složení bylo identifikováno analýzou SEM-EDS (Tab. 1) na příčném řezu vzorku na fragmentu vrstvy hmoty.[19] Ze složení vyjádřeného v oxidických vzorcích je zřejmé, že ve střepových keramických hmotách vnitřního reliéfu a ozdobné vnější girlandy nejsou výraznější rozdíly. Drobný rozdíl je v zastoupení draselné a sodné složky, které byly vnášeny především živci (draselno-vápenatý, popř. sodno-vápenatý).

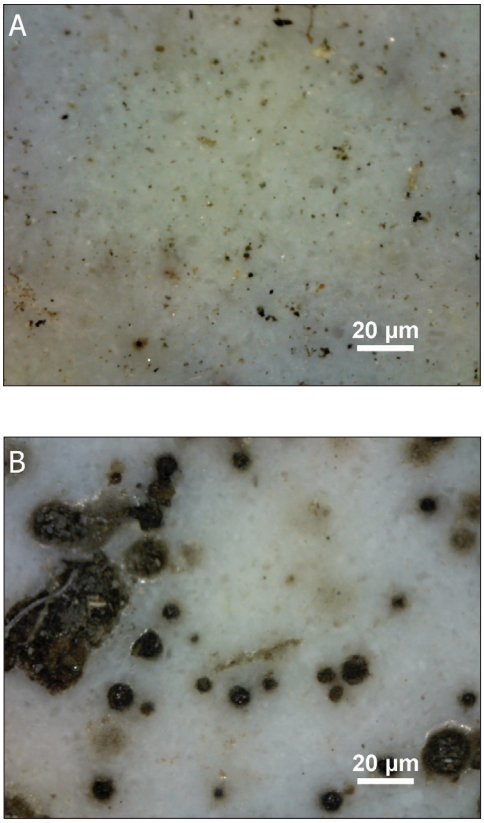
Tabulka 1 *Výsledky semikvantitativní analýzy SEM-EDS z vrstvy keramické hmoty (hm. %) / Results of semi-quantitative SEM-EDS analysis in ceramic body (wt. %)*

Vzorek	Lokace	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	FeO	PbO
18-107-4	Girlanda	2,01	2,11	14,72	56,02	-	1,13	3,46	17,78	0,56	2,21	-
18-107-5	Vnitřní reliéf	2,59	1,52	15,02	54,49	0,26	0,86	4,28	16,30	0,50	2,36	1,84

Výraznější odchylka spočívá v přítomnosti olovnaté složky, která byla identifikována v hmotě vnitřního reliéfu. Lze však usuzovat, že se jedná buď o kontaminaci vzniklou při přípravě vzorku, nebo difúzi olovnaté složky z glazury. Olovnatá příměs se tak mohla dostat do střepové hmoty už při výpalu, kdy dochází k rozpouštění střepové hmoty na rozhraní glazura-střep a k difúzi složek glazury dále do střepu. Rovněž je nutné zvážit citlivost měření a tloušťku vrstvy keramické hmoty na celém příčném řezu vzorku vůči vrstvě glazury.

Komparací námi zjištěných dat a publikovaných výsledků Barbour – Olson roku 2011[20] shledáváme, že hmota má srovnatelné složení jako na ostatních zkoumaných reliéfech.[21] Vápenatá složka se pohybuje v rozmezí od cca 15 (spíše 18) do 23 hm. % a zbývá vnášena vápenatými jíly. V hmotě našeho reliéfu je vápenatá složka zastoupena od cca 16 do 18 hm. % – spíše tedy na spodní hranici. Velice malé rozdíly pohybující se v rozmezí 0,06–1,50 hm. % jsou v zastoupení ostatních složek. Množství křemičité složky je také v souladu s dosud publikovanými daty a lze předpokládat, že minoritní část byla vnesena živci, část je obsažena ve zbytku po jílových minerálech v matrix a třetí díl je křemenným ostřivem. V hmotě reliéfu ze sbírky NGP nebyla analýzou SEM-EDS prokázána přítomnost manganu a méně je zastoupen fosfor. Ramanovou spektroskopií za užití laseru 780 nm byly v hmotě získány v různých bodech spektra s pásem 513 cm^{-1}, který odpovídá přítomnosti ortoklasu (draselnému živci), pás 970 cm^{-1}, který ukazuje na přítomnost wollastonitu[22] a slabý pás 1086 cm^{-1}, který je hlavním pásem kalcitu. Spektra naměřená ve vrstvě keramické hmoty mají velice výrazné pásy mezi 1200–2100 cm^{-1}, přesná shoda při srovnání se standardy nebyla však potvrzena. Vzhledem k vyššímu množství vápenaté složky naměřené EDS analýzou se předpokládá možnost poměrně širokého intervalu pálicích teplot 850–1050 °C,[23] na základě identifikace nedokončeného rozkladu vstupní Ca složky a přítomnosti gehlenitu, pyroxenů byl tento interval některými autory snížen na 800–950 °C,[24] popřípadně až na 900 °C.[25] Díky vápenatému střepu bylo možné volit pro dekoraci poměrně široké rozmezí olovnatých glazur, pro které jsou typické vyšší hodnoty teplotní roztažnosti a na nevápenatých střepech často podléhají trhlinkování.

