

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

Mineralogie železitých hlinek z českých lokalit a jejich identifikace v malbě

Diplomová práce

Bc. Anna Bláhová



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Dobroslav Matějka, CSc.
Konzultanti: Dr. David Hradil, RNDr. Tomáš Grygar, CSc.

Praha 2005

ABSTRAKT

Problematika přírodních minerálních pigmentů leží dnes na okraji zájmu geologických věd. Jejich studiem se zabývají převážně restaurátoři a dodavatelé pigmentů na trh s tradičními malířskými materiály, kteří studují především technické parametry z hlediska chování pigmentu v pojivech apod. Geologických prací o lokalitách českých pigmentů je málo a úplně chybí ucelená klasifikace zahrnující mineralogické složení a zařazení dostupných pigmentů do jakostních skupin odpovídající kvalitou evropským historickým pigmentům. Na geologické informační vakuum v oblasti pigmentů v Čechách upozorňují již Seifert (1991) a Konta (1995). Snaha o klasifikaci minerálních železitých pigmentů z hlediska mineralogicko-chemického složení a jeho vztahu k provenienci byla hlavním úkolem této diplomové práce.

V diplomové práci bylo studováno 55 vzorků přírodních železitých a zemitých pigmentů, pocházejících z dostupných českých lokalit minerálních pigmentů s dokumentovanou těžbou v minulosti. Soubor vzorků z českých lokalit byl porovnáván se 40ti referenčními materiály ze současné komerční produkce, která reprezentuje zejména významné historicky doložené Evropské typové lokality. Řada klasických (prášková rtg difrakce, silikátová analýza, atomová absorpční spektroskopie) i ne zcela běžně používaných metod (voltametrie mikročástic, difúzně-reflexní elektronová spektroskopie, měření magnetické susceptibility) byla použita pro komplexní studium všech vzorků. Největší poroznost byla věnována povaze barevných komponent přítomných ve vzorcích, a to i v množství pod detekčním limitem práškové rtg difrakce (nízký obsah železitých oxihydroxidů, magnetitu a oxidů manganu). Identifikovanými hlavními barevnými minerály ve studovaných vzorcích byly goethit, jarosit (žluté odstíny), hematit (červené odstíny), špatně krystalický goethit, ferrihydrit (okrové až hnědé odstíny) a seladonit, glaukonit a smektit (zelené odstíny). Na výslednou barvu má kromě hlavního barevného minerálu vliv zejména velikost částic a další minerální příměsi (magnetit, $Mn^{III, IV}$ oxidy). U hnědých a tmavě hnědých odstínů přírodních minerálních pigmentů, historicky nazývanými sienny a umbry je udáván jako důvod zbarvení příměs již zmiňovaných oxidů manganu, u studovaných vzorků bylo častěji hnědé zbarvení dosaženo přítomností málo krystalických oxihydroxidů Fe. Ostatních identifikovaných přítomných nebarevných fází bylo velké množství, nejčastěji se jednalo o jílové minerály (kaolinit, smektit), dále křemen, kalcit, dolomit, sádrovec, živce a slídy. Studium zelených hlinek navázalo na předchozí práce o Kadaňské zelené hlince a bylo dosaženo významných výsledků. V nově získaných vzorcích, odebraných v období těžby na počátku 20. století, byla potvrzena přítomnost seladonitu, a to vedle smíšené jílové struktury seladonit-smektit. Za nejkvalitnější dostupné lokality železitých pigmentů byly určeny lokality Hořenec (kvalitní kaolinit-hematitový pigment bohatý anatasem, který je složením obdobou bolusových podkladů barokních obrazů), dále z lokalit Dobříč, Senec, Zliv a Horní Lukavice, které jsou obdobou francouzskému okru (složením goethit, kaolinit, slída, křemen). Některé významné historické pigmenty, konkrétně umbry a okry se sirany vápenatými se v Čechách vůbec nevyskytují. Zjištěné poznatky byly aplikovány k určení možného původu pigmentových materiálů ve 4 mikrovzorcích různých barokních bolusových podkladů. Přinejmenším v jednom případě nebyl materiál českého původu, ale spíše pocházel z Itálie, zatímco ve dvou mohl být použit některý český okr.

SUMMARY

Natural mineral pigments are a marginal topic of contemporary geological sciences. The pigments are interesting rather for restorers and suppliers of artist's pigments, who focus mostly on technical parameters of the pigment behaviour in binders etc. There are only several geological reports on Czech pigments, and a what is completely missing is a general survey of their mineralogical composition and their classification to groups of quality corresponding to European historical pigments. The lack of information on the Czech pigments has already been noticed by Seifert (1991) and Konta (1995). The classification of mineral ferric pigments in terms of mineralogical-chemical composition and the clues to their provenance are the main aims of this diploma thesis .

In this work, 55 samples of ferric pigments were studied. The samples were collected in the accessible Czech localities of mineral pigments with past mining documented in literature. The set of samples was compared to 40 reference materials from the currently commercially available production, which mostly represents the historically documented European localities. Several traditional (X-ray powder diffraction, chemical analysis, atomic absorption spectroscopy) as well as less common techniques (voltammetry of microparticles, diffuse reflectance electron spectroscopy, measurement of magnetic susceptibility) were used for a complex study of the samples. The most careful attention was paid to the nature of the colour agents in the samples, even if they were present in the concentration below the detection limit of the X-ray diffraction analysis (low concentration of ferric hydroxyoxides, magnetite, and manganese oxides). The main colouring agents in the samples studied are goethite, jarosite (yellow hues), hematite (red hues), poorly crystalline goethite, ferrihydrite (ochreous to brownish hues), and celadonite, glauconite, and smectite (green hues). The resulting colour is - beside the main colouring agents - affected by particle size and also by further mineral admixtures (magnetite, $\text{Mn}^{\text{III, IV}}$ oxides). In the case of brownish and dark brownish hues of natural mineral pigments, denoted as sienas and umbras, an admixture of manganese oxides is reported to be responsible for their dark hues, however, in the samples studied, the brownish hue was more frequently caused by poorly crystalline ferric hydroxyoxides. There were a lot of other, non-coloured phases identified in the pigments, most frequently clay minerals (kaolinite, smectite), quartz, calcite, dolomite, gypsum, feldspars, and micas. The study of the green earths was a continuation of previous work on Kadaň green earth, and novel results were obtained. In newly received samples, originating from the period of mining in the early 20th century, a presence of celadonite was confirmed, beside the interstratified celadonite-smectite. The best available localities of ferric pigments were found in Hořenec (first-class kaolinite-hematite pigment rich in anatase, with the composition close to the bole grounds of Baroque paintings), and Dobříč, Senec, Zliv, and Horní Lukavice, which are closely resembling French ochre (containing goethite, kaolinite, mica, and quartz). Some typical historical materials, namely umbras and calcium sulphate type of ochres have not been available in the Czech Republic. The resulting knowledge was used to identification of pigment materials in 4 microsamples of different baroque bole grounds. At least in one case the material used was not of the Czech origin but it was rather of the Italian provenance, and two samples could possibly represent typical Czech ochres.

OBSAH

1 Úvod.....	1
1. 1 Základní charakteristika pigmentů.....	1
1. 2 Přírodní železité pigmenty.....	1
1. 3 Syntetické pigmenty.....	1
1. 4 Studium pigmentů v uměleckých dílech.....	2
1. 5 Faktory ovlivňující barevný odstín.....	2
1. 6 Cíle práce.....	2
2 Současný stav řešené problematiky.....	3
2. 1 Procesy vzniku přírodních železitých pigmentů.....	3
2.1.1 Zvětrávání silikátů.....	3
2.1.2 Oxidace sulfidů.....	4
2.1.3 Hydrotermální alterace.....	5
2.1.4 Sedimentární a diagenetické procesy.....	6
2. 2 Úpravy a umělá výroba železitých pigmentů.....	8
2.2.1 Mletí.....	8
2.2.2 Kalcinace.....	8
2.2.3 Krášlení.....	9
2.2.4 Syntetické oxidy Fe.....	9
2. 3 Historie těžby železitých pigmentů na území ČR.....	10
2.3.1 Zelené hlínky.....	10
2.3.2 Pigmenty s volnými oxidy Fe.....	11
2.3.3 Syntetické oxidy Fe.....	16
2. 4 Analýza hlinek v barevné vrstvě malířských děl.....	17
3 Experimentální část.....	19
3. 1 Materiál.....	19
3. 2 Metodika.....	22
3.2.1 Prášková rtg difrakce a mikrodifrakce.....	22
3.2.2 Vysokoteplotní rtg difrakce.....	24
3.2.3 Difúzně-reflexní elektronová spektroskopie.....	24
3.2.4 AAS - Atomová absorbní spektroskopie.....	25
3.2.5 Silikátová analýza.....	26
3.2.6 Barevnost.....	26
3.2.7 Voltametrie.....	27
3.2.8 Měření magnetické susceptibility.....	28
3.2.9 Makrofotografie.....	28
3.2.10 Mikrofotografie.....	28
3.2.11 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza SEM/EDX.....	28
3. 3 Výsledky a diskuze.....	30
3.3.1 Pigmenty s volnými oxidy.....	30
3.3.2 Vzorky bolusů z uměleckých děl.....	47
3.3.3 Zelené hlínky.....	49
3.3.4 Měření magnetické susceptibility.....	57
3.3.5 Zobrazení barevnosti.....	58
4 Závěry.....	60
5 Použité zdroje.....	62

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Roviny 001 (modrá) a 060 (žlutá) ve struktuře nontronitu	22
Obr. 2 Příklad deformace spekter přepínáním filtrů.....	25
Obr. 3 Příklad úpravy deformovaného spektra.....	25
Obr. 4 Vyobrazení barevného prostoru CIE x,y.....	27
Obr. 5 Prostor barevnosti CIE L*a*b*	27
Obr. 6 Schéma použitého měřicího zařízení a elektrod pro voltametrii mikročástic	28
Obr. 7 Histogram obsahu Fe ve vzorcích goethitů a hematitů.	32
Obr. 8 Rtg difrakční záznamy vyskytujících se typů barevných minerálních fází.....	38
Obr. 9 Porovnání difraktogramů typových minerálních směsí.	38
Obr. 10 Posun 001 difrakčního maxima při gykolování u vzorků Lukavice (H083) a Dobříč (H089). 39	
Obr. 11 Porovnání spekter v různých materiálech.	41
Obr. 12 Rozsah absorpčních pásů vyhodnocených z dekonvoluce difúzně-reflexních křivek pigmentů s volnými oxidy Fe.....	42
Obr. 13 Pozice a amplituda druhé derivace pásu vhodného pro vyhodnocení závislosti obsahu Fe v pigmentech s volnými oxidy Fe	42
Obr. 14 Kalibrační řada směsí goethitu a hematitu.	43
Obr. 15 Druhé derivace kalibrační řady směsí goethitu a hematitu.	43
Obr. 16 Závislost obsahu Fe, zjištěného z AAS, na amplitudě druhé derivace absorpčního pásu goethitu	44
Obr. 17 Závislost obsahu Fe ve vzorcích na amplitudě druhé derivace absorpčního pásu IV goethitu. 44	
Obr. 18 Výběr voltametrických křivek.....	45
Obr. 19 Histogram poloh minim voltametrických křivek.	46
Obr. 20 Pozice studovaných seladonitů a glaukonitů v grafu difrakce 060 a obsah Fe ³⁺ v oktaedrech. 52	
Obr. 21 Difrakce 001 kadaňské zelené hlíny před a po sycení EG.	53
Obr. 22 Vývoj bazální 001 difrakce u vzorku Kadaňské zeleně při postupné zahřívání.....	53
Obr. 23 Porovnání elektronových spekter různých zelených hlínek.	55
Obr. 24 Porovnání absorpčních pásů různých studovaných seladonitů.....	56
Obr. 25 Rovinné zobrazení prostoru CIE x,y.	58
Obr. 26 Prostorové zobrazení CIE L*a*b*	59
Obr. 27 Znárodnuje pasnou rovinu rotačního dvojkuželu zobrazení CIE L*a*b*	59

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Přehled studovaného materiálu.	19
Tab. 2 Referenční vzorky z komerční produkce.	21
Tab. 3 Vzorky reálných bolusových podkladů barokních obrazů.	22
Tab. 4 Přehled silikátových analýz studovaných vzorků.	30
Tab. 5 Staré silikátové analýzy převzaté z literatury. Zdroje: 3 – Gabriel (1971),	31
Tab. 6 Přehled výsledků analýz obsahu železa (AAS).	31
Tab. 7 Porovnání obsahu Fe, zjištěného ze silikátových analýz (1) a z AAS (2).	32
Tab. 8 Výsledky analýzy obsahu Mn ve vybraných vzorcích.	32
Tab. 9 Přehled výsledků rtg fázové analýzy pigmentů s volnými oxidy.	35
Tab. 10 Přehled spektrálních pásů železitých oxidů.	40
Tab. 11 Fázové složení vzorků bolusového materiálu zjištěné na základě mikrodifrakce.	47
Tab. 12 Přehled výsledků EDX analýz v jednotlivých bolusových podkladech.	48
Tab. 13 Přehled dostupných silikátových analýz zemí zelených.	50
Tab. 14 Přehled výsledků rtg fázové analýzy zelených hlinek.	51
Tab. 15 Přehled spektrálních pásů zelených hlinek.	54
Tab. 16 Rozdíl v poměru ploch absorpčních pásů dvojmocného a trojmocného železa ve smektitovém materiálu a seladonitu.	54
Tab. 17 Rozdíl v čistotě vzorků seladonitů a vzorků Kadaňské zelené hlínky posuzovaný z poměru pásu D a pásu na $29\ 000\ \text{cm}^{-1}$	56
Tab. 18 Výsledky měření magnetické susceptibility χ	57
Tab. 19 Výsledky měření magnetické susceptibility χ	57

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

EG – ethylenglykol

OP – orientovaný preparát

OPG – orientovaný preparát sycený ethylenglykolem

RTG – rentgenový

DRS – difúzně reflexní elektronová spektroskopie

EPT – elektronový párový přechod

VMP – voltametrie mikročástic

SCE – standardní kalomelová elektroda

SEZNAM PŘÍLOH ZA TEXTOVOU ČÁSTÍ

Příloha I	Přehled nejběžnějších historických pigmentů
Příloha II	Oblasti významných výskytů seladonitů, glaukonitů a lateritů v Evropě
Příloha III	Přehled lokalit českých železitých hlinek
Příloha IV	Fotografie z dob těžby
Příloha V	Fotografie lokality Hořenec (stav 2005)
Příloha VI	Makrofotografie vzorků hlinek
Příloha VII	Mikrofotografie studovaných vzorků bolusových podkladů z barokních obrazů
Příloha VIII	SEM fotografie zelené hlinky z lokality Brodce
Příloha IX	Ukázky dekonvoluce křivek difúzně-reflexní elektronové spektroskopie

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych touto cestou co nejsrdečněji vyjádřila vděk všem lidem, kteří mi věnovali svůj čas a neváhali mě podpořit a pomoci mi v každé situaci.

Děkuji své rodině a svému příteli Vladimíru Píškovi za duševní i materiální podporu.

Děkuji Marku Chvátalovi, že mi předal všechny své vzorky, které sbíral a schraňoval několik let. Bez tohoto impulsu by moje diplomová práce neměla možnost vzniknout.

Děkuji Richardu Přikrylovi, že mi umožnil studijní pobyt v Technické Univerzitě v Chanii v Řecku, kde jsem se mnohému naučila a začala svou diplomovou práci psát.

Děkuji svému školiteli Dobroslavu Matějкови, že mně pomohl v té nejdůležitější chvíli. Ve chvíli, kdy jsem na počátku tohoto školního roku zjistila, že Marek Chvátal odchází z fakulty a nemůže mě tudíž dál školit. Hledala jsem nového školitele, abych mohla pokračovat v již rozpracovaném tématu a Dobroslav Matějka mě přijal jako diplomantku srdečně a s úsměvem, velmi si jeho pomoci cením.

Děkuji svým konzultantům, jmenovitě: Davidu Hradilovi, Tomáši Grygarovi, Petru Bezdičkovi a Kamilu Langovi z Ústavu anorganické chemie AV ČR, že mě trpělivě provázeli světem laboratorních technik, že mi svými zkušenostmi pomohli při vyhodnocování naměřených dat a že pečlivě a hlavně rychle pročítali mé texty a měli k nim cenné připomínky a doporučení, bez nichž by má diplomová práce nedosáhla takové čtivosti a kvality, v jakých ji předkládám. Děkuji jim za nekonečnou podporu a za všechno věnovaný čas, který jim mohu vynahradiť jen vyjádřením díky. Často mě držela jen myšlenka, že kdykoliv přijdu pro radu, bude mi dána.

Děkuji Jance Hradilové a Akademii výtvarných umění v Praze za zapůjčení vzorků reálných barokních obrazových vrstev, poskytnutí některých referenčních pigmentů, odborné literatury a informací o historické malířské technice.

Práce byla vykonána s podporou grantového projektu GAČR 203/04/2091. Vznikla ve spolupráci s Akademickou laboratoří materiálového průzkumu malířských děl (ALMA) – společným pracovištěm Akademie výtvarných umění v Praze a Ústavu anorganické chemie AV ČR v Řeži.

1 ÚVOD

1.1 Základní charakteristika pigmentů

Pigmenty jsou barevné sloučeniny s charakteristickými vlastnostmi. Podle chemické povahy je lze rozdělit na anorganické a organické, obě skupiny lze dále dělit na přírodní a umělé. Kvalita pigmentu je vedle barvy dána i mnoha dalšími parametry. K těm nejvýznamnějším náleží krycí mohutnost (kryvost), homogenita, barevná stálost, toxicita, translucence a schopnost absorbovat olej. K dosažení těchto kvalit je často nutné přírodní pigmenty upravovat mletím, sušením, vypalováním, dočišťováním, vytvářením vhodných směsí apod. (viz 2.2). V malbě se pigmenty nevyskytují samostatně, ale ve směsi s pojivem, což ztěžuje identifikaci původního pigmentu. Výsledný materiál je tedy značně heterogenní a k jeho identifikaci přímo v malbě je zapotřebí vhodné kombinace nedestruktivních a mikroanalytických metod.

Přehled nejběžnějších historických pigmentů, které se používaly v malířství, je obsahem přílohy I. Anorganické pigmenty jsou definovány jako jemnozrnné, nerozpustné v médiích, v nichž se aplikují na umělecké nebo technické dílo, často tepelně odolné pevné částice o určitých optických a fyzikálních vlastnostech (Šimůnková a Bayerová 1999). Naproti tomu barvivem se rozumí organické barevné látky rozpustné povahy, aplikovatelné ve formě roztoku. Anorganické pigmenty lze dále dělit podle toho, který prvek ve struktuře nebo příměs způsobuje jejich specifickou barvu. V tomto směru tvoří velmi podstatnou skupinu pigmenty, jejichž strukturním chromoforem je železo ve formě Fe^{2+} či Fe^{3+} .

1.2 Přírodní železité pigmenty

Přírodní (minerální) železité pigmenty se liší podle toho, jestli obsahují jílové minerály. Pokud ano, hovoříme o hlinkách nebo také zemitých pigmentech. Pokud jde o čisté oxidy Fe, používá se termín červeně nebo žlutě. Bílé hlinky jsou jílové minerály s žádným nebo velmi nízkým obsahem chromoforů a nejčastěji se používají jako plnivo a běloby (Hradil et al. 2003). Zelené hlinky (země zelené) jsou jílové minerály s obsahem železa přímo v silikátové struktuře (Grissom 1986). Barevnost ostatních zemitých pigmentů je dána přítomností volných oxidů a hydroxidů železa. Žluté a hnědé hlinky nejčastěji obsahují goethit nebo goethit-hematitovou směs, tmavě hnědé tóny jsou způsobeny obsahem goethitu s velmi malými částicemi (pod 2 μm) (Cornellová a Schwertmann 2003) a příměsí oxidů Mn^{III} , IV (umbry, sieny). Červená barva zpravidla souvisí s obsahem hematitu. Terminologicky nevyhraněné jsou pojmy „okr“ a „bolus“. V některé literatuře jsou okry synonymem všech železitých pigmentů, jinde je více zohledňována i barva, kterou tento termín evokuje. Z tohoto důvodu není slovní spojení „červený okr“ vhodné a je lépe použít obecnější termín „hlinka“. Pojmem „bolus“ byl ve středověku označován velmi kvalitní mastný smektit-hematitový pigment, který se používal jako lepivá vrstva pod zlacení – šlo tedy o podskupinu červených hlinek určité kvality (Eastaugh et al. 2004). V průběhu dob se název přenesl na jakoukoliv podkladovou vrstvu hlinek, používanou i jako podklad celého obrazu, jejíž kvalita mohla být velmi rozdílná. Proto existují jak červené, tak i žluté „bolusy“.

1.3 Syntetické pigmenty

Umělými pigmenty se budeme zabývat pouze omezeně a to zejména syntetickými oxidy železa (hematitem), vzniklými jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny sírové, též nazývanými caput mortuum. Caput mortuum mělo v Čechách velkou tradici, jako pigment se ve větší míře začalo využívat v průběhu 19. století, kdy technologové rozvinuli metodu vypalování základního červeného prášku za různých teplot a s různým přídavkem kuchyňské soli, čímž bylo docíleno bohaté škály barev caput mortua od žluté až po tmavě fialovou (Bauerová 2003).

1. 4 Studium pigmentů v uměleckých dílech

U některých pigmentů je charakteristická doba použití. Většinou je znám začátek průmyslové výroby, např. pruská modř se začala používat na počátku 18. století. Jiné pigmenty mají zase vazbu k určitému regionu, např. mayská modř, komplex indiga a palygorskytu. Identifikace takových pigmentů v malbě je pak důležitá pro posuzování celého uměleckého díla. Datování podle pigmentů se však používá poměrně omezeně, a to jen u jasných případů. Opačným postupem lze u uměleckého díla známého stáří předpokládat přítomnost určitých pigmentů, které se používaly v době vzniku uměleckého díla, popřípadě vyloučit ty, které se nepoužívaly. Vzhledem k tomu, že se jílové a železité materiály používají jako minerální pigmenty od velmi raných dob historie lidstva, nebyly nikdy považovány za významné z hlediska datace. Základním limitem přitom vždy byla analýza reálných vzorků obrazových barevných vrstev. Identifikace pigmentů v nepatrných a navíc velmi heterogenních fragmentech maleb je totiž klasicky založena pouze na optické mikroskopii a mikrochemických důkazech přítomných prvků. Ani dnes poměrně rozšířená elektronová mikroskopie a mikroanalýza neumožňuje bližší rozlišení různých typů hlinek vzhledem k podobnosti jejich prvkového složení (Al, Si, Fe, Ca, Mg, K). Mineralogicky lze však rozlišit celou řadu variant souvisejících s přírodní genezí nebo následnou úpravou pigmentu. Důsledná mineralogická analýza by tedy mohla přispět nejen k datování, ale i k určení provenience (genetického a technologického původu) a způsobu zpracování suroviny.

