

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů**

**Charles University in Prague, Faculty of Science  
Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources**

Doktorský studijní program: Geologie  
Ph.D. Study Programme: Geology

Autoreferát disertační práce  
Summary of the Ph.D. Thesis



Mineralogická analýza historických maleb  
Mineralogical Analysis of Historical Paintings

**RNDr. Zdeňka Čermáková, G.G. (GIA)**

Školitel/Supervisor: Mgr. David Hradil, Ph.D.

Školitelé-konzultanti/Co-Supervisors: Dr. RNDr. Petr Bezdička, Ing. Silvie Švarcová, Ph.D.

Praha, 2014

## 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  $\text{CaF}_2$ ) 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 ( $\text{PbCrO}_4$ ). 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 měďnek.

Degradaci v rámci chemického složení barevné vrstvy přiblížily modelové experimenty s neutrální měďenkou (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  $70^\circ\text{C}$  (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.

## ABSTRACT

Historical painted works of art have a very complex inner structure. The period painting technique led to the execution of a ground layer followed by several layers of underpainting and a top paint layer, over which a layer of glaze has been applied to increase the resistance to external wear. Each of these colour layers is composed of a dye or a pigment (or their mixture) bound by organic binder. Throughout the history, pigments were commonly prepared from minerals, either extracted from natural deposits or created artificially. In these heterogeneous layers containing both inorganic and organic components, undesirable degradation changes either driven by processes taking place directly in the colour layer or influenced by external agents may occur. Mineralogical approach, which focuses primarily on the structure of studied pigments, helps in the clarification of the occurring processes, in the determination of conditions leading to degradation as well as in the identification of original/degradation phases. Furthermore, it can be profitably applied in the micro-analysis of mineral pigments present in tiny micro-samples obtained from works of art, contributes to the artwork's provenance/authorship studies and the determination of regional provenance of the employed mineral pigments.

This Ph.D. thesis focuses on the micro-analysis of rare mineral pigments vivianite, naturally irradiated fluorite – antozonite and crocoite, and also deals with their significance for provenance studies; the micro-analysis has been also performed on a large group of copper-based pigments. In addition, the thesis deals with the degradation processes caused by internal/external agents with special attention to hoganite, vivianite and orpiment.

A structural study of mineralogical samples of blue vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) and its naturally occurring degradation products led to the application of the results on micro-samples – a suitable combination of structural methods for the identification of vivianite in colour layer was found to be X-ray micro-diffraction with micro-infrared spectroscopy in micro-attenuated total reflectance mode. Vivianite is rare pigment and has been used only by certain authors, e.g. in the Dutch painting of the 17<sup>th</sup> and 18<sup>th</sup> century. This thesis describes the identification of vivianite in seven paintings by Jean George de Hamilton, which was one of the factors confirming his authorship. The comparison of elemental composition and grain morphology of vivianite pigment with mineralogical and model samples indicated its sedimentary origin. The study of mineralogical samples of antozonite (heavily naturally irradiated dark violet to black  $\text{CaF}_2$ ) showed that the higher is its structural damage, the broader are the diffraction lines in its diffraction pattern and the darker is its colour. On the other hand, the reported increase of the unit cell volume is not in direct proportion to the level of structural damage. A characteristic Raman spectrum of antozonite is presented thanks to which it can be easily micro-analytically detected, as shown on micro-samples of the altar painting from Italian Court in Kutná Hora created in 1497. Taking into account the limited period of antozonite's extraction, its presence may prove the expected date of execution of the studied work of art. The dating may be supported also by the identification of extremely rare yellow-orange pigment crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ). It was found in unique wall paintings in the church of St. Gallus in Kuřívody, thus contributing to their dating to the end of the 13<sup>th</sup> century. Copper-based pigments form a large group of chemically similar phases. In this thesis, their micro-analysis in paint layer leading to the identification of both mineral-type and verdigris-type pigments has been elaborated.

Degradation caused by internal agents, i.e. the chemical composition of the colour layer, has been studied using model experiments with neutral verdigris (mineralogically hoganite), which loses its structure in combination with proteinaceous binders. Its detection in the colour layer has been further complicated by frequent presence of highly diffracting pigments. The degradation caused by external agents has been studied on vivianite. The experiments showed that vivianite is prone to degradation both under increased temperatures from 70°C on (studied by high-temperature X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, the colour change has been verified on model relining – a restoration/conservation treatment during which a new canvas is ironed to the back of the painting's old one) and under increased humidity. Finally, a degradation pathway of orpiment in wall paintings has been theoretically proposed; it will be experimentally verified in the following research.

## 1. ÚVOD

Díky dobové malířské technice mají historická malířská díla často komplikovanou vnitřní strukturu skládající se z řady po sobě jdoucích vrstev. Každá vrstva je tvořena barvivem/pigmentem (nebo jejich směsí) a pojivem, což představuje relativně složitou směs organických a anorganických látek. Tyto směsi v barevné vrstvě mohou podléhat degradačním procesům, ať už způsobených daným chemickým složením, nebo vnějšími podmínkami – např. intenzivním osvětlením, zvýšenou teplotou či vlhkostí.

Pro podrobné studium techniky malby, použitých materiálů a jejich případné degradace je obvykle nezbytné ze zkoumaných uměleckých děl odebrat mikrovzorky, nejčastěji při restaurování díla. Jelikož dopad na dílo musí být minimalizován, velikost mikrovzorků jen vzácně převyšuje 1 mm. Mikrovzorky jsou velmi drobné a zároveň značně heterogenní, jedinečné a vzácné, což klade vysoké nároky na použité mikroanalytické metody, které by měly zároveň všechny probíhat nedestruktivně.

Pro studium stratigrafie, neboli rozložení barevných vrstev, jsou mikrovzorky zality do syntetické pryskyřice a vybroušeny v příčném řezu. Prvním krokem při jejich analýze je pozorování pod optickým mikroskopem. Tato fáze je klíčová, jelikož dochází k rozlišení jednotlivých vrstev a stanovení jejich posloupnosti, což může – mimo jiné – vést k odhalení pozdějších přemaleb. Díky mikroskopii lze také navrhnout přítomné pigmenty a jejich případnou degradaci. Dalším krokem analýzy je provedení skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDS). Pomocí SEM-EDS lze určit prvkové složení vrstev i jednotlivých zrn. V praxi jsou optická a skenovací elektronová mikroskopie často jedinými metodami využívanými při analýze mikrovzorků uměleckých děl.

Mineralogický přístup k mikroanalýze se zaměřuje na strukturu přítomných fází, studuje degradační procesy minerálů doprovázené strukturními změnami a spojuje strukturní či prvkové charakteristiky minerálů s jejich geologickým původem. Pro tento přístup je nutné do analýzy zahrnout strukturní metody, jako jsou vibrační (infračervená a Ramanova) spektroskopie nebo rtg. difrakce.

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IČ) je všestranná metoda použitelná pro identifikaci jak organických, tak anorganických fází. Pro analýzu mikrovzorků je nejčastěji používána v reflexním uspořádání. Měření ve spekulární reflexi má však několik omezení – v naměřených spektrech se objevují spektrální distorze, které představují buď očekávatelnou fyzikální odpověď a mohou tak být matematicky opraveny (Lichvár et al., 2002), nebo se vztahují k „neideálnímu“ charakteru studovaných vzorků (které např. nejsou zcela rovné nebo neposkytují dostatečný odraz dopadajícího záření), což může způsobovat problémy při vyhodnocování spekter. Spektra dobré kvality s dostačujícím poměrem signálu k šumu mohou být obvykle naměřeny z oblastí o velikosti alespoň 20x20  $\mu\text{m}$  (Prati et al., 2010). Uspořádání označované jako mikro-zeslabení úplného odrazu (micro-attenuated total reflectance, mikro-ATR) dosahuje lepšího rozlišení i míry šumu (Mazzeo et al., 2007), a naměřená spektra jsou obvykle velmi podobná standardním spektrům transmisním. Mikro-ATR mikrospektroskopy však zatím nepatří mezi běžné vybavení laboratoří.

Ve srovnání s infračervenou spektroskopií má Ramanova spektroskopie výborné rozlišení, které dosahuje až 1  $\mu\text{m}$ . Na druhou stranu však měření může zkomplikovat přítomnost nežádoucí fluorescence, která může dokonce zcela znemožnit identifikaci studovaného materiálu (Correia et al., 2007; Cristini et al., 2010). Jelikož je studována látka

excitována laserem, dalším problémem je její potenciální termální degradace. Výkon laseru tak musí být velmi pečlivě sledován a správně nastaven (Smith et al., 2001; Mattei et al., 2008).

Velmi dobrou metodou strukturní analýzy je rtg. mikrodifrakce, mezi jejíž výhody patří dostupnost rozsáhlé databáze referenčních difrakčních záznamů. V podstatě každá analyzovaná krystalická látka je navíc difrakcí zaznamenána, pokud je ve vzorku přítomna v dostatečném množství (obvykle od několika hm. %) (Švarcová et al., 2010; Nel et al., 2006). Na druhou stranu i tato metoda má svá omezení kvůli malým rozměrům ozařované oblasti (např. elipsa o šířce 142  $\mu\text{m}$  (Švarcová et al., 2010)) – dostatečné množství krystalitů studované fáze se musí nacházet v analyzované oblasti. Jelikož vzorky nemohou být pro analýzu podrceny a rozetřeny, dalším případným omezením je zrnitost materiálu – jak ukázala studie Švarcové et al. (2010), maximální velikost zrn pro spolehlivou identifikaci je 20-30  $\mu\text{m}$ . Vzhledem k velikosti studované oblasti a heterogenitě mikrovzorků výsledný mikrodifrakční záznam obvykle obsahuje několik difrakčních záznamů najednou, které však bývají úspěšně přiřazeny při kombinaci metody s prvkovou SEM-EDS analýzou.

Těmito metodami můžeme zkoumat celé spektrum malířských minerálních pigmentů, které byly v průběhu času používány. Přehledně je shrnuje např. Eastaugh et al. (2004). Některé z nejrozšířenějších minerálních pigmentů jsou hydrocerussit a cerussit (olovnatá běloba), žlutý goethit a auripigment, hlinky (směsi jílových minerálů, oxidů/hydroxidů železa, oxidů manganu apod., které mohou mít nejrůznější barvu – od bílé, žluté, oranžové, červené přes hnědou až téměř černou), červený hematit, rumělka nebo realgar, modrý azurit a lazurit, zelené hlinky (zejména glaukonit nebo seladonit), hoganit nebo malachit. Paleta minerálních pigmentů je široká; mezi ty vzácnější patří třeba jarosit, krokoit, chryzokol, posnjakit, brochantit, atakamit, aerinit, vivianit nebo antozonit.

Pro tuto disertační práci byly pigmenty vybírány na základě několika kritérií. Prvním z nich byla použitelnost pigmentu pro studie provenience/autorství; dalším aspektem byla tendence k degradačním procesům, a v neposlední řadě také nepopsaná metodika analytické detekce v mikrovzorcích uměleckých děl.

## 2. CÍLE PRÁCE

Prvním cílem této práce bylo studium historických minerálních pigmentů významných pro provenienční studie, ať už ve smyslu geologickém (místo původu/typ lokality, ze kterého pigment pochází), nebo umělecko-historickém (indikace přiřazení k určité geografické oblasti či dílně, dílenskému okruhu). Byly tak vybrány vzácné minerální pigmenty, které jsou pro tento účel velmi vhodné, a to konkrétně vivianit, přírodně ozářený fluorit a krokoit. Oblast jílových pigmentů, přestože je z tohoto hlediska také velmi významná, mezi studované pigmenty záměrně zahrnuta nebyla, protože je značně široká a přesáhla by rozsah této práce.

Dalším cílem úzce spjatým s cílem prvním bylo provedení správné mikroanalýzy výše uvedených pigmentů v drobných mikrovzorcích uměleckých děl. Tento cíl byl dále doplněn mikroanalytickým studiem měďnatých pigmentů, jejichž chemická podobnost analýzu značně znesnadňuje.

Mezi témata studia patřila i degradace pigmentů. Cílem bylo objasnit degradační procesy hoganitu, zhodnotit vliv vnějších podmínek na degradaci vivianitu a také navrhnout degradační dráhu auripigmentu.

### 3. MATERIÁL A METODIKA

#### 3. 1 MATERIÁL

V rámci tohoto výzkumu bylo studováno několik typů vzorků. Lze je rozdělit do následujících tří kategorií: mineralogické vzorky, mikrovzorky uměleckých děl a vzorky modelové.

Mineralogické vzorky zahrnovaly 12 vzorků vivianitu z různých lokalit, 16 vzorků přírodně ozářeného fluoritu – antozonitu – ze 6 lokalit, 3 odlišně zbarvené fluoritové vzorky a 1 referenční syntetický fluorit od Sigma Aldrich.

Mikrovzorky získané z uměleckých děl byly studovány buď v podobě volných fragmentů, nebo byly tyto fragmenty nejdříve zality do syntetické pryskyřice, zbroušeny a studovány v příčném řezu. Počet mikrovzorků s příslušnými minerálními pigmenty byl následující: 8 mikrovzorků s vivianitem, 2 mikrovzorky s přírodně ozářeným fluoritem, 5 mikrovzorků s krokoitem nebo mimetitem a 21 mikrovzorků obsahujících měďnaté pigmenty. Vzorky pocházely z děl vytvořených mezi 13. a 18. stoletím, mezi nimiž jsou závěsné obrazy (ať už na plátně či na dřevěné desce), nástěnné malby, polychromované sochy a jedna podmalba na skle. Většinou vyobrazovaly náboženské motivy, ale byla mezi nimi i světská témata, např. portréty koní.

Modelové vzorky byly připraveny za účelem lepšího pochopení degradačních procesů a možností detekce hoganitu a vivianitu. Hoganit byl smíchán se silně difraktujícími látkami, se kterými se často vyskytuje v barevné vrstvě, a to konkrétně s olovnatou bělobou ( $\text{PbCO}_3$ ) a olovnato-cínčitou žlutí ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) v různých poměrech, aby bylo možné určit jeho detekční limit při měření rtg. difrakcí. Následně byl hoganit smíchán s proteinovými pojivy (žloutek, kožní kliš) pro pozorování jejich vlivu na strukturu a detekční limit hoganitu. Pro sledování vlivu jak pojiv, tak silně difraktujících fází, byly připraveny a analyzovány směsi hoganitu s vajíčkem/kožním klišem dohromady s olovnato-cínčitou žlutí.

Pro přípravu některých modelových vzorků bylo nutné laboratorně připravit čerstvý nezoxidovaný vivianit. Nicméně dostupné publikované a doporučované metody vedly k vícefázovému složení (Mattievich and Danon, 1977), proto jsme vivianit syntetizovali námi upraveným procesem srážení. Následně jsme připravili dva typy modelových vzorků vivianitu v barevné vrstvě: (i) abychom mohli pozorovat morfologii vivianitového pigmentu připraveného z podrcených přírodních krystalů v mikrovzorku v příčném řezu, nanесли jsme podkladovou vrstvu smíchanou z olovnaté běloby a křídly (kalcitu) a na ni vivianit od Kremer Pigmente ve směsi s olovnatou bělobou, ze které jsme následně odebrali mikrovzorky; (ii) pro sledování vivianitových barev za zvýšené teploty byl syntetický vivianit smíchán se čtyřmi nejvýznamnějšími historickými pojivy: olejem, žloutkem, kožním klišem a vodou; abychom mohli porovnat chování syntetického a přírodního vivianitu, čerstvě podrcené vivianitové krystaly byly smíchány s vodou; všechny tyto vzorky pak byly nanесeny na skleněné podložky. Pro zhodnocení vlivu relativně běžného restaurátorského postupu používaného na obrazy na plátně – rentoaláže, neboli nažehlení nového plátna na zadní stranu starého za použití organických látek, např. voskopryskyřičné směsi – na barvy obsahující vivianit, připravili jsme dva modelové vzorky olejové malby na plátně, jeden za účelem testování a jeden jako referenční vzorek. Na podkladovou vrstvu tvořenou železem bohatými hlinkami jsme nanесли čerstvě podrcené vivianitové krystaly pojené olejem.

### 3. 1 METODIKA

První metoda, kterou byly studovány strukturní změny vivianitu za zvýšených teplot (in situ), byla vysokoteplotní rtg. difrakce. Měření proběhlo na difraktometru PANalytical X'Pert PRO při teplotě 25°C a následně v intervalu 40°C až 200°C s krokem 10°C v rozsahu 10 až 50° 2Theta.

Poté byly provedeny ex situ experimenty s modelovými vzorky vivianitových barev v různých pojivech. Vložili jsme je do pece Memmert a zahřáli je postupně na 60°C, 80°C, 100°C, 120°C, 160°C a 200°C (každý zahřívací krok trval 30 minut). Před začátkem experimentu a po každém druhém kroku byly všechny vzorky vyfotografovány a analyzovány optickou mikroskopií, UV/VIS spektrofotometrií, infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací v transmisním uspořádání a rtg. difrakcí. Po každém zahřívacím kroku byly vzorky vyfotografovány a změřeny UV/VIS spektrofotometrií.

Pro provedení tradiční rentoaláže modelové malby na plátně jsme rozežrali směs 50 ml damarové pryskyřice se 100 ml včelího vosku a 30 ml terpentýnu. Abychom mohli monitorovat dosaženou teplotu, nalepili jsme na přední stranu malby na plátně ireverzibilní teplotní indikátory (Testoterm, Testo AG, Lenzkirch); během rentoaláže byla teplota sledována také infračerveným teploměrem Voltcraft IR-364 s optikou 30:1.

Optická mikroskopie mikrovzorků uměleckých děl a modelových vzorků proběhla na třech mikroskopech: Olympus BX 60, Olympus BX 40 a Axio Imager A.2 od firmy Zeiss.

Pro neinvazivní měření prvkového složení nástěnných maleb v Kuřívodech (ČR) jsme použili dva typy přenosné rtg. fluorescence: XMET 3000 TXR od Oxford Instruments a Delta Premium od Innov-X. Prvkové složení (mikro-)vzorků bylo analyzováno skenovací elektronovou mikroskopií – energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDS) na mikroskopech Philips XL30 CP a Jeol JSM6510. Měření proběhla v módu nízkého vakua, díky kterému bylo možné analyzovat vzorky bez jejich pokovení.

Práškové difrakční záznamy byly měřeny na difraktometru PANalytical X'Pert PRO s běžnou  $\text{Co}_{K\alpha}$  nebo  $\text{Cu}_{K\alpha}$  rentgenkou; pro rtg. mikrodifrakci byla využita  $\text{Co}_{K\alpha}$  rentgenka s bodovým ohniskem, rtg. monokapilárou o průměru 0,1 mm a multikanálový detektor X'Celerator. Upřesňování parametrů základní buňky bylo provedeno metodou nejmenších čtverců v programech HighScore Plus a AXPAP.

Měření Ramanovy spektroskopie proběhlo na dvou mikrospektroskopech: Renishaw In Via Reflex (s 514,5 nm a 785 nm excitační vlnovou délkou) a Thermo Scientific DXR Raman Microscope (s 445 nm, 532 nm, 633 nm a 780 nm excitační vlnovou délkou). Analýzy s laserovou excitací o vlnové délce 1064 nm byly provedeny na Thermo Nicolet 6700 FT-IR s Ramanským modulem Nexus FT.

Infračervená spektra s Fourierovou transformací (FT-IČ) byla měřena ve třech uspořádáních: transmisí (Thermo Scientific Nicolet NEXUS 670 FT-IR), spekulární reflexí (mikroskop Continuum a spektrometr Thermo Scientific Nicolet NEXUS; mikroskop Thermo Scientific Nicolet iN10) a zeslabení úplného odrazu v mikrouspořádání, neboli mikro-ATR (mikroskop Thermo Scientific Nicolet iN10 s germaniovým Slide-On Micro-Tip ATR krystalem).