Keramické glazury jsou vrstvy vytvořené ze směsí oxidu křemičitého, taviv a barviv, nejčastěji oxidů kovů – iontových barvítek, které vznikají protavením na keramickém střepu při vysokých teplotách. Základní složení glazur a barevných vrstev závisí na surovinách a specifických dílenských postupech a receptech.[26] Přesnou identifikací všech složek, včetně stopových prvků, a jejich struktury můžeme být schopni upřesnit technologické aspekty vzniku uměleckého díla, ev. i původu použitých pigmentů a vývoj materiálu a jejich užití v daných časových periodách.[27]



Obr. 4 *Detail P. Marie s Ježíškem a makrofotodokumentace bílé glazury na ruce (a) a rukávu šatu P. Marie (b) s výrazným stupněm degradace povrchu bílé glazury. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / Detail of The Virgin and Child and macro photographs of the white glaze on the hand (a) and the sleeve of the Virgin Mary dress (b) with a significant degree of degradation on the surface of the white glaze. Photo © 2020 National Gallery Prague*

Obr. 5 *Detaily barevných glazur na girlandě. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / Detail of the color glaze on the vegetal garlands. Photo © 2020 National Gallery Prague*

Vnitřní tondo s výjevem Madony je zhotoveno v duchu dílenské tradice v modré a bílé olovnato-cíničité glazuře. Bílá glazura pokrývá celoplošně figury. Na vnějších pásech jsou užity glazury v obdobném sledu: na hlavách cherubů je bílá, pozadí je modré. Na květinové girlandě je modrá a bílá užita pouze v drobných květinových detailech a na dekorativních tenkých páscích. Na povrchu bílé glazury jsou viditelné výrazné známky degradace zejména v obličejové partii Panny Marie a na rukávu jejího šatu (Obr. 4).

Mnohobarvené schéma glazur je uplatněno až na vnější barevné rostlinné girlandě. Plody a lístky jsou pokryty širokou škálou tónů (Obr. 5). Na lístcích a částech plodů se na glazurách uplatňují zelené tóny od světlých, téměř bělavých, až po tmavě zelené. Na plodech (Obr. 6) jsou výrazné žluté, modrofialové až fialové barevné glazury a na šiškách pozorujeme temnější hnědé tóny.

Všechny glazury jsou hladké, lesklé a byly určeny jako olovnato-cíničité směsi. Glazury, vyjma žluté, obsahují 10–24 hm. % SnO_2 a 17–39 hm. % PbO a 40–55 hm. % SiO_2. Bajnóczi a kol. vyjádřili domněnku, že bílé glazury s obdobným složením v dílně Robbiů byly úmyslně upraveny, na rozdíl od dobové majoliky obsahovaly větší množství SnO_2 a PbO.[28] Probarvení glazur je homogenní po celé tloušťce vrstvy a bylo provedeno zejména iontovými barvivy (Tab. 2 a 3). Metodou rentgenové fluorescenční analýzy byla v zelené glazuře identifikována měď (Cu^{2+}, Obr. 6), v modrých glazurách měď v kombinaci s kobaltem (Cu^{2+}, Co^{2+}). Na hnědě zabarvených plochách v zelených glazurách a ve fialových tónech byly identifikovány oxidy manganu a železa.[29] Ve žlutých glazurách je dominantní přítomnost antimonu, která byla potvrzena jak metodou XRF z povrchu glazur, tak analýzou SEM-EDS na mikrovzorcích (Obr. 7).[30] Obsah PbO se v glazurách pohybuje v rozmezí od 17 do 40 hm. %. Toto množství by mohlo ukazovat, že glazury na reliéfu byly páleny v poměrně širokém teplotním rozsahu cca 850–1050 °C. Tloušťka glazur se pohybuje od 90 do 200 µm. Na snímcích z BSE jsou ojediněle viditelná nedostatečně rozpuštěná zrna SiO_2, vzduchové bubliny (Obr. 3) vzniklé při výpalu a inkluze. Barvené glazury byly nanášeny přímo na povrch přežehnutého keramického střepu bez pomocné bílé spodní glazury, což odpovídá charakteristické dílenské praxi Robbiů.[31]

Výsledky získané strukturní molekulovou analýzou ukázaly užití různých žlutých pigmentů použitých ve žluté a zelené glazuře. Žlutá glazura obsahuje binární sloučeniny Pb-Sb známé jako neapolská žluť. Ramanovo spektrum z částic ve žluté glazuře (Obr. 7) ukazuje pásy 72, 139, 202, 302, 334, 512 a 752 cm^{-1} odpovídající charakteristickým pásům neapolské žluti.[32] V zelených a lokálně též v modrých glazurách jsou zastoupeny sloučeniny na bázi Pb-Sn v kombinaci s mědí, respektive s kobaltem. Ramanovo spektrum nažloutlé částice v zelené i v modré glazuře ukazuje charakteristické pásy olovnato-cíničité žluti s nejintenzivnějším pásem při 120–128 cm^{-1}, přiřazené mřížkové vibraci Pb-O.[33] V modré glazuře vedle olovnato-cíničité žluti byla identifikována i zrna kasiteritu s charakteristickým hlavním pásem 632 cm^{-1}.