1. 5 Faktory ovlivňující barevný odstín

Z umístění Fe ve struktuře vyplývá výsledná základní barva materiálu, např. zelená (oktaedry FeO_6 v jílových minerálech), červená (hematit), žlutá (goethit). Konkrétní barevný odstín je také výsledkem přítomnosti dalších barevných nebo ředících komponent. Dále závisí na stupni krystalinity železitého materiálu (např. dobře krystalovaný hematit s velikostí krystalu 1 μm je nafialovělý a špatně krystalický až jasně červený), na celkovém obsahu železa (sytnost odstínu), na velikosti částic a na substituci hliníkem. Hliník často zastupuje Fe v hematitu i goethitu, i Si v tetraedrech jílových materiálů. V případě zelených hlinek (glaukonit, seladonit, smektit) závisí barva na poměru dvojmocného a trojmocného železa ve struktuře (přítomnost Fe^{2+} posouvá odstín k modrozelené). Další vliv na barvu má příměs organické hmoty, která je nežádoucí komponentou a je odstraňována vymýváním. Změnu velikosti částic a tím i změnu odstínu lze docílit mletím materiálu. Barva může být dále upravována kalcinací nebo mícháním materiálů z různých zdrojů. Klíčové je proto správné určení fázového (nejen chemického) složení materiálu. K tomu se používá tradičních i netradičních analytických metod (viz 2. 4). Přímá fázová analýza mikrovzorků malířských děl je dnes prakticky omezena na dvě metody – rozšířenější Ramanovu mikrospektrometrii (Howel, Dalva 2004, Burgio et al. 2003, Bikiaris et al. 1999) a novější práškovou RTG-mikrodifrakci (Šimová et al. in press).

1. 6 Cíle práce

Cílem předkládané práce je:

1. Najít základní rozlišující mineralogické znaky hlinek různé přírodní geneze, a to na souboru materiálů z lokalit v ČR s dokumentovanou těžbou, případně s potenciálním významem v budoucnu.
2. Porovnat kvalitu českých hlinek s referenčními pigmenty, které jsou dnes na evropském trhu malířských materiálů.
3. Aplikovat zjištěná rozlišující kritéria při analýze vybraných vzorků z malířských děl.
4. Využít soubor přírodních goethitů a hematitů k ověření některých teorií difúzně reflexní spektroskopie.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Procesy vzniku přírodních železitých pigmentů

2.1.1 Zvětrávání silikátů

Vznik přírodních železitých pigmentů je nejčastěji spojen se zvětrávacími procesy. Z velké části tvoří hlinky klastické reziduální horniny, pro něž je charakteristický vznik nových minerálních fází. Vliv na fázové a chemické složení výsledného materiálu má zejména povaha matečné horniny a intenzita chemického zvětrávání.

Stabilita přírodních zemitéch pigmentů je velmi vysoká, je dána jejich prvkovým složením. Loughnan (1969) uvádí, že z devíti významných kationtů v silikátových horninách pouze Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} a Ti^{4+} tvoří stabilní oxidy v prostředí zvětrávání (náleží k prvkům s velmi malou mobilitou v neutrálním a alkalickém prostředí). Všechny tyto čtyři prvky jsou často základem hlinek.

Všeobecně lze proces jakékoliv chemické alterace popsat vztahem:

původní minerál + atakující roztok = sekundární minerál + výluh

V případě zvětrávání mají na charakter této přeměny vliv především klimatické faktory, důsledkem čehož je také její velký plošný rozsah. Na základě obsahu solí a pH atakujícího roztoku lze chemické procesy při zvětrávání rozdělit na acidolýzu, salinolýzu, alkalinolýzu a hydrolýzu.

Hydrolýza je nejčastější proces, který doprovází zvětrávání silikátových minerálů (např. živce, pyroxeny, amfiboly, slídy, přírodní skla). Charakterizuje ji přítomnost vody a CO_2 . Ostatní výše uvedené procesy jsou specifické složením atakujících roztoků, vyskytují se tedy za speciálních podmínek. Procesy hydrolýzy lze dělit na úplné a neúplné. Výsledkem úplné hydrolýzy (alitizace) jsou Al a Fe oxidy a hydroxyoxidy (gibbsit, boehmit, diaspor, ferrihydrit, goethit, hematit), dochází při ní totiž k úplnému odnosu Si a alkálií. Neúplná hydrolýza má 2 stadia: bisialitizaci (dochází k neúplnému odnosu Si i alkálií) a monosialitizaci (úplný odnos alkálií a neúplný odnos Si). Výsledkem neúplné hydrolýzy jsou jílové minerály, pro bisialitizaci jsou typické jílové struktury typu 2:1 (smektity) a pro monosialitizaci jílové struktury typu 1:1 (kaolinit, halloyzit) (Šucha 2001).

Typickými produkty velmi intenzivního (tropického) zvětrávání jsou barevné laterity a bílé kaolíny – významné přírodní akumulace červených, resp. bílých hlinek. Proces, vedoucí ke vzniku lateritů je typicky vázán na prostředí teplé, sezónně vlhké (savany), oxidační a spíše vázané na bazické matečné horniny, je označován jako alitizace. Výsledkem alitizace je oxidace původního dvojmocného železa, jeho fixace ve zvětrávací kůře, a naopak vyšší odnos Si v alkalických podmínkách. Laterity obsahují hlavně hematit, Al-hydroxy, oxidy Ti, z jílových minerálů pouze kaolinit, relativně málo křemene. Poměr $\text{SiO}_2:(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ musí být v lateritu menší než byl v lateritizované matečné hornině vysoce ochuzené o křemík a relativně obohacené o Fe a Al, bez ohledu na jejich morfologii a fyzikální vlastnosti (složení, barvu, konzistenci). Laterity lze rozdělit podle mineralogického složení na kaolinitické, bauxitické a železité typy (Morteani, Preinfalk 1995). Lateritické horniny jsou zřejmě důležitým zdrojem evropským významných lokalit těžby pigmentů s volnými oxidy Fe. Rozšíření lateritických bauxitů v Evropě je zobrazeno v příloze II. Oxidy Fe vzniklé laterizací mohou mít ve struktuře obsah Al^{3+} dosahující až hranice maximální izomorfní substituce, tj. 33 % (Waychunas 1991).

Vznik kaolínu je naopak vázán na prostředí teplé a stále vlhké s hojnou vegetací (tropický prales), která vytváří redukční podmínky a zvyšuje kyselost prostředí produkcí organických kyselin (pH 2-4). Navíc jsou typickými matečnými horninami horniny kyselé. Výsledkem je odnos neoxidovaného dvojmocného železa, vybělení profilu a bohatá tvorba kaolinitu v dostatku SiO_2 , který v kyselém prostředí zůstává stabilní. Typickou reakcí je zvětrávání albitu (reakce 1):



Vzniklé reziduum je často transportováno a vznikají tak ložiska sekundárního kaolinitu. Během těchto procesů proběhne zrnitostní separace (Konta 1995). Období a oblasti vzniku významných lateritických a kaolinitických reziduí v Evropě podrobně popsali Kužvart a Konta (1968). Vazba oxidů železa na jílové minerály může být genetická (společný vznik), nebo je zbarvení spojeno až s následnými (sekundárními) procesy. Méně intenzivním zvětráváním lze vysvětlit K-bohaté pigmenty.

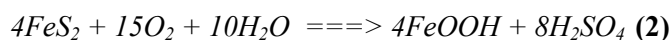
Ospravedlněním snahy o určení proveniencí (okrů) je i fakt, že existují historické názvy přírodních železitých pigmentů jejichž geneze je pravděpodobně převážně spjatá se zvětráváním silikátů, jinak poměrně obecný jev. Příklady historických názvů:

Arménský bolus: Definován je jako tmavý červený kvalitní jíl, který se původně nacházel v Kapadokii (Eastaugh et al. 2004). Vedle přírodní červené barvy je pro něj charakteristický právě vysoký obsah jílových minerálů způsobující „přilnavost“ materiálu používaného nejprve jako podkladu pod zlacení. Mineralogické složení by mělo odpovídat intenzivně zvětralému materiálu s převahou hematitu a kaolinitu (lateritický typ), někteří autoři (Kužvart 1984) uvádějí významný podíl montmorillonitu. Název byl zobecněn a používá se k označení všech jílovitých červených pigmentů (Hradil et al. 2003).

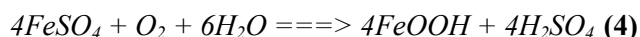
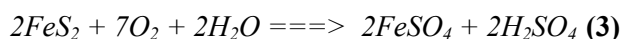
Francouzský okr: Charakteristickým rysem tohoto okru je žlutá barva, která souvisí s mírnějšími podmínkami klimatického zvětrávání, přítomností goethitu místo hematitu a také illitu vedle kaolinitu. Existuje několik variet těchto přírodních okrů. Jednotlivé typy se odlišují zejména mineralogickým složením nebarevných komponent, díky nimž mají odlišné vlastnosti. Okr z francouzské lokality Rousillon (Luberský masiv) se vyznačuje přítomností dobře vytříděného kaolinitu a illitu (Hradil et al. 2003). U Rousillonu byl nejstarší okrový lom v Evropě, jsou zde různobarevné (17 odstínů) sedimentární vrstvy a zvětraliny s vysokým obsahem jílových minerálů. Luberský masiv je dnes chráněným územím (Société des Ogres de France 2004).

2.1.2 Oxidace sulfidů

Povrchové partie ložisek sulfidických rud podléhají velmi intenzivnímu chemickému zvětrávání, rozkladem sulfidů vzniká kyselina sírová a snadno rozpustné sírany. Kyselina sírová navíc rozpouští V oxidační zóně (od zóny aerace k hladině podzemní vody) dochází k vymývání rozpustných produktů intenzivního zvětrávání a jejich odnosu. V cementační zóně (trvale zvodnělá zóna, shora omezená hladinou podzemní vody) dochází k nahromadění odnesených materiálů. Povaha druhotných minerálů vznikajících v oxidační zóně závisí na složení primárních rud a charakteru supergenních procesů. V případě železa dochází k tvorbě druhotných hydroxyoxidů, tzv. limonitu. Na výchozu sulfidického ložiska se často tvoří akumulace limonitu označované jako gossan (železný klobouk). Vznik hydroxidů oxidací pyritu popisuje reakce 2.



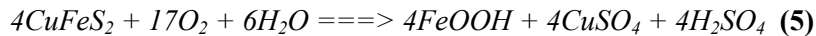
V některých případech (tzv. kyzové zvětrávání) dochází při oxidaci pyritu nejprve k tvorbě meziprojektu ve formě síranů Fe (viz reakce 3), které jsou snadno rozpustné a v další fázi se přemění na hydroxidy Fe (viz reakce 4).



Kromě běžného goethitu může tak jako sekundární minerál, který se formuje z kyselého roztoku s rozpuštěnými sírany, vznikat jarosit ($KFe_3^{+3}(SO_4)_2(OH)_6$). Jarosit je stabilní při pH 3 a v prostředí se zvýšenou aktivitou iontů SO_4^{4-} , jinak se déle hydrolyzuje na FeOOH nebo Fe_2O_3 . Jarosit lze použít jako indikátor vzniku, byl nalezen např. v barokních bolusových podkladech, které studovali Šimová et al. (in press).

Zvětrávání chalkopyritu probíhá obdobně pyritu (viz reakce 5), železo se koncentruje ve formě limonitu a část mědi uvolněná zvětráváním se může vysrážet v oxidační zóně např. ve formě

malachitu, azuritu, kupritu, chryzokolu, chalkatitu, nebo v ryzí formě. Větší část mědi je transportována v podobě síranu měďnatého do cementační zóny.



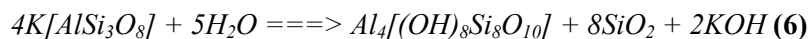
V cementační zóně dochází k opětovnému vysrážení kovů vyloučených z oxidační zóny (např. Cu, Zn a Ag), uloží se zde v podobě sulfidů, nebo v elementární formě (Hrstka et al. 2002). Oxidy Fe vzniklé oxidační hydrolyzou Fe^{2+} mají velmi malou koncentraci Al^{3+} v krystalové mřížce a měly by být prosté Ti. Na druhé straně mají zvýšenou koncentraci SO_4^{2-} a častá je i přítomnost jarositu.

Historické názvy přírodních železitých pigmentů jejichž geneze je spjatá s oxidací sulfidů:

Limonit: Označení limonit je velmi obecné, zahrnuje v sobě všechny hydratované oxidy Fe (Seymour 2003), jedná se zejména o gossany, zvětraliny sulfidů, složení blízké některým anglickým okrům, např. z lokality Clearwell (Marshall et al. 2005). Zpravidla obsahuje směs málo krystalických hydrooxidů Fe (goethitu, lepidokrokritu, amorfního ferrihydritu), dále jen malou příměs hematitu, křemene, jílových minerálů a organické příměsi. Historický název pro limonit bohatý hematitem je turgit (Eastaugh et al. 2004).

2.1.3 Hydrotermální alterace

Některé bílé hlinky mohou být hydrotermálního původu. Hydrotermální alterace alumosilikátů (zejména živců) je druhý způsob (po již uvedené hydrolyze za nízkého pH) vzniku kaolinitu. Průběh kaolinizace vyjadřuje reakce 6 za idealizovaných podmínek úplného odnosu draslíku. Při neúplném odnosu draslíku ze systému vznikne podle Loughnana (1969) illit, jak vyjadřuje reakce 7.



Teplota těchto alteračních procesů je 160-300 °C a pH je podobné jako v případě hydrolyzy (pH 2 až 4).

Běžným minerálem vznikajícím v hydrotermálních podmínkách je i smektit. Jeho existence indikuje slabě kyselé až neutrální prostředí (pH 5-7) a relativně nízkou teplotu roztoků (pod 160°C). Hydrotermální smektity charakteristické pro pokročilou argilitizaci spjatou s epitermální mineralizací jsou většinou Al, Al-Mg, nebo Mg montmorillonity. Krystalochemické složení smektitů propylitizovaných zón závisí na chemismu roztoků a typu alterované horniny. K produktům alterace bazaltů oceánského dna patří trioktaedrické smektity, zejména saponity. Hydrotermální alterací vzniká i illit a smíšenovrstevný illit-smektit (Šucha 2001).

Zvláštním případem je souběh vulkanické a hydrotermální činnosti, kdy v jedné lokalitě dochází k bentonitizaci vulkanických tufů, popelů a skel v prostředí mělkých bazénů za výrazné spoluúčasti hydroterm. Bentonit je obecně považován za zjílovělý vulkanický materiál, který obsahuje převážně minerály skupiny smektitu. V závislosti na složení matečného materiálu může jít i o smektity železem velmi bohaté, jejichž barva může být zelenohnědá nebo zelenožlutá (Fe-smektity, nontronity) a které mohou být proto využity jako zelené hlinky.

Stejným procesem může jako doprovodný (méně hojný) minerál vznikat i seladonit, který je díky své modrozelené barvě považován za nejkrásnější a nejžádanější varietu zelené hlinky. Seladonit je dioktaedrická slída bohatá Mg a Fe s malou nebo žádnou substitucí Al v tetraedrech a vysokým poměrem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Grissom 1986), strukturně podobná glaukonitu. Chemický vzorec seladonitu je $\text{K}_{0,85}(\text{Si}_{3,95}\text{Al}_{0,05})(\text{Fe}_{0,9}^{3+}\text{Fe}_{0,25}^{2+}\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,25})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Nejčastěji tvoří pseudomorfozy po augitu, olivínu a plagioklasu. Významným předpokladem pro vznik seladonitu je přítomnost pórů v matečné hornině, které umožňují růst krystalů, dále charakteristický redox potenciál a přítomnost oxidujících fluid. Teplota vzniku seladonitu je pod 50 °C, což je spodní hranice označení roztoku za hydrotermální, v literatuře je však vznik tohoto minerálu běžně označován jako hydrotermální

alterace. Pro hydrotermální juvenilní fluida vedoucí k depozici materiálu (např.: masivní sulfidy na středoocéánském riftu), je typické velmi redukční prostředí a vysoké teploty. Fluida, která se podílejí na vzniku seladonitu, jsou tedy velmi netypická, s dominantním mořským charakterem. Vzhledem k teplotě vzniku a charakteru fluid by bylo možné zařadit seladonit k synsedimentárním až ranně diagenetickým minerálům, který jsou výsledkem znovunastolení rovnováhy mezi mořskou vodou a alterovanými elementy bazaltu. Vznik seladonitu není vázán na určitou hloubku ani na časovou periodu (Odin et al. 1988).

Při nízkoteplotních hydrotermálních procesech vzniká vzácně i goethit.

Historické názvy přírodních železitých pigmentů jejichž geneze je pravděpodobně převážně spjatá s hydrotermální alterací:

Země zelená Veronská nebo Kadaňská: Je popisována jako modrozelená až žlutozelená, obsahující zejména seladonit, jehož obsah určuje i kvalitu pigmentu. Zem zelená může obsahovat jinou jílovou složku, příměsi kalcitu, organických materiálů apod. Historicky využívané lokality seladonitu jsou Kypr (Troodos komplex), Monte Baldo u Verony v Itálii a Kadaň v Čechách. V názvech zemí zelených se objevovala charakteristika lokality, používalo se tedy zejména označení Zem zelená veronská, Zem zelená česká a Zem zelená kyperská. Další menší naleziště (viz příloha II) je v Teruel (Španělsko), kde se vyskytují žíly široké až několik dm (podobně jako v Monte Baldu), lokálně se seladonit vyskytuje na Islandu, Sicílii a ve Faeroes (Odin et al. 1988). V Severní Americe jsou naleziště seladonitu v Kern Country (Kalifornie), Renu (Nevada) a v Sandoval Country (Nové Mexiko) (Hendricks a Ross 1941). Kyperský seladonit je dnes považován za nejkvalitnější mineralogicky téměř čistý seladonit, a je stále k dispozici na trhu. Ostatní historické lokality se netěží.

Sienna (Terra di Sienna): je varianta žlutohnědých tmavších okrů, kde hlavní barevnou komponentou je špatně krystalický goethit. Od umber lze odlišit obsahem organických příměsí (Eastaugh et al. 2004) a jen nízkou možnou příměsí oxidů Mn (pod 1 %). Název byl přejat po italském městu, kde se původně materiál těžil. Obsah goethitu v původní Sienně se uvádí v rozmezí mezi 45 – 70 % a obsah oxidů manganu (MnO_2 , MnO) od 0,1 až 1 %. Dále obsahovala jíly a další organické i anorganické komponenty. Další výskyty: Řím, Sicílie, Hertz v Německu a Amerika (Rinaldi et al. 1986). Do 19. století se používalo označení Terra di Sienna pro těženu i pálenou surovinu (Eastaugh et al. 2004).

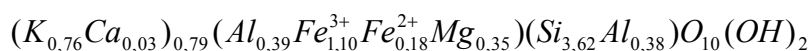
2.1.4 Sedimentární a diagenetické procesy

Jako sedimentární se označují ta ložiska, kde návazně na zvětrávání proběhl významný transport a zrnitostní třídění materiálu. Barevné zvětralinny se tak mění na barevné jíly, které se rovněž mohly těžit jako hlinky.

Důležitá je účast chemických procesů při sedimentaci. Při vzniku chemogenních sedimentů dochází k ukládání minerálů z roztoků, které obsahují převážně produkty zvětrávání. Největší objem minerálů vzniklý chemickou sedimentací je z mořské vody. Například vysrážením železa z roztoků přinášejících do moří nebo jezer docházelo v minulosti ke vzniku i velmi mocných oxidických železných rud tvořených hematitem, goethitem, magnetitem, sideritem nebo i železitými chlority. Zejména mladší ložiska této geneze mohou představovat významné zdroje přírodních železitých červení. Procesy srážení železitých minerálů z cirkulujících vod jsou dodnes velmi obecným jevem a jsou zdrojem druhotných barevných alterací hornin zejména v blízkosti puklin (Hrstka et al. 2002). Tyto sedimenty mohou obsahovat i poměrně velmi čisté oxidy Fe, jejichž mřížka neobsahuje Al^{3+} , a jsou prosté Ti. Naopak oxidativní hydrolýzou se v sedimentárních oxidech Fe mohou vyskytovat amorfní oxidy Mn^{IV} (nezaznamenané rtg).

Nové minerální fáze vznikají dále při post-sedimentárních přeměnách a diagenезi. Může jít o procesy pyritizace, dolomitizace, fosfatizace, přeměny smektitu na illit atd., z pohledu vzniku hlinek je ale nejdůležitější pouze tvorba zeleného glaukonitu.

Glaukonit je dioktaedrická slída bohatá na Fe s relativně nižším obsahem K než v případě seladonitu. Příklad chemického vzorce je:



Vyskytuje se jako příměs v písčítých nebo vápencových mořských sedimentech a je vedle seladonitu druhou nejčastěji zmiňovanou zelenou hlinkou užívanou v malířství. Glaukonit nejčastěji vzniká krystalizací z Fe-Al-Mg-Si bohatých gelů. Glaukonitové pelety se vyskytují v sedimentech počínaje kambriem, v určitých časových obdobích jsou však koncentrace glaukonitu nápadně zvýšené - právě v kambriu, dále v křídě, ranných třetihorách a také v současnosti. Glaukonit (zejména ve špatně vytríděném materiálu) často obsahuje ve struktuře expandabilní vrstvy, a to až 20 %. Vyskytuje se spolu se smektitem a illitem (Odom 1984). Glaukonitizace probíhá za podmínek kontaktu s mořskou vodou, teplotou pod 15 °C, pH kolem 8, Eh na oxidačně-redukční hranici, jež umožňuje železu být v prostředí mobilizováno jako Fe^{2+} a stabilizováno v krystalové struktuře jako Fe^{3+} (Odin a Fullagar 1988).

Historické názvy přírodních železitých pigmentů, jejichž geneze je pravděpodobně převážně spjatá se sedimentárními a diagenetickými procesy:

Česká zem zelená: je zelený až hnědozelený zemitý pigment. Historicky byl jako česká zem zelená označován „seladonitový“ materiál z Úhošťan v současné době se pod tímto obchodním názvem prodává glaukonitický materiál (písemné sdělení pracovníka firmy Umton Barvy, Děčín). Nevýhodou glaukonitu při použití v malířství je, že ve směsích s titanovou bělobou snadno hnědne a v externích podmínkách vyvětrává (Seifert 1991). Důvodem bude patrně oxidace strukturního Fe^{2+} na Fe^{3+} .