Pro stanovení poměru  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ve vzorku podrcených vivianitových krystalů, ze kterého byly vyrobeny modelové vzorky barevné vrstvy (s vodou), modelové malby na plátně a který byl studován vysokoteplotní rtg. difrakcí, jsme použili Mössbauerovu spektroskopii.

Měření proběhlo na spektrometru Wissel v transmisním uspořádání se zdrojem  $^{57}\text{Co}$  rozptýleným v Rh matici pohybujícím se s konstantním zrychlením. Pro stanovení oxidačních změn za zvýšených teplot byl vzorek vivianitu zahříván v několika krocích na 60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C (každý krok trval 30 minut) a následně měřen (ex situ) Mössbauerovou spektroskopii.

UV/VIS spektrofotometrie byla provedena na spektrometrech Lambda 35 od Perkin Elmer Instruments a Cary 4000 UV-VIS od Agilent za použití integrační koule. Získaná reflektanční data byla převedena do CIE L\*a\*b 1964 barevného prostoru v programu Color.

Pro porovnání barevnosti vzorků, které byly buď moc velké, nebo moc tmavé pro měření na výše uvedených spektrometrech, jsme použili analýzu histogramu fotografií. Vzorky byly vyfoceny na fotoaparát Canon D500 Rebel pod definovaným světlem (D65) a za stálého nastavení (pozice vzorku, fotoaparátu a světla, expoziční čas, clona, objektiv, zaostření a vyvážení bílé). Díky tomu byly získané histogramy porovnatelné.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

Tato kapitola shrnuje výsledky představené v pěti článcích doprovázejících disertační práci v Apendixu A. První část se zaměřuje na mikroanalytickou detekci vzácných minerálních pigmentů vivianitu, přírodně ozářeného fluoritu – antozonitu a krokoitu a zabývá se také jejich významem pro provenienční studie či dataci uměleckých děl. Mikroanalytická část je zakončena postupem identifikace měďnatých pigmentů v barevné vrstvě. Druhá část pojednává o degradaci pigmentů způsobenou vnitřními a vnějšími vlivy; pozornost bude věnována zejména hoganitu a vivianitu.

### 4. 1 MIKROANALÝZA MINERÁLNÍCH PIGMENTŮ A JEJICH PROVENIENČNÍ STUDIE

Vivianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) je monoklinický minerál, který se v přírodě vyskytuje v podobě krystalů a různých typů agregátů, z nichž nejčastější je zemitý (Bernard a Rost, 1992). Zemitý vivianit je běžnou minerální příměsí v redukčních prostředích – např. rašelinách, bahenních rudách či jezerních a mořských sedimentech, zatímco vivianitové krystaly a agregáty jsou tvořeny v tzv. gosanech, oxidačních zónách ložisek sulfidů železa, greisenech (Sn), na vysokoteplotních Pb-Zn žilných ložiscích a vzácněji i v pegmatitech (Bernard a Rost, 1992; Fagel et al., 2005; Guastoni et al., 2007).

Díky své jemné modré barvě byl vivianit používán jako historický malířský pigment. Poněkud překvapivě dosud nebylo stanoveno, jestli se pro výrobu vivianitového pigmentu používal zemitý agregát, nebo podrcené krystaly. Vivianit je vzácný pigment a do této doby byl identifikován jen v asi sedmdesáti evropských uměleckých dílech; ta pocházejí z let 1050 až 1780 a nejčastější země jejich původu jsou Německo, Rakousko a Nizozemí (Richter, 2007). Bylo zjištěno, že v některých dílech vivianit změnil barvu z modré na šedou nebo žlutohnědou (van Loon, 2008; Spring and Keith, 2009; Spring, 2001). Zdá se, že změny vivianitu mohou souviset s jeho oxidačními procesy, které byly na minerálech pozorovány a jsou spojeny se změnou barvy od bílé (průhledné) u zcela čerstvého vivianitu přes modrou až po žlutohnědou (Pratesi et al., 2003). O oxidačně-degradační řadě vivianitu probíhaly značné diskuse; v současnosti je však popisována takto: vivianit (monoklinický,  $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) – metavivianit (triklinický,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) –  $\text{Fe}^{3+}$ -bohatý "metavivianit" (triklinický s odlišnými rozměry buňky) – santabarbarait (amorfní,  $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Chukanov et al., 2012).

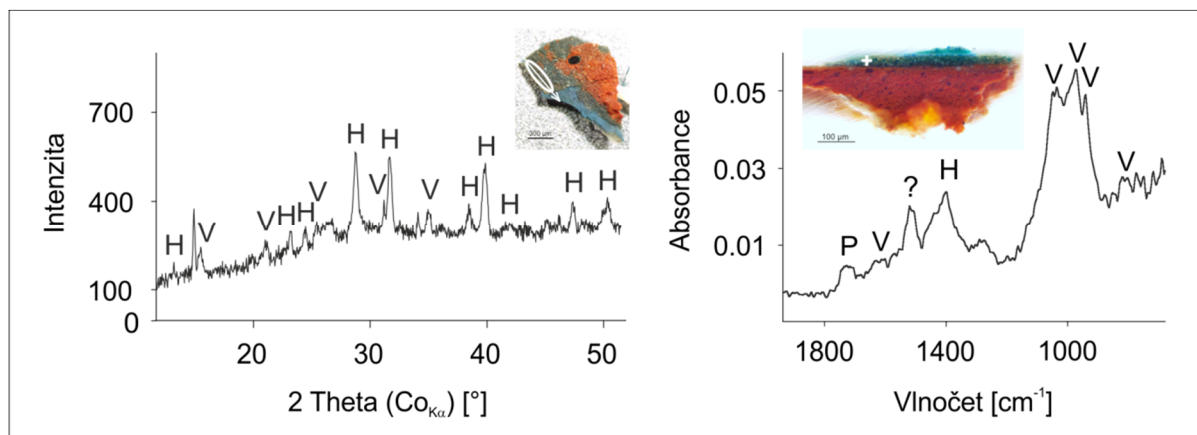


Identifikace vivianitu v barevné vrstvě byla popsána několika autory (Sheldon, 2007; van Loon, 2008; Spring a Keith, 2009; Karl, 2009; Howard, 2003), nicméně ti spoléhali zejména na optickou a skenovací elektronovou mikroskopii. Proto jsme se zaměřili na jednoznačnou identifikaci vivianitu a jeho degradačních produktů v barevné vrstvě, která je komplikována přítomnými barevnými změnami, ale také na použitelnost vivianitu pro provenienční studie.

Nejdříve jsme se zaměřili na geologickou provenienční studii, při které jsme analyzovali dvanáct mineralogických vzorků vivianitu pocházejících z různých lokalit pomocí SEM-EDS. Díky tomu jsme byli schopni rozlišit šest skupin obsahujících následující prvkové příměsi: (i) Mn (vzorky z manganem bohatého pegmatitu, pyritových grafitických břidlic překrytých Mn-karbonáty), (ii) Mn + Zn (ložiska "limonitické" železné rudy), (iii) Mg (sedimentární pánve), (iv) Ca + Ti (vápence), (v) Na + Si + Al + Mg + Mn + Ca + S (rašeliniště) a (vi) bez příměsí (jíly). Následně jsme analyzovali mikro-vzorky pocházející ze sedmi obrazů od Jeana George de Hamiltona (1672-1737), malíře, který byl činný zejména v Německu, Rakousku a jižních Čechách. Zjistili jsme, že Fe-P zrna obsahují široké spektrum dalších prvků: Si, Al, Mn, Na, Ca, K, Mg a S. Nicméně jsme museli vzít v potaz, že analýza byla zatížena větším excitačním objemem v poměru k velikosti zrn a také metodou přípravy vzorku (broušení), proto jsme provedli prvkové mapování. Díky němu jsme zjistili, že jediný prvek zcela specifický pro vivianitová zrna byl mangan; ostatní prvky byly přítomny jak ve vivianitu, tak i v okolí. Porovnání morfologie zrn s modelovými vzorky připravenými z podrcených krystalů společně s poměrně bohatou škálou zastoupených prvkových příměsí vedlo k závěru, že de Hamilton používal zemité vivianit sedimentárního původu, pravděpodobně z rašelinišť.

Abychom prostudovali analytickou odezvu vivianitu a jeho degradačních produktů, změřili jsme mineralogické vzorky vivianitu pomocí rtg. difrakce, Ramanovy spektroskopie a FT-IR spektroskopie v transmisním uspořádání. Vzorek, ve kterém byla rtg. difrakcí zjištěna přítomnost všech tří krystalických (meta)vivianitových fází byl vybrán pro srovnání s vibračními spektroskopii. Získaná Ramanova spektra bylo možné přiřadit částečně zoxidovanému vivianitu a metavivianitu, infračervené spektrum obsahovalo pásy vivianitu i metavivianitu. Fe<sup>3+</sup>-bohatý "metavivianit" není příliš dobře popsán a prozkoumaná fáze, a jeho vibrační spektra nebyla dosud publikována, nicméně žádné pásy, které by mohly být této fázi přiřazeny, jsme v našem vzorku nedetkovali. Poté jsme použili strukturní analýzy v mikrokonfiguraci k analýze mikrovzorků. Bohužel Ramanova spektra, která dokázala velmi dobře odlišit přítomnost vivianitu a metavivianitu v mineralogických vzorcích, byla postižena silnou fluorescencí bez ohledu na použitou excitační vlnovou délku (514,5 nm, 633 nm a 785 nm). V případě, že Fe-P vrstva byla na mikrovzorku dostatečně odkrytá (šířka okolo 500 μm), mohli jsme ji analyzovat pomocí rtg. mikrodifrakce. U dvou vzorků tak byla potvrzena přítomnost vivianitu (Obr. 1). Mikroinfračervená spektra naměřená v reflexním uspořádání měla příliš vysoký šum, který znemožnil jednoznačnou interpretaci spekter, nicméně spektra naměřená metodou mikro-ATR byla velmi kvalitní a podařilo se tak získat spektrum vivianitu (Obr. 1). Nicméně nízká koncentrace vivianitu v některých vrstvách ve směsi s olovnatou bělobou neumožnila jeho detekci strukturními metodami a identifikace musela být založena pouze na prvkové SEM-EDS analýze.

Vzácný minerální pigment vivianit jsme identifikovali v sedmi závěsných obrazech na plátně od Jeana George de Hamiltona. Vivianit tak zřejmě byl používán autory konzistentně v podobě autorské preference a může tak být využit pro provenienčně-autorské studie.



**Obr. 1** Rtg. mikrodifrakční záznam a mikro-ATR IČ spektrum mikrovzorku získaného z obrazu J. G. de Hamiltona (P=pojivo, H=hydrocerussit (neboli olovnatá běloba), V=vivianit); rtg. mikrodifrakce: analyzovaná oblast a směr dopadu paprsku je vyznačen elipsou a šipkou na mikro fotografii fragmentu; mikro-IČ: bílý křížek vyznačuje pozici vivianitové vrstvy na mikro fotografii nábrusu. Foto: Z. Čermáková

Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) je kubický minerál, který se v přírodě nejčastěji vyskytuje v podobě zrnitých až masivních agregátů nebo kubických krystalů (Bernard a Hyršl, 2006). Jeho tmavě fialová až černá odrůda se strukturními dislokacemi způsobenými přírodním ozářením je běžně označována jako antozonit. Při drcení vydává zvláštní zápach, který byl teprve nedávno identifikován jako plynný fluor (Schmedt auf der Günne et al., 2012). Antozonit se nachází na rudních žilách Sn-W a Sn-Cu a přidružených greisenech, na rudních žilách olova nebo na fluorito-barytových žilách (Bernard a Hyršl, 2006). Díky své – v rámci fluoritových vzorků – ojediněle tmavé a syté barvě byl antozonit používán jako historický malířský pigment (Richter et al., 2001).

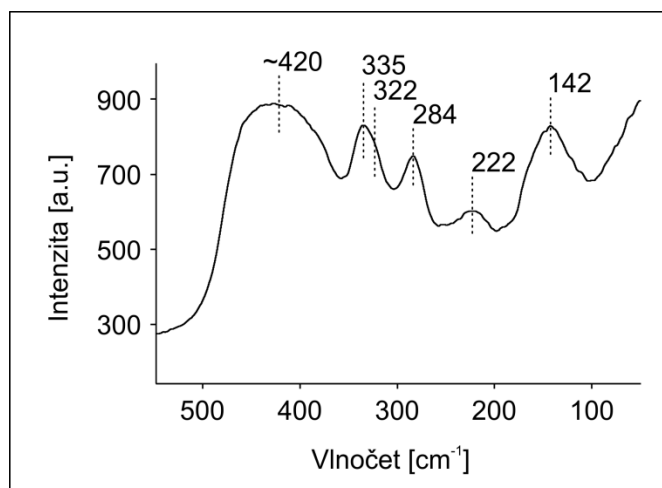
Fialový fluorit je vzácný pigment a dosud byl identifikován pouze v asi čtyřiceti uměleckých dílech. V Evropě byl temně fialový fluorit nalezen v dílech pocházejících přibližně z let 1450 až 1550 ze Švýcarska, Německa, celé střední Evropy a také Nizozemí (Chlumská et al., 2010; Spring, 2007-8; Želinská, 2012; Kosinova, 2002; Spring, 2000). Zdá se, že použití tmavě fialového fluoritového pigmentu bylo spojeno s jeho dobovým dobýváním. Šrein et al. (2010) studovali tmavě fialový až černý fluorit z několika lokalit v České republice, Německa a Polska. Identifikovali Wölsendorf v Německu jako nejpravděpodobnější zdroj antozonitového pigmentu – obsahoval totiž nejvyšší zastoupení tmavě zbarvených zrn a tato lokalita byla těžena pro stříbrnou rudu přibližně mezi lety 1450 a 1520-1550.

Detekce fluoritu v mikrovzorcích malířských děl je snadná díky jeho jedinečnému prvkovému složení, nicméně SEM-EDS nemůže zobrazit jeho případné strukturní poškození. Dill a Weber (2010) publikovali Ramanovo spektrum antozonitu v rozsahu  $400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ . Toto spektrum však ve skutečnosti nezobrazuje Ramanské pásy fluoritu, který má velmi jednoduché spektrum s jedním pásem na pozici  $322\text{ cm}^{-1}$  (Srivastava et al., 1971).

Rtg. difrakční záznamy antozonitových vzorků studovali např. Vlček et al. (2012) a Berman (1957). Jejich studie ukázaly, že difrakční linie antozonitů jsou rozšířené a že ve srovnání se syntetickým standardem dochází k posunu jejich pozice, která indikuje zvětšení mřížkového parametru.

Jelikož nebylo jasné, jestli má antozonit specifické Ramanovo spektrum a jak se případně vztahuje k strukturálnímu poškození viditelném v difrakčním záznamu a k barvě, prostudovali jsme šestnáct antozonitových vzorků a bílý syntetický fluorit pomocí rtg. difrakce, Ramanovy spektroskopie a analýzy histogramů fotografií vzorků.

Na rtg. difrakčních záznamech bylo pozorovatelné rozšíření difrakčních linií (neboli větší šířka v polovině výšky difrakční linie, anglicky full-width half-maximum, FWHM) u třinácti studovaných vzorků; tři vzorky měly hodnoty FWHM srovnatelné se syntetickým standardem. Naměřené hodnoty FWHM u 111 difrakční linie se pohybovaly od 0.054 to 0.114° 2 Theta. Všechny studované mineralogické vzorky byly velmi tmavě zbarvené – buď fialovočerné nebo černé. Když byly podrceny a rozetřeny, paleta jejich barev se značně rozšířila od světle fialové přes sytě fialovou, fialovočernou až po černou. Jelikož interpretace UV/VIS spekter černých vzorků byla znemožněna kvůli úplné absorpci a protože nebylo vhodné vzorky ředit kvůli dalším analýzám, všechny antozonitové vzorky byly za stejných podmínek vyfoceny, histogram každé fotografie byl zprůměrován a průměry byly poté srovnány s příslušnými FWHM 111 linií. Data spolu dobře korelovala s koeficientem determinace  $R^2=0,7208$ . Na druhou stranu zvětšení mřížkového parametru (Vlček et al., 2012) bylo sice pozorováno, ale nekorelovalo se zvětšením FWHM. Strukturální narušení antozonitových vzorků tak může být pozorováno na rozšíření difrakčních linií a tmavší barvě, ne však na zvětšení mřížkového parametru.



**Obr. 2** Typické Ramanovo spektrum antozonitu naměřené s excitační vlnovou délkou 532 nm

Studium antozonitů pomocí Ramanovy spektroskopie s využitím pěti excitačních vlnových délek (445 nm, 532 nm, 633 nm, 780 nm a 1064 nm, u které však byla naměřena pouze silná fluorescence) ukázalo, že antozonit má charakteristické Ramanovo spektrum v oblasti pod 500  $\text{cm}^{-1}$  (pět širokých pásů na přibližné pozici 420, 335, 284, 222 a 142  $\text{cm}^{-1}$ ) ve všech čtyřech excitačních vlnových délkách (Obr. 2). Intenzita pásu na 335  $\text{cm}^{-1}$  byla ve srovnání s fluoritovým pásem na 322  $\text{cm}^{-1}$  vyšší u vzorků s vyšším strukturálním poškozením detekovaným rtg. difrakcí. Tyto pásy mohou být přiřazeny (analogicky k Ramanovým spektrům ozářených diamantů) lokálním vibračním komplexů radiačně indukovaných bodových defektů (Poklonskaya a Khomich, 2013). Abychom zkontrolovali, že je spektrum skutečně charakteristické pro antozonit, změřili jsme také spektra tří odlišně zbarvených fluoritů (namodralý, zelený a žlutý) – žádný z nich neměl pásy na stejné pozici. Poněkud překvapivě spektra antozonitů naměřená s 445 a 780 nm excitačními vlnovými délkami obsahovala množství širokých pásů také v oblasti nad 500  $\text{cm}^{-1}$ . Zdá se, že tyto pásy jsou fluorescenční a jsou spojeny s obsahem prvků vzácných zemin, jak bylo pozorováno např. Chenem a Stimetsem (2014).

Výsledky studia mineralogických vzorků antozonitu byly použity při analýze mikrovzorků pocházejících z triptychu sv. Jakuba mladšího a sv. Filipa v kapli sv. Václava a Vladislava ve Vlašském dvoře v Kutné Hoře, který byl vytvořen neznámým mistrem v roce

1497. Rtg. mikrodifrakce nemohla být použita kvůli malé šířce barevných vrstev a nedostatečné přesnosti této mikrometody pro spolehlivé strukturní výpočty. Ramanova spektroskopie tmavě fialových fluoritových zrn (s excitační vlnovou délkou 532 nm) poskytla spektrum typické pro antozonit s výrazným pásem na  $335\text{ cm}^{-1}$  indikujícím vyšší míru radiačně způsobeného poškození.

Výsledky naší studie ukázaly, že Ramanova spektroskopie může být úspěšně použita pro identifikaci antozonitu v mikrovzorcích uměleckých děl. Jeho charakteristické spektrum navíc obohacuje jeho dosavadní spíše vágní definici (tmavá barva, charakteristický zápach při podrcení). Identifikace antozonitu v uměleckém díle může také potvrdit předpokládanou dobu vzniku díla.

Krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ) je monoklinický minerál, který se v přírodě obvykle vyskytuje jako oxidační produkt galenitu v bazických a ultrabazických Cr-bohatých horninách (Bernard a Hyršl, 2006). Má zářivě červenooranžovou až oranžovou barvu (Bernard a Hyršl, 2006); když je podrcen a rozetřen, jeho barva se pohybuje od žluté po oranžovou. Krokoit je vzácný minerál a ještě vzácnější pigment. Byl identifikován v několika egyptských pohřebních artefaktech (Edwards et al., 2004; Nicholson a Shaw, 2000), ale jeho použití v evropském umění bylo zdokumentováno pouze jednou, a to v nástěnných malbách ze 13. století v podzemních prostorách sienské katedrály v Itálii (Mugnaini et al., 2006).