Tabulka 2 Výsledky neinvazivní XRF analýzy na povrchu glazur a retuší / Results of non-invasive XRF analysis of the surface of glazes and retouching

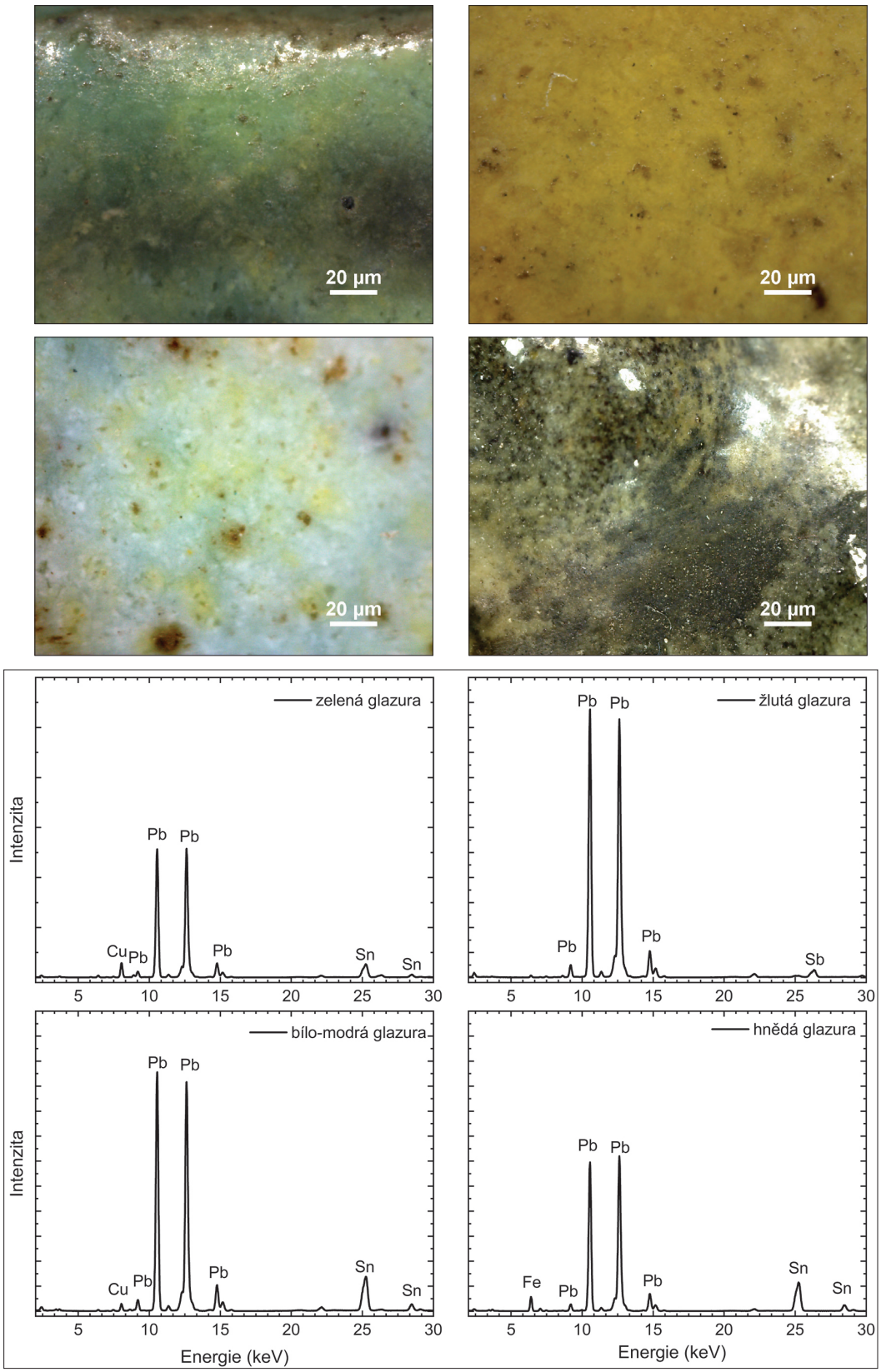
Lokace měření	Číslo spektra	Identifikované prvkové složení
Vnitřní část reliéfu		
Bílá glazura, levá ruka	1	Si, K, (Fe), Sn, Pb
Bílá glazura, levá ruka, degradace	2	Si, K, Ca, (Fe), Sn, Pb
Modrá (přemalba), okraj vnitřní plocha	7	(Si), Cl, Ca, (Co), (Zn), Ti, (Sn), Pb
Modrá glazura, vnitřní plocha	8	(Al), Si, K, Ca, Co, (Cu), Sn, Pb
Dekorativní pás vnitřní		
Bílá glazura, hlava andílka	3	(Al), Si, K, Ca, Sn, Pb
Modrá glazura, vnější plocha	6	(Al), Si, K, Ca, Co, (Cu), Sn, Pb
Dekorativní pás vnější		
Bílá glazura, okraj	4	(Al), Si, K, Ca, Sn, Pb
Žlutá glazura, jablko	9	(Al), Si, K, Ca, Fe, Sb, Sn, Pb
Žlutá glazura, jablko	10	(Al), Si, K, Ca, Fe, Sb, Sn, Pb
Žlutá glazura, páska	11	(Al), Si, K, Ca, Fe, Sb, Sn, Pb
Zelená glazura, lístek	12	(Al), Si, Cl, Ca, Cu, (Fe), Sb, Sn, Pb
Světle zelená glazura, plod	13	(Al), Si, (Cl), Ca, Cu, (Fe), (Sb), Sn, Pb
Zelená glazura, jehlice	14	(Al), Si, (Cl), Ca, Cu, Mn, Fe, (Sb), Sn, Pb
Hnědá glazura, šiška	15	(Al), Si, K, Cl, P, Ca, Fe, Sn, Pb