Umbra: je tmavě hnědý pigment s volnými oxidy Fe a s malým podílem silikátů. Tmavý odstín pigmentu může být dán příměsí amorfních oxidů Mn^(III, IV), typická je příměs palygorskitu (Hradil et al. 2003). Název vznikl z latinského „Ombra“, v překladu stín. Obsah oxidů Fe a Mn je pro jednotlivé lokality rozdílný. Kyperská umbra obsahuje až 18 % oxidů manganu (Eastaugh et al. 2004), německá umbra nejčastěji obsahuje 1 – 2% Mn, anglická umbra 7 % a ukrajinská umbra přibližně 4 % Mn (Iconofile 2005). Obsah hydroxyoxidů železa se pohybuje od 20 do 40 % (Rinaldi et al. 1986). Jako precipitát na dně moře ve vulkanicky aktivních oblastech (často silicifikovaný účástí schránek mikrofosilií) vzniká velmi dobře vytríděná sedimentární hornina, která se skládá z oxihydroxidů Mn (primární minerály: manganit, pyrolusit), goethitu, křemene a často i kalcitu. Hlavní zdroj takové umbry je Margi na Kypru (západně od Nicosie), dále Sýrie, Japonsko. Dalším příkladem vzniku umbry je alterace Mn-bohatých vápenců, např. na ložisku v centrální Anglii (Derbyshire). Anglické umbry jsou chudé na Fe, mohou obsahovat kalcit, dolomit, baryt (Rinaldi et al. (1986) uvádí až 30 % obsahu BaSO₄), sádrovec, křemen. Existuje u nich větší variabilita v obsahu oxidů Mn, jejich odstín je červenější. Další výskyty umber jsou na Islandu a v Clew Bay v Irsku (Eastaugh et al. 2004).

Perská červeň: Rudý až fialový hematit ze sedimentárních rud, původně pocházející z ložisek poblíž Peského zálivu (Ormuz) (Eastaugh et al. 2004). Dnes se podobný materiál nachází ve Florence Mine Egremont, Cumbria (Cumberland) v Anglii. Hematit se zde vyskytuje v mnoha varietách a vyplňuje polohy na zlomech ve vápencích, jedná se o poslední funkční hlubinný důl na železnou rudu v Evropě (West Cumbria Mine Research Group 2005). Ruda byla původně používána na výrobu oceli. Poptávka však postupně klesala s postupem technologie a dnes se těží pouze malé množství rudy, mimo jiné i k výrobě pigmentů pro malbu a kosmetiku (Thurgood 2004). Eastaugh et al. (2004) připomíná, že označení Perská červeň se historicky přeneseně používalo i pro chromovou oranž, nebo červeň.

Almagra: Almagra je španělský název pro červený železitý pigment s výskytem v Andalusii, byl také nazýván Terra Sinoptica a Španělská červeň. Později (1626) se Almagra nazýval pigment získávaný z oblasti Forest of Dean, Gloucestershire, Anglie. Také v Questa Valley a Taos Pueblo (Nové Mexiko) byl lokálně používán pigment na bázi hydroxyoxidů Fe, který byl dobýván již v prehistorických časech a místně byl nazývaný almaigre (Eastaugh et al. 2004).

Sinoper: je velmi kvalitní červeň dovážená ze Sinopy (dnešní Sinop na pobřeží černého moře v Turecku). Jedná se pravděpodobně o materiál pocházející z aluviálních usazenin, nejspíše řeky Kizilirmak, která tvoří deltu okolo Bafry (nedaleko Sinop). Ve vulkanické oblasti Kapadocie byla těžena rudka, jež byla nazývána „Sinopean“. Sinopis byl Římany nazýván pigment, který byl červenější než vermilion, červený polymorf HgS (Eastaugh et al. 2004).

2. 2 Úpravy a umělá výroba železitých pigmentů

2.2.1 Mletí

Mletí je úprava, při které nedochází ke změně chemického složení upravovaného pigmentu. Jedná se pouze o úpravu mechanických vlastností, jež má často za následek změnu odstínu původního materiálu. Pigmenty se však nemelou primárně kvůli barvě, ale kvůli dosažení ideální velikosti částic a také k vyrovnání rozdílů v zrnitosti. Velikost částic má totiž velký vliv na kryvost pigmentu. Pro každý pigment existuje optimální velikost zrna, pro kterou je kryvost nejvyšší. Obecně platí, že hrubozrnné pigmenty (nad 10 μm) získávají třením větší kryvost. Zmenšováním velikosti zrna pod velikost srovnatelnou s vlnovou délkou viditelného světla se kryvost opět snižuje (Šimůnková, Bayerová 1999).

2.2.2 Kalcinace

Kalcinace je proces vypalování přírodních minerálních pigmentů (žlutí, červení i zelení). Vypalováním je docílena změna barvy, většinou se získá tmavší a sytější odstín. Teplota vypalování je u různých materiálů rozdílná.

Pálený okr: vzniká kalcinací železitých žlutí, výsledný odstín je oranžovohnědý až červený, podle teploty výpalu a složení výchozího materiálu. Fakt, že žlutý okr při vypalování zčervená, byl znám od paleolitu. Proces úpravy byl detailně popsán ve 4. století př. n. l. Změna barvy je z chemické podstaty transformace (dehydratace) goethitu ($\alpha\text{-FeOOH}$) na hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Goethit začíná dehydratovat při teplotách 230-280 $^{\circ}\text{C}$ za přístupu kyslíku. Teploty kolem 300 $^{\circ}\text{C}$ mohou být považovány za dostatečné pro dehydrataci všech částic. Výsledkem takového procesu je krystalochemicky neuspořádaný hematit s malými částicemi a jasně červenou barvou. Zahříváním na teploty přesahující 900 $^{\circ}\text{C}$ lze vytvořit uspořádaný hematit s tmavou až černou barvou. Je však nepravděpodobné, že teploty při předindustriální výrobě pálených okrů dosáhly 800-900 $^{\circ}\text{C}$. Lze tedy říci, že je pro pálený okr charakteristický spíše neuspořádaný hematit, odlišuje se tak od krystalického hematitu v přírodních červených okrech (Pomiès et al. 1999). Vypalováním lepidokrokitu ($\gamma\text{-FeOOH}$), časté minoritní komponenty přírodních žlutých okrů, se vytváří hnědý $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který se transformuje na uspořádaný hematit při teplotách nižších 400-500 $^{\circ}\text{C}$. Často není tedy identifikace pigmentu jednoznačná (Eastaugh et al. 2004). Pomiès et al. (1999) uvádí, že lze rozpoznat hematit vzniklý dehydratací goethitu specifickým rozšířením difrakčních linií, které je způsobeno reziduálním strukturním OH⁻. Také metodou TEM lze nalézt póry vzniklé dehydratací. K určení kvality krystalové struktury oxidů Fe je obecně vhodná voltametrie mikročástic (Grygar et al. 2002).

Pálená siena: Kalcinovaná siena má teplý tmavý červenohnědý odstín. Proces kalcinace probíhá obdobně jako u páleného okru. Existují různé variety pálené sieny nazývané podle místa původu přírodního pigmentu. Existují Americká pálená siena, která při smíšení s bělobou dává hnědý nebo žlutavý odstín, a Italská pálená siena, která při smíšení s bělobou dává modravý odstín (Eastaugh et al. 2004).

Pálená umbra: Přírodní umbra pražená v oxidačních podmínkách, které způsobují dehydrataci Fe a přechod na oxidy, má teplý červeno-hnědý odstín (Eastaugh et al. 2004).

Cappagh hněd': pochází z dolu Cappagh, 16 km západně od Skibbereen, Irsko. Důl byl otevřený v roce 1814 a pracoval pravděpodobně celé 19. století. Těžený materiál obsahoval 34 % oxidů Fe,

27 % oxidů Mn a malý podíl silikátů, složením byl tedy velmi podobný umbře. Později byl stejně nazýván pigment, jenž vznikl směsí bitumenu s pálenou umbrou a pálenou sienou. Také byla nazývána hybernskou umbrou (Eastaugh et al. 2004).

Anglická červeň: Žlutý okr z Berry (Francie) byl dovážen do Holandska, kde byl kalcinován a prodáván pod názvem anglická červeň. Anglická červeň byla vyráběna v Deptfordu (poblíž Londýna). Podle některých zdrojů je však pigment přírodní (Eastaugh et al. 2004).

Pálené zelené hlinky: Podle typu přírodního materiálu použitého při kalcinaci se získávají různé barevné odstíny červené až hnědočervené. Při pálení zelených hlinek dochází k destrukci struktury jílového materiálu a vzniku oxidů železa a dalších vysokoteplotních fází. Teplota výpalu je pravděpodobně vyšší než 300 °C (Bláhová 2002).

2.2.3 Krášlení

Jako krášlení se označuje míchání přírodních pigmentů různého složení a barev, nebo přidávání syntetické příměsi k přírodnímu pigmentu za účelem docílení požadovaného odstínu. V současné době lze nalézt mnoho případů míchání přírodních železitých pigmentů se syntetickými oxidy Fe (Hradil et al. 2003). V historické literatuře se však krášlení příliš neuvádí. Například k Anglické umbře byla přidávána lampová čerň, aby bylo dosaženo odstínu Kyperské umbry (Eastaugh et al. 2004).

Caledonská hnědá umbra je popisována jako směs pálené Sieny a van Dykovy hnědi, má velmi intenzivní červenohnědý odstín (Eastaugh et al. 2004). Seymour (2003) uvádí, že je přírodní a nahrazovala se uvedenou směsí, ale bez uvedení původní lokality.

2.2.4 Syntetické oxidy Fe

Caput mortuum: Takto byl poprvé pojmenován syntetický pigment vyrobený v 18. století (Eastaugh et al. 2004). Caput mortuum je odpad (nedestilovatelný zbytek) po výrobě dýmavé kyseliny sírové, skládající se převážně z oxidu železitého (hematitu). Jeho barva se liší v závislosti na tom, jakému žáru byl vystaven v galejní peci. V baňkách umístěných ve spodní části pece vznikalo caput mortuum tmavě červené až fialové, směrem vzhůru se jeho barva zesvětlovala (Bauerová 2003). Mnoho autorů používá označení caput mortuum v širším slova smyslu jako synonymum pro všechny syntetické oxidy Fe, jako např. pro benátskou červeň, španělskou hněď, či kolkotar. Název pochází z latiny a lze jej volně přeložit jako „hlava smrti“. Název však není římského původu, ale začal být používán alchymisty jako označení pro „zbytek“ po experimentech (Eastaugh et al. 2004). Caput mortuum má takřka ideální chemickou čistotu.

Kolkotar: Název pochází z řečtiny, lze přeložit jako květy mědi. Jedná se o hnědočervený oxid Fe (hematit), který vznikl kalcinací železitých sulfidů (zbytek po pražení železa). Kolkotar se používal na leštění stříbra a zlata, jako pigment je znám od 18. století. Používal se zejména v koloniální Americe (Eastaugh et al. 2004).

Martovy barvy: Byly objeveny v 18. století. Jsou skupinou uměle vyráběných oxidů železa s barevnou škálou žlutá-červená-fialová-černá. Nazývají se podle barevného odstínu, např. Martova oranž apod. Martovy barvy byly vyráběny ze směsi železnatých sulfidů s kamencem srážené alkáliemi. Precipitát vyžadoval důkladné promývání. Přesné návody na přípravu byly zveřejněny v roce 1865. Celá příprava trvala 6 dní. Různých odstínů bylo docíleno přidáním různých chemikálií do Martovy žluté, např. přidávkem oxidů Co vznikla fialová, nebo kalcinací (Eastaugh et al. 2004). Šlo o předchůdce moderních syntetických pigmentů.

Syntetické oxidy železa lze v současné době plně vyrobit ze základních chemických sloučenin, obvykle solí železa. Zdrojem je většinou zelená skalice $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, odpadní surovina po chemických výrobcích, zpracování rud (FeTiO_3) a moření železa. Výhodou chemické syntézy je, že umožňuje přesnou a stálou kontrolu velikosti částic a chemickou čistotu. Barevná škála syntetických oxidů

železa je velmi široká a to v odstínech: červeň-žlut'-čern. Takové oxidy se však používají spíše k zabarvování stavebních a plastových hmot, než k výrobě uměleckých barev (Seifert 1991). Jedná se o vysoce chemicky čisté směsi oxidů Fe_3O_4 (černá), $\alpha\text{-FeOOH}$ (citrónově žlutá), $\gamma\text{-FeOOH}$ (oranžová), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hnědá), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (jasně až tmavě červená) a podvojně oxidy se strukturou spinelů (hnědá, černá) (Schwertmann, Taylor 1989). Kromě spinelových oxidů jsou syntetické oxidy Fe chemicky vysoce čisté, bez příměsí alkalických kovů, SO_4^{2-} , Ti a Al.

2.3 Historie těžby železitých pigmentů na území ČR

Dosavadní výzkum malířských pigmentů z oblasti Čech nebyl příliš systematický ani rozsáhlý. Ve většině případů docházelo k těžbě s lokálním významem, jež prakticky nebyla dokládána, nebo existuje pouze zmínka o užívání konkrétního materiálu jako malířského pigmentu. Historické údaje o těžbě železitých hlinek lze nalézt převážně v německé literatuře. Velmi významnou část německé geologické literatury, ale i řadu českých zdrojů zpracoval Kratochvíl (1957 – 1964). Kratochvílovy informace o výskytech minerálů i o historické těžbě a způsobu zpracování jsou přehledně tříděny podle lokalit s cennými odkazy na literaturu.

Některé větší a tedy i více prozkoumané výskyty pigmentů byly studovány v rámci výzkumných úkolů v padesátých letech 20. století. Přesto existuje pouze několik prací zabývajících se podrobněji určitou lokalitou (Mareš 1936, Vavřínová 1953) a rozhodně ne všechny lokality, jejichž význam by tomu odpovídal, jsou zpracovány podrobně. Několik prací (Vachtl 1941, Vavřínová 1955, Gabriel 1971, Seifert 1991) se zabývá informacemi o výskytech minerálních hlinek v České republice. Částečně jsou v uvedené literatuře popsány možnosti využití materiálu (informace o kvalitě hlínky) a u některých lokalit byl vypočten i odhad zásob (Kužvart 1983, Seifert 1991).

Následující přehled vznikl kompilací zejména z výše uvedených zdrojů. Cílem přehledu není podat vyčerpávající informace o každé lokalitě, ale uspořádat a zpřehlednit již vytvořené informace o železitých hlínkách z literatury s důrazem na lokality, ze kterých pochází zkoumané vzorky a potenciální zdroje materiálu, který by mohl nahradit historicky těžené kvalitní hlínky. U jednotlivých lokalit je v závorkách ve tvaru např. (H042) uvedeno číslo vzorku, jehož studiem se zabýváme v praktické části předkládané práce. Uvedené lokality jsou zobrazeny na mapách v příloze III.

2.3.1 Zelené hlínky

Seladonit

Úhošťany (H084, H102, H103, H104), *Brodce* (H087) (okres Chomutov): nejvýznamnější a jediné historicky známé ložisko považované za seladonitové se nachází nedaleko Kadaně na úpatí stolové hory Úhošť. Jde o oblast mezi obcemi Úhošťany, Kadaňská Jeseň a Brodce (cca 2,5 x 2,5 km). Z této oblasti vyčnívá protáhlá část ložiska (dlouhá dalších cca 5 km) směrem k obci *Zvoníčkov* (Albrecht et al. 1903). Zelená hlínka vznikla přeměnou tercierních tufů a vulkanických skel, tvoří pseudomorfózy po augitu a vyplňuje dutiny v hornině. Hlínka se zde nachází ve dvou vrstvách širokých několik decimetrů, byla selektivně vybírána a to až do hloubky 63 m. Hlínka byla těžena od 15. století povrchově, později hlubinně. V hlubinném lomu se pracovalo do roku 1949, kdy byl znárodněn. Hlínka byla prodávána ve dvou odstínech odlišné kvality, odbytištěm byly zejména Čechy, Německo, Francie, ale i ostatní evropské země (Bláhová 2002).

Glaukonit

Praha-Hloubětín: Glaukonit na návrší mezi Hloubětínem a Prosekem (H215) (gruendliche, graue, oben wiesse Bolarderde, terra verde) zeleně barví perucké pískovce. Kopal se jako barevná hlínka (Kratochvíl 1958).

Praha-Vysočany: Glaukonit pochází z okolních pískovců křídového stáří, bývá často splaven. Byl označován „terra verde“ - zelená hlínka (Kratochvíl 1964). Obsah glaukonitu v sedimentech svrchní křídý (cenoman, turon) se pohybuje v průměru kolem 8 %. Jedinou možnou glaukonitickou surovinou mohou být glaukonitické pískovce korycanských vrstev používané pro úpravu pitné vody. Seifert (1991) vylučuje pigmentové použití, ale neuvádí důvod.

V Čechách jsou známy další výskyty glaukonitů (Žamberk, Skalná, Vonšov), avšak jejich využití jako pigmentu není v historické literatuře zaznamenáno.

2.3.2 Pigmenty s volnými oxidy Fe

V souladu s obecným rozdělením železitých pigmentů podle struktury a geneze popsaného v kapitolách 1. a 2.1. lze i materiál z českých lokalit lze rozdělit na přírodní hlinky, žluté a červené. Hlinky jsou zpravidla reziduální nebo přeplavené (sedimentární) horniny s vysokým podílem silikátů. Vazba oxidů železa na jílové minerály zde může být genetická (společný vznik), nebo je zbarvení spojeno až s následnými (sekundárními) procesy. Žluté a červené představují poměrně čisté oxidy Fe v různé kvalitě. Různě barevné okry označované jako limonity vznikaly oxidací sulfidů na vzduchu (gossany), případně srážením ze síroželezitých vod. Kvalitní červené s vysokým podílem hematitu vznikaly také jako chemogenní mořské sedimenty. Ze způsobu vzniku vyplývá i rozdílnost ve složení, přítomnost různých jílových minerálů, obsah S, obsah Fe a přítomnost dalších látek (zejména organických příměsí). Lokality jsou řazeny abecedně.

Blana u Zahájí, Zliv (H049, H050) (okres České Budějovice): Na východním okraji budějovické pánve Blana-Zliv se nachází známé ložisko žáruvzdorných jílu. V jejich nadloží se vyskytují pestré sladkovodní uloženiny tercierního stáří. Jsou zde nalézány nepravidelné polohy, čočky a svisle omezené polohy výrazně žlutého okru s obsahem až 27 % Fe₂O₃. Vznik okru souvisí se vznikem kaolinických jílu, později těžných jako žáruvzdorné jíly. Okr je uložen v místech, kde se koncentroval limonit uvolňovaný intenzivním kaolinickým zvětráváním hornin. Ložisko křídových žáruvzdorných jílu a jílovců bylo v minulosti hlubinně těženo v dole Zlivské šamotárny n. p. mezi Zlivem a Mydlovary (Vavřínová 1955). Okr („satinobr“) byl těžen samostatně a železná ruda též (Kratochvíl 1964). V roce 1991 bylo ložisko otevřeno povrchovou jámou a těžily se zde rudohnědé jíly pro výrobu kameniny v Borovanech. Okr byl podle Seiferta (1991) částečně využit k venkovním nátěrům omítek domů v okolních obcích, ale větší část se odvážela na neřízenou haldu. Další výskyty pigmentů v jihočeských pánvích podle Seiferta (1991): Sudoměřice, Blatec, Komárov, Dolní Bukovsko, Borkovice, Kozlov, Ševětín. V okolí Ševětína je žulové eluvium kryto mocnými uloženinami třetihorních písků, v nichž je velká kaolinicko-limonitická příměs, jež po dešti vytváří souvislou 15 cm mocnou vrstvu okru na dně pískoven. Vyplavený okr je jemný, nemastný a barvy intenzivnější než dobříčský okr z Plzeňské pánve (Vavřínová 1955).

Blansko: V okolí Blanska jsou známy železité okry vzniklé zvětráváním kyzových sedimentů (Seifert 1991).

Bludná u Horní Blatné (okres Karlovy Vary): Těžba Fe-rud jako pigmentu do přírodních barev byla zastavena na konci 19. století (Seifert 1991). V Horní Blatné u Jáchymova (H001) jsou staré doly původně na vláknitý krevet vzniklý z hydrotermálních žil. Eventuálně byla surovina těžena i pro výrobu barev (Vachtl 1941).

Černý Luh u Hracholusk (H090, H208, H209, H210): U Hracholusk se nacházejí kamenečné břidlice. Největší množství jich lze nalézt v rokli u Černého Luhu u Hracholusk. V rokli jsou zachovány nejčtenější zbytky bývalé těžby pyritu (19. století), výchozy břidlic tvoří téměř nepřetržitou 2 km dlouhou řadu. Ze zvětralých kamenečných břidlic se zde srážel okr, jež se nahromadil podél celého údolí a vytvořil zde téměř kontinuální „bažinu“, dále tvoří povlaky stěn otevřených důlních děl a na dně štol je uloženo místy až 70 cm okru. Odhad zásob kategorie C₂ na ložisku u Hracholusk je 720 m³ (Vavřínová 1955).

Dobříč (H024, H047, H089), *Jarov, Kacěřov* (H071) (okres Plzeň-sever): Západně od Dobříče a severozápadně od Jarova se nachází mocná poloha karbonských arkózových štěrků, v jejich podloží je světle žlutý kaolinitický okr, který vznikl zvětráváním algonkických kyzových břidlic. Okr byl těžen od konce 19. století do roku 1961, rozsáhlejší hlubinná těžba, jež začala v roce 1938, byla značně ne hospodárná, zůstávalo nevyrubáno až 70 % suroviny. Ložisko je 3 - 4 m mocné a ve východní části je přerušeno polohou tercierních štěrků a písků. Dnes jsou k nalezení jen nekvalitní vzorky. Ověřené zásoby z let 1955-56 udávají 455 kt volných bilančních zásob v kategorii A+B+C1 a 30 kt v kategorii C2 (Seifert 1991).