V průběhu komplexního materiálového výzkumu nástěnných maleb v kostele sv. Havla v Kuřívodech byl měřením přenosnou rtg. fluorescencí zjištěn obsah chromu ve žlutě zbarvených oblastech. Následná SEM-EDS analýza získaných mikrovzorků prokázala, že sytě žlutá zrna obsahují chrom a olovo. Rtg. mikrodifrakce nicméně nemohla spolehlivě potvrdit přítomnost Cr-Pb fáze kvůli jejímu nízkému obsahu v barevné vrstvě. Pro identifikaci pak byla použita Ramanova spektroskopie, která vedla k identifikaci minerálního pigmentu krokoitu.

Identifikace přírodního krokoitu jako malířského pigmentu v Kuřívodech má velký význam, protože je to jeho teprve druhé potvrzené použití v evropském umění. Malby v sienské katedrále byly vytvořeny roku 1270 (Mugnaini et al., 2006), takže detekce krokoitu podpořila datování kuřívodských figurálních nástěnných maleb do konce 13. století.

Měďnaté pigmenty tvoří velmi širokou skupinu materiálů. Vzhledem k jejich škále jsme se zaměřili na ty, které byly používány v evropském malířství od středověku do 18. století, které můžeme následně rozdělit do dvou skupin – na pigmenty minerálního typu (ať už přírodní nebo uměle připravené) a typu měďenkového (uměle připravené octany mědi; pouze neutrální měďenka je mineralogicky definovaná jako hoganit).

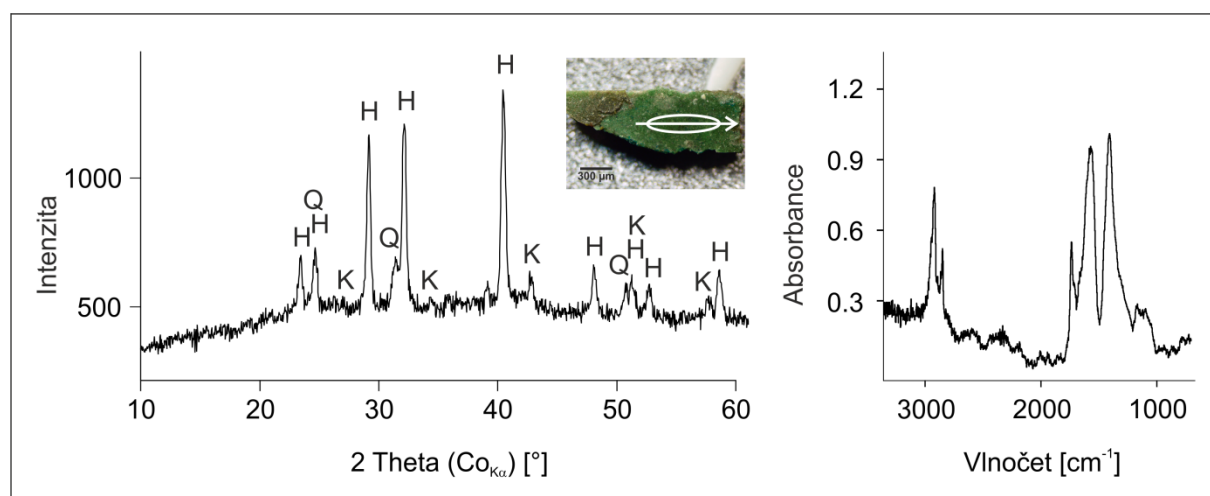
Mezi nejrozšířenější zástupce měďnatých pigmentů patří uhličitany: modrý azurit ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) a zelený malachit ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ). Pigmenty na bázi chloridů mědi jsou mnohem vzácnější a zahrnují např. polymorfni fáze se složením  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  – atakamit, paratakamit, klinoatakamit a bottalakit. Mezi měďnaté chloridy se řadí i velmi vzácné pigmenty, jako jsou indigově modrý cumengeit ( $\text{Pb}_{21}\text{Cu}_{20}\text{Cl}_{42}(\text{OH})_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) nebo azurově modrý calumetit ( $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Scott, 2002; Švarcová et al., 2009; Švarcová et al., 2012). Sírany mědi jsou rovněž relativně vzácné. Chemicky se liší pouze počtem hydroxylových skupin a/nebo molekul krystalicky vázané vody. Patří mezi ně brochantit,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , posnjakit,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ , langit,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nebo antlerit  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  (Scott, 2002).

Zatímco azurit byl jedním z nejrozšířenějších pigmentů v Evropě od středověku až do 17. století, malachit tak široce využíván nebyl vzhledem k snadné dostupnosti jiných zelených pigmentů (Eastaugh et al., 2004; Scott, 2002). Měďnaté sírany byly používány mnohem vzácněji; posnjakit byl identifikován v nástěnných malbách a závěsných obrazech na dřevěné desce z 15. až 16. století (Švarcová et al., 2009; Naumova et al., 1990), brochantit byl nalezen v obrazech z 19. století (Correia et al., 2007). Měďnaté chloridy atakamitového typu pak byly objeveny zejména v nástěnných malbách a fragmentárních polychromiích na kameni nebo keramice (Švarcová et al., 2009; Naumova et al., 1990; Campos-Suñol et al., 2009).

Zatímco měďnaté pigmenty minerálního typu jsou krystalograficky dobře definované, pigmenty měděnkového typu jsou v tomto ohledu poněkud komplikovanější. Měděnky můžeme rozdělit do dvou skupin – na neutrální a bazické. Neutrální měděnka – hoganit ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – krystalizuje v monoklinické soustavě a má modrozelenou barvu. Bazických měděnek je více typů; Scott (2002) a Kühn (1994) publikovali pět vzorců fází, které byly pravděpodobně dostupné jako historické pigmenty, nicméně nebyly připraveny fázově čistě a spolehlivá referenční data chybí. Jediná čistá bazická měděnka, která byla dosud syntetizována, má vzorec  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , krystalizuje v monoklinické soustavě a její difrakční záznam i infračervené spektrum bylo publikováno Švarcovou et al. (2011). Měděnky představovaly významné pigmenty od antických dob až do 19. století (Kühn, 1994) a jejich použití je zdokumentováno např. v gotických závěsných obrazech na desce, iluminacích, nebo obrazech na plátně z 15. až 17. století (Van Eikema Hommes, 2004).

Nedestruktivní laboratorní analytický postup identifikace měďnatých pigmentů jsme testovali na jednadvaceti vzorcích uměleckých děl. Prvním krokem bylo důkladné pozorování pod optickým mikroskopem vybaveným zdrojem UV záření. Měďnaté pigmenty mají zelenou, modrou a modrozelenou barvu; pod UV zářením o délce 365 nm jsou inertní. Následná prvková SEM-EDS analýza umožnila identifikaci typu přítomného pigmentu (Cu-C, Cu-S, Cu-Cl apod.). Analýza byla prováděna velmi podrobně, protože v některých případech odhalila přítomnost malých a sporadicky rozptýlených zrn, zejména měďnatých chloridů, které by jinak zůstaly nepoznány vzhledem k detekčním limitům následujících analýz. Další použitou metodou byla Ramanova spektroskopie. Vzhledem k tomu, že někteří autoři se setkali s fluorescencí při měření modrých a zelených materiálů excitační vlnovou délkou 785 nm (Petrová et al., 2012; Jehlička et al., 2011), použili jsme laser o vlnové délce 532 nm. I tak byla měření značně postižena fluorescencí, a založit identifikaci fáze na jednom pozorovatelném pásu ve spektru (přiřaditelném např. vibracím hydroxylové skupiny) je poněkud pochybné. V případě měděnky byla situace ještě ztížena nedostatkem referenčních dat. Následně jsme na vzorcích testovali mikro-FT-IČ v reflexním uspořádání. Tato analýza dosahovala dobrých výsledků, zejména při analýze volných fragmentů, u kterých byla vrstva více odkryta než by tomu tak bylo v příčném řezu, což vedlo k identifikaci měďnatých uhličitanů i některých síranů. Nicméně v některých případech nepříznivý poměr signálu k šumu neumožnil jednoznačnou identifikaci přítomných fází. Proto jsme zvolili mikro-FT-IČ analýzu v mikro-ATR uspořádání. Přestože jsme dosáhli lepšího poměru signálu k šumu, interpretace spekter vedla k velmi podobným výsledkům jako v případě spekter naměřených v reflexi. Byli jsme tak tedy schopni detekovat přítomnost vibrací síranu, ale již jsme nebyli schopni spolehlivě konkrétní síran určit. Mikro-FT-IČ spektroskopie obecně poskytla uspokojivé výsledky také při analýze pigmentů měděnkového typu – přestože spektrum nemohlo být přiřazeno neutrální či (jediné definované) bazické měděnce, byly zřetelně rozeznatelné pásy spojené s vibracemi octanů mědi (Obr. 3). Abychom určili konkrétní fáze

přítomné v barevné vrstvě, použili jsme pro analýzu mikrovzorků rtg. mikrodifrakci. Ta byla schopna jednoznačně rozlišit měďnaté pigmenty minerálního typu, např. posnjakit (hydratovaný síran měďnatý), nebo tři typy měďnatých chloridů v jednom vzorku – atakamit, paratakamit a bottalakit. V difrakčních záznamech naměřených na měděnkových vrstvách však překvapivě nebyly žádné linie, které by bylo možné měděnkám přiřadit (Obr. 3). Jediný vzorek, na kterém byl difrakční záznam měděnky naměřen, pocházel z polychromované enkaustiky; pojivem byl tedy vosk. Ostatní vzorky byly pojeny buďto olejem, nebo proteinovými pojivy (např. vajíčky), a navíc obvykle obsahovaly silně difraktující pigmenty, jako jsou olovnatá běloba nebo olovnato-cínčitá žluť. To nás podnítilo k provedení experimentů zkoumajících vliv proteinových pojiv a přítomnosti dalších materiálů v barevné vrstvě na identifikaci měděnky pomocí rtg. mikrodifrakce, které budou popsány v následující podkapitole.



**Obr. 3** Rtg. mikrodifrakční záznam a mikro-FT-IČ spektrum v reflexním uspořádání (po Kramersově-Krönigově transformaci) mikrovzorku obsahujícího měďnku. Rtg. mikrodifrakce: analyzovaná oblast a směr dopadu paprsku je vyznačen elipsou a šipkou na mikrofotografii fragmentu; K=kalцит, H=hydrocerussit, Q=křemen. Foto: S. Švarcová

#### 4. 2 DEGRADACE PIGMENTŮ

Pigmenty a pojiva spolu po stovky let koexistují v barevných vrstvách uměleckých děl. Tyto heterogenní materiály navzájem nevyhnutelně interagují, což ústí v jejich degradaci či dokonce barevnou změnu. Tyto změny mohou být iniciovány pouze složením barevné vrstvy, tedy způsobené vnitřními vlivy, nebo mohou být zapříčiněny vnějšími vlivy, jako jsou zvýšená teplota, zvýšená vlhkost (nebo jejich fluktuační), osvětlení či chemické prostředí (např. napadení solemi nebo chemikáliemi použitými při restaurování).

Změny iniciované vnitřními procesy v barevné vrstvě jsou komplikované a mnohé z nich ještě nebyly zkoumány. Příkladem studovaného, ale zatím nepříliš popsaného a pochopeného jevu je saponifikace, neboli zmýdelnění. Dochází k němu v olejomalbách s obsahem pigmentů na bázi těžkých kovů, jako je olovnatá běloba nebo olovnato-cínčitá žluť. Ty interagují s mastnými kyselinami v pojivu a vytváří se tak kovová mýdla, která krystalizují, agregují a prostupují barevnými vrstvami, což může vyústit až v jejich odprýskávání (Catalano et al., 2014; Osmond et al., 2012).

Mezi pigmenty, které jsou náchylné k degradaci vnitřními vlivy, patří i měděnka. Při rtg. mikrodifrakci měděnkové barevné vrstvy jsme nebyli schopni naměřit příslušný difrakční záznam. To je v rozporu s doporučeními, že měděnka – jakožto krystalická fáze – by měla být analyzována difrakčními technikami (Scott, 2002). Na druhou stranu jsou naše pozorování ve shodě s výsledky Van der Snickta et al. (2011), kteří rovněž nebyli schopni identifikovat zelený měďnatý pigment pomocí rtg. difrakce.

Abychom mohli sledovat vliv proteinových pojiv a silně difraktujících látek na detekci měděnky v barevné vrstvě, vytvořili jsme několik typů modelových vzorků. Nejprve byla připravena směs neutrální měděnky – hoganitu – v různých koncentracích s olovnatou bělobou ( $\text{PbCO}_3$ ) a olovnato-cínčitou žlutí ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ), které byly změřeny rtg. difrakcí. Zjistili jsme, že detekční limit hoganitu je 2 hm. %. Následně byl hoganit smíchán se žlutkem a kožním kličem; difrakční linie hoganitu v těchto směsích byly viditelné od 5 hm. %. Velmi zajímavým zjištěním bylo pozorování rozšíření difrakčních linií hoganitu ve směsi s kožním kličem indikujícím snížení jeho krystalinity. Pro zhodnocení vlivu pojiva a zároveň i silně difraktujících látek byly vytvořeny modelové vzorky hoganitu se stejným množstvím olovnato-cínčité žlutí ve vejci a kožním kliču. Ve směsi obsahující 5 hm. % hoganitu a 5 hm. %  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  ve vejci difrakční linie hoganitu zcela vymizely. V ekvivalentní směsi 5 hm. % hoganitu a 5 hm. %  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  v kožním kliču difrakční linie hoganitu sice byly detekovány, nicméně stejně jako v předchozím případě vzorků hoganitu v kožním kliču byly jeho linie značně rozšířené. Zdá se, že úplná ztráta krystalinity hoganitu je dlouhý proces, který je obtížné napodobit. Naše výsledky nicméně jasně ukazují, že na možnost detekce měděnky pomocí rtg. mikrodifrakce mají vliv jak proteinová pojiva, tak přítomnost olovnatých pigmentů.

Pigmenty podléhají změnám a degradaci způsobených jak vnitřními, tak i vnějšími vlivy – patří mezi ně UV světlo, zvýšená vlhkost nebo vystavení různým solným roztokům, což je degradační proces typický pro nástěnné malby. Degradace byla popsána například u žlutého sulfidu kademnatého (greenokitu), u různých olovnatých pigmentů, měďnatých pigmentů nebo rumělky (Van der Snickt et al., 2009; Kotulanová et al., 2009; Švarcová et al., 2009; Radepon et al., 2011).

Degradační studie pigmentů obvykle neberou v úvahu možnost ovlivnění uměleckých děl zvýšenou teplotou, nicméně i takové podmínky mohou nastat, a to ať už třeba intenzivním osvětlením, nebo relativně běžným restaurátorským zásahem – rentoalází, která spočívá v nažehlení nového plátna na zadní stranu starého a již degradovaného plátna za pomoci různých organických sloučenin (například voskopryskyřičné směsi, nebo moderních materiálů jako je BEVA 371, což je komplexní směs kopolymerů syntetické pryskyřice a vosku) (Hackney, 2004; Ackroyd, 2002). Zvýšené teploty urychlují oxidační procesy, což může negativně ovlivnit pigmenty s tendencí k oxidativní degradaci, mezi něž patří i vivianit. Je možné, že způsobily jeho zdokumentované změny z modré na šedou nebo žlutohnědou v barevných vrstvách uměleckých děl (van Loon, 2008; Spring and Keith, 2009; Spring, 2001).

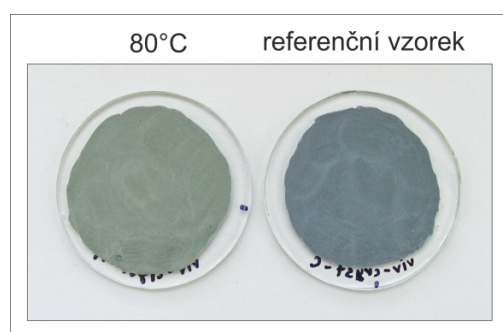
Oxidace vivianitu za zvýšených teplot může být sledována pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Dosavadní studie se však zaměřovaly buď na příliš vysoké teploty (od 200°C do 800°C) (Piña et al., 2010), nebo neuváděly přesnou teplotu, při které se vivianit začíná měnit (Hanzel et al., 1990). Strukturní změny vivianitu za zvýšených teplot byly studovány Tienem a Waughem (1969) pomocí rtg. difrakce (ex situ, analyzované vzorky byly nejdříve zahřáty a následně změřeny), nebo Poffet (2007), která vivianit měřila vysokoteplotní rtg. difrakcí (in situ). Zaměřovala se zejména na odolnost vivianitu za určitých teplot a popsala ztrátu intenzity jeho difrakčních linií.

Jelikož nebylo zcela jasné, za jakých teplot se vivianit začíná měnit, zaměřili jsme se na studium teplotních změn vivianitu pomocí Mössbauerovy spektroskopie, vysokoteplotní rtg. difrakce a řady modelových vzorků a experimentů zahrnujících i tradiční voskopryskyřičnou rentoaláž.

První použitou metodou studia byla vysokoteplotní rtg. difrakce. Změřili jsme tři vzorky s různým stupněm oxidace, které obsahovaly: (i) vivianit, (ii) vivianit + metavivianit, (iii) vivianit + metavivianit +  $\text{Fe}^{3+}$ -bohatý "metavivianit". K prvnímu poklesu intenzity difrakčních linií vivianitu došlo již při 70°C. Pokles pokračoval až do 160°C, kdy se struktura vivianitu zcela rozložila. V teplotním intervalu mezi 90°C a 110°C se obsah metavivianitu ve vzorcích (ii) a (iii) mírně zvýšil; následně klesal stejně jako obsah vivianitu. Výsledným žlutohnědým produktem po vysokoteplotní rtg. difrakčních měřeních nebyl santabarbarait, ale jiný amorfní fosfát s nižším obsahem vody.

Poffet (2007) pozorovala fluktuaci nejintenzivnější difrakční linie vivianitu při 75°C, což neodpovídá našim výsledkům, které naznačují pokles již při 70°C. Difrakční měření Piňňy et al. (2010) a Tiena a Waugh (1969), kteří vivianit analyzovali ex situ, nepokrývaly počáteční fáze strukturních změn; jejich měření začínala na teplotě 200 a 175°C. Představili jsme tak první vysokoteplotní rtg. difrakční studii pokrývající celý interval teplotní stability vivianitové struktury.

Následně jsme změřili vzorek (ii) obsahující vivianit a metavivianit pomocí Mössbauerovy spektroskopie; za pokojové teploty obsahoval 35%  $\text{Fe}^{3+}$ . Poté byl vzorek zahříván v několika krocích: 60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C a 130°C (každý krok trval 30 minut); po každém kroku bylo změřeno jeho Mössbauerovo spektrum. První pozorovatelná změna nastala po zahřátí na 90°C, kdy se obsah  $\text{Fe}^{3+}$  zvýšil na 45%, což je v souladu s pozorovaným nárůstem obsahu metavivianitu při stejné teplotě během měření vysokoteplotní rtg. difrakcí. Na druhou stranu je to v rozporu s grafem publikovaným Hanzelem et al. (1990), který naznačuje, že začátek oxidace vivianitu nastává zhruba při 105°C. Po zahřátí na konečný krok 130°C obsah  $\text{Fe}^{3+}$  dosáhl 80%.