V závorce uvedeny marginálně zastoupené prvky.

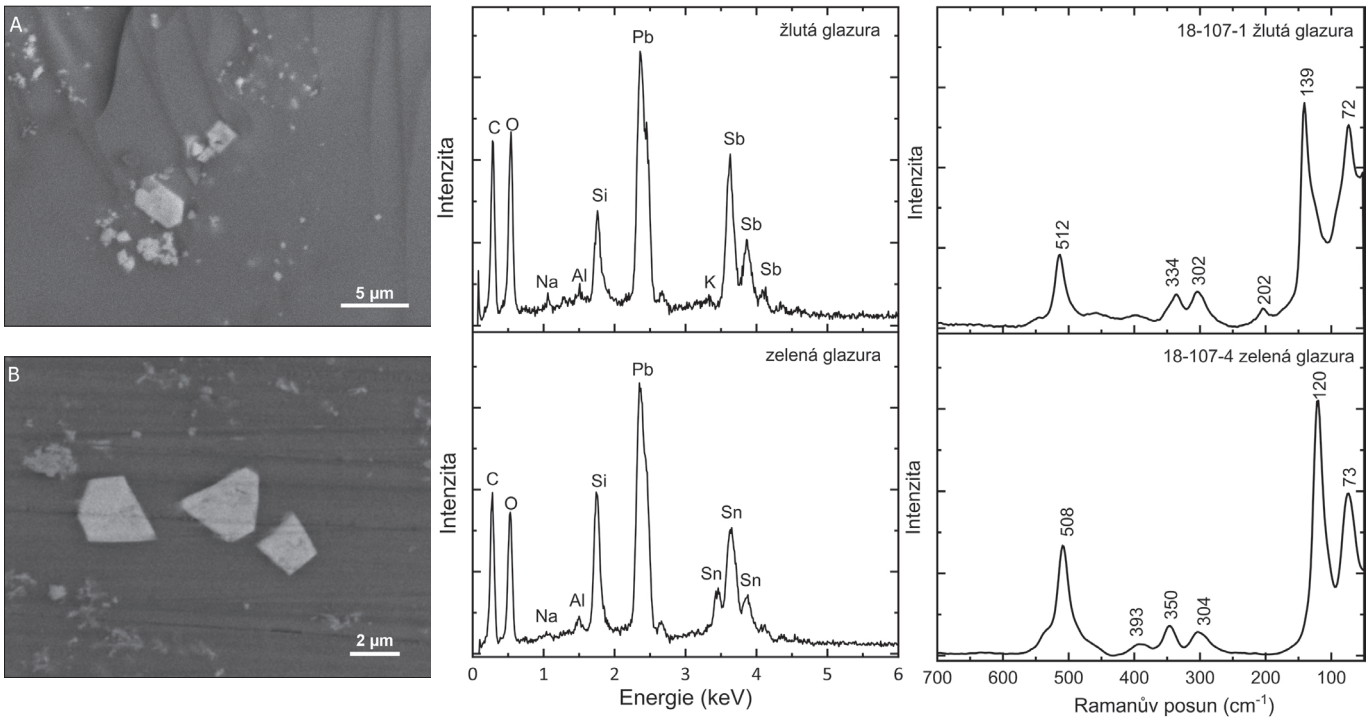
Tabulka 3 Výsledky semikvantitativní analýzy SEM-EDS v barevných vrstvách glazur (hm. %) / Results of semi-quantitative SEM-EDS analysis in colour layers of the glazes (wt. %)