Dolní Lukavice (okres Plzeň-jih): Okry se nacházejí asi 2 km západně od obce Dolní Lukavice směrem na Dnešice v hloubce od 0.5 - 8 m. Od roku 1920 až do 50. let minulého století zde byla firmou Fiedler těžena kvalitní bílá malířská hlinka spolu se žlutým okrem, který se nacházel v jejím podloží. Plocha lomu byla cca 500 m². Malířská hlinka i okry byly roztloukány a expedovány v 50 kg pytlích. Okry vznikly limonitizací algonkických spilitů a jejich tufů za současné kaolinizace nadloží. V nadloží okrů vystupují žáruvzdorné jíly, jejichž kaolinizace proběhla pravděpodobně v karbonu. Vysrážený a přemístěný limonit se koncentroval v podloží a tvoří různě barevná pásma. Při těžbě byly tříděny na okry světlé (žluté) a tmavé (červené) (Seifert 1991). Okr je geneticky obdobný ložisku Dobříč - Jarov. Na rozdíl od okrů vzniklých oxidací kamenečných břidlic mají zdejší okry jen nepatrný podíl síry, čímž se kvalitou blíží francouzským okrům. Podle odhadů zásob z Chlumčanských kaolinitových závodů (1958-1959) má být u Dolní Lukavice 203 kt nebilančních zásob okru (Seifert 1991).

Dnešice, Chlumčany (okres Plzeň-jih): Kaolinové ložisko s výskytem přeplavených tercierních okrů se nachází mezi Dnešicemi a Chlumčany. Těžba kaolinu zde probíhala od 19. stol. (Kratochvíl 1958). Poslední zjištěné údaje (1965) zásob uvádějí 1 557 kt nebilančních zásob minerálních barviv (Seifert 1991).

Dražeň (H010) (okres Plzeň-sever): Dražeňský okr je pevný, místy obsahuje zbytky šedých břidlic a připomíná okry dobříčské. Západně od obce jsou uváděny výskyty okru o šířce 110 m nad ložiskem pyritických břidlic. V Alžbětině údolí a na jih směrem k Litému jsou proterozoické břidlice limonitizovány do velké hloubky. Údaje o těžbě, probíhala-li, nejsou známy (Vavřínová 1955).

Ferdinandovo Údolí, dnes *Ferdinandov* (okres Liberec): Dříve zde byla těžena rudka, která vznikla přeměnou pyritu. Hematit se zde vyskytuje jako jemné lístky v čočkách křemene ve svoru. V letech 1582-1583 se uvádí důl Sv. Jiří u Raspenavy, r. 1864 byl důl opuštěn pro nevydatnost (Kratochvíl 1964).

Horní Lukavice (H051, H088) (okres Plzeň-jih): Významné ložisko malířských hlinek a okrů vzniklo přeplavením zvětralých proterozoických kamenečných břidlic, označuje se jako ložisko typu autochtonního gossanu. Okrová zemina byla těžena na mnoha místech a upravována plavením (Kužvart 1984). Vzácně se zde nacházejí i méně kvalitní umbry (Seifert 1991).

Horoušany (okres Praha-východ): Koncem 19. století (Kužvart 1984) byly u Horoušan u Prahy a severovýchodně od Horoušan těženy různobarevné hlinky (červenice, žlutky, zeleně, černošedé a bílé hlinky), které vznikly zvětráváním Fe-rud (Seifert 1991).

Hořenec (dříve Hořenice) (H006, H007) – *Údlice* (okres Chomutov): Významné ložisko červeně a hnědě zbarvených jílovitě rozložených hornin vulkanického souvrství, jež se prodávaly pod obchodním názvem „bolus“. Kaolinitické jíly s vyšším obsahem železa, místy písčité se nacházejí na ploše asi 500 x 200 m. Na přelomu 60. a 70. let probíhala těžba asi 200 m za obcí Hořenice. Surovina byla bez úpravy pytlována a prodávána přímo partnerovi do zámoří (Seifert 1991), konkrétně do Rejkjavíku, kde byla pravděpodobně zpracována a prodávána jako pigment (ústní sdělení, p. Klíma, pamětník). Průzkum provedený v letech 1972-1974 udává v prostoru Hořenec-Nezabylice 4377 kt volných bilančních zásob a dalších 931 kt zásob nebilančních (Seifert 1991). V širším okolí

vulkanického souvrství se nacházely obdobné hlinky, např. sz. od Polerad (Gabriel 1971). Lokalita u Polerad je zasypána odvalem z uhelných dolů (Seifert 1991).

Kaznějov (H046): Znamé ložisko kaolínu se vyskytuje v lesích mezi Kaznějovem a Losou, celkem 2 doly, od roku 1819 se u Kaznějova těžil pyrit z kamenečných břidlic (Kratochvíl 1960).

Křížovice (okres Klatovy): Jižně od Křížovic v úhlu křížovatky silnice od Křížovic se státní silnicí je zachována halda, prý po dobývání rudky („Sabrovy jámy“) (Kratochvíl 1960).

Ledce u Plzně (H021): je zde dokumentována těžba železných rud dolem Prokop a důlním polem Vojtěch. Vyskytuje se zde kaolin, jež je v rokli Propast zbarven do červena, lože však není příliš mocné (Kratochvíl 1961).

Lukavice (okres Chrudim): Okry vznikly zvětráním kyzonosného porfyroidu. Byly získávány jako vedlejší produkt při těžbě pyritové rudy v 17. až 19. století (Kužvart 1984), používány pro výrobu minerálních barev (Seifert 1991).

Mezouň (okres Beroun): V jižní části Mezouňského katastru byly dobývány keramické jíly spolu s malířskými hlinkami. Těžba probíhala ne hospodárně jednotlivými výkopy od 2. poloviny 19. století až do roku 1969. Hlinky byly sušeny a roztloukány. K hlavním odběratelům patřili malíři, obchodníci a drogerie ze širokého okolí Prahy a po zavedení železnice v roce 1897 i ze vzdálenějších míst Čech a Moravy. Hlinky byly využívány v modelářství a hrncářství, z barevných hlinek (bílé a červené) se vyráběly barvy (více OÚ Mezouň, 2004). O výskytu železitých kaolinických jílovců u Mezouně se zmiňuje i Kužvart (1984).

Neuměřice (okres Kladno): Železitý červený okr se nachází mezi vrstvami lupků a arkóz, byl těžen dolem na železnou rudu Barbora, použitelný jako barva. Lupek je krvavě zbarven od přimíšeného krevele. (Kratochvíl 1961).

Plasy (okres Plzeň-sever): V okolí Plas se nacházelo několik dolů na železnou rudu. Tvoří se zde celistvý, zemitý limonit, který po vypálení poskytuje barvivo na olejové a freskové malby (Kratochvíl 1962).

Roudníček u Libochovic (H012, H013), *Budyně*, *Kostelec nad Ohří* (okres Litoměřice): U Budyně nad Ohří mezi Hvíždalkou a Zahájským mlýnem v údolí, kterým protéká jedno rameno Zahájského potoka, se v kvartérních náplavech nachází velké lože limonitických okrů žluté, žlutohnědé až rudé barvy (Kratochvíl 1962) s vyšším podílem síry a manganu. Okry vznikly oxidací sulfidů a vysrážením ze síroželezitých vod. Původ okru je dáván do souvislosti s mohutným síroželezitým pramenem, který vytéká s vydatností 23 l/s na jižním okraji obce z cenomanských pískovců na bázi křídly v nadloží permu. Minerální obsah vody má zřejmě vztah k bývalé vulkanické činnosti, ložiska vznikla rozlitím síroželezitých vod v aluviálních jezírkách, okry tak mohou být různého stáří. Přemístěním potoka jiným směrem bylo okrové ložisko překryto deluviálními a eolickými sedimenty (Vavřínová 1955). Okrová surovina zde byla dobývána v 50. letech 19. století v lomech Balín a Naděžda. Kratochvíl (1962) uvádí v daném období u Roudníčku těžbu na jámě Antonín, v roce 1932 na dole Minerva. Těžba byla ukončena v roce 1952 (Vavřínová 1955). V témže pruhu železných rud se těžil okr ještě u *Poplze* (H008) na dole Alinka, jenž byl opuštěn v roce 1927. Občasná těžba byla zaznamenána v jámě u kapličky při cestě do Roudníčku (Vachtl 1941). Limonitický okr byl zpracováván na barvy, což svědčí o jeho kvalitě (Seifert 1991). Nejmocnější je zde usazenina na svazích v lese v blízkosti letoviska Myslivny (mezi Poplzi a Vrbkou). Okry se zpracovávaly plavením v nádržích (Mareš 1936), mletím, lisováním a vypalováním na malířské barvy. Při plavení bylo 30 % odpadu zejména manganu-železitých konkrécií. Odběratelem hotových barev (okr byl prodáván pod obchodním názvem „Indická červeň“) byly chemické závody v Ústí n. Labem, Letovicích, ve Vojkově u Karlových Varů a v Dráždanech. Okry byly využívány jako malířské barvy, do omítek, v továrnách na linolea, při zpracování dřeva, v papírnách i jinde. Okr byl těžen také v *Tachezí u Buryně*. Odhad zásob v kategorii C₂ je 4800 m³ (Vavřínová 1955).

Senec (H048) (okres Plzeň-sever): Jihozápadně od obce podél silnice k Plzni byl kopán okr. V přeplavené písčitojílovité zemině třetihorního stáří se střídají vodorovné vrstvičky různě zbarvené i vybělené. Okr se vyskytuje v nadloží šedobílých žáruvzdorných jílů. Odkop, těžený od roku 1947 do roku 1952 byl 35 x 30 m velký a hluboký 3 - 4 m. Na místě se plavil a zbytek se používal jako slévárenský písek (Vavřínová 1955).

Svatý kříž u Chebu (okres Cheb): Jižně od Chebu bylo povrchové hliniště na ploše 200 x 140 m do hloubky 2 - 4 m. Vyskytují se zde jílovité světlé cihlářské hlíny s polohami okrových zemin v barvě oranžové, světle červené a rudohnědé. Okrové hlíny různých kvalit pocházejí z rozložených chebských fylitů, které byly pravděpodobně limonitizovány v terciéru. Materiál byl přeplaven do depresí, kde vytvořil čočky o mocnosti až 1 m. Cihlářské hlíny vysoké kvality se zde těžily do 2. světové války a dále od 70. let minulého století. Okr je možno získávat selektivně jako vedlejší produkt (Seifert 1991). V chebské pánvi je pravděpodobně takových výskytů více, všude, kde byly limonitizovány a kaolinitizovány chebské fylity s obsahem rozptýleného pyritu, a dále tam, kde byl materiál z těchto hornin splavován do depresí. Odhad zásob kategorie C₂ na hliništi u Svatého kříže je 5000 m³ (Vavřínová 1955).

Valchov u Boskovic (H038), *Obora u Boskovic* (H042), *Chrudychromy*, *Boskovice* (okres Blansko): Těžily se zde železité okry ze zvětralých kyzovitých sedimentů společně s křídovým uhlím (Kužvart 1984).

Vstiš (okres Plzeň-jih): Okr gossanového typu (viz Horní Lukavice) byl přeplaven do kvartérní terasy Radbuzy (Kužvart 1984).

Zvláštní skupinu tvoří okry recentně srážené z důlních vod. Vybrány jsou tyto lokality:

Darová (H062, H063) (okres Rokycany): Severně od obce na pravém břehu Mže ve stráni ústí odvodňovací štola opuštěného kamenouhelného dolu. Před štolou se ukládá část okrů v 5 cm vrstvě. Větší množství je v samotné štole (1200 m), která je díky mohutnému nánosu téměř nepřístupná. Okr vznikl pravděpodobně po proražení štoly v kamenečných břidlicích, které oxidovaly rychleji díky změně cirkulace vzduchu a množství vody. Okr je mimořádně čistý, jasných barev, bez organických příměsí, má ovšem vysoký obsah síry. Odhad množství v kategorii C₂ je 300 m³ (Vavřínová 1955).

Horní Údolí u Zlatých Hor (H017) (okres Jeseník): Okr sedimentuje z důlních vod vytékajících ze Staré Hackelberské štoly (Kužvart 1984). Jemný limonitický okr se sráží ve dvou uměle zbudovaných a nad sebou ležících rybníčcích. Vybíral se ze dna, sušil se a vypaloval. Sušeného nebo páleného okru se používalo jako malířské barvy. Ze žlutého rybníčku těžila okr firma Baťa ze Zlína. Výskyt je ekonomicky bezvýznamný (Seifert 1991).

Horusice (H053, H072) (okres Tábor): Jižně a jihovýchodně od Horusického rybníka se nachází na ploše cca 317 ha slatiniště s bahenní železnou rudou vzniklou vysrážením v blízkosti vývěrů železitých vod (Bouška 1962).

Kočín u Kralovic (H020) (okres Plzeň-sever): Východně od obce pod starými odklizenými kamenečných břidlic vyvěrá v potoce síroželezitý pramen, kolem něhož se recentně sráží limonitické bahno o mocnosti přes 1 m. Na břehu potoka jsou zřetelné staré hromady s 15 cm vrstvou suchého okru jako pozůstatky někdejší těžby. V r. 1928 okr byl těžen panem Havlem, později byla lokalita bez praktického významu (Kratochvíl 1960).

Malenice (H018) (okres Plzeň-sever): Ze štoly kyzového dolu (opuštěn 1953) vytéká do Malenického potoka síroželezitá voda. Okr byl sbírán v sedimentační nádrži 150 m pod pramenem, dále se sušil a odvážel na zpracování do Kaznějova. Podle starých informací se zde sbíralo až 20 tun suchého materiálu (Seifert 1991). Okr rychle koaguluje, má vysoký obsah síry a sklon k tvorbě kongrecí, je tedy nekvalitní a již se nevyužívá (Vavřínová 1955).

Měrunice (okres Teplice): Vedle opuštěného lomu na čedič vyvěrá málo vydatný síroželezitý pramen s limonitickým recentním okrem. Dodnes je zachována zděná sedimentační nádrž na sběr okru o rozměrech 20 x 10 m (Seifert 1991). Význam ložiska byl jen místní, odhad zásob v kategorii C₂ je 80 m³ (Vavřínová 1955).

Liblín, Čivice (okres Plzeň-sever): naleziště okru při odklizech kamenečných břidlic. Okry vyplňují dna štol, povlékají stěny starých odklizišť a srážejí se z vod z pod louhovacích hald jako drobné ostrůvky rezavého bahna. Bez praktického významu (Vavřínová 1955).

Ostatní lokality s malým významem:

Bečice (okres Tábor): Limonit u Lužnice byl dobýván a vozen do včelnických hutí, též byl používán jako barva (Kratochvíl 1957).

Bořice (okres Chrudim): Železná rudka užívaná jako barvivo (Kratochvíl 1957).

Bozkov (okres Semily): V bývalé cihelně byly příležitostně těženy železité okry. Pokusné práce na těžbu ve větším měřítku byly provedeny v r. 1940, ale později byly zastaveny (Seifert 1991).

Černošín – vrch Vlčí hora (okres Tachov): Bolus, červená rudka se nelézá na severním svahu Vlčí hory v šachtě na puklinách. Užívala se v 19. století v Čechách jako barvivo (Kratochvíl 1964).

Držovice, Starý Týn (H004) (okres Litoměřice): Žlutá hlinka, jedná se o směs křemenné moučky a jílu. Vyskytuje se západně od kóty 380 m v lese a u kóty 390 na cestě ze Starého Týna k Držovicím. Tvoří tenké lože v nadloží zvětralých uhlonosných vrstev. Užívala se jako barvivo s názvem Mommok (Kratochvíl 1957, Kratochvíl 1963).

Dolní Smržov u Letovic (okres Blansko): Železitý laterit na bázi cenomanu se těžil původně jako Feruda, později na výrobu barev (Seifert 1991).

Horoušánky (okres Praha-východ): Severně od Úval se užíval limonit jako barevná hlinka (Kratochvíl 1958).

Chrástovice (okres Plzeň-sever): Okry byly dobývány dvěma šachtami v permských arkózách, tvoří vložky v červených pískovcích. Okr přechází do sytě žlutého jílu (Kratochvíl 1958).

Chomutov: Nacházel se zde velký kamenečný důl. Kamenec se těžil od pol. 16. stol. na dole St. Chrostoph Zeche. Těžba byla zastavena 1693 a 1785 byl důl zasypán a částečně zaplaven. Kopalo se zde v souvislosti s těžbou kamence něco červené rudky (Kratochvíl 1958).

Jesenný (okres Semily): Limonit se zde nachází ve fylitu s vápencem a dolomitem, tvoří pně nebo impregnace. Vyskytuje se na východním konci obce u silnice k Roztokům a do Vysokého nad Jizerou. Jsou zde velké haldy a zatopené šachty. Hlinka barvířská se nachází v sousedství vápencového lomu. Obsahuje až 48 % Fe. Limonit se vypíral z diluviální hlíny, která kryje výchoz lože (Kratochvíl 1960).

Kamenný most (okres Kladno): Byl zde důl na železnou rudu. Okrovitý hematit, vzniklý z pelosideritu se zde získával jako vedlejší produkt při dobývání uhelné sloje. Řezaly se z něho tyčinky, užívané jako tesařská rudka. Na severním okraji obce se nachází opuštěné jíloviště s červenými okrovými hlinkami (Kratochvíl 1961).

Lužná u Rakovníka (okres Rakovník): U Lužné u Rakovníka se nachází rudohnědé okrové hlinky těžené dříve jámou „V uličnicích“. Na lokalitě „V Hlaváčově“ se nachází rudohnědý jíl, který podle okamžité potřeby těžily Rakovnické keramické závody pro výrobu rezných obkladů a dlažeb (Seifert 1991).

Olomoučany, Rudice (okres Blansko): Železité okry se těžily spolu se žáruvzdornými jíly (Kužvart 1984).

Oráčov (okres Rakovník): Byl zde po krátkou dobu těžen permský sytě žlutý jíl s přechody do okrů (Kratochvíl 1962).

Radčice (okres Hlinsko): Byla tu dobývána červená rudka (Kratochvíl 1962).

Smržice (okres Prostějov): Příležitostně byl místními obyvateli těžen rezavě červený písčité jíly (písemné sdělení pracovníka muzea Olomouc).

Tachov: Nedaleko města se nacházely doly na železnou rudu. Těžba zde probíhala od počátku 16. do 18. století. Místy se vyskytuje limonit vzniklý z pyritu a sideritu (podle některých zdrojů z hadce). Západně od města se nachází nevydatná vrstva limonitu, jinde se vyskytují geódy v puklinách. Okr je čistý, vypaloval se a prodával jako leštící prostředek pod názvem „Potte“ (Kratochvíl 1963).

Tušimice (okres Chomutov) (obec zanikla v rámci povrchového dobývání uhlí): Vyskytoval se zde limonit, jenž byl povrchově dobýván a prodáván jako žlutý okr (Kratochvíl 1963).

Vojnův Městec (okres Žďár nad Sázavou): Limonitické okry byly v minulosti těženy u Velkého Dářka (Seifert 1991).

Žihle (okres Plzeň-sever): Jižně od Žihle se nachází odkryv peruckých jíly. Jíly jsou sytě žluté s přechodem do okru až sytě červené (západně od vlakového nádraží). Jíly byl těženy a prodávány (Kratochvíl 1964).

Kužvart (1983) řadí mezi výhledové nerudné suroviny i malířské hlinky na lokalitách (kromě již uvedených lokalit) Chotíkov, Mezouň a Hromnice.

2.3.3 Syntetické oxidy Fe

Jako surovina pro získávání olea sloužily z hlediska stáří a geneze velice různorodé horniny, jejichž společným znakem byl zvýšený podíl pyritu, nebo markazitu. Pyritem bohaté horniny, které se v minulosti využívaly k tomuto účelu, se v 19. století dobývaly ve třech hlavních oblastech: na území sv. od Plzně, v sokolovské hnědouhelné pánvi a u Velké Lukavice na Chrudimsku. Menší význam měla těžba pyritem a markazitem bohatých hornin na Chomutovsku, kde výroba kyseliny sírové zanikla už koncem 18. stol. (např. Chomutov, Čermníky, Čachovice, Kundratice aj.) (Bauerová 2003).

Na Moravě se caput mortuum nevyrábělo, výjimkou byla Velká Polom u Opavy. U Opavy se ale pyritové břidlice těžily jen krátce (1803-1820). Vyráběl se zde kamenec, kyselina sírová, zelená skalice a červený okr (caput mortuum). Zboží se prodávalo obchodníkům v Opavě, Olomouci, Prostějově, Novém Jičíně, Fulneku, Těšíně aj.

2. 4 Analýza hlinek v barevné vrstvě malířských děl

Identifikace složení barevných vrstev v malbě je důležitá pro restaurování uměleckých předmětů a také pro prohloubení znalostí o výtvarné technice a materiálech. V řadě případů je materiálová analýza přínosná pro datování maleb a také pro posouzení pravosti. Je významnou součástí komplexního posouzení výtvarného díla, kde doplňuje a zpřesňuje umělecké studium techniky. V posledních několika letech se na Akademii výtvarných umění (AVU) připravují modelové barevné vrstvy k testování tradičních technik přípravy barevných vrstev i jejich analýzy. V této souvislosti se hledají dostupné kvalitní neupravené přírodní pigmenty.

Umělecká malířská díla vyžadují zvlášť citlivý přístup k odběru vzorků. Při jejich analýze se proto upřednostňují měření *in situ* a nedestruktivní analýzy odebraných vzorků umožňující jejich archivaci. Mezi umělecká malířská díla patří závěsné obrazy, nástěnné malby a polychromované plastiky, zvláštní skupinou jsou iluminace na papíře. Analytickými limity jsou především velikost vzorku („makové zrnko“ s typickými rozměry 0,1-1 mm), jeho vnitřní heterogenita a požadavek na archivaci. Podobné přístupy lze uplatňovat i při analýze barevných vrstev na předmětech a objektech umělecko-řemeslných (sklo, keramika), nebo archeologických (Hameau et al. 2001, Sánchez-Ramos et al. 2002).

Metody *in situ* (neinvazivní i nedestruktivní) lze rozdělit na plošné (ozařování plochy obrazu) a bodové – analytické. Plošné metody jsou součástí průzkumu prováděného restaurátory, patří sem velkoplošná RTG radiografie, IČ reflektografie a další. Metody bodové (analytické) jsou mobilní obdobou standardních analytických přístrojů (IČ spektrometrie, Ramanova spektrometrie, XRF), které k interakci materiálu na obraze s příslušným zářením využívají vláknovou optiku. Jsou velmi žádaným prostředkem analýzy uměleckých děl, jejich největší výhodou je samozřejmě možnost analýzy přímo ze zkoumaného objektu bez nutnosti odebrání vzorku, který každé umělecké dílo poškodí, i když pouze lokálně, pouhým okem neviditelně. U vícevrstvých maleb (což je většina objektů) může být ale naopak kritickým nedostatkem proměnlivý a většinou velmi malý hloubkový dosah metod. Pro důkladný popis stratigrafie vrstev je proto odběr vzorku vždy nutný.

Množství odebíraného vzorku se pohybuje na hranici minimálního množství, ze kterého lze získat požadované informace. Odebírají se vzorky práškové a celistvé. Z celistvých vzorků se zhotovuje nábrus – příčný řez barevnými vrstvami (Šimůnková a Bayerová 1999).