**Obr. 4** Barevná změna podrceného a rozetřeného vivianitu po zahřátí na 80°C ve srovnání s referenčním vzorkem

Mössbauerovy spektroskopie 30 minut). Po každém kroku byly změny monitorovány pomocí UV/VIS spektrofotometrie a optické mikroskopie, po každém druhém kroku (80°C, 120°C a 160°C) byly vzorky analyzovány také rtg. difrakcí a FT-IČ spektroskopii v transmisním uspořádání. Nejvýznamnější změny byly pozorovány na podrcených přírodních krystalech s vodou a na syntetickém vivianitu s olejem. Po zahřátí na 80°C se barva přírodního vivianitu změnila z modré na šedou (Obr. 4), což odpovídá zdokumentovaným změnám v uměleckých dílech (van Loon, 2008; Stege et al., 2004). Měření rtg. difrakcí indikovalo mírnou amorfizaci,



zatímco FT-IČ ztrátu hydroxylových molekul. V případě vivianitu s olejem se zahřátí na 100°C projevilo zežloutnutím vivianitových zrn, která byla zcela obklopena olejem, zatímco skupina agregovaných vivianitových zrn si zachovala svoji modrou barvu. Výsledky tedy naznačují, že olej usnadňuje přenos tepla na vivianitová zrna.

Abychom otestovali vliv běžného restaurátorského postupu na malby na plátně s obsahem vivianitu, vytvořili jsme modelové olejomalby nanesením olejové barvy s podrceným přírodním vivianitovým pigmentem (ii) na podkladovou vrstvu železem bohatých hlinek. Jedno z pláten bylo ponecháno jako referenční vzorek, druhé bylo rentoalováno tradičním způsobem za použití žehličky a voskopryskyřičné směsi. Nejdříve jsme provedli rentoaláž za co nejnižší možné teploty (fluktuace okolo 51°C po dobu 10 min.), která nezpůsobila žádnou pozorovatelnou změnu. Pokračovali jsme tedy v zažehlování plátna, tentokrát po dobu 15 minut, kdy se teplota pohybovala okolo 76°C. Po tomto kroku vypadal vivianitová olejomalba mírně zešedle. Jelikož byly vzorky příliš velké na to, aby byly změřeny v UV/VIS spektrofotometru, provedli jsme analýzu RGB komponent pořízených fotografií čisté vivianitové barvy před a po rentoaláži. Z té bylo možné vyvodit ztmavnutí (vlivem nasycení plátna voskopryskyřičnou směsí) a ztrátu jemné modelace (zúžení RGB parametrů). Detailním studiem fotografií jsme zjistili, že větší zrna vivianitu zešedla, což bylo potvrzeno odebráním mikrovzorků ze zažehleného a referenčního plátna a jejich pozorování v příčném řezu. Šedé zrno v mikrovzorku po zažehlení jsme analyzovali Ramanovou spektroskopií a získané spektrum odpovídalo metavivianitu, zatímco zrna v referenčním mikrovzorku poskytovala pouze spektra vivianitu. Naše výsledky tak poukázaly na to, že je důležité pečlivě analyzovat umělecká díla před restaurátorskými zásahy, a že je třeba postupovat velmi opatrně v případě identifikace citlivých materiálů jako je vivianit.

V rámci tohoto doktorského výzkumu jsme provedli také prvotní experimenty vlivu zvýšené vlhkosti na vivianit, které měly velmi zajímavé výsledky. Modelové barevné vrstvy syntetického vivianitu s vodou a podrceného přírodního vivianitu (ii) s vodou byly vloženy na tři týdny do klimatické komory s nastavením pokojové teploty a 90% relativní vlhkosti. Experimentem se syntetický vivianit barevně značně změnil ze světle modré na sytě modrou, a první známky degradace byly pozorovány v jeho transmisním FT-IČ spektru – objevil se v něm pás 1010 cm<sup>-1</sup>, zatímco rtg. difrakční záznam zůstal stejný (pouze vivianit). Barva podrceného přírodního vivianitu ztmavla jenom o trochu, ale jeho difrakční záznam indikoval zhruba dvojnásobný obsah metavivianitu oproti stavu před experimentem. V těchto pokusech budeme pokračovat; díky nim se snad konečně podaří plně objasnit degradační řadu vivianitu, protože jak se zdá, vlhkost (na rozdíl od teploty) napodobuje přirozený proces oxidace vivianitu.

Zatímco degradace vivianitu za zvýšené teploty byla podrobně prostudována, studium degradačního procesu auripigmentu je teprve na začátku a musí být ještě experimentálně ověřeno. Během našeho materiálového výzkumu nástěnných maleb v Kuřívodech jsme identifikovali pomocí Ramanovy spektroskopie, rtg. mikrodifrakce a prvkového mapování SEM-EDS mimetit, hexagonální minerál s ideálním chemickým složením Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. V přírodě se mimetit nachází jako oxidační produkt galenitu a je relativně vzácný (Bernard and Hyršl, 2006). Jeho sporadické rozšíření naznačuje, že by jeho těžba zřejmě nebyla z ekonomického hlediska realizovatelná. Dosud byl výskyt mimetitu v uměleckých dílech zdokumentován pouze dvakrát: na malovaném povrchu antických kamenných stél v Řecku (325–275 př. Kr.) a v malovaných pohřebních dekoracích v Makedonii a Sýrii (2. století po Kr.) (Buisson et al., 2014; Eastaugh et al., 2004). Navrhli jsme,

že v Kuřívodech by mimetit mohl být degradační produkt auripigmentu v kombinaci s olovnatým pigmentem, v tomto případě miniem ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ).

Následující proces představuje možnou chemickou degradační dráhu auripigmentu za přítomnosti minia: vzhledem k tomu, že prostředí nástěnných maleb je zásadité díky vápenným omítkám, auripigment se stává méně stabilní a má tendenci se rozpouštět na thioarsenitany ( $\text{AsS}_3$ )<sub>3</sub> a arsenitany ( $\text{AsO}_3$ )<sub>3</sub> (Darban et al., 2011). Oxidace trojmocného arsenu na thioarseničnany ( $\text{AsS}_4$ )<sub>3</sub> a arseničnany ( $\text{AsO}_4$ )<sub>3</sub> by mohla nastat za působení vzdušného kyslíku. Zatímco na jiných částech maleb minium ztmavlo kvůli vzniku plattneritu ve shodě s dosud publikovanými daty o jeho degradaci (Kotulanová et al., 2009), v kombinaci s auripigmentem se jeho degradační dráha mění. Minium se bude přednostně redukovat na  $\text{Pb}^{2+}$  ionty a následně vznikne arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) a síra. Zvýšená aktivita rozpuštěných chloridových iontů za zvýšené vlhkosti v zásaditém prostředí by pak vedla k tvorbě chloroarseničnanů jako je mimetit. Nicméně tento proces byl navržen pouze teoreticky, a pro osvětlení probíhajícího degradačního procesu je potřeba provést důkladnou laboratorní experimentální studii.

## 5. ZÁVĚRY

Mikroanalytické a provenienční studie minerálních malířských pigmentů přinesly následující poznatky:

- pro identifikaci vivianitu a jeho degradačních produktů v barevné vrstvě jsou nejvhodnějšími strukturními analýzami rtg. mikrodifrakce, pokud je vrstva obsahující vivianit dostatečně odkrytá, a mikro-ATR mikro-FT-IC pro analýzu vrstev v příčném řezu;
- vivianit byl identifikován v sedmi obrazech od Jeana George de Hamiltona, zřejmě byl tedy používán konzistentně a proto může být použit pro provenienčně-autorské studie;
- srovnávací prvková analýza mineralogických vzorků a mikrovzorků uměleckých děl a také srovnání morfologie zrn indikují sedimentární původ vivianitového pigmentu použitého de Hamiltonem;
- strukturní poškození antozonitových vzorků může být sledováno na rozšíření jejich difrakčních linií a tmavší barvě, ale pozorované zvětšení mřížkového parametru nekoreluje se zvyšováním FWHM difrakčních linií;
- antozonit má charakteristické Ramanovo spektrum, které zpřesňuje jeho definici; může být úspěšně využito pro jeho identifikaci v mikrovzorcích uměleckých děl a potvrdit tak dobu předpokládaného vzniku díla vzhledem k omezené době historické těžby;
- velmi vzácný přírodní minerální pigment krokoit byl identifikován v unikátních nástěnných malbách v kostele sv. Havla v Kuřívodech; je to jeho teprve druhý doložený výskyt v evropském umění a podporuje dataci maleb do konce 13. století;
- vypracovaný mikroanalytický postup pro identifikaci měďnatých pigmentů v barevné vrstvě byl otestován na množství mikrovzorků z uměleckých děl a vedl k identifikaci jak pigmentů minerálního, tak pigmentů měďenkového typu.

Degradace pigmentů, ať už vnitřními nebo vnějšími vlivy, byla studována na různých typech modelových vzorků a experimentů. Bylo zjištěno, že:

- hoganit ztrácí krystalinitu v proteinových pojivech (zejména v kožním klišu); jeho detekce v barevné vrstvě je dále ztížena přítomností silně difraktujících pigmentů, jako jsou olovnatá běloba nebo olovnato-cínčitá žlutě;

- vivianit je citlivý na zvýšenou teplotu (jak ukázalo měření vysokoteplotní rtg. difrakcí, již 70°C působí mírnou amorfizací), přičemž oxidace začala po zahřátí na 90°C; vystavení teplotě 80°C způsobilo značné barevné změny, a to konkrétně z modré na šedou, což je změna popisovaná v některých uměleckých dílech – modelové experimenty ukázaly, že tyto změny mohou nastat např. při relativně běžné retnoaláži;
- byla teoreticky navržena degradační dráha auripigmentu v nástěnných malbách za přítomnosti olovnatých pigmentů, nicméně její ověření teprve proběhne navazující experimentální prací.

## 6. POUŽITÁ LITERATURA

- Ackroyd, P. (2002) The structural conservation of canvas paintings: changes in attitude and practice since the early 1970s. *Rev. Conserv.* 3: 3-14
- Bernard, J. H., Rost, R. (1992) Encyklopedie minerálů. Academia, Praha
- Bernard, J. H., Hyršíl, J. (2006) Minerals and their localities, Granit, Praha
- Berman, R. (1957) Some physical properties of naturally irradiated fluorite. *Am. Mineral.* 42:191-203
- Buisson, N., Burlot, D., Eristov, H., Eveno, M., Sarkis, N. (2014) The Tomb of the Three Brothers in Palmyra: The Use of Mimetite, A Rare Yellow Pigment, in A Rich Decoration. *Archaeometry*, DOI: 10.1111/arc.12087
- Campos-Suñol, M. J., De la Torre-Lopez, M. J., Ayora-Cañada, M. J., Dominguez-Vidal, A. (2009) Analytical study of polychromy on exterior sculpted stone. *J. Raman Spectrosc.* 40:2104-2110
- Catalano, J., Yao, Y., Muprhy, A., Zumbulyadis, N., Centeno, S. A., Dybowski, C. (2014) Nuclear Magnetic Resonance Spectra and Pb-207 Chemical-Shift Tensors of Lead Carboxylates Relevant to Soap Formation in Oil Paintings. *Appl. Spectrosc.* 68:280-286
- Chen, H., Stimets, R. W. (2014) Fluorescence of trivalent neodymium in various materials excited by a 785 nm laser. *Am. Mineral.* 99:332-342
- Chlumská, Š., Pechová, D., Šefců, R., Třeštíková, A. (2010) Examples of the use of fluorite in painting and sculpture of the late Gothic and early Renaissance in the historical art funds of Bohemia and Moravia; results of the partial investigation of selected works. Sborník 3. mezioborové konference ALMA v Praze, 24.-25. listopadu, *Acta Artis Academica*: 165-168, Akademie výtvarných umění v Praze, Praha
- Chukanov, N. V., Scholz, R., Aksenov, S. M., Rastsvetaeva, R. K., Pekov, I. V., Belakovskiy, D.I., Krambrock, K., Paniago, R. M., Righi, A., Martins, R. F., Belotti, F. M., Bermanec, V. (2012) Metavivianite,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : new data and formula revision. *Mineral. Mag.* 76:725-741
- Correia, A. M., Clark, R. J. H., Ribeiro, M. I. M., Duarte, M. L. T. S. (2007) Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859–1884). *J. Raman Spectrosc.* 38:1390-1405
- Cristini, O., Kinowski, C., Turrell, S. (2010) A detailed micro-Raman spectroscopic study of wall paintings of the period AD 100 – 200: effect of atmospheric conditions on the alteration of samples. *J. Raman Spectrosc.* 41:1410-1417
- Darban, A. K., Aazami, M., Meléndez, A. M., Abdollahy, M., Gonzalez, I. (2011) Electrochemical study of orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) dissolution in a NaOH solution. *Hydrometallurgy* 105:296-303
- Dill, H. G., Weber, B. (2010) Accessory minerals of fluorite and their implication regarding the environment of formation (Nabburg-Wölsendorf fluorite district, SE Germany), with special reference to fetid fluorite ("Stinkspat"). *Ore Geol. Rev.* 37:65-86
- Eastaugh, E., Walsh, V., Chaplin, T., Siddal, R. (2004) The Pigment Compendium – A Dictionary of Historical Pigments. Elsevier, Amsterdam
- Edwards, H. G. M., Villar, S. E. J., Eremin, K. A. (2004) Raman spectroscopic analysis of pigments from dynastic Egyptian funerary artefacts. *J. Raman Spectrosc.* 35:786-795
- Fagel, N., Alleman, L. Y., Granina, L., Hatert, F., Thamo-Bozso, E., Cloots, R., André, L. (2005) Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments. *Global Planet Change* 46:315-336
- Guastoni, A., Nestola, F., Mazzoleni, G., Vignola, P. (2007) Mn-rich graffonite, ferrisicklerite, stanekite and Mn-rich vivianite in a granitic pegmatite at Soe Valley, central Alps, Italy. *Mineral. Mag.* 71:579-585
- Hackney, S. (2004) Paintings on canvas: lining and alternatives. *Tate Papers* 2
- Hanzel, D., Meisel, W., Hanzel, D., Gütlich, P. (1990) Mössbauer effect study of the oxidation of vivianite. *Solid State Commun.* 76:307-310

- Howard, H. (2003) *Pigments of English Medieval Wall Painting*. Archetype Publications, Londýn
- Jehlička, J., Culka, A., Vandenabeele, P., Edwards, H. G. M. (2011) Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785 nm) excitation for field identification of minerals. *Spectrochim. Acta, Part A* 80:36-40
- Karl, D. (2009) Technological examination of the romanesque triumph-crucifix from the Holy cross church in Klöden, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 23:140-159
- Kosinova, A. (2002) From first aid to fluorite: Identification of a rare purple pigment. *V&A Conservation Journal* 42:6-8
- Kotulanová, E., Bezdička, P., Hradil, D., Hradilová, J., Švarcová, S., Grygar, T. (2009) Degradation of lead-based pigments by salt solutions. *J. Cult. Herit.* 10:367-378
- Kühn, H. (1994) In: Roy A. (Ed.) *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics* Vol. 2, Oxford University Press, Oxford
- Lichvár, P., Liška, M., Galusek, D. (2002) What is the true Kramers-Krönig transform? *Ceramics – Silikáty* 46:25-27
- Mattei, E., de Vivo, G., de Santis, A., Gaetani, C., Pelosi, C., Santamaria, U. (2008) Raman spectroscopic analysis of azurite blackening. *J. Raman Spectrosc.* 39:302-306
- Mattievich, E., Danon, J. (1977) Hydrothermal synthesis and Mössbauer studies of ferrous phosphates of the homologous series  $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39: 569-580
- Mazzeo, R., Joseph, E., Prati, S., Millemaggi, A. (2007) Attenuated Total Reflection–Fourier transform infrared microspectroscopic mapping for the characterisation of paint cross-sections. *Anal. Chim. Acta* 599:107-117
- Mugnaini, S., Bagnoli, A., Bensi, P., Droghini, F., Scala, A., Guasparri, G. (2006) Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation. *J. Cult. Herit.* 7:171-185
- Naumova, M. M., Pisareva, S. A., Nechiporenko, G. O. (1990) Green copper pigments of old Russian frescoes, *Stud. Conserv.* 35:81-88
- Nel, P., Lau, D., Hay, D., Wright, N. (2006) Non-destructive micro-X-ray diffraction analysis of painted artefacts: Determination of detection limits for the chromium oxide–zinc oxide matrix. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 251:489-495
- Nicholson, P. T., Shaw, I. (2000) *Ancient Egyptian Materials and Techniques*. Cambridge University Press, New York
- Osmond, G., Boon, J. J., Puskar, L., Drennan, J. (2012) Metal Stearate Distributions in Modern Artists' Oil Paints: Surface and Cross-Sectional Investigation of Reference Paint Films Using Conventional and Synchrotron Infrared Microspectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 66:1136-1144
- Petrová, Z., Jehlička, J., Čapoun, T., Hanus, R., Trojek, T., Goliáš, V. (2012) Gemstones and noble metals adorning the sceptre of the Faculty of Science of Charles University in Prague: integrated analysis by Raman and XRF handheld instruments. *J. Raman Spectrosc.* 43:1275-1280
- Piña, C., Arriola, H., Nava, N. (2010) Mössbauer spectroscopy of iron phosphate  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$  pigments. *J. Phys.: Conf. Ser.* 217:1-4
- Poffet, M. S. (2007) Thermal runaway of the dried sewage sludge in the storage tanks: from molecular origins to technical measures of smouldering fire prevention. Dissertation, Faculty of Science, University of Fribourg, Fribourg
- Poklonskaya, O. N., Khomich, A. A. (2013) Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions. *J. Appl. Spectrosc.* 80:715-720
- Pratesi, G., Cipriani, C., Giuli, G., Birch, W. D. (2003) Santabarbaraitite: a new amorphous phosphate mineral. *Eur. J. Mineral.* 15:185-192
- Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G., Mazzeo, R. (2010) New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials. *Acc. Chem. Res.* 43:792-801
- Radepont, M., de Nolf, W., Janssens, K., Van der Snickt, G., Coquinot, Y., Klaassen, L., Cotte, M. (2011) The use of microscopic X-ray diffraction for the study of HgS and its degradation products