Vzorek	Barva glazury	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	P_2O_5	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	FeO	CuO	ZnO	SnO_2	Sb_2O_3	PbO
18-107-1	Žlutá	2,08	0,46	2,92	45,33	-	-	-	3,86	3,07	-	-	0,59	-	-	1,04	1,96	38,69
18-107-3	Modro-fialová	1,13	0,30	1,71	55,55	-	3,94	0,08	0,60	5,30	-	0,55	0,58	-	-	13,26	-	17,03
18-107-4	Zelená	1,84	0,05	2,67	39,89	0,43	-	-	1,79	4,19	-	-	0,55	1,52	-	9,78	-	37,29
18-107-5	Modrá	2,38	0,19	2,82	42,83	-	-	-	3,10	1,86	-	-	1,36	-	-	23,41	-	22,06
-	Bílá*	2,70	0,30	2,07	44,80	0,10	-	0,15	2,58	2,05	0,07	-	0,80	-	-	13,82	-	30,12

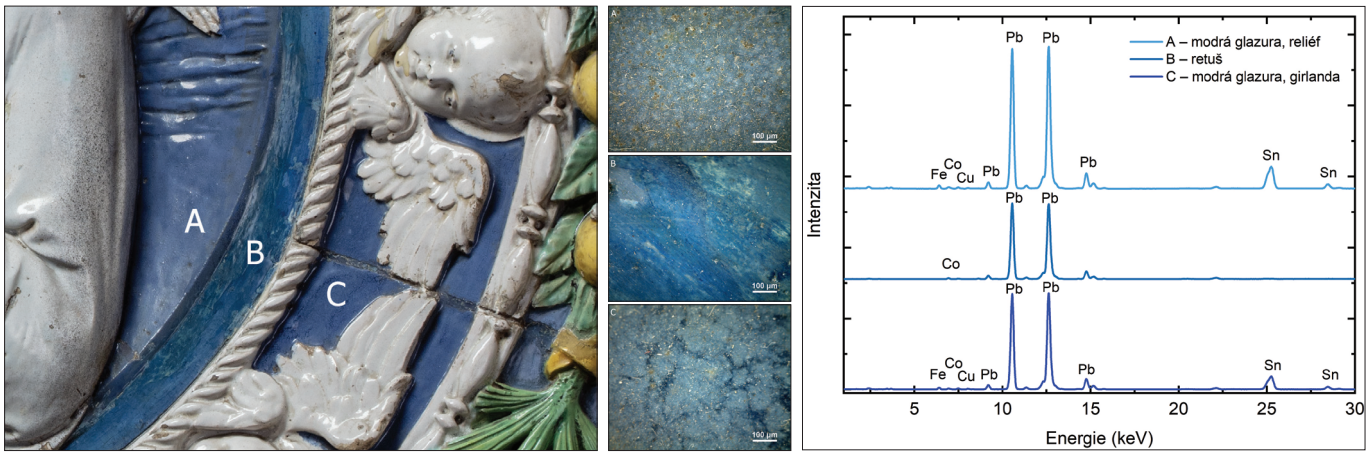
* Výsledky z bílé glazury převzaty ke komparaci z BARBOUR – OLSON 2011, s. 58, Tab. 2a



Obr. 6 *Povrch barevných glazur: zelená, žlutá, bílo-modrá a hnědá. XRF spektra z povrchu glazur. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / Surface of the color glazes: green, yellow, white-blue and brown. XRF spectra of the surface of glazes. Photo © 2020 National Gallery Prague*



Obr. 7 *BSE snímky s detailem žlutých částic ve žluté (A) a zelené (B) glazuře. EDS a Ramanova spektra žlutých částic. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / BSE images with details of the yellow particles in the yellow (A) and green (B) glazes. EDS and Raman spectra of the yellow particles. Photo © 2020 National Gallery Prague*