Při analýze anorganických složek barevných vrstev se používají zejména následující metody:

2.4.1. Mikroskopické metody

Základem nedestruktivní materiálové analýzy barevných vrstev ve fragmentech maleb jsou mikroskopické metody.

Optická mikroskopie: v optickém mikroskopu lze sledovat řadu určujících znaků pro jednotlivé minerální pigmenty (textura, morfologie), ale nejvýznamnější je barva. Zkoumá se charakteristická barva v bílém odraženém světle i při ozáření ultrafialovými paprsky (luminiscence), nebo změna v důsledku chemické reakce vzniklé přidáním kapičky chemického činidla (mikrochemická, či histochemická zkouška) (Hradil a Hradilová 2002). V případě železitých pigmentů je bližší charakterizace optickou mikroskopií nemožná, snad jen s výjimkou hodnocení morfologie hrubozrnných minerálních příměsí.

Elektronová mikroskopie: SEM - skenovací elektronová mikroskopie, TEM - transmisní elektronová mikroskopie, STEM - scanovací transmisní el. mikroskopie. Zejména metody SEM lze využít v kombinaci s bodovou spektrochemickou mikroanalýzou (EDX) k popisu morfologie částic a zjištění lokálního prvkového složení. Maximální velikost vzorku je omezená velikostí komory. Pro TEM (používá se méně) je často nutné vytvořit ultra tenký řez, řez však musí být dostatečně reprezentativní, co se týče struktury a složení celého vzorku (Adriaens a Dowsett 2004). Zjištění prvkového složení

pigmentu umožňuje odhadnout jeho typ, nebo identifikovat konkrétní minerál. Důležitým znakem železitých hlinek jsou obsahy některých minoritních prvků, K, Ti, Mg.

2.4.2. Metody fázové analýzy minerálních pigmentů

XRD – rtg difrakce: Jedná se o standardní, spolehlivou metodu fázové analýzy. Vzhledem k malým rozměrům vzorků bylo její použití dosud omezené. Technický posun přináší v poslední době prášková RTG-mikrodifrakce, umožňující získat difraktogram z mikrovzorků nebo plochy o velikosti 0,1 mm (Hradil et al. 2003). Jako primární optika u mikrodifrakce se používá monokapilára, která přivádí rtg svazek z bodového ohniska rentgenky na plochu ve tvaru elipsy, jejíž větší poloměr je dán úhlem Θ mezi vzorkem a rentgenkou a menší poloměr odpovídá průměru ústí monokapiláry zvětšenému o divergenci svazku, která činí asi do 1° . Pro přesné umístění vzorku a výběr měřeného bodu se používá mikroskop, který je namontován na rameno goniometru místo detektoru. Pomocí tohoto mikroskopu se nejprve měřená plocha vzorku vyrovná do roviny difrakce (při nulovém úhlu ramena) a pak se vybere měřený bod (rameno goniometru je nastaveno kolmo k rovině difrakce). Typický měřicí čas jednoho difraktogramu u této techniky je cca 24 hodin pro úhlový rozsah 4 až $80^\circ 2\Theta$. Jde o jedinou rutinně použitelnou metodu k identifikaci jílových minerálů v mikrovzorcích. Při vyšších koncentracích oxidů Fe je možné odhadnout jejich mřížkové parametry, které závisí mj. i na obsahu Al^{3+} v jejich struktuře. Tento obsah má vztah ke genezi pigmentu. Rtg difrakce může dále identifikovat např. příměsi jarositu, prozrazující pravděpodobný sulfidický původ pigmentů.

Ramanova spektroskopie a mikrospektroskopie: Metoda má prostorové rozlišení pod $1\ \mu m$ a spektrální rozlišení je pod $1\ cm^{-1}$, což jsou velmi příznivé hodnoty (Clark 2002). Pokud nedochází k fluorescenčním jevům, je přímá identifikace pigmentů touto spektrální metodou velmi úspěšná. Fluorescenci způsobují například různá organická pojiva, a proto je Ramanova spektroskopie využívána zejména při analýze nástěnných maleb. Burgio et al. (2003) uvádí specifika využití Ramanovy mikrospektroskopie při studiu ikon. Bikiaris et al. (1999) uvádí možnosti rozlišení přírodního hematitu od caput morta pomocí Ramanovy spektroskopie a SEM.

Z uvedených metod má největší význam z pohledu analýzy hlinek v obrazech kombinace metod rtg mikrodifrakce a elektronové mikroskopie ve spojení s bodovou mikroanalýzou. Použitím jmenovaných metod se kromě mikrofotografií získají cenné základní informace o fázovém a chemickém složení velmi malých preparátů (jednotlivých barevných vrstev v nábrusu). V diplomové práci byly ke studiu bolusových podkladů z barokních obrazů použity právě tyto dvě analytické metody.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál

Studovaný materiál pochází z několika odlišných zdrojů. Kompletní přehled studovaného materiálu zobrazují tab. 1 a 2. Celkem bylo k různým analýzám použito 95 vzorků přírodních minerálních pigmentů. Pigmenty z českých lokalit byly převzaty od Mgr. Marka Chvátala – jde o jeho vlastní sběry nebo byly vzorky získány z různých muzejních a mineralogických sbírek. Materiál z některých našich nejvýznamnějších lokalit (bolus u Hořence, zelená Kadaňská hlínka) byl doplněn vlastním vzorkováním. Referenční vzorky z komerční produkce byly získány od současných dodavatelů uměleckých barev (Kremer Pigmente, Německo; Deffner & Johann, Německo) (viz tab. 2). Ze sbírek Akademie výtvarných umění v Praze pocházejí některé starší referenční pigmenty s dnes nedostupným katalogovým číslem výrobce. Vzorky H084 a H087 byly použity již v bakalářské práci (Bláhová 2002). Vzorek seladonitu z Kypru (H218) pochází ze sbírek Technické university (ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΟ) v Chanii, Řecko, které autorka navštívila v roce 2004. Velký význam mělo zapůjčení vzorků H102, H103, H104 z Oblastního muzea v Chomutově v roce 2004, jedná se o Kadaňskou zelenou hlinku odebranou pravděpodobně v době těžby na počátku 20. století. Vzorky H095, H096, H099 a H100 byly též použity v diplomové práci Bauerové (2003).

Tab. 1 Přehled studovaného materiálu. Číslování zdrojů: 1 – sbírky Mgr. Marka Chvátala, 2 – sbírky Moravského zemského muzea v Brně, 3 – sbírky Ložiskové geologie PŘF UK v Praze, 4 – sbírky Mineralogického muzea PŘF UK v Praze, 5 – vlastní sběr, 6 – sbírky Oblastního muzea v Chomutově, 7 – sbírky Technické univerzity v Chanii (Kréta, Řecko), 8 – sbírky Akademie výtvarných umění v Praze.

Č. vz.	Lokalita	Rok	Zdroj	Dostupná charakteristika vzorku a lokality
H001	Horní Blatná	1999	1	červenofialový kusový hematit z hydrotermálních žil
H004	Starý Týn	1999	1	žlutý limonitický pigment z pískovce, výkop v lese vlevo od silnice mezi Starým Týnem a Držovicemi
H006	Hořenec u Chomutova	1999	1; 5	hněděčervená hlínka z jámy po těžbě bolu na okraji obce
H007	Hořenec u Chomutova	1999	1; 5	žlutá hlínka v nadloží bolu, z jámy po těžbě bolu na okraji obce
H008	Poplze u Libochovic	1999	1	hnědý sypký okr z bývalého dolu Alinka
H010	Dražeň	1999	1	žlutý okr ze zvětralých proterozoických břidlic
H012	Roudniček	1999	1	hnědý sypký okr odebraný z hloubky 40-60 cm z pole vpravo od cesty z Budyně n/O do Roudníčku
H013	Roudniček	1999	1	hnědý sypký okr odebraný z hloubky 40-60 cm z pole vpravo od cesty z Budyně n/O do Roudníčku
H017	Horní Údolí	1998	1	zlatooranžový okr z nádrží pod starou Hackelberskou štolou
H018	Malenice u Plas	1999	1	hnědooranžový sypký okr, precipitát z důlní vody
H020	Kočín u Kralovic	1999	1	oranžovožlutý okr, precipitát z Fe-bohatých vod
H021	Ledce u Plzně	1999	1	hnědočervená okrová hlína, těžba pro Kaznějov
H022	Býkov u Horní Břízy	1999	1	rezavěhnědý limonit z pískovce, bývalá těžba Keramických závodů v Kaznějově
H024	Dobříč u Kaznějova	1999	1	světle žlutá hlínka odebraná z jámy v lese sv od Dobříče
H036	Ordějov	–	2	sytě hnědý práškovitý okr
H038	Valchov	–	2	zlatožlutý bahňák se zbytky rostlinného materiálu
H042	Obora	–	2	hnědočervená rudka
H046	Kaznějov	1999	1	červená výplň limonitických konkrecí z karbonských slepenců
H047	Dobříč u Kaznějova	1954	3	světle červený, zemitý agregát lokálně vyvinuté červené hlínky z okrového ložiska
H048	Senec	–	3	žlutý zemitý okr, II. pásmo karbonu
H049	Zliv	–	3	celistvý žlutý okr s lasturnatým lomem

Č. vz.	Lokalita	Rok	Zdroj	Dostupná charakteristika vzorku a lokality
H050	Zliv	–	3	žlutooranžový celistvý okr
H051	Horní Lukavice	–	3	oranžově-červený zemitý agregát
H052	Zákolany u Kladna	1933	4	červený okr v pískovci
H053	Horusice u Veselí n/Luž.	1919	4	žlutý bahenní okr
H054	Rejvíz, Práskač	1998	1	hnědý práškovitý okr, rozdrčený limonitický krápník ze štol Božena
H055	Rejvíz, Práskač	1998	1	hnědý polotekutý okr ze dna štol Božena
H056	Brník u Českého Brodu	1998	1	celistvá sytě červená hlinka s lasturnatým lomem
H059	Nemčice u Blanska	1998	1	porézni hnědočervený a rezavý limonit
H061	Staré Ransko	1918	4	hnědý laterit s černými lesklými oolity
H062	Darová	1998	1	rezavě-hnědý práškovitý okr, precipitát z důlních vod ze štol Kýzovka z bývalé těžby kamenečných břidlic
H063	Darová	1998	1	hnědý práškovitý okr, precipitát z důlních vod ze štol Kýzovka z bývalé těžby kamenečných břidlic
H071	Kacěřov	1954	3	žlutý práškovitý okr
H072	Horusice	1919	4	rudohnědý bahenní okr
H081	Lukavice	–	3	zlatý okr
H083	Lukavice	–	3	surový okr
H084	Úhošťany	2001	5	zelenohnědá hlinka z haldy v místech bývalé úpravní
H087	Brodce	2001	5	zelenohnědá hlinka ze štol Anička z bývalé těžby
H088	Horní Lukavice	1967	3	okr
H089	Dobříč	–	3	plavený okr
H090	Černý Luh u Hracholusk	1997	1	hnědo-žlutý okr ze dna potoka, precipitát z důlní vody po těžbě kamenečných břidlic
H095, H096	Břasy	2003	1	zbytek autentického caput morta tmavě červené barvy, vyškrábaný ze dna retorty pocházející z plotu v obci Břasy, znečištěný org. hmotou
H099	Staré Sedlo	2003	1	červenohnědé caput mortuum ze zarostlé odpadní haldy u rozbořeného objektu bývalého Starckova minerálního závodu, znečištěný org. hmotou
H100	Davidov	2003	1	červené caput mortuum seškrábaný ze dna retorty deponované v Krajském muzeu Sokolov, nalezené v Davidově cca 200 m od míst, kde stával minerální závod J. D. Starcka
H102	Úhošťany	–	6	tmavá modrozelená celistvá hlinka
H103	Úhošťany	–	6	tmavá modrozelená celistvá hlinka
H104	Úhošťany	–	6	tmavě zelená celistvá hlinka
H201	Osek u Teplic	1886	4	hněděčervená sloupcovitá rudka
H202	Mt. di Sta Fiora, Toskánsko, Itálie	1979	4	bolus
H203	Kypr	1882	4	hnědá umbra
H204	Kypr	1882	4	temně hnědá umbra
H205	Kutáčka Cinobaňa, Slovensko	–	4	okr
H206	Rejvíz	1998	1	žluto-hnědý okr ze dna důlní štol
H207	Rejvíz	1998	1	oranžovo-hnědý okr ze dna důlní štol
H208	Černý Luh u Hracholusk	1997	1	oranžový jemný okr
H209	Černý Luh u Hracholusk	1997	1	hnědooranžový okr ze dna potoka
H210	Černý Luh u Hracholusk	1997	1	okrová hlína pod pařezem

Č. vz.	Lokalita	Rok	Zdroj	Dostupná charakteristika vzorku a lokality
H211	Rejvíz	1998	1	polotekutý okr ze dna štol Božena, vrch Práskáč
H212	Zlatý Štok, Polsko	1998	1	vyprázka po středověké úpravě rud
H215	Vidoule, Praha	1998	1	zem zelená
H218	Kypr	–	7	seladonit
H219	Monte Baldo, Itálie	–	8	seladonit

Č. vz.	Obchodní název	Zdroj	Katalog. číslo
H217	Kyperská zelená hlinka	K	17410
H220	Kyperská zelená hlinka	K	17400
H221	červený okr, Burgundsko	K	11576
H222	okr, Burgundsko	K	11572
H223	tmavý červený okr, Burgundsko	K	11574
H224	Benátská červeň	K	40510
H225	Pompejská červeň	K	40440
H226	Satinober, Monte Amiata	K	40260
H227	pálená tmavá Terra di Siena	K	40430
H228	Německý zlatý okr	K	40210
H229	Francouzský okr	K	40010
H230	Anglický okr žlutý	K	40190
H231	zelenavý okr Avana	K	40200
H232	červený bolus , Pulver	K	40500
H233	limonit, Kyperský okr světlý	K	17000
H234	Monte Amiata, přírodní sienna	K	17050
H235	Francouzský okr světlý	DJ	1002000
H236	Pozzuoli	DJ	1040010
H237	Německá světlá zelená umbra	DJ	1021000
H238	Italský zlatý okr	DJ	1011000
H239	zlatý okr tmavý	DJ	1008000
H240	tmavý okr	DJ	1004000
H241	Bavorská zem zelená, z pískovce se seladonitem	K	11100
H242	Česká zem zelená	DJ	1048025
H243	Sienna přírodní	DJ	1016000
H244	Veronská zem zelená	DJ	1052000
H245	Veronská zem zelená	K	11010
H248	Veronská zeleň, Monte Baldo	K	11000
H250	zem zelená, Côte d'Azur	K	11250
H251	jarosit, žlutý okr	K	11520
H252	Italská přírodní sienna	K	40410
H253	Kyperská umbra tmavá	K	40660
H254	přírodní umbra, tmavo-zelená, Německo	K	40630
H255	rosso sartorius, přírodní červená hlinka	K	40490

←Tab. 2 Referenční vzorky z komerční produkce. K-Kremer Pigmente, Německo, DJ-Deffner a Johann, Německo.

Tab. 3 Vzorky reálných bolusových podkladů barokních obrazů.

Č. vz.	název díla, technika, datace
M0505-6	„Žebrák“, olej na plátně, 1. polovina 18. st.
M0508-6	„České nebe“, olej na plátně, 1. pol. 18.st.
M0509-1	„Portrét dámy“, olej na plátně, 1. pol. 18. st.
M0514-4	„Krajina se stafáží“ olej na plátně, 1. polovina 18.st.

Ke srovnávacím analýzám byly vybrány čtyři reálné fragmenty z různých barokních obrazů pocházející shodně z 1. poloviny 18. století. U třech z nich se předpokládá vazba ke středoevropskému regionu, v jednom případě (H0514-4) je provenience zcela nevyjasněna. Vzorky byly zapůjčeny Akademií výtvarných umění v Praze (tab. 3)

3. 2 Metodika

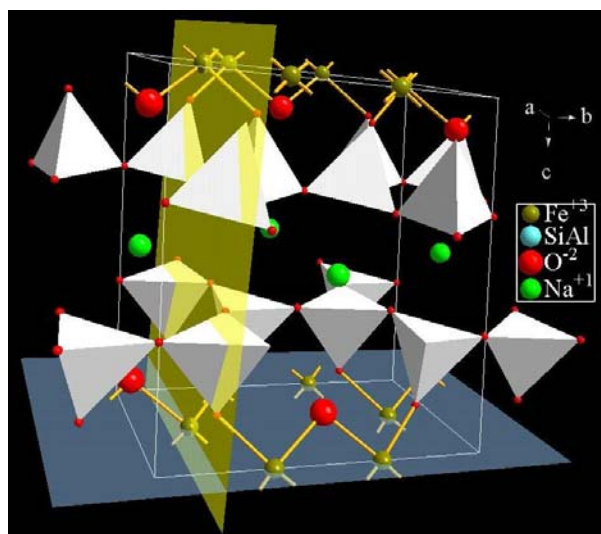
Všechny vzorky byly podrobeny práškové rtg difrakční analýze, difúzně-reflexní elektronové spektroskopii a voltametii (s výjimkou zelených hlinek), u vybraných vzorků byla provedena atomová adsorpční spektroskopie (zjištění obsahu Fe a Mn) a měření magnetické susceptibility. Zvláštní pozornost byla věnována studiu Kadaňské zelené hlinky, které navázalo na předchozí práce (Bláhová 2002; Hradil et al. 2004). Historické vzorky z Oblastního muzea v Chomutově byly mimo jiné zkoumány i metodou vysokoteplotní práškové RTG difrakce sloužící k popisu mechanismu dehydratace expandabilních jílových struktur. Rozdíly v barvě a složení všech zkoumaných vzorků byly použity k interpretaci původu a přípravy hlinek ve čtyřech reálných vzorcích bolusových podkladů barokních obrazů. Technika a statigrafie malby je popsána ve zprávách o materiálovém průzkumu těchto obrazů, zpracovaných v roce 2005 a archivovaných v Akademii výtvarných umění v Praze. Prvkové složení hlinek v těchto mikrovzorcích barevných vrstev bylo zjištěno elektronovou mikroanalýzou (SEM/EDX) a fázové složení nově aplikovanou metodou práškové RTG-mikrodifrakce.

Všechny analýzy byly provedeny v laboratořích Ústavu anorganické chemie, Akademie Věd ČR v Řeži, pokud není uvedeno jinak.

3.2.1 Prášková rtg difrakce a mikrodifrakce

Prášková rtg difrakce byla použita ke zjištění přítomných minerálních fází a jejich poměrného zastoupení ve vzorcích. Mikrodifrakce byla použita ke zjištění přítomných fází ve fragmentech bolusových podkladů odebraných z barokních obrazů, jejichž rozměry byly řádově menší než 1 mm.

Obecné principy: Rentgenová difrakce je metoda založená na interakci rentgenového záření ($\lambda = 0,1 - 10 \text{ \AA}$) s krystalem. Při průchodu rtg záření strukturou krystalu (soustavou stejně vzdálených a rovnoběžných rovin jednotlivých monokrystalů v minerálu) dochází při splnění Braggovy rovnice (podmínky orientace struktury krystalu ke svazku dopadajícího rtg záření) k difrakci. Výsledkem difrakce je zesílení rtg záření v difrakčních úhlech, při nichž byla splněna Braggova rovnice a zeslabení v ostatních difrakčních úhlech, přičemž intenzita zesílení rtg záření je závislá na počtu difraktujících ploch v daném difrakčním úhlu. Výstupem metody je difraktogram, jenž zobrazuje tuto intenzitu ve všech měřených difrakčních úhlech (Chvátal



Obr. 1 Roviny 001 (modrá) a 060 (žlutá) ve struktuře nontronitu (jílový minerál skupiny smektitu)

1999), její zesílení při určitém úhlu se označuje jako difrakční maximum. Sestava difrakčních maxim v difraktogramu je unikátní pro každou krystalickou látku. Měření práškových vzorků (prášková RTG-difrakce) se proto používá ke stanovení jejich fázového složení a také ke kvantitativní analýze a k určení některých vlastností minerálů (krystalinita, textura).

Rtg analýza jílových minerálů má svá specifika, díky výrazné přednostní orientaci vrstevnatých silikátů podle bazálních krystalografických rovin nelze využít jen automatické elektronické vyhodnocovací databáze. Je třeba volit i speciální postupy přípravy vzorků (Moore a Reynolds 1997). Interpretace difrakcí z bazálních ploch, které lze detailně studovat na tzv. orientovaných preparátech, často umožňují určit pouze strukturní skupinu do níž je příslušný jílový minerál zařazen. K bližšímu mineralogickému určení chemicky variabilních jílových fází nebo určení polytypů lze pak využít nebazální difrakce, které ovšem bývají málo intenzivní. Proto je třeba podrobněji scanovat jen určitou část difraktogramu po delší měřicí čas. Významné z tohoto pohledu jsou difrakce (060), z obr. 1 je patrné, že tato rovina prochází všemi vrstvami jílového minerálu, rtg záznam se tedy mění např. i s rozdílnými atomy ve strukturních sítích.

Příprava vzorků: Ke standardnímu měření byly vzorky rozetřeny v ethanolu v achátové misce. Orientované preparáty pro studium jílových minerálů byly připravovány následujícím postupem: Malé množství vzorku (cca 0,5 g) bylo zalito destilovanou vodou v 25 ml kádince. K docílení promísení složek a vztahu pevné fáze byl použit ultrazvuk. Ze svrchní části jílové suspenze bylo odpipetováno několik ml a opatrně odlito na připravené sklíčko. Sklíčko přikryté k zábraně vniknutí prachových částic bylo ponecháno v klidu na vzduchu až do úplného vysušení kapaliny. Při pomalé sedimentaci se takto jílové částice orientovaly podle svých bazálních ploch. Po změření suchého vzorku byl stejný preparát použit k sycení v parách ethylenglykolu tam, kde vzniklo podezření na přítomnost expandabilních jílových vrstev. Tyto vrstvy ve smektitech a smíšených strukturách v reakci s ethylenglykolem zvětší svoji mezivrstevnou vzdálenost a lze je pak spolehlivě odlišit od strukturně podobných neexpandujících jílových minerálů, např. chloritů. Orientovaný preparát uzavřen do nádoby s ethylenglykolem a ponechán při teplotě 70 °C po dobu minimálně 6 hodin. Po vyjmutí ze sušárny byl vzorek měřen standardním způsobem. Mikrodifrakční RTG analýza byla použita na neupravených vzorcích. Mikrovzorek bolusového podkladu byl opatrně přichycen na bezdifrakční křemíkový terčík a měřen.

