

ABSTRAKT

Historická malířská díla mají velmi komplexní vnitřní strukturu. Dobová malířská technika vedla k použití podkladové vrstvy, několika vrstev podmaleb a svrchní malby, která byla následně pro vyšší odolnost proti vnějším vlivům přelakována. Každá barevná vrstva obsahuje barvivo či pigment (nebo jejich směs) v kombinaci s organickým pojivem. Pigmenty byly v průběhu historie často tvořeny minerály, ať už byly získávány z přírodních ložisek, nebo připravovány uměle. V těchto heterogenních vrstvách s anorganickými i organickými komponentami pak může docházet k nežádoucím degradačním změnám, ať už vlivem procesů probíhajících přímo v barevné vrstvě, nebo vlivem vnějších podmínek. Mineralogický přístup, který se zaměřuje především na strukturu studovaných pigmentů, může napomoci k objasnění probíhajících procesů, stanovení podmínek vedoucích k degradaci a identifikaci původních/degradovaných fází. Dále je přínosem pro mikroanalytické určení pigmentů přítomných v drobných mikrovzorcích získaných z malířských děl, a může přispět jak ke studiu jejich provenience a autorství, tak ke zjištění regionální provenience použitých minerálních pigmentů.

Předkládaná práce je zaměřena na mikroanalýzu vzácných minerálních pigmentů vivianitu, přírodně ozářeného fluoritu – antozonitu a krokoitu a zabývá se také jejich významem pro určení provenience díla; mikroanalýza barevné vrstvy je dále rozvinuta na široké skupině měďnatých pigmentů. Práce se rovněž věnuje degradačním procesům způsobených jak vnitřními, tak vnějšími vlivy na příkladu hoganitu, vivianitu a auripigmentu.

Strukturní studium mineralogických vzorků modrého vivianitu ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) a jeho přírodně se vyskytujících oxidačně degradačních produktů vedly k aplikaci výsledků na mikrovzorky – bylo zjištěno, že vhodná kombinace strukturních metod pro identifikaci vivianitu v barevné vrstvě je rtg. mikrodifrakce s mikroinfračervenou spektroskopií v uspořádání zeslabení úplného odrazu (mikro-ATR). Vivianit patří mezi vzácnější pigmenty; byl používán jen některými autory, např. v holandské malbě 17. a 18. století. Vivianit byl identifikován v sedmi obrazech Jeana George de Hamiltona, což byl jeden z faktorů prokazujících jeho autorství. Prvkové složení a morfologie vivianitového pigmentu ve srovnání s mineralogickými a modelovými vzorky naznačilo jeho sedimentární původ. Studium mineralogických vzorků antozonitu (silně přírodně ozářený tmavě fialový až černý CaF_2) ukázalo, že čím silnější je poškození jeho struktury, tím větší je rozšíření linií na difrakčním záznamu a tím tmavší je jeho barva. Naopak uváděné zvětšení základní buňky není přímo úměrné míře poškození. Práce představuje charakteristické Ramanovo spektrum antozonitu, díky kterému může být snadno detekován při mikroanalýze, jak ukázalo měření mikrovzorku oltářního obrazu z Vlašského dvora v Kutné Hoře z roku 1497. Vzhledem k zřejmě omezené době historické těžby může přítomnost antozonitu potvrdit předpokládanou dobu vzniku studovaného díla. Datace může být podpořena rovněž identifikací extrémně vzácného žlutooranžového pigmentu krokoitu (PbCrO_4). Byl nalezen v unikátních nástěnných malbách v kostele sv. Havla v Kuřívodech, a přispěl tak k jejich vročení do konce 13. století. Měďnaté pigmenty tvoří širokou skupinu chemicky podobných fází. V předkládané práci byla rozvinuta jejich mikroanalýza v barevné vrstvě vedoucí k identifikaci jak minerálních pigmentů, tak pigmentů na bázi měďňek.

Degradaci v rámci chemického složení barevné vrstvy přiblížily modelové experimenty s neutrální měďňkou (mineralogicky hoganit), která ztrácí v kombinaci s proteinovými pojivy svoji strukturu. Její detekce ve vrstvě je dále ztížena častou přítomností silně difraktujících pigmentů. K degradaci vlivem vnějších podmínek dochází u vivianitu. Experimenty naznačily, že vivianit je citlivý jak při vystavení zvýšeným teplotám již od 70°C (studováno vysokoteplotní rtg. difrakcí a Mössbauerovou spektroskopií, změna barevnosti ověřena při provedení modelové rentoaláže – restaurátorského zásahu, při kterém je na staré plátno obrazu zespod nažehleno plátno nové), tak při vystavení zvýšené vlhkosti. Na závěr byl teoreticky navrhnout degradační proces auripigmentu v nástěnných malbách, který bude v následujícím výzkumu experimentálně ověřen.