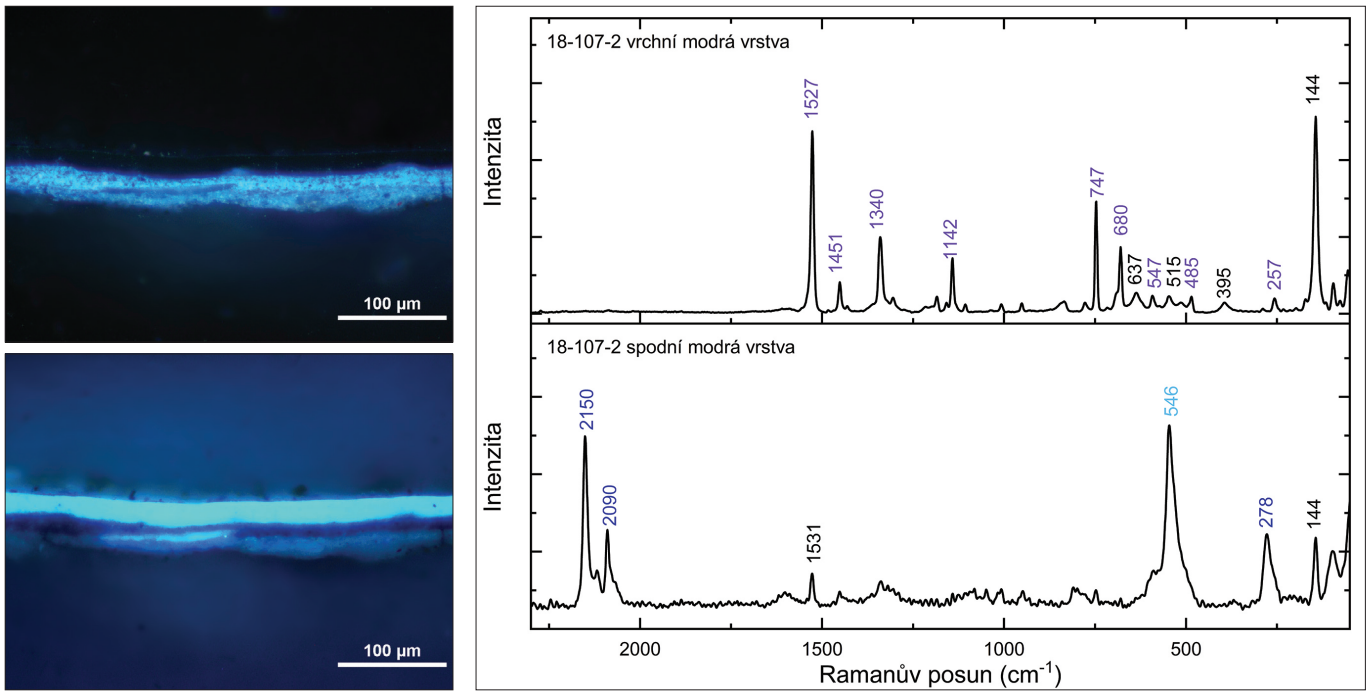
Obr. 8 *Detail a makrofotodokumentace povrchu modré glazury (A, C) a modré sekundární vrstvy retuše (přemalby, B) a XRF spektra. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / Detail and macro photo of the surface of blue glazes (A, C) and blue secondary layer (B) and XRF spectra. Photo © 2020 National Gallery Prague*

Sekundární modré vrstvy jsou viditelné na okraji centrálního motivu s Madonou (Obr. 8, vrstva B). XRF analýza potvrdila shodné prvkové složení v plochách modrých glazur centrálního motivu a vnější květinové girlandy (Tab. 2).

Oproti tomu v ploše retuše bylo identifikováno prvkové složení, které svým charakterem odpovídá právě druhotnému zásahu. Vrstvení barevných nánosů retuše a jejich chemické složení bylo identifikováno na odebraných mikrovzorcích. Spodní modrá vrstva byla nanesena na fragmenty glazury a keramické hmoty. Ramanovo spektrum této vrstvy ukazuje charakteristické pásy ultramarínu s nejintenzivnějším pásem při 546 cm^{-1} a dále pásy pruské modři 279, 209, 2151 cm^{-1} (Obr. 9). Prvková analýza kromě těchto pigmentů odhalila i užití pigmentu na bázi olova, nejspíše olovnatou bělobu. Vrchní modrá vrstva má rozdílnou škálu identifikovaných pigmentů, na Ramanově spektru jsou charakteristické pásy anatasu 395, 515, 637 s nejintenzivnějším pásem při 144 cm^{-1} a ftalocyaninové modři s pásy 55, 95, 257, 485, 547, 592, 680, 747, 1142, 1184 1340, 1451, 1527 cm^{-1}. V modré povrchové vrstvě je směs titanové běloby se strukturou anatasu a ftalocyaninové modři. Na povrchu je transparentní ochranná vrstva laku.

ZÁVĚR

Provedený rozsáhlý přírodovědný průzkum umožnil charakterizaci původních materiálů keramické hmoty, glazur, popsat technologické aspekty provedení. Rovněž výrazně rozšířil znalosti o druhotných sekundárních vrstvách provedených v průběhu historických restaurátorských zásahů. Identifikované složení střepové hmoty a základní složení glazur jak na vnitřním reliéfu, tak na dekorativních pásech, je v souladu s publikovanými výstupy analýz děl z dílny Della Robbia. Výrazným přispěním je identifikace složek jednotlivých barevných glazur. Pigmenty použité v retuších mohou být signifikantní pro časový průběh konzervačních zásahů. Vrstvy ultramarínu a pruské modři mohly být v retuších aplikovaných již v průběhu 19. století. Oproti tomu ftalocyaninová modř v kombinaci s titanovou bělobou anatasem nemohla být užita dříve než ve 30. letech 20. století.[34] Současné výsledky představují cenný základ pro budoucí srovnávací materiálovou analýzu a komparaci výsledků uměleckých děl z dílenské produkce Della Robbiů. Rovněž budou významným základem pro budoucí restaurátorské zásahy.



Obr. 9 *Příčný řez vzorku z modrých sekundárních vrstev (retuše) ve VIS a UV světle. Ramanova spektra z modrých vrstev. Fotografie © 2020 Národní galerie Praha / Cross-section of the secondary blue layers of retouching in VIS and UV light. Raman spectra of blue layers. Photo © 2020 National Gallery Prague*

PODĚKOVÁNÍ

Autorky děkují za cennou konzultaci Petru Přibylovi a spolupráci Haně Bilavčíkové.