Použité zařízení: Difraktometr Siemens D-5005 (pro standardní měření), difraktometr PANalytical X'PertPRO s polovodičovým multikanálovým detektorem X'Celerator (pro podrobné scanování oblasti charakteristických nebazálních 060 difrakcí a pro mikrodifrakční měření), ultrazvuk Tesla.

Měření: difraktometr SIEMENS:

1. standardní měření: $\text{Cu}_{K\alpha}$, napětí 40 kV a proud 45 mA, rozsah měření $2-80^\circ 2\Theta$, krok detektoru $0,02^\circ 2\Theta$, doba měření v každém kroku 10 s,
2. vzorky sycené ethylenglykolem: $\text{Cu}_{K\alpha}$, napětí 40 kV a proud 30 mA, rozsah měření $2-20^\circ 2\Theta$, krok detektoru $0,02^\circ 2\Theta$, doba měření v každém kroku 10 s. .

difraktometr PANalytical:

1. podrobný scan 060 difrakcí: $\text{Co}_{K\alpha}$, rozsah měření $60-77^\circ 2\Theta$, krok detektoru $0,05^\circ 2\Theta$, doba měření v každém kroku 10 s.
2. mikrodifrakční měření: $\text{Co}_{K\alpha}$, napětí 30 kV a proud 45 mA v rozmezí $4-80^\circ 2\Theta$, krok detektoru 0.017, doba měření v každém kroku 60 s.

Program pro vyhodnocení: X-pert HighScore s databází ICDD PDF2 verze 2.0

3.2.2 Vysokoteplotní rtg difrakce

Metoda byla použita ke studiu mechanismu dehydratace smíšených jílových struktur ve vzorcích zelených hlinek. Průběh dehydratace je charakteristický pro různé kationty v jílovém mezivrství (Hrušková 2004, Bezdička et al. 2004) a také různé smíšené jílové struktury (Grygar et al. *v tisku*).

Obecné principy: Vzorek se nanáší v tenké vrstvě přímo na topný element. Při postupném zahřívání v uzavřené komůrce instalované jako součást difraktometru dochází ke strukturním změnám, které lze přímo sledovat na průběžně měřených difraktogramech (*in situ* měření). Vzorek musí být práškový a nesmí v měřeném rozsahu teplot reagovat s materiálem topného elementu.

Příprava vzorků: Vzorky byly rozetřeny v ethanolu v achátové misce. Vzorek ve vodné suspenzi byl nanesen na platinový topný element, vysušen vyhříváním podložky na 30 °C a měřen při postupném nárůstu teplot. *Použité zařízení:* Difraktometr PANanalytical X'PertPRO s polovodičovým detektorem X'Celerator a komorou HTK 16, Anton Paar, Graz, Rakousko, umožňující vysokoteplotní měření do 1600 °C.

Použité zařízení: Co_{K α} , napětí 40 kV a proud 30 mA v rozmezí 4-40° 2 Θ , krok detektoru 0.017, doba měření v každém kroku 60 s., teplotní krok 10°C v rozsahu teplo 25-300°C.

Podmínky: Co_{K α} , napětí 40 kV a proud 30 mA v rozmezí 4-40° 2 Θ , krok detektoru 0.017, doba měření v každém kroku 60 s.

3.2.3 Difúzně-reflexní elektronová spektroskopie

Metoda byla použita k identifikaci sloučenin Fe pod mezí detekce rtg difrakce a k určení barevných charakteristik vzorku.

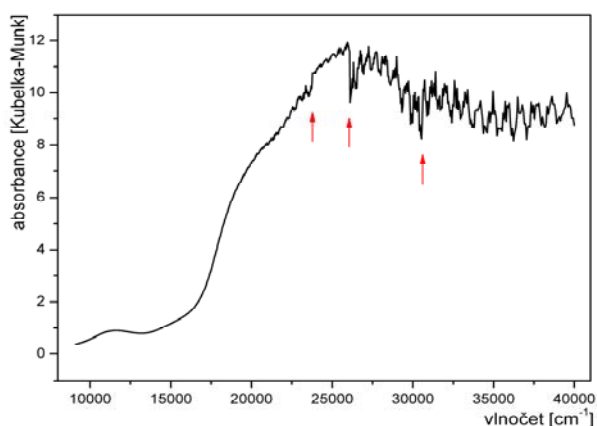
Obecné principy: Metoda difúzně-reflexní spektroskopie (DRS) ve viditelné (400 – 700 nm) a vzdálené viditelné (400 – 1200 nm) oblasti se používá jako doplňková metoda k semikvantitativnímu odhadu Fe oxidů v jílech (detekční mez metody 0,03 – 0,1 %), půdách a sedimentech. Jedná se o metodu nepřímou, lze tedy srovnávat i jiné minerální struktury vzorků neznámého složení podle referenčních křivek. Na vzorek dopadá paprsek o určitých vlnových délkách, při interakci se vzorkem dochází ve struktuře vzorku k elektronovým přechodům. Tyto elektronové přechody lze rozdělit na jednoduché a párové. Párový přechod je u dobře krystalických oxidů zodpovědný za nejintenzivnější absorpci ve viditelné oblasti. Udává pozici absorpční hrany, která má největší vztah k výslednému odstínu materiálu (Scheinost et al. 1998). Detektor DRS zaznamenává reflektanci vzorku, výsledkem je tedy sled reflektancí pro každý krok měřené vlnové délky.

Příprava vzorků: Vzorky byly rozetřeny v achátové misce a vsypány do kyvety 1x1x3 cm, nebo 0,5x1x3 cm, v níž byly hutněny skleпáváním a následně měřeny.

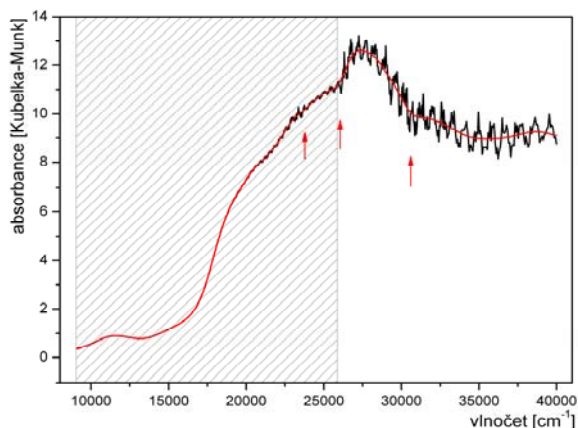
Použité zařízení: Spektrometr UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35

Podmínky: Všechna spektra byla měřena v rozsahu 200-1100 nm, s krokem 2 nm. Bílý standard BaSO₄ byl měřen po každé sérii dvou změřených vzorků.

Program pro vyhodnocení: UV Winlab version 2.85.04, Perkin Elmer, Inc., 2000; Origin 7.0 SRO, OriginLab Corporation.



Obr. 3 Příklad deformace spekter přepínáním filtrů, šipky značí pozici přepnutí.



Obr. 2 Příklad úpravy deformovaného spektra, červená linie je vyhlazena 25ti bodovým Fourierovým filtrem, ve šrafované oblasti byla provedena dekonvoluce.

Úprava měřených dat: Pro každou vlnovou délku byla naměřená data převedena na jednotky Kubelka-Munk podle rovnice 8. (Torrent, Barrón 2003).

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (8)$$

Kde K a S jsou absorpční a difúzní koeficienty, jež jsou definovány podle teorie Kubelky a Munka podle rovnice 8. R_{∞} je experimentálně zjištěná reflektance měřeného vzorku v tzv. nekonečně silné vrstvě. U pigmentů k tomu stačí měření v květu s tloušťkou vzorku 0,5 cm.

Převedená data byla vyhlazena 25ti bodovým Fourierovým filtrem a byla provedena dekonvoluce do gaussianů v oblasti 9 000-26 000 cm^{-1} (koeficient korelace výsledku dekonvoluce x^2 byl vždy pod 10^{-4}). Ukázky dekonvoluce spekter jsou zobrazeny v příloze IV. K odhadu středů absorpčních maxim byly použity druhé derivace křivek. Při dekonvoluci byla u všech křivek provedena korekce nástupu intenzivních absorpčních pásů v UV oblasti pomocí gaussianu s maximem fixovaným na 29 000 cm^{-1} . Vzorky s vysokými obsahy železa (vysokými hodnotami jednotek Kubelka-Munk, které nelze považovat za správné a vyhodnocovat standardním způsobem) byly řaděny SrCO_3 v poměru 70:30 a měřeny znovu, vyhodnocení bylo prováděno z nařaděných vzorků. Vzorky jejichž spektra byla posunuta od počátku (posun byl způsoben pravděpodobně šedou složkou v systému) byla měřena znovu, aby se vyloučila chyba způsobená špatně umístěným vzorkem ve spektrometru. Výsledky opakovaného měření byly porovnány s původními a v případě neshody byl vzorek měřen znovu k určení správného spektra. V některých případech byl naměřená data poškozena v důsledku přepínání filtrů v měřícím přístroji. Při přepnutí filtru (23 781, 26 075, 30 534 cm^{-1}) došlo k viditelnému skoku v datech, takové výkyvy byly vyrovnány vynásobením poškozených úseků určitou konstantou, příklad takové úpravy je znázorněn na obr. 2 a 3. Dekonvoluce byla provedena až na upravených datech. V případě spekter zelených hlinek dochází k menšímu zkreslení dat v důsledku přepínání filtru v 10 209 cm^{-1} , toto zkreslení nebylo opravováno.

3.2.4 AAS - Atomová absorpční spektroskopie

Metoda byla použita ke zjištění obsahu celkového železa a manganu ve vybraných vzorcích.

Obecné principy: Základem metody je měření absorpce světelného záření volnými atomy studovaného materiálu. Pro atomizaci se používá nejčastěji plamen. Kapalný vzorek se zmlžuje a aerosol se přivádí k ústí hořáku, kde vzniká dochází k atomizaci. Atomizovaný prvek pak absorbuje charakteristické

záření použité lampy s dutou katodou, jejíž paprsek prosvětluje plamen. Je měřen úbytek záření emitovaného lampou. Vzorek musí být pro měření AAS převeden do roztoku (Chvátal 1999).

Příprava vzorků: Vzorky byly rozetřeny v achátové misce, do skleněné kádinky bylo přesně odváženo cca 100 mg vzorku a bylo přidáno 3-5 ml 6 M HCl. Kádinky byly zakryty hodinovým sklem a ponechány za občasného míchání při teplotě mírného varu do doby rozpuštění barevných složek (30 -150 min.). Po té byly vzorky filtrovány přes filtr č.90, Filtrak GmbH, Bärenstein, Německo (pouze vzorek H091 přes filtr č.92, již uvedeného výrobce) a doplněny do 50 ml baňky. Při měření vzorků byly použity 3 kalibrační řady pro různé koncentrace Fe v roztoku: 1. 2,5; 5; 10; 25; 50 a 100 ppm Fe a Mn; 2. 10; 25; 50; 100; 200 a 400 ppm Fe; 3. 100; 200; 400; 580; 776 a 970 ppm Fe. Kalibrace byla kontrolována po změření 10ti vzorků. Každý vzorek byl měřen třikrát, v případě neshody jednotlivých měření bylo provedeno čtvrté měření. Výsledné koncentrace Fe v roztoku byly převedeny na hmotnostní procenta Fe ve vzorku.

Použité zařízení: AAS 3, Carl Zeiss, Jena

Podmínky: plamen acetylen/vzduch, dutá katoda, Fe a Mn.

Program pro vyhodnocení: Origin 7.0 SRO, OriginLab Corporation.

3.2.5 Silikátová analýza

Obecné principy: Silikátová analýza se provádí pro zjištění přesného chemického složení materiálu. Jednotlivé prvky se analyzují klasickými analytickými metodami nebo metodou RTG-fluorescence (XRF)

Příprava vzorků: Vzorky byly rozetřeny v achátové misce na analytickou jemnost.

Použité zařízení: Silikátové analýzy ze zdrojů 2 a 5 v tab. 13 provedla analytická laboratoř společnosti GEMATEST, s.r.o., Dr. Janského 954, 252 28 Černošice. Silikátové analýzy ze zdrojů 1 a 2 v tab. 4 a 1 v tab. 13 byly provedeny v Laboratořích geologických ústavů PŘF-UK. Stanovení bylo provedeno metodou na mokré cestě podle normy ČSN 72 0113 a vnitřních předpisů laboratoře. Ostatní srovnávací analýzy byly převzaty z citované literatury.

3.2.6 Barevnost

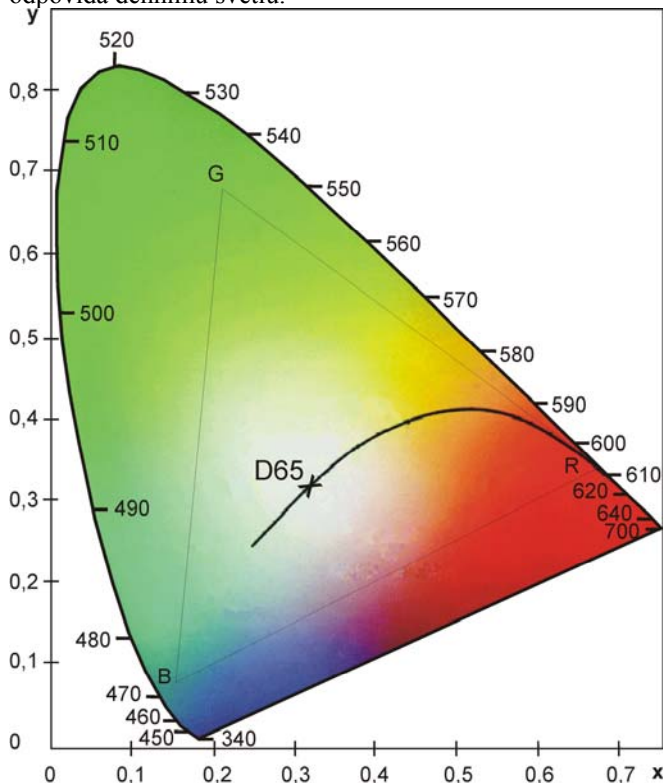
Obecné principy: K vyjádření barevnosti vzorků byly použity prostory barevnosti CIE $L^*a^*b^*$ a CIE x,y . Prostor CIE $L^*a^*b^*$ má tvar rotačního dvojkuželu (obr. 5). Na rotační ose dvojkuželu L^* (jas) leží odstíny šedi od čistě bílé ($L^* = 100$) po zcela černou ($L^* = 0$). Směrem k $L^* = 100$ roste jas barvy, směrem k $L^* = 0$ je barva tmavší. V pasné rovině dvojkuželu leží na sebe kolmé osy a^* a b^* . Na obvodu pasného kruhu dvojkužele jsou spojitě rozmístěny spektrální barvy tak, že $a^* = 100$ odpovídá čistě červené spektrální barvě, $a^* = -100$ čistě zelené, $b^* = 100$ čistě žluté a $b^* = -100$ čistě modré spektrální barvě. Průsečík os L^* , a^* a b^* se nazývá neutrální bod. Směrem od osy L^* k okraji pasného kruhu roste čistota (tj. klesá kalnost) barvy (Vik 1995). CIE x, y je rovinné zobrazení všech barev viditelných lidským okem (Vik 1995). Tvar diagramu je na obr. 4, barevné odstíny jsou rozloženy podél obvodu diagramu, sytost se mění směrem k centrální neutrální oblasti. Na obrázku je naznačen i barevný prostor RGB (RedGreenBlue), jehož barev se používá v praxi nejčastěji.

Pro zjištění hodnot barevnosti bylo využito hodnot z měření DRS.

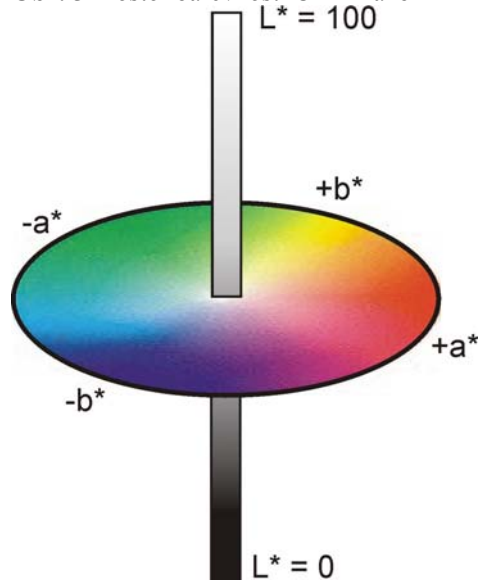
Podmínky: standardní pozorovatel 10^0 , iluminant D-65

Program pro vyhodnocení: Color version 3.00, Perkin Elmer, Inc., 2001, Origin 7.0 SRO, OriginLab Corporation.

Obr. 4 Vyobrazení barevného prostoru CIE x,y. Po obvodu jsou uvedeny vlnové délky (v nm) odpovídající jednotlivým odstínům. D65 je neutrální bod pro iluminant D65, který odpovídá dennímu světlu.



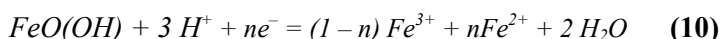
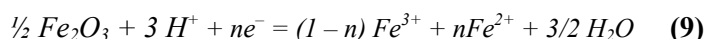
Obr. 5 Prostor barevnosti CIE L*a*b*



3.2.7 Voltametrie

Metoda byla použita k určení krystalinity oxidů Fe a k identifikaci příměsí oxidů Mn^{III,IV}.

Obecné principy: Voltametrie mikročástic (VMP) je jednou z mála metod, díky které je možné zjistit přítomnost železitých a jiných oxidů v malém množství vzorku a s velmi nízkým detekčním limitem (0,1 %), přesto není příliš rozšířena. Lze ji použít k analýzám volných železitých oxidů v půdách a sedimentech (Grygar et al. 2003b) a železitých pigmentech (Grygar et al. 2002) a k jejich identifikaci v umění (Doménech-Carbó et al. 2000, Sánchez-Ramos et al. 2002). Měřicí aparatura se skládá ze tří elektrod, elektrolytu a potenciostatu (viz Obr. 6). Elektrody (v našem případě uhlíková se vzorkem rozetřeným na její nejspodnější části, referenční kalomelová (SCE) a protielektroda s platinovým plíškem ve spodní části) jsou ponořeny v elektrolytu. Celý systém je uzavřen v kádince a redukční podmínky jsou zajišťovány probubláváním N₂ v kádince. Elektrochemické měření využívá reakce mezi elektrodami, vzorkem a elektrolytem za určitého elektrochemického potenciálu. Elektrochemické chování oxo-hydroxidů železa je popisováno jako redukční rozpouštěcí proces, kde protonace předchází přenosu náboje. Pro goethit a hematit lze děj probíhající při voltametrii popsat rovnicemi 9 a 10 (Doménech-Carbó et al. 2001):



V použitém roztoku je v reakcích 9 a 10 n rovno 1.

Příprava vzorků: Vzorky byly rozetřeny v achátové misce a na elektrodu byly částice naneseny třením velmi malého množství vzorku uhlíkovou elektrodou o pevnou podložku.

Použité zařízení: potenciostat Mantolab, Ecochemie, Holandsko

Podmínky: použitý elektrolyt byl acetátový pufr (0,1 M kys. octové a 0,1 M octanu sodného, pH cca 4,5), měřeno v rozsahu -1,05 – 0,5, s krokem 0,03 V, 3 mV/s.

Program pro vyhodnocení: GPES 4.4, Origin 7.0 SRO, OriginLab Corporation.

3.2.8 Měření magnetické susceptibility

Obecné principy: Měření magnetické susceptibility bylo provedeno pomocí cívky, do níž se vložil vzorek. Cívka vytváří pole o intenzitě 5 - 320 A/m a frekvenci 500, 1000, 2000, 4000 a 8000 Hz, signál je přijímán počítačem a vyhodnocován jako magnetická susceptibilita.

Příprava vzorků: Vzorky byly rozetřeny v achátové misce a cca 10 g vzorku bylo vsypáno do plastového pouzdra a uzavřeno speciálně upraveným víčkem.

Použité zařízení: prototyp SM 100, výroba Ing. Zdeňek Hůlka, CSc., ZH Instruments Brno.

Podmínky: laboratorní teplota 25 °C, hodnota efektivního napětí 320 A/m, frekvence 8000, 4000, 2000, 1000 a 500 Hz. Použitý standard Gd_2O_3 .

Program pro vyhodnocení: Microsoft Office Excell 2003 SP1

3.2.9 Makrofotografie

Byly vytvořeny makrofotografie vzorků H006, H007, H087 (terénní odběr autorky), H102, H103 (zapůjčené vzorky z Oblastního muzea v Chomutově) a vzorků referenčních seladonitů H218 a H219. Makrofotografie jsou součástí přílohy VI.

Použité zařízení: digitální fotoaparát Olympus C700 UZ.

3.2.10 Mikrofotografie

Byly vytvořeny mikrofotografie spodní podkladové vrstvy (bolusového podkladu) fragmentů z uměleckých děl M0514-4, M0505-6, M0508-6, M0509-1. Mikrofotografie jsou součástí přílohy VII.

Příprava vzorků: Odebrané vzorky (velikosti cca 1 mm) nebyly před fotografováním upravovány.

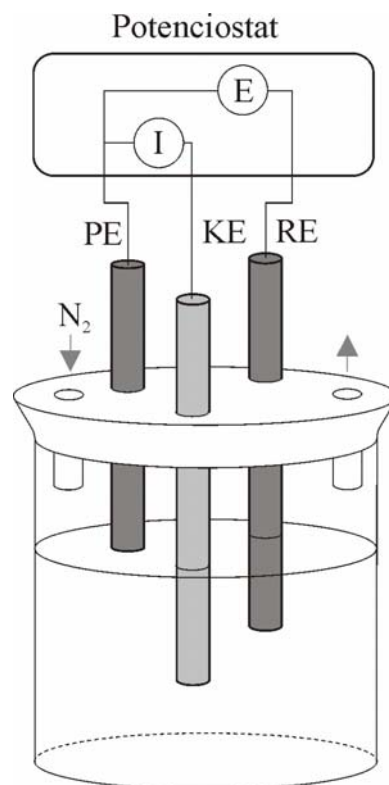
Použité zařízení: Olympus BX 40 s digitálním zařízením Olympus DP 12

Podmínky: Odražené bílé světlo, zvětšení 100x.

3.2.11 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza SEM/EDX

Metoda byla použita k fotodokumentaci povrchu a k získání prvkových analýz dvou odlišných materiálů na odlišných přístrojích a pracovištích. V Ústavu anorganické chemie AV ČR v Řeži byly studovány vzorky reálných bolusů z barokních obrazů. V Technické Univerzitě v Chánii, Řecko byl studován Fe-bohatý smektit z lokality Brodce u Kadaně.