- corderoite ( $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), kenhsuite ( $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) and calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) in historical paintings. *J. Anal. At. Spectrom.* 26:959-968
- Richter, M., Hahn, O., Fuchs, R. (2001) Purple Fluorite: A Little Known Artists' Pigment and Its Use in Late Gothic and Early Renaissance Painting in Northern Europe. *Stud. Conserv.* 46:1-13
  - Richter, M. (2007) Shedding some new light on the blue pigment 'vivianite' in technical documentary sources of northern Europe. *Art Matters, Netherlands Technical Studies in Art* 4:37-53
  - Schmedt auf der Günne, J., Mangstl, M., Kraus, F. (2012) Occurrence of Difluorine  $\text{F}_2$  in Nature – In Situ Proof and Quantification by NMR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.* 51:7847-7849
  - Scott, D. A. (2002) Copper and Bronze in Art – Corrosion, Colorants, Conservation. Getty Publications, Los Angeles
  - Sheldon, L. (2007) Blue and yellow pigments – the hidden colours of light in Cuyp and Vermeer. *Art Matters, Netherlands Technical Studies in Art* 4:97-102
  - Smith, G. D., Burgio, L., Firth, S., Clark, R. J. H. (2001) Laser-induced degradation of lead pigments with reference to Botticelli's Trionfo d'Amore. *Anal. Chim. Acta* 440:185-188
  - Spring, M. (2000) Occurrences of the Purple Pigment Fluorite on Paintings in the National Gallery. *National Gallery Technical Bulletin* 21:20-27
  - Spring, M. (2001) Pigments and color change in the paintings of Aelbert Cuyp. Aelbert Cuyp, exhib. Cat. National Gallery of Art, Ed. Wheelock Jr., A. K., Washington, 65-73
  - Spring, M. (2007-8) Pigments in sixteenth-century European painting, Making Art in Tudor Britain, Abstracts from Academic Workshops, National Gallery, Londýn
  - Spring, M., Keith, L. (2009) Aelbert's Cuyp Large Dort: Colour Change and Conservation. *National Gallery Technical Bulletin* 30<sup>th</sup> Anniversary vol.
  - Srivastava, H., Lauer, H. V., Chase, L. L., Bron, W. E. (1971) Raman frequencies of fluorite crystals. *Phys. Lett.* 36A:333-334
  - Stege, H., Tilenschi, C., Unger, A. (2004) Known and unknown. New research in Vermeer's palette in the Procureur. In: Johannes Vermeer. Bei der Kupplerin. Eds. Neidhardt, U., Giebe, M., exhibition catalogue. Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Dráždany, 77-82
  - Šrein, V., Šreinová, B., Hradilová, J. (2010) Historical Exploitation of Fluorite as a Painting Pigment in Central Europe in the 15<sup>th</sup> - 16<sup>th</sup> Centuries. Sborník 3. mezioborové konference ALMA v Praze, 24.-25. listopadu, *Acta Artis Academica*: 213-225, Akademie výtvarných umění v Praze, Praha
  - Švarcová, S., Hradil, D., Hradilová, J., Kočí, E., Bezdička, P. (2009) Microanalytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals. *Anal. Bioanal. Chem.* 395:2037-2050
  - Švarcová, S., Kočí, E., Bezdička, P., Hradil, D., Hradilová, J. (2010) Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science. *Anal. Bioanal. Chem.* 398:1061-1076
  - Švarcová, S., Klementová, M., Bezdička, P., Lasocha, W., Dušek, M., Hradil, D. (2011) Synthesis and characterisation of single crystals of the layered copper hydroxide acetate  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . *Cryst. Res. Technol.* 46:1051-1057
  - Švarcová, S., Bezdička, P., Hradil, D. (2012) Origin, Composition and Stability of Copper Pigments in Wall Paintings. Sborník 4. mezioborové konference ALMA v Praze, 21.-23. listopadu, *Acta Artis Academica*: 213-225, Akademie výtvarných umění v Praze, Praha
  - Tien, P.-L., Waugh, T. C. (1969) Thermal and X-ray studies on earthy vivianite in Graneros shale (upper cretaceous), Kansas. *Am. Mineral.* 54:1355-1362
  - Van der Snickt, G., Dik, J., Cotte, M., Janssens, K., Jaroszewicz, J., De Nolf, W., Groenewegen, J., Van der Loeff, L. (2009) Characterization of a Degraded Cadmium Yellow (CdS) Pigment in an Oil Painting by Means of Synchrotron Radiation Based X-ray Techniques. *Anal. Chem.* 81:2600-2610
  - Van der Snickt, G., Miliiani, C., Janssens, K., Brunetti, B. G., Romani, A., Rosi, F., Walter, P., Castaing, J., De Nolf, W., Klaassen, L., Labarque, I., Wittermann, R. (2011) Material analyses of 'Christ with singing and music-making Angels', a late 15th-C panel painting attributed to Hans Memling and assistants: Part I. non-invasive in situ investigations. *J. Anal. At. Spectrom.* 26:2216-2229

- Van Eikema Hommes, M. (2004) Changing Pictures – Discoloration in 15<sup>th</sup>-17<sup>th</sup>-Century Oil Painting. Archetype Publications, Londýn
- van Loon, A. (2008) Color changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil paintings. Dissertation, University of Amsterdam, Amsterdam
- Vlček, V., Skála, R., Goliáš, V., Drahekoupil, J., Čížek, J., Strnad, L., Ederová, J. (2012) Effect of natural irradiation in fluorites: possible implications for nuclear waste management? *J. Geosci.* 57:45-52
- Želinská, J. (2012) Parciálne výsledky výskumu výskytu *fluoritu* vo farebných vrstvách. Štúdia k technologii malby gotického křídlového oltára. *Sborník Fóra pro konzervátory-restaurátory*, Brno 2012, 18-27

## 1. INTRODUCTION

Due to the period painting technique, historical painted works of art commonly have an intricate inner structure composed of a series of consecutive layers. Each layer consists of dye(s)/pigment(s) and binder, thus creating a mixture of both organic and inorganic components. These complicated mixtures may be prone to degradation processes, either caused by the chemical composition or by external agents (e.g. intense lighting, increased temperature or humidity). To study the employed materials, their potential degradation as well as the painting technique in detail, it is usually necessary to obtain micro-samples of the studied works of art; the sampling commonly takes place during restoration/conservation campaign. Since the impact on the artwork needs to be kept to minimum, the size of the micro-samples rarely exceeds 1 mm. These micro-samples are extremely heterogeneous and tiny, which pushes the limits of the employed micro-analytical methods. They are also unique and scarce, therefore, the analyses should be performed in a non-destructive way.

To study the stratigraphy, i.e. the layout of the present layers, micro-samples are embedded in synthetic resin and ground to obtain cross-section. The first step in their analysis is visual observation under optical microscope. This stage is vital as it differentiates the individual layers and determines their sequence, which may – among others – reveal later overpaintings. It also suggests the present pigments and their potential degradation. The second step of the analysis is scanning electron microscopy – energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). SEM-EDS leads to determination of elemental composition of the layers as well as of the individual grains. In practice, optical and scanning electron microscopies are usually the only methods used for the analysis of micro-samples of works of art.

The mineralogical approach to micro-analysis focuses on structural information of the present phases, deals with natural degradation processes of minerals accompanied by structural changes, and relates structural/elemental characteristics of minerals with their respective geological origin. For this approach, it is necessary to employ structural methods like vibrational (infrared and Raman) spectroscopies or X-ray micro-diffraction.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) is a versatile method and can be used for the identification of both organic and inorganic components. For the analysis of micro-samples, its most commonly applied mode is the reflection one. However, it has several disadvantages – in the collected spectra, there are distortions which either represent a predictable physical response and thus may be mathematically corrected (Lichvár et al., 2002), or they are related to “non-ideal” nature of the samples (they are e.g. not completely flat, not enough reflective), which may represent a challenge in the process of interpretation. Good spectra with satisfactory signal-to-noise ratio may usually be collected from 20x20  $\mu\text{m}$  size of the analysed area (Prati et al., 2010). The micro-attenuated total reflectance (micro-ATR) mode has better resolution as well as noise (Mazzeo et al., 2007) and the collected spectra are often very similar to the transmission ones. However, micro-ATR micro-spectroscopes do not belong, so far, among common laboratories' instrumentation.

Compared to infrared micro-spectroscopy, Raman micro-spectroscopy has an excellent spatial resolution, which reaches 1  $\mu\text{m}$ . On the other hand, measurements may be hindered by the presence of undesirable fluorescence, which may completely prevent the identification of the studied material (Correia et al., 2007; Cristini et al., 2010). Since the



studied material is excited by laser, another issue is its potential thermal degradation. Therefore, the laser power has to be carefully monitored and appropriately adjusted (Smith et al., 2001; Mattei et al., 2008).

An excellent method of structural analysis is X-ray micro-diffraction (micro-XRD). It has an extensive database of reference diffraction patterns, and the analysed crystalline materials always produce signal (if present in a sufficient amount, usually around several wt. %) (Švarcová et al., 2010; Nel et al., 2006). On the other hand, the analysis has its limitations due to the small irradiated area (e.g. an ellipse with a constant width of 142  $\mu\text{m}$  (Švarcová et al., 2010)) – sufficient amount of crystallites of the studied phase has to be present there. Since the samples cannot be ground for the analysis, it is limited also by the coarseness of the material – Švarcová et al. (2010) showed that the maximum grain size for reliable identification is 20-30  $\mu\text{m}$ . Micro-XRD is a bulk analysis and it commonly contains superimposed diffraction patterns of several crystalline substances, which may be successfully assigned in combination with SEM-EDS elemental analysis.

These methods can be applied on a whole range of painting mineral pigments that has been used throughout the history. Eastaugh et al. (2004) cover them comprehensively. Some of the most wide-spread mineral pigments are hydrocerussite and cerussite (lead white), yellow goethite and orpiment, earthy pigments (mixtures of clay minerals, iron oxides/hydroxides, manganese oxides etc., which may result in various colours like white, yellow, orange, red, brown or almost black), red hematite, cinnabar or realgar, blue azurite and lazurite, green earths (mainly glauconite or celadonite), hoganite or malachite. The palette of mineral pigments is extensive with more rarely occurring ones like jarosite, crocoite, chrysocolla, posnjakite, brochantite, atacamite, aerinite, vivianite, antozonite etc.

For this Ph.D. research, pigments were selected based on several criteria. The first one was the usability for provenance or authorship studies; another aspect was the tendency to degradation, and finally, undescribed analytical detection of the pigment in micro-samples.

## **2. AIMS OF THE STUDY**

The first aim of this work was to study historical mineral painting pigments important for the provenance and authorship studies, either in a geological sense (the place of origin/type of locality of the mineral pigment), or in an art-historical one (indications of affiliation with certain geographical areas or workshops). Consequently, following rare mineral pigments, which are generally highly suitable for this purpose, were studied: vivianite, naturally irradiated fluorite and crocoite. The group of clay minerals, even though also very important in this respect, has not been included in this study, since they represent a very wide topic and would exceed the scope of this thesis.

Another aim of the work closely interconnected with the first one was the performance of correct micro-analysis of the above-stated pigments in the tiny micro-samples obtained from works of art. It was further complemented by the study of micro-analytical evidence of copper-based pigments, whose chemical similitude represents an analytical challenge.

Finally, the subjects of study encompassed also pigment degradation. The aim was to clarify the degradation processes of hoganite, to evaluate the influence of external agents on the degradation of vivianite, and to suggest the degradation pathways of orpiment.

### 3. MATERIALS AND METHODS

#### 3. 1 MATERIALS

Several types of samples were studied within the range of this Ph.D. research. They can be divided into three types: mineralogical samples, micro-samples of works of art and model samples.

The mineralogical samples encompassed 12 samples of vivianite from different localities, 16 samples of naturally irradiated fluorite – antozonite – from 6 localities, 3 differently coloured fluorite samples and 1 reference synthetic fluorite from Sigma Aldrich.

The micro-samples obtained from works of art were studied either as loose fragments, or were first embedded in synthetic resin, ground and studied in cross-section. The number of the micro-samples with respective mineral pigments was following: 8 micro-samples with vivianite, 2 micro-samples with naturally irradiated fluorite, 5 micro-samples with crocoite or mimetite and 21 micro-samples with copper-based pigments. They originated from artworks created in the 13<sup>th</sup> to the 18<sup>th</sup> century: easel and panel paintings, wall paintings, polychromed sculptures and one reverse painting on glass. They usually depicted religious motifs, but also profane themes, e.g. portraits of horses.

Finally, model samples were prepared for better understanding of degradation processes and of the means of detection of hoganite and vivianite. Hoganite was mixed with highly diffracting phases with which it has been commonly applied in the paint layer: lead white ( $\text{PbCO}_3$ ) and lead-tin yellow ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) in various ratios in order to determine its detection limit by X-ray diffraction. Then, hoganite was prepared with proteinaceous binders (egg yolk, skin glue) to observe their effect on hoganite's structure and, again, its detection limit. To monitor the influence of both the binders and the highly diffracting compounds, mixtures of hoganite with egg/skin glue and lead-tin yellow were prepared and analysed.

For the preparation of vivianite model samples, vivianite has been synthesised by an adapted procedure, since previously reported methods led to multicomponent products (Mattievich and Danon, 1977). Consequently, two types of vivianite paint layer model samples were created: (i) to observe the morphology of vivianite pigment prepared from ground-up crystals in micro-sample in cross-section, a model sample composed of lead white + chalk (calcite) ground and lead white + vivianite pigment (Kremer Pigmente) was prepared and micro-sampled; (ii) for the evaluation of temperature-related behaviour of vivianite paints, synthetic vivianite was mixed with four main historic binders: oil, egg yolk, skin glue and water; to compare the behaviour of synthetic and natural vivianite, freshly ground-up vivianite crystals were mixed with water; all these were applied on glass substrates. For the evaluation of a relatively common conservation/restoration procedure of canvas paintings – relining (i.e. ironing of a new canvas from the back of the old, degraded one, using organic matters like wax-resin mixture) – on vivianite-containing paints, two oil-on-canvas mock-ups were prepared, one for the testing, one as a reference. On the ground created from iron-rich earths, freshly ground-up vivianite crystals were applied in oil.

#### 3. 1 METHODS

The first method used for the study of vivianite's structural changes related to increased temperatures (in situ) was high-temperature X-ray diffraction. The X-ray

diffraction patterns were measured on PANalytical X'Pert PRO diffractometer at 25°C and between 40°C and 200°C with a step of 10°C in the range of 10 to 50° 2Theta.

Then, ex situ temperature experiments were performed with vivianite model paint layer samples. They were inserted into the Memmert oven and heated in separate steps to 60°C, 80°C, 100°C, 120°C, 160°C and 200°C (each step = 30 minutes). Before the heating and after every second step, all the samples were photographed, analysed by optical microscopy, UV/VIS spectrophotometry, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) in transmission and X-ray diffraction. After every heating step, the samples were photographed and measured by UV/VIS spectrophotometry.

For the execution of traditional relining of oil-on-canvas mock-up, 50 ml of damar resin was mixed with 100 ml of beeswax and 30 ml of turpentine and heated. For the monitoring of the temperature, irreversible temperature indicators (Testoterm, Testo AG, Lenzkirch) were applied to the painted side of the canvas; during the relining, the temperature was also monitored by an infrared thermometer Voltcraft IR-364 (optics: 30:1).

Optical microscopy of the micro-samples of works of art and model samples has been performed on the following three microscopes: Olympus BX 60, Olympus BX 40 and Axio Imager A.2 from Zeiss.

For the non-invasive measurement of elemental composition of wall paintings in Kuřivody, Czech Republic, two types of portable X-ray fluorescence were used: XMET 3000 TXR from Oxford Instruments and Delta Premium from Innov-X. The elemental composition of (micro-)samples has been analysed by scanning electron microscopy – energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) on Philips XL30 CP and Jeol JSM6510. The measurements were performed in low vacuum mode, which allowed analysis of samples without conductive coating of their surface.

The powder X-ray diffraction patterns were collected using PANalytical X'Pert PRO diffractometer equipped either with Co<sub>Kα</sub> or Cu<sub>Kα</sub> conventional X-ray tube; X-ray micro-diffraction has been performed with Co Kα tube with point focus, an X-ray monochromator with a diameter of 0.1 mm, and a multichannel detector X'Celerator with an anti-scatter shield. Unit cell refinement was done by the least squares method, as implemented in the HighScorePlus software and ACPAR programme.

For the measurement of Raman spectra, two Raman micro-spectroscopes have been employed: Renishaw In Via Reflex (514.5 nm, 785 nm excitation wavelength) and Thermo Scientific DXR Raman Microscope (445 nm, 532 nm, 633 nm, 780 nm excitation wavelength). The analyses with 1064 nm laser excitation were performed on Thermo Nicolet 6700 FT-IR equipped with a Nexus FT Raman module.

The Fourier-transform infrared spectra were collected in three modes: transmission (Thermo Scientific Nicolet NEXUS 670 FT-IR), reflection (microscope Continuum and Thermo Scientific Nicolet NEXUS spectrometer; Thermo Scientific Nicolet iN10 microscope) and micro-attenuated total reflectance, i.e. micro-ATR (Thermo Scientific Nicolet iN10 microscope equipped with germanium Slide-On Micro-Tip ATR crystal).

Mössbauer spectroscopy was employed to determine the ratio of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in the ground vivianite crystals which were used for the creation of model paint layer samples with water, oil-on-canvas mock-ups and studied by high-temperature X-ray diffraction. The spectra were collected on Wissel spectrometer in transmission mode with <sup>57</sup>Co diffused into

an Rh matrix as a source moving with constant acceleration. To monitor the oxidation changes with increasing temperature, vivianite sample was heated in separate steps to 60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C (each step = 30 minutes) and measured (ex situ) by Mössbauer spectroscopy.

The UV/VIS spectrophotometry has been performed on Lambda 35 from Perkin Elmer Instruments and Cary 4000 UV-VIS (Agilent) spectrophotometers, both equipped with an integrating sphere. The obtained reflectance results were transformed into CIE L\*a\*b 1964 space using the Color program.

For the comparison of colour of samples which were either too big or too dark to be measured by the above-stated spectrophotometers, the analysis of image histograms has been performed. The samples were photographed using Canon D500 Rebel camera under controlled light (D65 light source) and with fixed parameters (position of the sample, camera and light source, shutter speed, aperture, objective, focus and white balance). These constant conditions ensured that the histograms of the photographs were comparable.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

This section summarises results presented in five papers accompanying the thesis in Appendix A. The first part focuses on the micro-analytical detection of rare pigments vivianite, naturally irradiated fluorite – antozonite and crocoite and how their correct identification may contribute to provenance/authorship studies or dating of the works of art. The micro-analytical section is concluded with the procedure of copper-based pigments' identification in the paint layer. The second part deals with pigment degradation caused by internal/external agents; special attention is being paid to hoganite and vivianite.

### 4. 1 MICRO-ANALYSIS OF MINERAL PIGMENTS AND THEIR PROVENANCE/AUTHORSHIP STUDIES

Vivianite is a phosphate mineral ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) with monoclinic crystal structure. In nature, it can be found in the form of crystals or various types of aggregates; the prevailing aggregate type is the earthy one (Bernard and Rost, 1992). Earthy vivianite is a common mineral admixture in sedimentary reduction environments including peat bogs, iron bog ores or lacustrine and marine sediments, while vivianite crystals and its aggregates are formed e.g. in the so-called gossans, oxidation zones of iron sulphide deposits, greisenitic (Sn), high temperature Pb-Zn ore dikes deposits and pegmatites (Bernard and Rost, 1992; Fagel et al., 2005; Guastoni et al., 2007).

Thanks to its subtle blue colour, vivianite had been employed as a historical painting pigment. Up to now, it has not been settled whether earthy vivianite or ground-up crystals have been used for the pigment production. Vivianite is a rare pigment and, so far, has been identified in only about seventy works of art. Its documented usage in Europe stretches from 1050 to 1780, and the main countries of artworks' origin are Germany, Austria and The Netherlands (Richter, 2007). In some of the artworks, vivianite was reported to change from blue to grey or yellowish brown (van Loon, 2008; Spring and Keith, 2009; Spring, 2001). It seems that the changes may be related with vivianite's naturally occurring oxidative degradation accompanied by colour change from white (pristine vivianite) to blue and, finally, to yellowish brown (Pratesi et al., 2003). There has been some discussion about vivianite's mineralogical degradation series, but the current knowledge is following: vivianite (monoclinic,  $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) – metavivianite (triclinic,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) –  $\text{Fe}^{3+}$ -

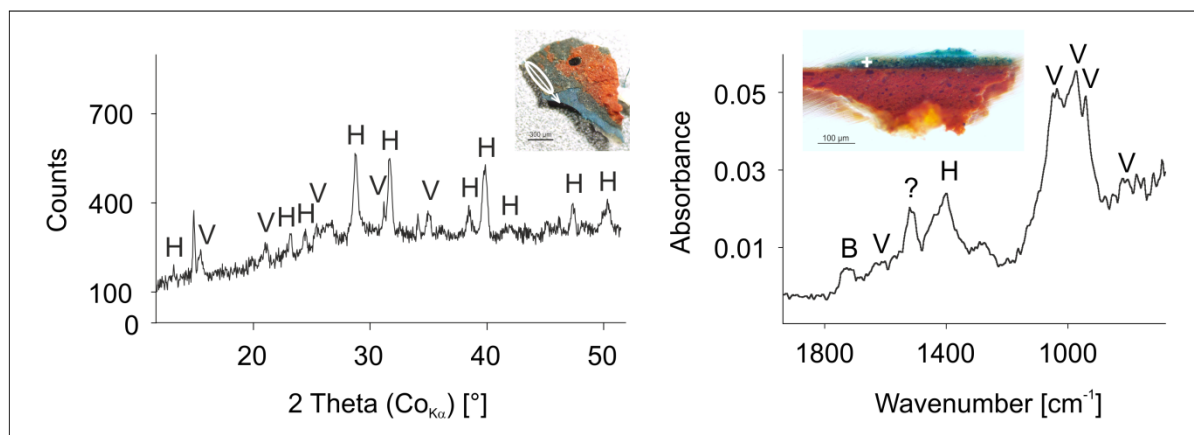
rich “metavivianite” (triclinic with different cell dimensions) – santabarbaraite (amorphous,  $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Chukanov et al., 2012).