Tato práce byla financována z programu NAKI II Ministerstva kultury České republiky v rámci projektu Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců – Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu, DG18P02OVV028.

POZNÁMKY

[1] Andrea della Robbia byl synem Marca di Simone, bratra Luca della Robbii. Giorgio Vasari uvádí rok narození Lucy della Robbii 1388, tento rok je v poznámce na str. 222 zpochybněn a je uveden pravděpodobný rok 1400; VASARI 1976 (1568).

[2] VASARI 1976 (1568), s. 226, 230.

[3] PŘIBYL 2006. První nadživotní terakotová socha („uomo grande della terra") *Jozua* od Donatella byla umístěna na severní tribunu směrem k Via de´Servi chrámu Santa Maria del Fiore ve Florencii. Slabinou této monumentální sochy byla její povrchová úprava.

[4] Luca della Robbia spolupracoval s bratry Ottavianem a Agostinem.

[5] Vasari rovněž zmiňuje antimon a další minerály a směsi. Mezi prvními objednavateli jeho prací byl i významný florentský mecenáš umění Piero di Cosimo de'Medici. VASARI 1976 (1568), s. 226.

[6] Luca della Robbia byl vyučen zlatníkem, díky čemuž získal dovednosti i při vytváření smaltu.

[7] Do té doby byla glazovaná keramika spojována spíše s produkcí na předmětech denní potřeby – hrnčířská produkce, džbány, misky, dózy apod. Glazovaná keramika byla spjata s produkcí zejména v Číně, s oblastmi Středního Východu a Mallorky (odvozen název majolika) resp. Španělska, PŘIBYL 2006, s. 11.

[8] Pokračovateli rodinné tradice byly pak děti Andrea della Robbii a dílna byla v provozu až do 2. poloviny 16. století.

[9] PŘIBYL, 2006, s. 15.

[10] Jde o jednu z mnohých hypotéz – viz PŘIBYL 2006, s. 11.

[11] Tamtéž, s. 15.

[12] Vedle kruhového formátu, tzv. tondo, jsou obvyklé i tvary architektonické niky nebo lunety.

[13] Na stěnu byl umístěn v roce 1976 v rámci přípravy expozice ve Šternberském paláci. V současnosti jsou viditelné cca tři pravidelné spáry a asi dvě nepravidelné spáry v dekorativních pásech, které by mohly ukazovat jednotlivé díly pásů reliéfu, eventuálně tyto nepravidelné praskliny mohly vzniknout poškozením. Rozdíly v technice viditelné na zadních stranách reliéfů viz BARBOUR – OLSON 2011, s. 56–61. Na větších formátech bylo obvyklé vymodelování dutého korpusu, který se rozřezal, naglazoval, následně vypálil a spojil. Na vnitřním kruhovém reliéfu nelze předpokládat tento postup. Spáry naznačující jednotlivé díly jsou pouze na vnějších dekorativních pásech.

[14] V současnosti je tondo ze sbírky Edmonda Foulca v Museé des Beaux-Arts v Nîmes. PŘIBYL, 2006, s. 16. Andrea della Robbia, La Vierge et l'Enfant entre deux chérubins dénommée la Madone Foulc, kolem 1480, Museé des Beaux-Arts Nîmes, inv. č. IP 1278, d = 108 cm. [online] Museé des Beaux-Arts Nîmes [cit. 10. 3. 2020] Dostupné z: https://www.nimes.fr/fileadmin/directions/musee_beaux_arts/29_DELLA_ROBBIA_audioguide.pdf

[15] Srov. například *Madonna and Child with Cherubim*, kolem 1485, National Gallery of Art Washington, inv. č. 1937.1.122, d = 54,7 cm, reliéf v obdélníkovém rámu, celkový rozměr 95,25 × 88,27 cm; *Madonna with Child*, kolem 1490, National Museum of Bargello, Florencie, d = 87 cm; *Madonna and Child*, 1480–90, MET Muzeum New York, inv. č. 49.7.62, d = 54,6 cm.

[16] BARBOUR – OLSON 2011, OLSON – BARBOUR 2001.

[17] PŘIBYL, 2006, s. 16; BARBOUR – OLSON 2011, s. 58. Dílčí výsledky prvkového složení publikovány v jednotlivých publikacích se liší o jednotky hm. %.

[18] *Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců – Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu*, DG18P02OVV028, NAKI II MK ČR.

[19] Množství vzorku neumožnilo provést mineralogický rozbor metodou XRD.

[20] BARBOUR – OLSON 2011, s. 57, Tab. 1

[21] Tamtéž; byly zkoumány reliéfy z muzeí ve Washingtonu, New Yorku, Lodnýna, Nîmes, Messiny a Dicomano; přesná specifikace viz cit. publikace.

[22] Vzhledem k vysoké fluorescenci bude měření dále ověřeno za užití dalších zdrojů laseru s rozdílnou vlnovou délkou.