Obecné principy: Elektronová mikroanalýza je založena na vzniku rentgenového záření po dopadu fokusovaného elektronového svazku na povrch vzorku ve vakuu (~0,1 Torru). Rentgenové záření odražené od povrchu obsahuje také charakteristické záření prvků, jejichž atomy jsou v místě dopadu svazku přítomny. Energiově disperzní spektrometr využívá při spektrálním rozkladu rentgenového



Obr. 6 Schéma použitého měřicího zařízení a elektrod pro voltametrii mikročástic. Elektrody jsou ponořeny v acetátovém pufru. PE – pracovní uhlíková elektroda
KE – referenční kalomelová elektroda
RE – protielektroda, Pt plíšek

záření princip selekce energií rentgenových kvant. Tímto způsobem lze měřit celé spektrum prvků najednou. Intenzita charakteristické čáry je přímo úměrná koncentraci prvku.

Vzorky bolusů z barokních obrazů:

Příprava vzorků: Vzorky byly měřeny z nábrusu příčného řezu malbou.

Použité zařízení: Elektronový mikroskop Philips XL 30 CP. Pro fotodokumentaci povrchu byl použit Robinsonův detektor odražených elektronů a pro spektrochemickou analýzu povrchu v bodě dopadu elektronového svazku detektor rtg-záření EDX.

Podmínky: Pracovní urychlovací napětí 25 kV, vzorky byly měřeny bez povrchového pokovení s využitím Robinsonova detektoru odražených elektronů (RBS) v režimu nízkého tlaku plynu (do 0.5 mBar), který po ionizaci vytváří vodivou vrstvu nad povrchem vzorku. Prvkové složení bylo analyzováno energiově disperzním spektrometrem EDX.

Vzorky z lokality Brodce:

Příprava vzorků: Malé množství třeného vzorku bylo přichyceno na terčik. Vzniklý preparát byl pokoven Au a měřen.

Použité zařízení: Skanovací mikroskop Jeol, JSM-5400, INCA analyser, Technická Univerzita v Chanii (Řecko).

Podmínky: Vakuum, v komůrce s pokovením.

3.3 Výsledky a diskuze

3.3.1 Pigmenty s volnými oxidy

Chemické složení

Ze silikátových analýz (viz tab. 4 a 5) je zřejmé, že hlavními komponentami studovaných pigmentů s volnými oxidy Fe jsou křemík, železo a hliník. Podle obsahu těchto prvků by bylo možno vytvořit několik skupin:

- vzorky bohaté na alumosilikáty (\uparrow Si, Al = kaolinit), s převahou Si nad Al, jež mají obsah Fe zpravidla do 10 %. Nejdůležitější geochemický proces, který se podílel na vzniku těchto vzorků bylo zvětrávání silikátů. Z ostatních prvků se objevuje malý obsah draslíku, jenž indikuje málo intenzivní zvětrávání, jelikož K náleží k prvkům s vysokou mobilitou. Draslík je vázán ve slídách (př H004). Jedná se o vzorky: H004, H007, H021, H022, H024, H047, H050, H051 a H071.

Tab. 4 Přehled silikátových analýz studovaných vzorků. Zdroje: 1 – neublikované analýzy Mgr. Marka Chvátala, 2 – Bauerová (2003).

hm. %	H004 zdroj 1	H006 zdroj 1	H007 zdroj 1	H008 zdroj 1	H012 zdroj 1	H013 zdroj 1	H017 zdroj 1	H018 zdroj 1	H020 zdroj 1	H021 zdroj 1
SiO ₂	54,68	31,78	39,44	16,41	49,58	37,26	15,68	1,02	1,50	59,32
TiO ₂	0,92	9,38	9,20	0,88	0,68	0,59	0,44	0,16	0,16	1,03
Al ₂ O ₃	22,35	23,43	28,43	2,66	7,26	8,39	4,73	0,71	0,06	18,81
Fe ₂ O ₃	7,12	21,61	8,21	51,45	17,74	36,69	57,86	64,00	72,81	9,64
FeO	0,14	0,10	0,17	3,02	1,64	0,47	1,04	0,51	0,59	0,43
MnO	0,02	0,02	0,01	0,20	0,09	0,08	0,02	0,00	0,00	0,04
MgO	0,85	0,66	0,43	0,33	1,05	0,66	0,63	0,01	0,01	1,21
CaO	0,25	0,13	0,08	1,42	4,98	0,65	0,13	0,02	0,01	0,14
Na ₂ O	0,12	0,07	0,04	0,10	0,36	0,23	0,27	0,01	0,01	0,12
K ₂ O	2,29	0,29	0,43	0,53	1,63	1,43	1,46	0,14	0,02	3,39
P ₂ O ₅	0,15	0,66	0,13	0,24	0,22	0,27	0,44	0,33	0,24	0,10
ztrát.žih.	10,43	11,28	12,84	22,32	14,28	12,95	17,29	32,81	24,19	5,82
H ₂ O ⁻	(1,44)	(0,86)	(0,60)	(2,90)	(2,12)	(2,16)	(3,58)	(7,68)	(4,86)	(0,74)
Součet	99,32	99,41	99,41	99,56	99,51	99,67	99,99	99,72	99,60	100,05

hm. %	H022 zdroj 1	H024 zdroj 1	H046 zdroj 1	H047 zdroj 1	H050 zdroj 1	H051 zdroj 1	H071 zdroj 1	H099 zdroj 2	H100 zdroj 2
SiO ₂	60,94	48,26	59,90	52,70	47,20	43,38	57,06	17,2	9,56
TiO ₂	1,03	1,09	0,86	0,85	1,24	1,94	0,90	0,92	0,15
Al ₂ O ₃	19,88	26,58	8,56	28,77	27,71	26,19	21,66	2,21	10,99
Fe ₂ O ₃	5,20	9,21	24,64	3,75	9,54	13,26	8,09	76,06	73,97
FeO	0,06	0,26	0,08	0,14	0,13	0,00	0,19	-	-
MnO	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,10	0,01	0,03	0,09
MgO	0,71	1,09	0,10	0,49	0,25	0,68	0,53	0,04	0,12
CaO	0,19	0,08	0,03	0,09	0,07	0,14	0,11	0,02	0,18
Na ₂ O	0,17	0,02	0,04	0,03	0,05	0,02	0,02	0,16	0,14
K ₂ O	1,75	4,56	0,85	1,77	1,66	0,46	1,77	0,63	0,65
P ₂ O ₅	0,09	0,20	0,14	0,05	0,13	0,12	0,14	-	--
ztrát.žih.	9,52	8,92	4,36	10,82	12,03	13,18	9,28	2,58	3,68
H ₂ O ⁻	(1,40)	(0,38)	(0,50)	(0,50)	(0,84)	(1,10)	(0,40)	0,38	0,53
Součet	99,56	100,28	99,56	99,47	100,01	99,47	99,76	100,23	100,06

Tab. 5 Staré silikátové analýzy převzaté z literatury. Zdroje: 3 – Gabriel (1971), 4 – Vavřínová (1955)

hm. %.	Hořenec zdroj 3 srovnání k H006	Dobříč-Jarov zdroj 3 srovnání k H024,H047	Dolní Lukavice zdroj 3 srovnání k H051	Roudníček zdroj 4 srovnání k H012,H013
SiO ₂	29,26	63,42	40,52	27,88
TiO ₂	8,05	0,84	2,22	-
Al ₂ O ₃	20,92	19,47	16,02	2,41
Fe ₂ O ₃	26,22	5,53	29,13	52,85
FeO	0,05	-	-	-
MnO	0,04	-	-	-
MgO	-	1,68	0,88	0,29
CaO	0,39	0,71	0,95	1,34
Na ₂ O	0,38	-	-	-
K ₂ O	0,2	2,72	-	-
P ₂ O ₅	0,82	-	-	-
ztrát.žih.	13	5,63	10,48	12,63
CO ₂	-	1,43	1,21	-
Součet	99,29	101,43	101,41	97,4

Tab. 6 Přehled výsledků analýz obsahu železa (AAS). →

- vzorky bohaté na oxidy Fe (↑ Fe = goethit, či hematit), jenž mají obsah SiO₂ pod 10 %. Vznik takových materiálů je zpravidla spojen se zvětráváním sulfidických rud (př. H018 a H020). Vzorky H099 a H100 jsou caput morta, jejichž výroba je popsána v kap. 2.3.3.
- vzorky, které mají obsah Fe i Si nad 15 %, ale zároveň mají nízké hodnoty Al. Například H008, H012, H013 a H046. Hliník přítomný ve vzorcích je pravděpodobně vázán v kaolinitu, zbytek Si připadá na křemen. Většinou se jedná o hnědé sypké okry.

Zvláštním případem jsou vzorky z lokality Hořenec (H006, H007), které mají velmi vysoký obsah titanu (až 9,38 %). Zvýšené obsahy titanu jsou nalézány právě v historických malbách z období baroka v řadě červených hlinek a jsou považovány za typický projev lateritického zvětrávání, kdy se obsah Ti v profilu relativně zvyšuje (Grygar et al. 2003a). Lze předpokládat, že zvýšené obsahy Ti mohou také významně souviset se složením výchozí horniny, jako je tomu zřejmě v případě Hořence. Jisté je, že vzorky z lokality Hořenec jsou jediné ze studované série, které lze považovat za ekvivalenty historicky doložených titanem bohatých červených přírodních hlinek.

Veškerý hliník přítomný ve vzorcích nelze přisuzovat kaolinitu, v některých případech lze předpokládat přítomnost Al-bohatého goethitu. Substituce Al³⁺ za Fe³⁺ ve struktuře goethitu je velmi rozšířená a nejsou výjimkou ani hodnoty kolem 33 % Al³⁺, obvyklá je i substituce jiných prvků, např. Mn⁴⁺, Ge⁴⁺ a Si⁴⁺ (Waychunas 1991).

Z poměru obsahu Fe a ztráty žiháním lze předpokládat charakter přítomných volných železitých hydroxyoxidů. V případě, že má vzorek vysoký obsah Fe a malou ztrátu žiháním (př. H099, H100, H046), lze předpokládat přítomnost např. hematitu (Fe₂O₃). Goethit (FeOOH) naopak indikuje

č. vz.	% Fe
H001	39
H004	4
H006	14
H007	3
H012	12
H013	24
H017	40
H018	44
H020	49
H021	6
H024	5
H042	9
H046	16
H048	2
H049	6
H050	6
H052	15
H053	48
H071	4
H081	44
H083	7
H089	3
H091	37
H095	36
H101	54
H201	47
H205	48
H206	50
H207	43
H212	39
H221	13
H222	13
H223	4
H225	21
H227	13
H228	12
H230	7
H231	6
H232	26
H234	11
H235	5
H237	9
H239	10

vyrovnaný obsah Fe a ztráty žiháním (př. H071). Samozřejmě je nutno uvažovat i ostatní přítomné fáze, jež mohou také obsahovat OH skupinu ve struktuře.

Zjištěné obsahy vápníku lze zpravidla přisuzovat malé příměsi kalcitu.

Atomovou absorbní spektroskopií byly měřeny vzorky, u nichž se na základě prvních výsledků DRS předpokládala přítomnost čisté železité složky (čistého goethitu, nebo čistého hematitu). Později byly některé z nich přeřazeny do skupiny směsí goethitu a hematitu s malým obsahem druhé složky. Z výsledků analýz atomové absorbní spektroskopie (viz tab. 6) lze podobně jako v případě silikátových analýz rozdělit vzorky podle obsahu Fe. Zastoupení vzorků v jednotlivých procentuelních skupinách (obr. 7) velmi dobře ukazuje malé množství vzorků s procentuelními obsahy v rozsahu 15-35 %. U goethitů je tato propast větší než u hematitů, v rozmezí 13-40 % se nacházejí pouze 2 vzorky a to s obsahy 21 a 24 %.

Rozdíly v obsahu železa srovnáním výsledků silikátových analýz a analýz atomové absorbní spektroskopie ukazuje tab. 7. Zvýšený obsah Fe v silikátových analýzách je způsoben pravděpodobně vazbou Fe ve fázi, jež se nerozpustila při zahřívání s kyselinou chlorovodíkovou.

Skupina vzorků, u nichž byl měřen obsah manganu byla určena na základě voltametrie. Změřený obsah Mn je v tab. 8. Původ oxidů manganu se v jednotlivých vzorcích z českých lokalit liší. Vzorek z Horní Blatné (H001) vznikl z hydrotermálních žil, ostatní vzorky s poněkud menším zastoupením manganu vznikly jako precipitát po těžbě kamenečných břidlic, jedná se o lokality: Poplze (H008), Ordějov (H036), Darová (H063) a Černý Luh u Hracholusk (H208, H210). V Kyperské umbře (H203) lze vysoký obsah oxidů manganu předpokládat. Naopak zvláštní je malá příměs oxidů manganu v Benátské (H224) a Pompejské červení (H225), která pravděpodobně nemá vliv na výsledný sytý červený odstín.

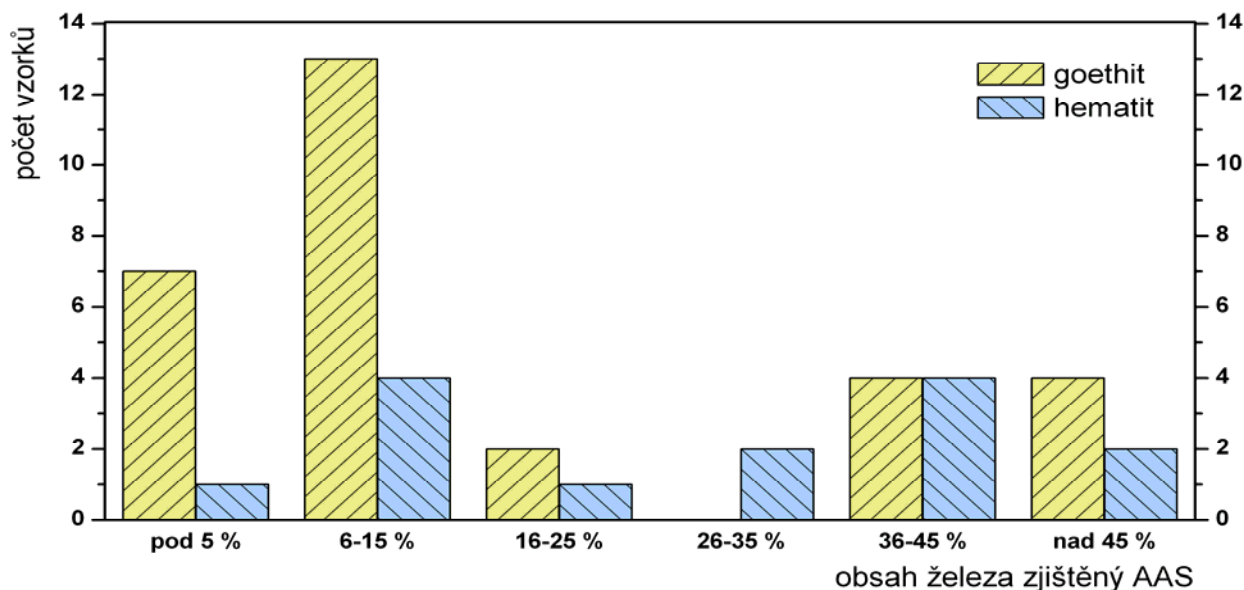
Tab. 8 Výsledky analýzy obsahu Mn ve vybraných vzorcích. →

Tab. 7 Porovnání obsahu Fe, zjištěného ze silikátových analýz (1) a z AAS (2).

hm. %	Fe (1)	Fe (2)
H004	5,09	4,2
H006	15,19	13,8
H007	5,87	2,7
H012	13,68	12,3
H013	26,03	24,0
H017	41,28	39,9
H018	45,16	43,8
H020	51,38	48,8
H021	7,08	5,6
H024	6,64	4,7
H046	17,3	16,5
H050	6,77	6,2
H071	5,81	4,2

hm. %	Mn
H001	11,12
H008	0,24
H036	0,46
H046	0,00
H063	0,90
H203	8,87
H205	2,56
H208	0,40
H210	0,16
H224	0,02
H225	0,15

Obr. 7 Histogram obsahu Fe ve vzorcích goethitů a hematitů.



Fázové složení

Při interpretaci difraktogramů bylo klíčové rozlišení barvicích oxidů (hematitu a goethitu) a identifikace významných příměsí, související s genezí pigmentu. Goethit lze rozpoznat podle silných difrakcí odpovídajících mezivrstevní vzdálenostem 0.418 nm (110), 0.269 nm (130) a 0.245 nm (111). Hematit lze určit podle difrakcí: 0.368 nm, 0.270 nm (104) a 0.252 nm (110). Difrakce na 0.269 nm tak indikuje přítomnost goethitu nebo hematitu. Směs hematitu a goethitu lze určit z poměru intenzit linií na 0.270 a 0.245 nm, pokud je přítomen pouze goethit je tento poměr roven cca 0.6 a s přibývajícím množstvím goethitu roste (Schwertmann a Taylor 1989).

Podle krystalinity lze studované vzorky rozdělit na vzorky špatně krystalické, středně krystalické a dobře krystalické. Krystalinita odpovídá podmínkám vzniku materiálu.

Špatně krystalické materiály se vyznačují širokými difrakcemi a malou intenzitou difrakčních maxim. Malé velikosti částic mívají oxidy vzniklé rychlým srážením při prudké změně redoxních podmínek, tj. rychlou oxidativní hydrolyzou, případně krystalizací v prostředí s velkou koncentrací inhibitoru růstu krystalů, např. organických látek. Ze studovaných materiálů se jedná většinou o vzorky srážené z důlních vod. Fázové složení takových materiálů je závislé od sekvence srážení, nejprve dojde k vysrážení ferrihydritu, ze kterého může postupně krystalovat goethit jako stabilnější forma. Ferrihydrit nemá vysokou uspořádanost, existují 2 typy ferrihydritu podle vzhladu trg difraktogramu, tzv. „šesti-liniový“ a méně uspořádaný „dvou-liniový“ (Cornellová a Schwertmann 2003). U studovaných materiálů byl pouze v jednom vzorku nalezen šesti-liniový ferrihydrit, v ostatních případech se jednalo o dvou-liniový. V difrakrogramu lze ferrihydrit lehce přehlédnout, nemá totiž ostrá difrakční maxima, a tak často může být považován za difrakční pozadí. Z dalších fází je ve špatně krystalických vzorcích z důlních vod často přítomen křemen (zřejmě jako kontaminace při odběru) a špatně uspořádaný kaolinit.

Dobře krystalické materiály se vyznačují ostrými difrakčními maximy. Jedná se především o jílové materiály. Typické fázové složení takových vzorků je goethit, či hematit, dobře krystalický kaolinit, slídkový minerál, křemen, popřípadě anatas nebo kalcit.

Do skupiny středně krystalických vzorků byly zařazeny vzorky, které obsahují středně krystalický kaolinit, bez ohledu na krystalinitu ostatních fází, která byla vždy dobrá. Údaj o střední krystalinitě kaolinitu byl považován za důležitý z hlediska geneze materiálu. Lze se domnívat, že u takových vzorků probíhala kaolinizace podstatně kratší dobu, ale spíše méně intenzivně, než u vzorků s dobře krystalickým kaolinitem.

Z některých údajů o krystalinitě lze snadno odvodit i barvu materiálu. Špatně krystalický goethit je hnědavý, dobře krystalický žlutý, pro malbu je pochopitelně cennější dobře krystalický goethit. Naopak hematit dosahuje žádanějšího odstínu při nižší krystalinitě.

Vzorky referenčních materiálů jsou obecně lépe krystalické než vzorky přírodních pigmentů s volnými oxidy z lokalit v ČR. Zejména materiály vzniklé srážením z důlních vod lze považovat za mnohem méně vhodné k použití v malířství. Žádný z používaných referenčních malířských pigmentů neobsahuje ferrihydrit. Přítomnost špatně krystalického goethitu je obvyklá v referenčních sienách.

Odhad relativního zastoupení fází značený v tab. 9 počtem křížků, byl proveden pouze na základě poměru výšek difrakčních maxim jednotlivých fází. Vzhledem k přednostní orientaci některých minerálů (slídk, kaolinitu, křemene) nemusí odpovídat reálnému procentuelnímu zastoupení fáze ve vzorku, jde tedy pouze o relativní srovnání. Podle mineralogického složení lze rozdělit studované vzorky do několika skupin (viz obr. 9):

- Typ I. francouzský okr (H222, H228, H229, H235): obsahuje kaolinit, goethit, křemen a jílovou slídku (illit), díky které má zpravidla vyšší obsahy K v chemické analýze. Pro vzorky z francouzských lokalit je typická příměs kalcitu, vzorky podobného složení z českých lokalit zase

v příměsí obsahují živce. Výše zmíněné složení typicky indikuje spíše kyselé výchozí horniny a spíše mírné podmínky zvětrávání. Primárně vysoký obsah křemene se může snížit při přeplavení, v závislosti na délce transportu. Tomuto typu odpovídají vzorky z českých lokalit: Dobříč u Kaznějova (H024, H047, H089), Senec (H048), Zliv (H049, H050), Horní Lukavice (H051, H088) a Roudníček (H012, H013).