The identification of vivianite in paint layer has been described by several authors (Sheldon, 2007; van Loon, 2008; Spring and Keith, 2009; Karl, 2009; Howard, 2003), but they mainly relied on optical and SEM-EDS microscopies. Therefore, we have focused on unambiguous identification of vivianite and its degradation products in the paint layer, which is complicated due to occurring colour changes, but also on its applicability for authorship studies and its regional provenance study.

First of all, we have analysed twelve mineralogical samples of vivianite from diverse localities by SEM-EDS. This enabled us to differentiate six groups containing following minor elements: (i) Mn (samples from Mn-rich pegmatite, pyrite-rich graphitic shales overlaid by Mn-carbonates), (ii) Mn + Zn (“limonitic” iron-ore deposits), (iii) Mg (sedimentary basins), (iv) Ca + Ti (limestone), (v) Na + Si + Al + Mg + Mn + Ca + S (peat bogs) and (vi) no admixtures (clays). Then, we have analysed micro-samples of seven paintings by Jean George de Hamilton (1672-1737), a painter who was active particularly in Germany, Austria and southern Bohemia. The Fe-P-rich grains were found to contain a range of elements: Si, Al, Mn, Na, Ca, K, Mg and S. However, the analysis was distorted by contamination of the grains by adjacent materials during sample preparation (grinding) and larger excitation volume that was being analysed compared to vivianite grain size, therefore, an elemental mapping has been performed. It indicated that the only element truly specific for the Fe-P grains is manganese; the other elements were present also in the surroundings. The comparison of the grain morphology with model samples created from vivianite prepared from ground-up crystals and a relatively wide range of minor elements led to conclusion that the vivianite in de Hamilton’s paintings is earthy and of sedimentary origin, most probably from peat bogs.

To study the analytical response of vivianite and its degradation products, vivianite mineralogical samples were studied by XRD, Raman spectroscopy and FT-IR in transmission. A sample which was found to contain all three (meta)vivianite crystalline phases by XRD was selected for comparison with the vibrational spectroscopies. The collected Raman spectra were ascribable to partly oxidised vivianite and metavivianite, FT-IR spectrum contained bands of both vivianite and metavivianite. The  $\text{Fe}^{3+}$ -rich “metavivianite” is not a very-well described phase and its vibrational spectra have not been published – nevertheless, no bands that could be ascribed to it have been observed in the spectra of our sample. Subsequently, the structural analyses, in their micro-configuration, were applied on micro-samples. Raman spectroscopy was hindered by fluorescence regardless of the employed excitation wavelength (514.5 nm, 633 nm and 785 nm). If the Fe-P-rich layer was sufficiently exposed (width around 500  $\mu\text{m}$ ), it was analysed by micro-XRD. Thanks to micro-XRD, two of the micro-samples were found to contain vivianite (Fig. 1). Micro-FT-IR in reflection did not yield sufficient signal-to-noise ratio for unambiguous spectral interpretation, in contrast to micro-ATR, thanks to which a vivianite spectrum has been discerned (Fig. 1). However, the low concentration of vivianite in some of the layers (in mixture with lead white) prevented its micro-FT-IR detection and the identification had to rely solely on SEM-EDS.

We have identified rare mineral pigment vivianite in seven canvas paintings by Jean George de Hamilton. Vivianite seems to be used consistently as an author’s preference and can be profitably used for authorship studies.



**Fig. 1** Micro-X-ray diffraction pattern and micro-ATR micro-FT-IR spectrum of micro-sample obtained from a painting by J. G. de Hamilton (B=binder, H=hydrocerussite (i.e. lead white), V=vivianite); micro-XRD: the analysed area and the incident beam direction are marked by the ellipse and the arrow, respectively, on the microphotograph of the fragment; micro-FT-IR: white cross in the microphotograph indicates the position of vivianite-rich layer. Photo: Z. Čermáková

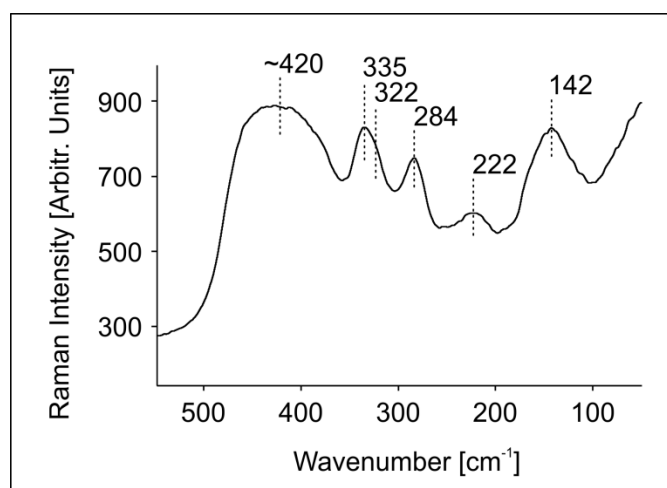
Fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) is a cubic mineral; in nature, it can be found most often in the form of granular to massive aggregates or cubic crystals (Bernard and Hyršl, 2006). Dark violet-black to black variety of fluorite with structural dislocations due to natural irradiation is commonly called antozonite or fetid fluorite. When crushed, it emanates a peculiar smell, which has been only recently identified as elemental difluorine (Schmedt auf der Günne et al., 2012). Antozonite can be found in Sn-W and Sn-Cu ore veins and related greisens, Pb ore veins or fluorite-barite veins (Bernard and Hyršl, 2006). Thanks to antozonite's deep and saturated colour unrivalled by other fluorite's colorations, antozonite has been used as a historical painting pigment (Richter et al., 2001).

Violet fluorite is a rare pigment and, so far, has been identified in only about forty works of art. In Europe, dark violet fluorite was found in artworks originating from ca. 1450 to ca. 1550 in Switzerland, Germany, throughout the Central European region as well as in The Netherlands (Chlumská et al., 2010; Spring, 2007-8; Želinská, 2012; Kosinova, 2002; Spring, 2000). It seems that the usage of dark violet fluorite pigment is related with its period extraction. Šrein et al. (2010) have studied dark violet to black fluorite from several localities in the Czech Republic, Germany and Poland. They have identified Wölsendorf, Germany, as the most probable source of the antozonite pigment – it contained the highest proportion of dark-coloured grains and had been mined for silver ore from ca. 1450 to 1520-1550.

Fluorite may be easily detected in the micro-samples of works of art due to its unique elemental composition, but the SEM-EDS cannot display the structural damage of antozonite. Dill and Weber (2010) have published antozonite's Raman spectrum in the 400-2400  $\text{cm}^{-1}$  range. However, it does not actually depict Raman bands of fluorite, since fluorite has a very simple spectrum with only one band at 322  $\text{cm}^{-1}$  (Srivastava et al., 1971). X-ray diffraction studies of antozonite samples have been performed e.g. by Vlček et al. (2012) and Berman (1957). They showed that antozonites' patterns have broadened diffraction lines and the shift of their position indicates an increase of unit cell parameter in comparison to synthetic standard.

Since it was not clear whether antozonite has a specific Raman spectrum and how it potentially relates to structural damage observable by XRD and its colour, we have studied sixteen antozonite samples and white synthetic fluorite standard by XRD, Raman spectroscopy and analysis of image histograms.

The X-ray diffraction patterns of antozonites showed broadening of diffraction lines (i.e. increased full-width half-maximum, FWHM) in thirteen of the studied samples; three samples had FWHMs comparable to synthetic standard. The measured values of FWHM of the 111 diffraction line ranged from 0.054 to 0.114° 2 Theta. All the studied mineralogical samples were dark-coloured; they were either violetish black or black. When ground, the range of the observable colours broadened to light violet – deep violet – violetish black – black. Since the UV/VIS spectra of the black samples exhibited total absorption and it was not desirable to dilute them for the analysis, all the ground samples were photographed under fixed conditions, each photograph's histogram has been averaged and the averages were compared with the respective FWHMs of the 111 diffraction lines. The histogram averages correlated with the FWHMs (coefficient of determination  $R^2=0.7208$ ). On the other hand, the reported increase of the unit cell parameter (Vlček et al., 2012) has been observed, but was not in direct proportion to increase of the FWHM. Our results showed that the structural disorder of antozonites may be observed on the broadening of their diffraction lines and decreasing lightness, but not on the increase of the unit cell parameter.



**Fig. 2** Raman spectrum representing all the obtained antozonite spectra collected with 532 nm excitation

By analogy to Raman spectra of irradiated diamonds, these bands may be ascribed to local vibrations of complexes of radiation-induced point defects (Poklonskaya and Khomich, 2013). To check whether the spectrum is truly specific for antozonite, three differently coloured samples (bluish, green and yellow) were analysed. Neither of them had similarly positioned bands. Interestingly, in the antozonite spectra collected with 445 nm and 780 nm wavelengths, there were numerous broad bands also in the region above 500  $\text{cm}^{-1}$ . It seems that they were fluorescence bands related to the content of rare earth elements, as reported e.g. by Chen and Stimets (2014).

Raman spectroscopic study using five excitation wavelengths (445 nm, 532 nm, 633 nm, 780 nm and 1064 nm, which, however, yielded only broad fluorescence signal) clearly indicated that antozonite has a specific Raman spectrum in the region under 500  $\text{cm}^{-1}$  (five broad bands positioned at approx. 420, 335, 284, 222 and 142  $\text{cm}^{-1}$ ) in all four laser wavelengths (Fig. 2). The intensity of the 335  $\text{cm}^{-1}$  band in comparison to the intensity of the 322  $\text{cm}^{-1}$  fluorite band was higher in the samples with higher structural damage (as indicated

The results of the study of antozonite mineralogical samples were applied on the micro-samples originating from a Triptych with St. Jacob the Younger and St. Philip located in the Chapel of St. Wenceslaus and St. Ladislaus, Italian Court in Kutná Hora, Czech Republic, created by anonymous Master in 1497. Micro-XRD could not be applied due to thinness of

the layers and insufficient accuracy of the method for reliable crystal structure calculations. Raman spectroscopy of the dark violet fluorite grains (532 nm laser) yielded antozonite spectrum with pronounced  $335\text{ cm}^{-1}$  band indicating higher level of radiation-induced damage.

The results showed that Raman spectroscopy can be profitably used for the detection of antozonite in the micro-samples of works of art. Furthermore, its specific Raman spectrum may enrich its rather vague mineralogical definition (dark colour, characteristic smell during grinding). In addition, antozonite's identification in the work of art may indicate its period of creation.

Crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ) is a monoclinic mineral, which usually forms as an oxidation product of galena in basic and ultrabasic Cr-rich rocks (Bernard and Hyršl, 2006). Its colour is brilliant red-orange to orange (Bernard and Hyršl, 2006); when ground, its colour ranges from yellow to orange. Crocoite is a rare mineral and even rarer pigment. It has been identified in several Egyptian funerary artefacts (Edwards et al., 2004; Nicholson and Shaw, 2000), but its usage in European art has been reported only once, in the 13<sup>th</sup> century wall paintings under the floor of Siena Cathedral, Italy (Mugnaini et al., 2006).

In the course of a complex material research of wall paintings in St. Gallus church in Kuřívody, Czech Republic, portable X-ray fluorescence measurements indicated a surprising presence of chromium in yellow-coloured parts. Subsequently, SEM-EDS analysis of the obtained micro-samples showed that the deep yellow grains contain chromium and lead. However, the micro-XRD could not reliably confirm the presence of any Cr-Pb phase due to their small amount in the paint layer. Consequently, Raman spectroscopy has been applied and confirmed the presence of crocoite.

Our report of natural crocoite's employment as a painting pigment in Kuřívody is of utmost importance, because it is only a second report of its usage in European art. The paintings in Siena cathedral were created in 1270 (Mugnaini et al., 2006), therefore, the identification of crocoite supports the dating of Kuřívody figural wall paintings into the end of the 13<sup>th</sup> century.

Copper-based pigments represent a large group of compounds. Due to their diversity, we have focused in our study on the ones used in the European painting since mediaeval times up to the 18<sup>th</sup> century. These can be divided into two groups: mineral-type copper pigments (either natural or artificially prepared) and verdigris-type copper pigments (artificially prepared copper acetates; only neutral verdigris has mineralogical analogue – hoganite).

The most wide-spread representatives of mineral-type copper pigments are copper carbonates: blue azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) and green malachite ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ). Copper chloride pigments are more rare and encompass e.g. structural polymorphs with identical chemical composition  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  – atacamite, paratacamite, clinoatacamite or bottalackite. Among the copper chloride pigments belong also very rare indigo blue cumengeite ( $\text{Pb}_{21}\text{Cu}_{20}\text{Cl}_{42}(\text{OH})_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) or azure blue calumetite ( $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Scott, 2002; Švarcová et al., 2009; Švarcová et al., 2012). Copper sulphates are relatively rare as well. They chemically differ only by the number of hydroxyl groups and/or molecules of crystalline water: brochantite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ; posnjakite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ ; langite,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; or antlerite  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  (Scott, 2002).

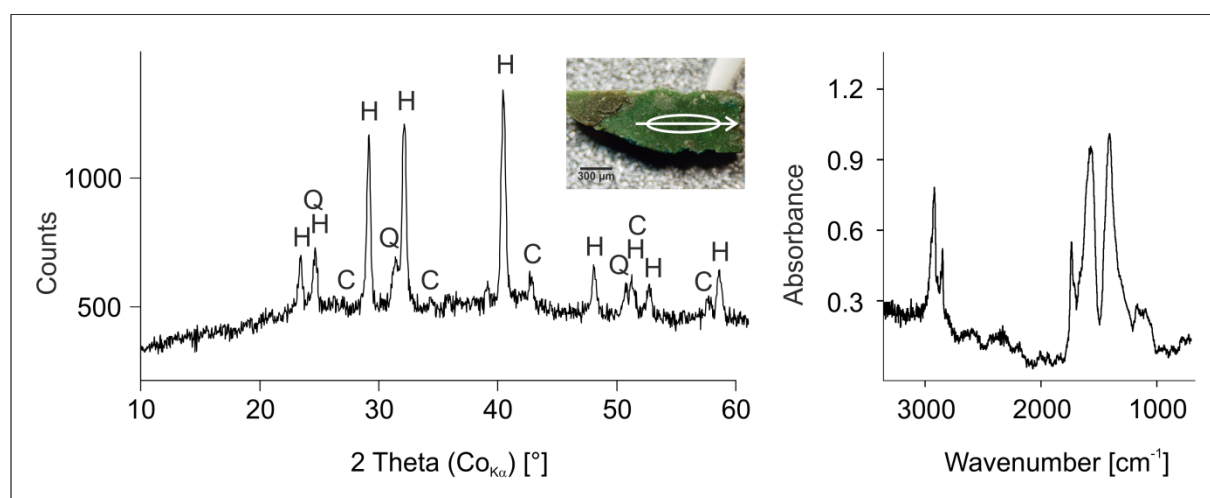


While azurite has been one of the most widely employed historic pigments in mediaeval Europe up to the 17<sup>th</sup> century, malachite has not been used so extensively due to the availability of other green pigments (Eastaugh et al., 2004; Scott, 2002). Copper sulphates are much rarer; posnjakite was detected in several wall and panel paintings originating in the 15<sup>th</sup> to the 16<sup>th</sup> century (Švarcová et al., 2009; Naumova et al., 1990); brochantite was identified in the 19<sup>th</sup> century paintings (Correia et al., 2007). The copper chlorides of atacamite type were detected mainly in the wall paintings and in fragmentary polychromes on stone and ceramic (Švarcová et al., 2009; Naumova et al., 1990; Campos-Suñol et al., 2009).

While the mineral-type copper pigments are crystallographically well-defined, the verdigris-type pigments are, in this respect, more complicated. They can be divided into two groups – neutral and basic. The neutral verdigris – hoganite,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , crystallises in a monoclinic system and has a bluish green colour. Regarding the basic verdigris, Scott (2002) and Kühn (1994) published five formulas possibly available as historic pigments, however, they were not prepared phase pure and reliable reference data is missing. The only phase pure prepared basic verdigris has a following formula:  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . It crystallises in monoclinic system and its diffraction pattern as well as infrared spectrum has been published by Švarcová et al. (2011). Verdigris-type compounds had been important pigments since antiquity up to the 19<sup>th</sup> century (Kühn, 1994). They were identified e.g. on Gothic panel paintings and illuminations, or on easel paintings of the 15<sup>th</sup> to the 17<sup>th</sup> century (Van Eikema Hommes, 2004).

In case of copper-based pigments, we have tested a non-destructive laboratory analytical procedure on twenty one micro-samples of works of art. It started with careful observation under optical microscope coupled with UV light source. The copper pigments have green, blue and blue-green hues and they are inert under 365 nm UV light. After that, elemental SEM-EDS analysis indicated the type of the pigment (Cu-C, Cu-S, Cu-Cl etc.). It was important to perform it thoroughly, because it can reveal small and scarcely dispersed grains of pigments (especially copper chlorides) which may otherwise remained unidentified due to the detection limit of following structural analyses. Then, the next analysis employed was Raman spectroscopy. Since several authors encountered fluorescence when analysing blue and green compounds by 785 nm excitation (Petrová et al., 2012; Jehlička et al., 2011), we employed 532 nm wavelength. Nevertheless, the measurements were still quite hindered by fluorescence signal, and to base the identification of the compound on one observable band of its spectra is questionable. In case of verdigris, the analysis was further complicated by the lack of reference data. Subsequently, we have tested micro-FT-IR in reflectance mode. It provided good results, especially when analysing loose fragments which had the layer exposed to a larger extent than in cross-section, and led to identification of copper carbonates as well as certain sulphates. However, in some cases, the signal-to-noise ratio did not permit the unambiguous identification of the present phases. Consequently, micro-ATR micro-FT-IR has been applied. It provided better signal-to-noise ratio, but surprisingly, the interpretation led to similar results as the spectra collected in reflectance mode. Therefore, e.g. the presence of vibrations related to sulphate group were detected, but the specific sulphate could not be positively identified. Generally, micro-FT-IR yielded satisfactory results also in the analysis of verdigris-type pigment – even though the spectrum could not be ascribed to either neutral or the one defined basic verdigris, it clearly showed the vibrations related to copper acetates (Fig. 3). In order to identify the specific compounds present in the

paint layers, micro-XRD has been applied. It was able to unambiguously differentiate mineral-type copper pigments, e.g. posnjakite (copper sulphate) or three types of copper chlorides in one sample – atacamite, paratacamite and bottalackite. However, interestingly, the analysis of verdigris layers resulted in diffraction patterns with no lines ascribable to any copper pigment (Fig. 3). The only sample which provided verdigris diffraction pattern came from encaustic polychrome, e.g. the binder was wax. The other samples were bound either by oil or proteinaceous binders (like eggs) and also usually contained highly diffracting pigments like lead white or lead-tin yellow. This prompted us to perform experiments of the influence of the proteinaceous binders and the presence of other materials in the paint layer on the identification of verdigris by micro-XRD, which will be described in the following section.