[23] Cit. v pozn. 20.
[24] ALMADORI 2013.
[25] DIAS – FLOR 2017.
[26] ZUCCHIATTI – ALESSANDRO 2006.
[27] AMADORI – PRATI 2013; PAPPALARDO – VACCARI 2004; ZUCCHIATTI – VACCARI 2002.
[28] BAJNÓCZI – PATTANTYÚS 2018. Bílé glazury renesančních majdik obvykle obsahují 4 až 10 hm. % SnO_2.
[29] Výsledky jsou ve shodě s dílenskou praxí – viz BOUQUILLON – KATONA 2004.
[30] SEM-EDS analýza ve žluté glazuře prokázala výrazně nižší obsah cínu – viz Tab. 3.
[31] Cit. v pozn. 28, s. 63.
[32] FERRER – SANDALINAS 2012.
[33] CLARK – WITHNALL 1995; ŠEFCŮ – CHLUMSKÁ – HOSTAŠOVÁ 2015.
[34] EASTAUGH – SIDDALL 2008.

LITERATURA

- ALMADORI, M.L.: The altarpieces of Della Robbia atelier in Marche region: investigations on technology and provenance, *Applied Physics A,* 2013, 113, s. 1129 –1141.
- AMADORI, M.L. – BARCELLI, S. – CASOLI, A. – MAZZEO, R. – PRATI, S.: A scientific approach to the characterization of the painting materials of Fra Mattia della Robbia polychrome terracotta altarpiece, *Applied Physics A* 113, 2013, s. 1055–1064.
- BAJNÓCZI, B. – NAGYA, G. – SIPOS, G. – MAYC, Z. – VÁCZI, T. – TÓTHA, M. – BOROS, I. – PATTANTYÚS, M.: Material analysis and TL dating of a Renaissance glazed terracotta Madonna statue kept in the Museum of Fine Arts, Budapest, *Journal of Cultural Heritage* 33, 2018, s. 60–70.
- BARBOUR, D. – OLSON, R. J. M.: New methods for studying serialization in the workshop of Andrea della Robbia: technical study and analysis. In BOUQUILLON, A. – BORMAND, M. – ZUCCHIATTI, A. (eds.): *Della Robbia: dieci anni di studi—dix ans d'études. Proceedings of a round table of studies on the Della Robbia family held in Paris*, Dec. 2009. Genoa, 2011.
- BOUQUILLON, A. – ZUCCHIATTI, A. – CASTAING, J. – KATONA, I.: Les Della Robbia : matière et transfiguration, *Techné* 20, 2004, s. 13–18.
- 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*, 1995, s. 2577–2582.
- DIAS, M.I. – PRUDÊNCIO, M.I. – KASZTOVSZKY, Z. – MARÓTI, B. – HARSÁNYI, I. – FLOR, P. Nuclear techniques applied to provenance and technological studies of Renaissance majolica roundels from Portuguese museum attributed to della Robbia Italian Workshop, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 312, 2017, s. 205–219.
- EASTAUGH, N. – WALSH, V. – CHAPLIN, T. – SIDDALL, R.: *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Butterworth-Heinemann, 2008.
- FERRER, P. – RUIZ-MORENO, S. – LÓPEZ-GIL, A. – CHILLÓN, M. C. – SANDALINAS, C. New results in the characterization by Raman spectroscopy of yellow pigments used in ceramic artworks of the 16th and 17th centuries, *Journal of Raman spectroscopy*, 43, 2012, s. 1805–1810.
- OLSON, R. J. M. – BARBOUR, D. S.: Toward a new method for studying glazed terracottas. Examining a group of tondi by Andrea della Robbia, *Apollo* 154, no. 475, 2001, s. 44–52, 48, 50.
- PAPPALARDO, G. – COSTA, E. – MARCHETTA, C. – PAPPALARDO, L. – ROMANO, F.P. – ZUCCHIATTI, A. – PRATI, P. – MANDÒ, P. A. – MIGLIORI, A. – PALOMBO, L. – VACCARI, M.G.: Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems, *Journal of Cultural Heritage*, 5 (2) 2004, s.183–188.
- PŘIBYL, P. (ed.): *terra[cotta] Plastika a majolika italské renesance*, Národní galerie v Praze, Praha. 2006. ISBN 80-7035-350-3.
- 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, 3:16.
- VASARI, G.: *Životy nejvýznačnějších malířů, sochařů a architektů (I)*, Odeon, Praha, 1976 (1568). ISBN 01-501-76-09/4. Překlad Pavel Preiss.
- ZUCCHIATTI, A. – BOUQUILLON, A. – LANTERNA, G. – LUCARELLI, F. – MANDÒ, P. A. – PRATI, P. – SALOMON, J. – VACCARI, M. G.: PIXE and μ-PIXE analysis of glazes from terracotta sculptures of the della Robbia workshop, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 189, 2002, s. 358–363.
- ZUCCHIATTI, A. – BOUQUILLON, A. – KATONA, I. – D'ALESSANDRO, A. The „Della Robbia Blue": A Case Study for the Use of Cobalt Pigments in Ceramics during the Italian Renaissance, *Archaeometry* 48, 2006, s. 131–152.