**Fig. 3** Micro-XRD diffraction pattern and micro-FT-IR reflectance spectrum (after Kramers-Krönig transformation) of verdigris-containing micro-sample. Micro-XRD: the analysed area and the incident beam direction are marked by the ellipses and the arrows, respectively, on the microphotograph of the fragment; C=calcite, H=hydrocerussite, Q=quartz. Photo: S. Švarcová

#### 4. 2 PIGMENT DEGRADATION

Pigments and binders coexist for hundreds of years in paint layers of works of art. Inevitably, these heterogeneous materials interact resulting in degradation, deterioration or even colour change of some of the materials. These changes may be propelled only by the composition and coexistence of the materials in the paint layer, thus caused by internal agents, or they may be initiated and driven by external agents like increased temperature, increased humidity (or its fluctuation), lighting and chemical environment (e.g. salt attack, chemicals used in the conservation/restoration procedures).

There are not many studied changes initiated by the processes within the paint layer. An example of a studied, but still not completely described and understood phenomenon, is saponification. It occurs in oil paintings with heavy-metal-containing pigments like lead white or lead-tin yellow. These interact with fatty acids in the binder, thus creating metal soaps, which crystallise, aggregate and protrude within the paint layers and may result in their flaking (Catalano et al., 2014; Osmond et al., 2012).

Among the pigments prone to degradation by internal agents, there belongs also verdigris. We have encountered problems when analysing it in the paint layer by micro-XRD

– no corresponding diffraction pattern has been obtained. It contrasts with recommendations that verdigris, being a crystalline compound, should be analysed by X-ray diffraction techniques (Scott, 2002). On the other hand, it is in agreement with findings published by Van der Snickt et al. (2011), who were also not able to identify green copper pigment using XRD.

To monitor the influence of proteinaceous binders as well as highly diffracting compounds on verdigris detection in paint layer, several types of model samples were created. First, neutral verdigris – hoganite was mixed at various concentrations with lead white ( $\text{PbCO}_3$ ) and lead-tin yellow ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) and measured by XRD. Its detection limit was found to be 2 wt. %. Then, hoganite was mixed with egg yolk and skin glue. XRD showed that hoganite was observable from 5 wt. %. Interestingly, the mixture with skin glue exhibited broadened diffraction lines indicating the decrease of its crystallinity. Finally, model mixtures of hoganite with equal amount of lead-tin yellow ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) in egg and skin glue were prepared. Interestingly, in the mixture containing 5 wt. % hoganite and 5 wt. %  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  in egg, the diffraction lines of hoganite have completely disappeared. In the equivalent mixture of 5 wt. % hoganite and 5 wt. %  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  in skin glue, the hoganite's diffraction lines could be detected, but as in the previous model samples of hoganite with skin glue, the lines were broader indicating the decrease of crystallinity. It seems that the complete loss of verdigris' crystallinity is a long process which is hard to simulate. Nevertheless, our results clearly indicate the synergic effect of both the proteinaceous binders and the lead containing pigments on the possibility of verdigris detection by micro-XRD.

Besides the changes and degradation caused by internal agents, several studies show that painting pigments are sensitive also to various external agents – UV light, increased humidity or exposition to various salt solutions, a degradation process typical for wall paintings. The degradation has been described e.g. in case of yellow cadmium sulfide (analogous to greenockite), various lead pigments, copper pigments or cinnabar (Van der Snickt et al., 2009; Kotulanová et al., 2009; Švarcová et al., 2009; Radeponet et al., 2011).

The studies of pigment degradation usually do not take into account the possibility of the influence of increased temperatures on the works of art. Nevertheless, such conditions may occur – they can be caused either by intense lighting, or a relatively common restoration/conservation technique of canvas paintings – relining, which basically consists of ironing a new canvas on the back of the old degraded one using various organic compounds (e.g. wax-resin mixtures or modern materials like BEVA 371, a complex mixture of copolymers, synthetic resin and wax) (Hackney, 2004; Ackroyd, 2002). Increased temperatures accelerate oxidation process, which can have harmful effect on pigments prone to oxidative degradation like vivianite; they might have caused its reported change from blue to grey or yellowish brown in the paint layers of works of art (van Loon, 2008; Spring and Keith, 2009; Spring, 2001).

Such temperature-related oxidation of vivianite may be monitored by Mössbauer spectroscopy. However, the published studies either focused on high temperatures (from 200°C up to 800°C) (Piña et al., 2010), or did not state clearly the temperature under which vivianite first starts to change (Hanzel et al., 1990). The structural changes of vivianite under increased temperatures were monitored by Tien and Waugh (1969) using X-ray diffraction (ex situ, the analysed samples were first heated, then measured), or by Poffet (2007) by high-temperature X-ray diffraction (in situ). She focused mainly on the durability of vivianite

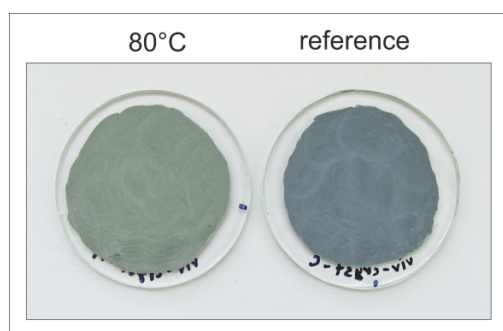
under certain temperatures, and describes the loss of intensity of the lines of vivianite diffraction pattern.

Since it has not been entirely clear at which temperature vivianite starts to change, we have focused on thermal behaviour of vivianite using Mössbauer spectroscopy, HT-XRD and a range of model samples and experiments including model traditional wax-resin relining in order to shed light on its temperature-related degradation.

Firstly, we have employed HT-XRD for the analysis of three samples at different stage of oxidation containing: (i) vivianite, (ii) vivianite + metavivianite, (iii) vivianite + metavivianite +  $\text{Fe}^{3+}$ -rich “metavivianite”. The results showed that the first decrease of vivianite’s diffraction lines took place at 70°C. The decrease continued up to 160°C, when vivianite became completely amorphous. At the 90°C to 110°C temperature interval, the amount of metavivianite in samples (ii) and (iii) slightly increased, then decreased similarly to vivianite. The resulting product after HT-XRD was not santabarbaraite, but a different amorphous phosphate with smaller amount of water.

Poffet (2007) indicated fluctuation of the most intense vivianite’s diffraction line at 75°C, which contrasts with our results, which show the decrease at 70°C. The results of Piña et al. (2010) and Tien and Waugh (1969), who performed ex situ XRD measurements, did not cover the initial stages of the process; their starting temperatures were 200 and 175°C, respectively. Therefore, we have presented the first HT-XRD study covering the whole interval of vivianite’s temperature-related structure stability.

The following study of the sample (ii) containing vivianite and metavivianite using Mössbauer spectroscopy showed that its amount of  $\text{Fe}^{3+}$  at room temperature was 35%. Then, the sample was heated in several steps: 60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C and 130°C (each step lasted 30 minutes). The first observable change came after heating to 90°C, when the amount of  $\text{Fe}^{3+}$  increased to 45%. This is in agreement with the HT-XRD measurement and the observable increase of metavivianite at similar temperature. On the other hand, it contrasts with the graph published by Hanzel et al. (1990), which indicates the start of the oxidation at approx. 105°C. After heating to 130°C, the amount of  $\text{Fe}^{3+}$  reached 80%.



**Fig. 4** Colour change of the ground natural vivianite after 80°C heating step together with unheated reference sample

To monitor the changes also in the system comparable to historic paints, we have prepared several types of paint layer model samples of synthetic vivianite with four main historic binders – egg yolk, skin glue, linseed oil, water, as well as model samples composed of ground vivianite crystals (ii) with water to observe the behaviour of partly oxidised natural sample. The tested samples were heated in several steps, every step took 30 minutes: 60°C, 80°C, 100°C, 120°C, 160°C and 200°C. After each step, the changes were monitored by UV/VIS spectrophotometry and optical microscopy, after every second step (80°C, 120°C and 160°C), the samples were analysed also by XRD and FT-IR in transmission mode. The most important observations were made on the ground natural crystals with water and synthetic vivianite with oil. After heating to 80°C, the natural vivianite changed from blue to grey (Fig. 4), which corresponds

with the reported changes in actual works of art (van Loon, 2008; Stege et al., 2004). XRD indicated slight amorphisation and FT-IR loss of hydroxyl molecules. In case of vivianite with oil, the heating to 100°C caused the yellowing of vivianite grains that were completely surrounded by oil, while a “lump” of aggregated vivianite grains still kept its bluish colour. Therefore, it seems that oil facilitated the transfer of heat to vivianite’s grains.

Finally, to test the effect of the common conservation/restoration treatment on canvas paintings containing vivianite, oil-on-canvas mock-ups with ground natural vivianite crystals pigment (ii) were applied with oil on a ground layer composed of iron-rich earths. One of the canvases was kept as a reference, the other one was relined in a traditional way using iron and wax-resin mixture. First, the canvas was relined under the lowest possible temperature (fluctuating around 51°C for 10 min.), which did not result in any observable colour change. Consequently, the heat was applied again by ironing the canvas for 15 min. with the temperature fluctuating around 76°C. After that, the pure vivianite oil paint seemed to be slightly greyer. Since the samples were too big to be measured in UV/VIS spectrophotometers, we have performed analysis of RGB components of the photographs of the pure vivianite paint before and after relining, which indicated darkening (by wax-resin saturation) and the loss of subtle modelling (the width of the RGB parameters decreased). A detailed study of the photographs showed that larger grains of vivianite became grey. This was confirmed by micro-sampling of the relined and reference canvases and observation of the samples in cross-sections. The grey grain in the micro-sample after relining was analysed by Raman spectroscopy, which had the spectrum of metavivianite, while the grains in the untreated micro-sample exhibited only the spectrum of vivianite. Our results showed that it is very important to properly analyse the works of art before conservation/restoration treatments and that these should be performed with care if sensitive materials like vivianite are present.

Within the range of this Ph.D. research, also preliminary experiments with the influence of increased humidity on vivianite samples have been performed with very promising results. Model paint layer samples of synthetic vivianite with water and ground natural vivianite (ii) with water were kept for three weeks in a climate chamber under room temperature and 90% relative humidity. The synthetic vivianite exhibited pronounced colour change from light blue to intense blue and first signs of degradation in its FT-IR spectrum (in transmission) – occurrence of a 1010 cm<sup>-1</sup> band, while its XRD pattern remained the same (only vivianite). The colour of the ground natural vivianite sample darkened only slightly, however, its XRD pattern showed approx. doubled amount of metavivianite compared to the state before the experiment. These experiments will continue and, hopefully, will finally shed light on the full degradation series of vivianite, since the humidity (in contrast to temperature) seems to simulate the natural process of vivianite’s oxidation.

While vivianite’s temperature-related degradation has been studied in depth, the study of a potential degradation process of orpiment is at the beginning and needs to be experimentally verified. During the course of the materials research of wall paintings in Kuřívody, Czech Republic, we have proven the presence of mimetite using Raman spectroscopy, micro-XRD and elemental mapping by SEM-EDS. Mimetite is a hexagonal mineral with ideal chemical composition  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ . In nature, mimetite is formed as an oxidation product of galena, and is relatively rare (Bernard and Hyršl, 2006). Its rather sparse occurrence indicates that it was probably not economically viable for exploitation. So far, mimetite’s presence in works of art has been reported only twice: in the painted surface of

ancient stone steles in Greece (325–275 BC) and in the painted decorations of tombs in Macedonia and Syria (2<sup>nd</sup> century AD) (Buisson et al., 2014; Eastaugh et al., 2004). We have suggested that in Kuřívody, mimetite is a degradation product of orpiment in combination with lead pigment, specifically minium.

The following process has been proposed as a possible chemical degradation pathway of orpiment in combination with minium: since the environment in wall paintings is alkaline due to the lime-based plasters, orpiment becomes less stable and tends to dissolve to thioarsenites ( $\text{AsS}_3$ )<sub>3</sub> and arsenites ( $\text{AsO}_3$ )<sub>3</sub> (Darban et al., 2011). The oxidation of trivalent arsenic to thioarsenates ( $\text{AsS}_4$ )<sub>3</sub> and arsenates ( $\text{AsO}_4$ )<sub>3</sub> could take place under the action of atmospheric oxygen. While on other places of the paintings, minium was found to be darkened due to formation of plattnerite in accordance with already published data regarding its degradation (Kotulanová et al., 2009), in combination with orpiment, its degradation pathway would be modified. Minium would be preferentially reduced to  $\text{Pb}^{2+}$  ions and, simultaneously, arsenolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) and elemental sulphur would form. Subsequently, increased activity of dissolved chloride ions under increased humidity and alkaline conditions would lead to formation of lead chloroarsenates like mimetite. However, this process has been suggested only theoretically, and a profound study encompassing experimental laboratory work is needed to elucidate the occurring degradation phenomena.

## 5. CONCLUSIONS

The micro-analytical and provenance/authorship studies of mineral painting pigments brought the following findings:

- for the identification of vivianite and its degradation products in the paint layer, the structural analysis of choice is micro-XRD if the vivianite-rich layer is sufficiently exposed on the fragment, and micro-ATR micro-FT-IR is suitable for the analysis of vivianite layers in cross-sections;
- vivianite has been identified in seven paintings by Jean George de Hamilton, seems to be used consistently by the author and, therefore, is suitable for authorship ascription;
- the comparative elemental study of mineralogical samples and the micro-samples of works of art as well as of the grain morphology indicate sedimentary origin of the vivianite pigment in the de Hamilton's works;
- the structural disorder of antozonite samples may be observed on the broadening of their diffraction lines and their decreasing lightness, but the observed increase of the unit cell parameter is not in correlation with the increase of the diffraction lines' FWHMs;
- antozonite has a specific Raman spectrum, which enriches its rather vague definition; it can be profitably used for its identification in micro-samples of works of art, thus indicating the period of the artwork creation due to restricted historical extraction;
- an extremely rare natural mineral pigment crocoite has been identified in unique wall paintings in St. Gallus church in Kuřívody; it is only a second report of its usage in European art and corroborates the dating of the paintings to the end of the 13<sup>th</sup> century;
- a micro-analytical procedure of copper-based pigments' identification in paint layer has been elaborated and tested on numerous micro-samples of artworks; it is effective for both mineral-type and verdigris-type pigments.

Pigment degradation, either caused by internal or external agents, has been studied on various types of model samples and experiments. It was found that:

- hoganite loses crystallinity in proteinaceous binders (esp. skin glue); its detection in the paint layer is further hindered by the presence of highly diffracting pigments like lead white or lead-tin yellow;
- vivianite is sensitive to increased temperatures (already 70°C initiates its amorphisation as indicated by HT-XRD) and its oxidation started after heating to 90°C; exposition to 80°C caused pronounced colour change from blue to grey, a degradation described in actual works of art – model experiments showed that these could be caused by relining;
- a potential degradation pathway of orpiment in the presence of lead-based pigments in wall paintings has been theoretically proposed; further experimental work is needed for its verification.

## 6. REFERENCES

- Ackroyd, P. (2002) The structural conservation of canvas paintings: changes in attitude and practice since the early 1970s. *Rev. Conserv.* 3: 3-14
- Bernard, J. H., Rost, R. (1992) Encyclopaedia of minerals. [in Czech] Academia, Prague
- Bernard, J. H., Hyršl, J. (2006) Minerals and their localities, Granit, Prague
- Berman, R. (1957) Some physical properties of naturally irradiated fluorite. *Am. Mineral.* 42:191-203
- Buisson, N., Burlot, D., Eristov, H., Eveno, M., Sarkis, N. (2014) The Tomb of the Three Brothers in Palmyra: The Use of Mimetite, A Rare Yellow Pigment, in A Rich Decoration. *Archaeometry*, DOI: 10.1111/arcm.12087
- Campos-Suñol, M. J., De la Torre-Lopez, M. J., Ayora-Cañada, M. J., Dominguez-Vidal, A. (2009) Analytical study of polychromy on exterior sculpted stone. *J. Raman Spectrosc.* 40:2104-2110
- Catalano, J., Yao, Y., Muprhy, A., Zumbulyadis, N., Centeno, S. A., Dybowski, C. (2014) Nuclear Magnetic Resonance Spectra and Pb-207 Chemical-Shift Tensors of Lead Carboxylates Relevant to Soap Formation in Oil Paintings. *Appl. Spectrosc.* 68:280-286
- Chen, H., Stimets, R. W. (2014) Fluorescence of trivalent neodymium in various materials excited by a 785 nm laser. *Am. Mineral.* 99:332-342
- Chlumská, Š., Pechová, D., Šefců, R., Třeštíková, A. (2010) Examples of the use of fluorite in painting and sculpture of the late Gothic and early Renaissance in the historical art funds of Bohemia and Moravia; results of the partial investigation of selected works. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Interdisciplinary Conference of ALMA held in Prague, 24-25 Nov, *Acta Artis Academica*: 165-168, Academy of Fine Arts in Prague, Prague
- Chukanov, N. V., Scholz, R., Aksenov, S. M., Rastsvetaeva, R. K., Pekov, I. V., Belakovskiy, D.I., Krambrock, K., Paniago, R. M., Righi, A., Martins, R. F., Belotti, F. M., Bermanec, V. (2012) Metavivianite,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : new data and formula revision. *Mineral. Mag.* 76:725-741
- Correia, A. M., Clark, R. J. H., Ribeiro, M. I. M., Duarte, M. L. T. S. (2007) Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859–1884). *J. Raman Spectrosc.* 38:1390-1405
- Cristini, O., Kinowski, C., Turrell, S. (2010) A detailed micro-Raman spectroscopic study of wall paintings of the period AD 100 – 200: effect of atmospheric conditions on the alteration of samples. *J. Raman Spectrosc.* 41:1410-1417
- Darban, A. K., Aazami, M., Meléndez, A. M., Abdollahy, M., Gonzalez, I. (2011) Electrochemical study of orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) dissolution in a NaOH solution. *Hydrometallurgy* 105:296-303
- Dill, H. G., Weber, B. (2010) Accessory minerals of fluorite and their implication regarding the environment of formation (Nabburg-Wölsendorf fluorite district, SE Germany), with special reference to fetid fluorite ("Stinkspat"). *Ore Geol. Rev.* 37:65-86
- Eastaugh, E., Walsh, V., Chaplin, T., Siddal, R. (2004) The Pigment Compendium – A Dictionary of Historical Pigments. Elsevier, Amsterdam
- Edwards, H. G. M., Villar, S. E. J., Eremin, K. A. (2004) Raman spectroscopic analysis of pigments from dynastic Egyptian funerary artefacts. *J. Raman Spectrosc.* 35:786-795
- Fagel, N., Alleman, L. Y., Granina, L., Hatert, F., Thamo-Bozso, E., Cloots, R., André, L. (2005) Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments. *Global Planet Change* 46:315-336
- Guastoni, A., Nestola, F., Mazzoleni, G., Vignola, P. (2007) Mn-rich graffonite, ferrisicklerite, stanekite and Mn-rich vivianite in a granitic pegmatite at Soe Valley, central Alps, Italy. *Mineral. Mag.* 71:579-585
- Hackney, S. (2004) Paintings on canvas: lining and alternatives. *Tate Papers* 2
- Hanzel, D., Meisel, W., Hanzel, D., Gütlich, P. (1990) Mössbauer effect study of the oxidation of vivianite. *Solid State Commun.* 76:307-310



- Howard, H. (2003) *Pigments of English Medieval Wall Painting*. Archetype Publications, London
- Jehlička, J., Culka, A., Vandenabeele, P., Edwards, H. G. M. (2011) Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785 nm) excitation for field identification of minerals. *Spectrochim. Acta, Part A* 80:36-40
- Karl, D. (2009) Technological examination of the romanesque triumph-crucifix from the Holy cross church in Klöden, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 23:140-159
- Kosinova, A. (2002) From first aid to fluorite: Identification of a rare purple pigment. *V&A Conservation Journal* 42:6-8
- Kotulanová, E., Bezdička, P., Hradil, D., Hradilová, J., Švarcová, S., Grygar, T. (2009) Degradation of lead-based pigments by salt solutions. *J. Cult. Herit.* 10:367-378
- Kühn, H. (1994) In: Roy A. (Ed.) *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics* Vol. 2, Oxford University Press, Oxford
- Lichvár, P., Liška, M., Galusek, D. (2002) What is the true Kramers-Krönig transform? *Ceramics – Silikáty* 46:25-27
- Mattei, E., de Vivo, G., de Santis, A., Gaetani, C., Pelosi, C., Santamaria, U. (2008) Raman spectroscopic analysis of azurite blackening. *J. Raman Spectrosc.* 39:302-306
- Mattievich, E., Danon, J. (1977) Hydrothermal synthesis and Mössbauer studies of ferrous phosphates of the homologous series  $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39: 569-580
- Mazzeo, R., Joseph, E., Prati, S., Millemaggi, A. (2007) Attenuated Total Reflection–Fourier transform infrared microspectroscopic mapping for the characterisation of paint cross-sections. *Anal. Chim. Acta* 599:107-117
- Mugnaini, S., Bagnoli, A., Bensi, P., Droghini, F., Scala, A., Guasparri, G. (2006) Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation. *J. Cult. Herit.* 7:171-185
- Naumova, M. M., Pisareva, S. A., Nechiporenko, G. O. (1990) Green copper pigments of old Russian frescoes, *Stud. Conserv.* 35:81-88
- Nel, P., Lau, D., Hay, D., Wright, N. (2006) Non-destructive micro-X-ray diffraction analysis of painted artefacts: Determination of detection limits for the chromium oxide–zinc oxide matrix. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 251:489-495
- Nicholson, P. T., Shaw, I. (2000) *Ancient Egyptian Materials and Techniques*. Cambridge University Press, New York
- Osmond, G., Boon, J. J., Puskar, L., Drennan, J. (2012) Metal Stearate Distributions in Modern Artists' Oil Paints: Surface and Cross-Sectional Investigation of Reference Paint Films Using Conventional and Synchrotron Infrared Microspectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 66:1136-1144
- Petrová, Z., Jehlička, J., Čapoun, T., Hanus, R., Trojek, T., Goliáš, V. (2012) Gemstones and noble metals adorning the sceptre of the Faculty of Science of Charles University in Prague: integrated analysis by Raman and XRF handheld instruments. *J. Raman Spectrosc.* 43:1275-1280
- Piña, C., Arriola, H., Nava, N. (2010) Mössbauer spectroscopy of iron phosphate  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$  pigments. *J. Phys.: Conf. Ser.* 217:1-4
- Poffet, M. S. (2007) Thermal runaway of the dried sewage sludge in the storage tanks: from molecular origins to technical measures of smouldering fire prevention. Dissertation, Faculty of Science, University of Fribourg, Fribourg
- Poklonskaya, O. N., Khomich, A. A. (2013) Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions. *J. Appl. Spectrosc.* 80:715-720
- Pratesi, G., Cipriani, C., Giuli, G., Birch, W. D. (2003) Santabarbaraitite: a new amorphous phosphate mineral. *Eur. J. Mineral.* 15:185-192
- Prati, S., Joseph, E., Sciotto, G., Mazzeo, R. (2010) New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials. *Acc. Chem. Res.* 43:792-801
- Radepont, M., de Nolf, W., Janssens, K., Van der Snickt, G., Coquinot, Y., Klaassen, L., Cotte, M. (2011) The use of microscopic X-ray diffraction for the study of HgS and its degradation products

- corderoite ( $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), kenhsuite ( $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) and calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) in historical paintings. *J. Anal. At. Spectrom.* 26:959-968
- Richter, M., Hahn, O., Fuchs, R. (2001) Purple Fluorite: A Little Known Artists' Pigment and Its Use in Late Gothic and Early Renaissance Painting in Northern Europe. *Stud. Conserv.* 46:1-13
  - Richter, M. (2007) Shedding some new light on the blue pigment 'vivianite' in technical documentary sources of northern Europe. *Art Matters, Netherlands Technical Studies in Art* 4:37-53
  - Schmedt auf der Günne, J., Mangstl, M., Kraus, F. (2012) Occurrence of Difluorine  $\text{F}_2$  in Nature – In Situ Proof and Quantification by NMR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.* 51:7847-7849
  - Scott, D. A. (2002) Copper and Bronze in Art – Corrosion, Colorants, Conservation. Getty Publications, Los Angeles
  - Sheldon, L. (2007) Blue and yellow pigments – the hidden colours of light in Cuyp and Vermeer. *Art Matters, Netherlands Technical Studies in Art* 4:97-102
  - Smith, G. D., Burgio, L., Firth, S., Clark, R. J. H. (2001) Laser-induced degradation of lead pigments with reference to Botticelli's Trionfo d'Amore. *Anal. Chim. Acta* 440:185-188
  - Spring, M. (2000) Occurrences of the Purple Pigment Fluorite on Paintings in the National Gallery. *National Gallery Technical Bulletin* 21:20-27
  - Spring, M. (2001) Pigments and color change in the paintings of Aelbert Cuyp. Aelbert Cuyp, exhib. Cat. National Gallery of Art, Ed. Wheelock Jr., A. K., Washington, 65-73
  - Spring, M. (2007-8) Pigments in sixteenth-century European painting, Making Art in Tudor Britain, Abstracts from Academic Workshops, National Gallery, London
  - Spring, M., Keith, L. (2009) Aelbert's Cuyp Large Dort: Colour Change and Conservation. *National Gallery Technical Bulletin* 30<sup>th</sup> Anniversary vol.
  - Srivastava, H., Lauer, H. V., Chase, L. L., Bron, W. E. (1971) Raman frequencies of fluorite crystals. *Phys. Lett.* 36A:333-334
  - Stege, H., Tilenschi, C., Unger, A. (2004) Known and unknown. New research in Vermeer's palette in the Procureur. In: Johannes Vermeer. Bei der Kupplerin. Eds. Neidhardt, U., Giebe, M., exhibition catalogue. [in German] Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Dresden, 77-82
  - Šrein, V., Šreinová, B., Hradilová, J. (2010) Historical Exploitation of Fluorite as a Painting Pigment in Central Europe in the 15<sup>th</sup> - 16<sup>th</sup> Centuries. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Interdisciplinary Conference of ALMA held in Prague, 24-25 Nov, *Acta Artis Academica*: 213-225, Academy of Fine Arts in Prague, Prague
  - Švarcová, S., Hradil, D., Hradilová, J., Kočí, E., Bezdička, P. (2009) Microanalytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals. *Anal. Bioanal. Chem.* 395:2037-2050
  - Švarcová, S., Kočí, E., Bezdička, P., Hradil, D., Hradilová, J. (2010) Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science. *Anal. Bioanal. Chem.* 398:1061-1076
  - Švarcová, S., Klementová, M., Bezdička, P., Lasocha, W., Dušek, M., Hradil, D. (2011) Synthesis and characterisation of single crystals of the layered copper hydroxide acetate  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . *Cryst. Res. Technol.* 46:1051-1057
  - Švarcová, S., Bezdička, P., Hradil, D. (2012) Origin, Composition and Stability of Copper Pigments in Wall Paintings. Proceedings of the 4<sup>th</sup> Interdisciplinary Conference of ALMA held in Prague, 21-23 Nov, *Acta Artis Academica*: 213-225, Academy of Fine Arts in Prague, Prague
  - Tien, P.-L., Waugh, T. C. (1969) Thermal and X-ray studies on earthy vivianite in Graneros shale (upper cretaceous), Kansas. *Am. Mineral.* 54:1355-1362
  - Van der Snickt, G., Dik, J., Cotte, M., Janssens, K., Jaroszewicz, J., De Nolf, W., Groenewegen, J., Van der Loeff, L. (2009) Characterization of a Degraded Cadmium Yellow (CdS) Pigment in an Oil Painting by Means of Synchrotron Radiation Based X-ray Techniques. *Anal. Chem.* 81:2600-2610
  - Van der Snickt, G., Miliani, C., Janssens, K., Brunetti, B. G., Romani, A., Rosi, F., Walter, P., Castaing, J., De Nolf, W., Klaassen, L., Labarque, I., Wittermann, R. (2011) Material analyses of 'Christ with

- singing and music-making Angels', a late 15th-C panel painting attributed to Hans Memling and assistants: Part I. non-invasive in situ investigations. *J. Anal. At. Spectrom.* 26:2216-2229
- Van Eikema Hommes, M. (2004) Changing Pictures – Discoloration in 15<sup>th</sup>-17<sup>th</sup>-Century Oil Painting. Archetype Publications, London
  - van Loon, A. (2008) Color changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil paintings. Dissertation, University of Amsterdam, Amsterdam
  - Vlček, V., Skála, R., Goliáš, V., Drahekoupil, J., Čížek, J., Strnad, L., Ederová, J. (2012) Effect of natural irradiation in fluorites: possible implications for nuclear waste management? *J. Geosci.* 57:45-52
  - Želinská, J. (2012) Partial results of the research of the occurrence of fluorite in colour layers (study of the painting technique of Gothic wing altar). [in Slovak] *Proceedings of the Forum for conservationists-restorers*, Brno 2012, 18-27

# CURRICULUM VITAE

## Osobní informace

Jméno	Zdeňka Čermáková
Rodné příjmení	Petrová
Adresa	Lamačova 910/27, Praha 5, 152 00
E-mail	zdenka-cermakova@email.cz
Národnost	česká
Datum narození	20. 3. 1986

## Vzdělání

- Období (od – do) 1997 – 2005
- Název vzdělávací instituce Gymnázium Nad Alejí, Praha 6
- Ukončení Maturita z Aj, Čj, matematiky, biologie
  
- Období (od – do) 2005 – 2008
- Název vzdělávací instituce Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
- Ukončení Bakalářská státní závěrečná zkouška – titul Bc.
- Téma závěrečné práce Výroba a identifikace syntetických diamantů
  
- Období (od – do) 2008 – 2010
- Název vzdělávací instituce Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
- Ukončení Magisterská státní závěrečná zkouška – titul Mgr.
- Téma závěrečné práce Identifikace a původ drahých kamenů v insignii Univerzity Karlovy, Přírodovědecké fakulty
  
- Období (od – do) 2008 - 2011
- Název vzdělávací instituce Gemological Institute of America, pobočka Londýn
- Ukončení Závěrečná zkouška – titul G.G. (Graduate Gemologist)
  
- Období (od – do) 2012
- Název vzdělávací instituce Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
- Ukončení Doktorská státní závěrečná zkouška – titul RNDr.
- Téma závěrečné práce Identifikace a původ drahých kamenů v insignii Univerzity Karlovy, Přírodovědecké fakulty
  
- Období (od – do) Od 2010
- Název vzdělávací instituce Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
- Téma závěrečné práce Mineralogická analýza historických maleb

## Kurzy

- Období (od – do) Letní semestr 2007
- Název vzdělávací instituce Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
  - Název kurzu Kurz mineralogie se zaměřením na gemologii
- Období (od – do) 17. – 21. 1. 2011
- Název vzdělávací instituce Spektroskopická společnost Jana Marka Marci
  - Název kurzu Měření vibračních spekter
- Období (od – do) 24. – 28. 1. 2011
- Název vzdělávací instituce Spektroskopická společnost Jana Marka Marci
  - Název kurzu Interpretace vibračních spekter
- Období (od – do) 14. – 18. 5. 2012
- Název vzdělávací instituce ÚMCH AV ČR, ÚACH AV ČR, FZÚ AV ČR
  - Název kurzu Mikroskopie materiálů 2012
- Období (od – do) 15. a 22. 2. 2013
- Název vzdělávací instituce Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
  - Název kurzu Presentations Workshop

## Jazyky

*Mateřský jazyk* Český

*Ostatní jazyky*

Anglický Úroveň: C1/C2

- Certifikát Certificate in Advanced English (CAE)

Francouzský Úroveň: B2/C1

- Certifikát Diplôme d'Études en Langue Française 1<sup>er</sup> Degré (DELF)

## Konference (aktivní účast)

- Poster Technart 2011  
26. – 29. 4. 2011, Berlín, Německo
- Prezentace Science and Technology for the Conservation  
of Cultural Heritage  
2. – 5. 10. 2012, Santiago de Compostela, Španělsko
- Prezentace Technart 2013  
23. – 26. 9. 2013, Amsterdam, Nizozemí
- Prezentace Analytical Chemistry in Cultural Heritage Protection  
5. – 6. 12. 2013, Varšava, Polsko
- Poster Chemistry for Cultural Heritage 2014  
1. – 5. 7. 2014, Vídeň, Rakousko

## **Soutěže**

- Název Železný mikroskopik
- Popis Soutěž kurzu Mikroskopie materiálů 2012
- Umístění 1. místo
  
- Název Soutěž mladých 2013
- Popis Prezentační soutěž mladých vědeckých pracovníků z PŘF UK, ÚACH AV ČR a UACH SAV
- Umístění 1. místo

# CURRICULUM VITAE

## Personal Data

Name	Zdeňka Čermáková
Maiden Name	Petrová
Address	Lamačova 910/27, Praha 5, 152 00
E-mail	zdenka-cermakova@email.cz
Nationality	Czech
Date of Birth	20. 3. 1986

## Education

- Period (from – to) 1997 – 2005
- Name of the Institution High School Nad Alejí, Prague 6
  - Completion Final exams (English and Czech languages, mathematics, biology)
  
- Period (from – to) 2005 – 2008
- Name of the Institution University of Charles in Prague, Faculty of Science
  - Completion Bachelor's final exam – degree: Bc.
  - Theme of the Thesis Manufacture and Identification of Synthetic Diamonds
  
- Period (from – to) 2008 – 2010
- Name of the Institution University of Charles in Prague, Faculty of Science
  - Completion Master's final exam – degree: Mgr.
  - Theme of the Thesis Identification and Origin of Gemstones Adorning the Insignia of Charles University in Prague, Faculty of Science
  
- Period (from – to) 2008 - 2011
- Name of the Institution Gemological Institute of America, London
  - Completion Final exam – degree: G.G. (Graduate Gemologist)
  
- Period (from – to) 2012
- Name of the Institution University of Charles in Prague, Faculty of Science
  - Completion Doctoral final exam – degree: RNDr.
  - Theme of the Thesis Identification and Origin of Gemstones Adorning the Insignia of Charles University in Prague, Faculty of Science
  
- Period (from – to) From 2010
- Name of the Institution University of Charles in Prague, Faculty of Science
  - Theme of the Thesis Mineralogical Analysis of Historical Paintings

## Courses

- Period (from – to) Summer semester 2007
- Name of the Institution University of Charles in Prague, Faculty of Science
- Name of the Course Mineralogy course focused on gemmology
  
- Period (from – to) 17. – 21. 1. 2011
- Name of the Institution Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society
- Name of the Course Measurement of Vibrational Spectra
  
- Period (from – to) 24. – 28. 1. 2011
- Name of the Institution Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society
- Name of the Course Interpretation of Vibrational Spectra
  
- Period (from – to) 14. – 18. 5. 2012
- Name of the Institution IIC CAS, IMC CAS, IP CAS
- Name of the Course Microscopy of Materials 2012
  
- Period (from – to) 15. and 22. 2. 2013
- Name of the Institution University of Charles in Prague, Faculty of Science
- Name of the Course Presentations Workshop

## Languages

*Native Language* Czech

*Other Languages*

- English Level: C1/C2
- Certificate Certificate in Advanced English (CAE)
- French Level: B2/C1
- Certificate Diplôme d'Études en Langue Française 1<sup>er</sup> Degré (DELF)

## Conferences

- Poster Technart 2011  
26. – 29. 4. 2011, Berlin, Germany
- Presentation Science and Technology for the Conservation  
of Cultural Heritage  
2. – 5. 10. 2012, Santiago de Compostela, Spain
- Presentation Technart 2013  
23. – 26. 9. 2013, Amsterdam, The Netherlands
- Presentation Analytical Chemistry in Cultural Heritage Protection  
5. – 6. 12. 2013, Warsaw, Poland
- Poster Chemistry for Cultural Heritage 2014  
1. – 5. 7. 2014, Vienna, Austria



## Competitions

- Name Iron Microscopist
- Description Competition of the Microscopy of Materials 2012 course
- Position 1. place
  
- Name Competition of Young Scientists 2013
- Description Presentation competition of young scientists from Faculty of Science, Charles University, IIC CAS, IMC CAS and IIC SAS
- Position 1. place

## SEZNAM PUBLIKACÍ / LIST OF PUBLICATIONS

Publikace související s diplomovou prací / Publications related to MSc. thesis

- S impaktním faktorem / With impact factor  
Petrová, Z.\*, Jehlička, J., Čapoun, T., Hanus, R., Trojek, T., Goliáš, V. (2012) Gemstones and noble metals adorning the sceptre of the Faculty of Science of Charles University in Prague: integrated analysis by Raman and XRF handheld instruments. *Journal of Raman Spectroscopy* 43(9):1275-1280 (IF 2011=3,087)
- Recenzovaná periodika / Peer review journals  
Petrová, Z.\* (2011) Žezlo Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Nové poznatky o historii, restaurování a použitých materiálech / The sceptre of the Faculty of Science of Charles University in Prague. New findings about its history, restoration and employed materials. *Acta Universitatis Carolinae – Historia Universitatis Carolinae Pragensis* 51(2):81-101

Publikace související s disertační prací / Publications related to Ph.D. thesis

- S impaktním faktorem / With impact factor  
Čermáková, Z.\*, Hradilová, J., Jehlička, J., Osterrothová, K., Massanek, A., Bezdička, P., Hradil, D. (2014) Vivianite's identification in painted works of art and its significance for provenance and authorship studies. *Archaeometry* 56 (Suppl. 1): 148–167 (IF 2013=1,328)
- Čermáková, Z.\*, Bezdička, P., Němec, I., Hradilová, J., Šrein, V., Blažek, J., Hradil, D. (2014) Naturally irradiated fluorite as a historic violet pigment: Raman spectroscopic and X-ray diffraction study. *Journal of Raman Spectroscopy*, In Press, DOI:10.1002/jrs.4627 (IF 2013=2,519)
- Hradil D.\*, Hradilová J., Bezdička P., Švarcová S., Čermáková Z., Košařová V., Němec I. (2014) Crocoite  $PbCrO_4$  and mimetite  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ : rare minerals in highly degraded mediaeval murals in Northern Bohemia. *Journal of Raman Spectroscopy* 45(9):848-858 (IF 2013=2,519)
- Švarcová S., Čermáková Z.\*, Hradilová J., Bezdička P., Hradil D. (2014) Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory-based techniques. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 132: 514–525 (IF 2013=2,129)
- Čermáková, Z.\*, Švarcová, S., Hradilová, J., Bezdička, P., Lančok, A., Vašutová, V., Blažek, J., Hradil, D. (2014) Temperature-related degradation and colour changes of historic paintings containing vivianite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Accepted (IF 2013=2,129)

- Články v konferenčních sbornících / Articles in Conference Proceedings  
Hradil, D.\*, Hradilová, J., Švarcová, S., Bezdička, P., Čermáková, Z., Bartlová, M. (2012)  
Gotická malířská výzdoba na hradním ochozu v Lidzbarku Warmińském - česká stopa v severním Polsku II: materiálové provenienční znaky / Gothic Painted Decorations in Lidzbark Warmiński - A Bohemian Track in Northern Poland II: Materials Signs of Provenance. Eds. Hradil, D., Hradilová, J., *Acta Artis Academica 2012: Znalost a praxe ve výtvarném umění*, sborník 4. Mezioborové konference ALMA, 21. – 23. 11. 2012, Akademie výtvarných umění v Praze, Praha, 71-78  
  
Čermáková, Z.\*, Švarcová, S., Hradil, D., Bauerová, P., Hradilová, J., Bezdička, P. (2013)  
Vivianite: A historic blue pigment and its degradation under scrutiny. Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage. Eds.: Rogerio-Candelera, M.A., Lazzari, M., Cano, E., *Conference Proceedings of International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, Santiago de Compostela, Spain, OCT 02-05 2012, CRC Press/Balkema, Leiden, The Netherlands, 75-78