- Typ II. burgundský červený okr (H221, H223): je geneticky odvozen od Typu I., jen goethit je zčásti nebo zcela nahrazen hematitem. Přirozeně se tak děje při povrchu zvětralin v prostředí sušším a oxidickým. Stejná transformace nastane i při kalcinaci původně žlutého okru. Tomuto typu odpovídají vzorky z českých lokalit: Obora (H042), Kaznějov (H046), Zákolany u Kladna (H052), Brník u Českého Brodu (H056) a Staré Ransko (H061).
- Typ III. červená hlinka - bolus (H255): obsahuje hematit, kaolinit, případně i smektit, a anatas, ostatní příměsí jsou podružné. Takové složení indikuje spíše bazické výchozí horniny a/nebo spíše intenzivní (lateritické) zvětrávání. Důsledkem je primárně nízký obsah volného křemene, který se navíc může snížit přeplavením. Obsahy Fe a Ti jsou primárně vysoké v závislosti na typu horniny a dále se při zvětrávání relativně navyšují. Vzorek z Hořence (H006) je typickým zástupce velmi kvalitního bolusového materiálu. Materiál prodáváný pod obchodním názvem bolus (H232) obsahuje goethit, velké množství nežádoucího křemene a málo anatasu, je tedy méně kvalitní než Hořenecký.
- Typ IV. italské okry, sieny a červeně (H224, H225, H226, H231, H234, H236, H238, H252): jsou svým složením velmi rozmanité, společným znakem je přítomnost sádrovce, příp. i anhydritu. Běžný je i dolomit a kalcit, z jílových minerálů je častější smektit. Podle barvy je přítomen goethit nebo hematit, někdy i jarosit, dále křemen a slídivé minerály. Vznik zřejmě souvisí s vulkanogenní a hydrotermální alterací hornin různého složení v prostředí s vysokou aktivitou síry. V českých lokalitách neexistuje ekvivalent tohoto typu.
- Typ V. anglický okr (H230): je zvláštní tím, že vedle goethitu a kaolinit obsahuje i volné oxidy Al (gibbsit). Složení blízké Al lateritům a bauxitům nemá v českých lokalitách ekvivalent.
- Typ VI. „limonitický“ (H233) se vyznačuje především výraznou převahou volných oxidů Fe, hlavně goethitu, příp. jarositu a dalších často špatně krystalických fází jako je ferrihydrit. Vznik tohoto typu je vázan na oxidaci sulfidů bez většího podílu silikátů, patří sem i precipitáty z důlních vod. Kvalita je dána stářím a konkrétním typem geneze. Referenční vzorek H233 označený jako Kyperský limonit, představuje poměrně čistý jarosit, který byl v reálných malbách již identifikován (Šimová et al. in press). Naopak české lokality, Ordějov (H036), Valchov (H038), Rejvíz (H054, H055, H206, H207, H211), Darová (H062, H063) a Černý Luh u Hracholusk (H208, H209, H210), představují velmi špatně krystalické materiály s goethitem a ferrihydritem, v malířství pravděpodobně nepoužitelné.
- Typ VII. kyperská umbra (H254): obsahuje z krystalických fází často jen goethit a křemen. Oxidy Mn, způsobující hnědou barvu, jsou amorfní. Tomuto typu nejlépe odpovídá umbra původem z Německa (H254), vzorek označený jako Kyperská umbra tmavá (H253) odpovídá svým složením spíše sienám. V Čechách se umbry nevyskytují.

V minerálních směsích vzorků z českých lokalit je menší variabilita fázového složení oproti referenčním vzorkům. Zejména typ IV. se sádrovcem se ve studovaných českých materiálech nevyskytuje, je typický jen pro italské sieny. U referenčních materiálu lze předpokládat, že jsou některé minerály přidány dodatečně, za účelem vylepšení vlastností materiálu. Příkladem může být kalcit u francouzského okru, baryt u některých italských okrů (H236, H238) apod.

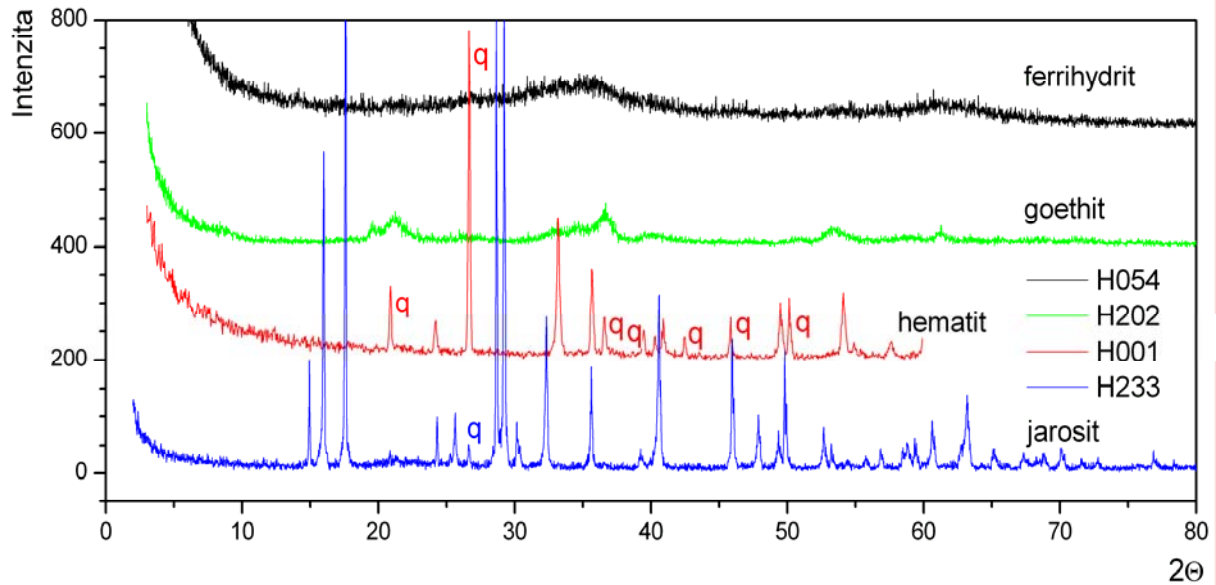
Tab. 9 Přehled výsledků rtg fázové analýzy pigmentů s volnými oxidy. Vysvětlivky: ++ dominantní fáze, + přítomná fáze, ± fáze na mezi detekce, - nepřítomná fáze, či pod mezi detekce, goe = goethit, he = hematit, fer = ferrihydrit, ja = natrojarosit, kao = kaolinit, sm = smektit, sli = slída, q = křemen, ana = anatas, cal = kalcit, dol = dolomit, K-ž = draselný živec, N-ž = sodný, či sodno-vápenatý živec, sá = sádrovec, bar = baryt, ah = anhydrit, chl = chlorit, aug = augit, gib = gibbsit. V poznámkách jsou uvedeny údaje o krystalinitě a některé doplňující informace k přítomným fázím. Referenční materiály jsou podznačeny u čísla vzorku modře.

č. vz.	goe	he	fer	ja	kao	sm	sli	q	ana	cal	dol	K-ž	N-ž	sá	ba	ah	chl	aug	gib	poznámky	
H001	-	++	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H004	+	-	-	-	++	-	+	++	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H006	-	+	-	-	++	-	+	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H007	+	-	-	-	++	-	±	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H008	++	-	-	-	±	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H010	+	-	-	-	+	-	+	++	+	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	středně krystalické fáze
H012	+	-	-	-	+	-	-	++	-	++	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	středně krystalické fáze
H013	++	-	-	-	+	-	-	++	-	-	-	±	±	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H017	++	-	-	-	±	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H018	+	-	-	-	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H020	+	-	-	-	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H021	+	+	-	-	++	-	++	++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H022	+	-	-	-	++	-	+	++	±	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H024	+	-	-	-	++	-	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H036	+	-	±	-	±	-	-	-	-	-	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H038	+	-	±	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H042	+	++	-	-	+	-	-	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze , kalcit bohatý horčíkem
H046	-	++	-	-	+	-	+	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H047	+	-	-	-	++	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H048	+	-	-	-	++	-	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H049	++	-	-	-	+	-	±	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H050	+	-	-	-	++	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H051	+	-	-	-	++	-	±	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H052	-	+	-	-	+	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H053	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalická fáze
H054	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalická fáze

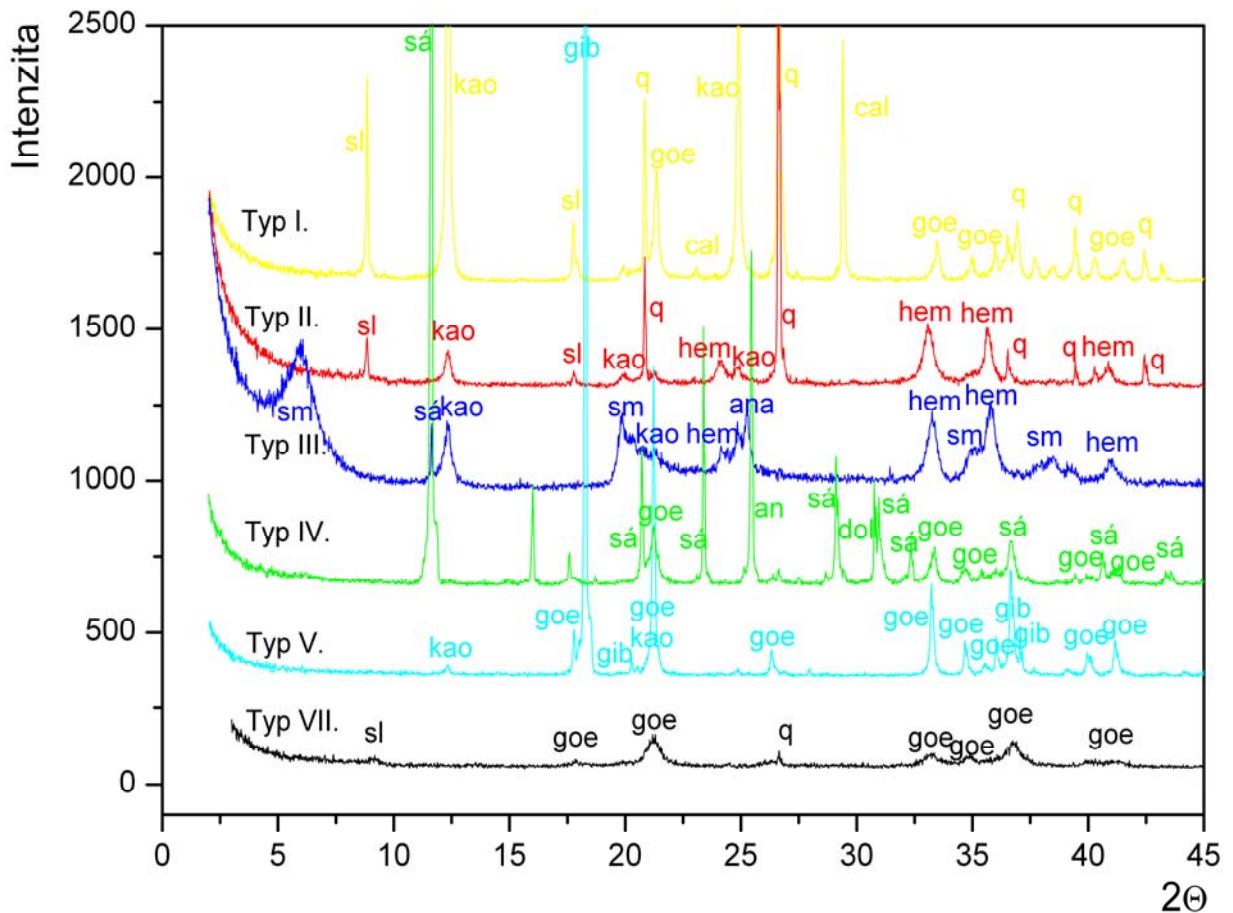
č. vz.	goe	he	fer	ja	kao	sm	sli	q	ana	cal	dol	K-ž	N-ž	sá	ba	ah	chl	aug	gib	poznámky
H055	-	-	++	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H056	-	+	-	-	++	+	+	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H059	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalická fáze
H061	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H062	±	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H063	+	-	++	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H071	+	-	-	-	++	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze, přítomnost amorfních fází
H072	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H081	+	-	-	-	+	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H083	+	-	-	-	+	++	+	++	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze, bazální difrakční maximum smektitu 14,9 Å
H088	+	-	-	-	++	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H089	+	-	-	-	++	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze, bazální difrakční maximum smektitu 14,6 Å
H090	++	-	-	-	±	-	+	++	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H095	-	++	-	-	±	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H099	-	++	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H100	-	++	-	-	-	-	±	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H201	-	++	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H202	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalická fáze
H203	++	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H204	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H205	++	-	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H206	++	-	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H207	+	-	+	-	-	-	-	-	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze, ferrihydrit 6ti difrakční
H208	-	-	±	-	±	-	+	++	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H209	-	-	±	-	+	-	+	++	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H210	-	-	±	-	+	±	+	++	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H211	+	-	+	-	-	-	-	-	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H212	-	++	-	-	+	±	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze

č. vz.	goe	he	fer	ja	kao	sm	sli	q	ana	cal	dol	K-ž	N-ž	sá	ba	ah	chl	aug	gib	poznámky	
H221	-	+	-	-	+	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H222	++	-	-	-	+	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H223	-	+	-	-	+	-	+	++	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H224	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	-	++	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H225	-	++	-	-	±	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H226	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	++	-	+	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H227	-	++	-	-	-	-	+	+	±	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H228	++	-	-	-	+	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H229	++	-	-	-	++	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H230	++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	středně krystalické fáze
H231	+	-	-	-	±	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	++	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H232	+	+	-	-	++	-	+	++	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H233	-	-	-	++	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze,
H234	++	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	špatně krystalické fáze
H235	+	-	-	-	++	-	++	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze
H236		+	-	-	-	-	-	+	-	++	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H237	+	+	-	-	-	-	-	+	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H238	+	-	-	-	±	+	+	-	-	±	-	-	-	++	-	+	-	-	-	-	dobře krystalické fáze, bazální difrakční maximum smektitu 14,3 Å
H239	++	±	-	-	+	+	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze, bazální difrakční maximum smektitu 14,9 Å
H240	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	++	-	-	-	dobře krystalické fáze
H243	++	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze, bazální difrakční maximum smektitu 14,9 Å
H246	-	+	-	-	++	-	+	++	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H251	+	-	-	-	++	-	-	+	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H252	+	-	-	+	-	-	-	++	-	+	+	-	-	++	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H253	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	středně krystalické fáze, bazální difrakční maximum smektitu 14,1 Å
H254	+	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze
H255	-	+	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	dobře krystalické fáze

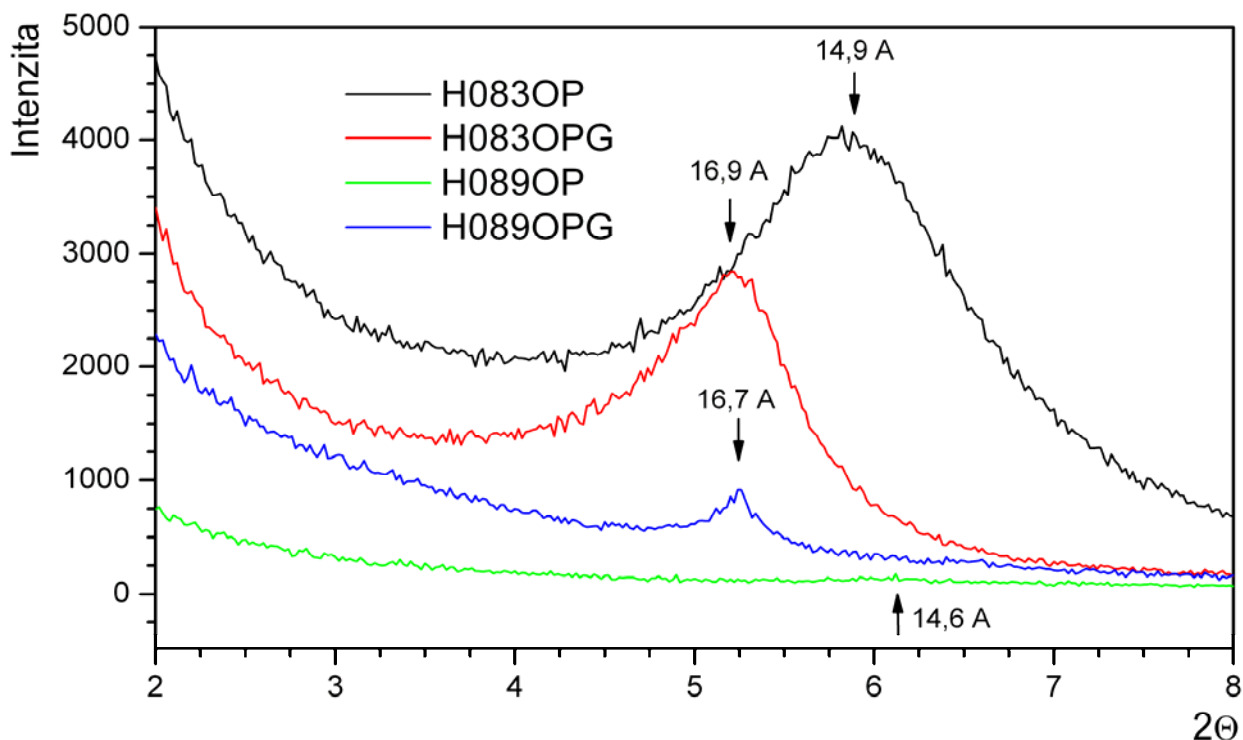
Obr. 9 Rtg difrakční záznamy vyskytujících se typů barevných minerálních fází. Byly vybrány vzorky s obsahem čistých fází, jen ve vzorcích H001 a H233 je přítomen křemen, jehož všechny difrakce jsou označeny q. Goethit je špatně krystalický, dobře krystalický je v minerálních směsích na obr. 9. Jednotlivé rtg záznamy jsou pro větší přehlednost posunuty nad sebe o 200 jednotek intenzity.



Obr. 8 Porovnání difraktogramů typových minerálních směsí. Typ I. francouzský okr (H229), typ II. burgundský červený okr (H221), typ III. červený bolus (H255), typ IV. italský okr (H226), typ V. anglický okr (H225), typ VI. je obsažen v obr. 8, typ VII. kyperská umbra (H203). Vysvětlivky: sm – smektit, sl – slída, q – křemen, kao – kaolinit, ca – kalcit, ana – anatas, dol – dolomit, sá – sádrovec, goe – goethit, hem – hematit, gib – gibbsit, an – anhydrit.



Obr. 10 Posun 001 difrakčního maxima při glykolování u vzorků Lukavice (H083) a Dobříč (H089). OP – orientovaný preparát, OPG – glykolovaný orientovaný preparát.



Ve vzorcích lze rozlišit několik barevných minerálních fází (viz obr. 8): goethit, hematit, ferrihydrit a jarosit, ostatní minerální fáze (často bílé) mají funkci určitého ředidla odstínu. Nejčastěji se jedná o kaolinit, ale také o sádrovec, anhydrit a baryt, může jít i o umělé příměsi. Přítomnost snadno zvětratelných minerálů (augitu a živců), lze vysvětlit jako pozůstatek po nealterované primární hornině, tyto fáze mají malé procentuální zastoupení ve vzorku. Dominantní smektitovou fází má z českých lokalit pouze vzorek z Lukavice (H083), v ostatních případech je smektit přítomen ve velmi malém množství. Směs smektit, kaolinit a goethit je typická např. pro nepřilíš intenzivní zvětrávání olivínu (Hradil et al. 2003).

Přítomnost smektitu ve vzorcích může mít vážné technologické důsledky, neboť se jedná o bobtnavý minerál citlivě reagující na vlhkost.

Smektity s Mg, nebo Ca kationtem v mezivrstvi mají tabelovanou hodnotu 001 difrakce na 15 Å, často se vyskytující hodnoty 14,9 Å tedy takovému smektitu odpovídají, odchylky mohou být způsobeny malým množstvím jednomocných kationtů v mezivrstvi. Na difraktogramu vzorku syceného ethylenglykolem (dále jen EG) se 001 difrakce posouvá (viz obr. 10) na hodnotu cca 17 Å, což odpovídá plně expandabilní struktuře smektitu, přítomnost smíšených jílových struktur lze tak vyloučit. Měření glykolovaného orientovaného preparátu bylo provedeno u smektitů z lokalit Dobříč (H089) a Lukavice (H083), což jsou jediné české lokality, obsahující smektit ve významnějším množství.

Rtg difrakce je pro vyhodnocení přítomnosti goethitu a hematitu nedostačující metodou. Často se v opticky barevném vzorku rtg difrakcí nezjistí žádná barevná fáze. I malé množství přítomných hydroxyoxidů způsobí zbarvení celého vzorku. Jelikož určení barevné fáze je v případě zemitých a železitých pigmentů klíčové, je třeba využít i doplňkových analytických metod. Velmi vhodnou metodou pro identifikaci přítomnosti goethitu a hematitu se ukázala být difúzně-reflexní spektroskopie.

Difúzně reflexní elektronová spektroskopie

Bylo publikováno několik prací, jež se zabývají identifikací oxidů Fe pomocí difúzně reflexní elektronové spektroskopie, dále jen DRS (Malengreau et al. 1994; Scheinost et al. 1998; Grygar et al. 2002a; Torrent a Barrón 2003), žádná z nich se však nezabývala studiem oxidů Fe v přírodních železitých pigmentech. Při DRS dochází k excitaci v molekulových orbitalech, která způsobuje absorpci, v našem případě je absorpce způsobena excitací v orbitalech Fe^{2+} , Fe^{3+} , příp. Cr^{3+} . Energií potřebnou k excitaci poskytuje záření v blízké infračervené, viditelné (400-700 nm) a blízké ultrafialové oblasti.

Scheinost et al. (1998) se zabýval rozlišením jednotlivých minerálů skupiny oxi-hydroxidů Fe v půdách. Používal přírodní materiály, jež srovnával se syntetickými. Z počtu vzorků goethitů v tab. 10 je 25 syntetických, 36 přírodních a v případě hematitů je z celkového počtu 26 syntetických a 20 přírodních. Torrent a Barrón (2003) se zabývali charakteristikami 81 hematitů, studovali 55 syntetických a 26 přírodních (z různých vzniků, nejvíce vzorků pocházelo z „red beds“).

Polohy absorpčních pásů hydroxyoxidů Fe jsou velmi podobné. Jednotlivé minerály od sebe nelze jednoznačně rozlišit, výjimkou je hematit a ferrihydrit, jež lze odlišit od ostatních (goethitu, maghemitu, lepidokrokitu a akagenitu), mají alespoň jeden absorpční pás nezaměnitelný (Scheinost et al. 1998). Pro rozlišení charakteru přítomných Fe hydroxyoxidů v železitých pigmentech je tento fakt klíčový, jelikož obsahují zpravidla goethit, ferrihydrit, hematit, nebo jejich směs (viz tab. 10). Spektrum ferrihydritu je však těžce rozpoznatelné jen z DRS, jako málo krystalická fáze. Goethit od hematitu lze odlišit z pozice elektronového párového přechodu (dále jen EPT) (viz obr. 12). EPT je kromě charakteru přítomného oxidu Fe závislý na velikosti částic, stupni krystalinity, substituci Al ve struktuře a přítomnosti strukturního P (Torrent a Barrón 2003). Přítomnost Al-goethitu se vyznačuje spektrálními pásy 20 660 a 23 200 cm^{-1} , podobně je posunutý spektrální pás i u Al-hematitu a to směrem k 18 620 cm^{-1} (Malengreau et al. 1994). Většina kaolinů má velmi silný absorpční pás poblíž 30 000 cm^{-1} v důsledku elektronového přechodu Ti-O, Ti se v kaolinech vyskytuje ve vedlejších TiO_2 fázích (anatás, gely oxidů Ti). Další významný pás poblíž 40 000 cm^{-1} je výsledkem přechodu O- Fe^{3+} , je v něm také zahrnuta Fe^{3+} substituce v kaolinitové struktuře (Malengreau et al. 1994).

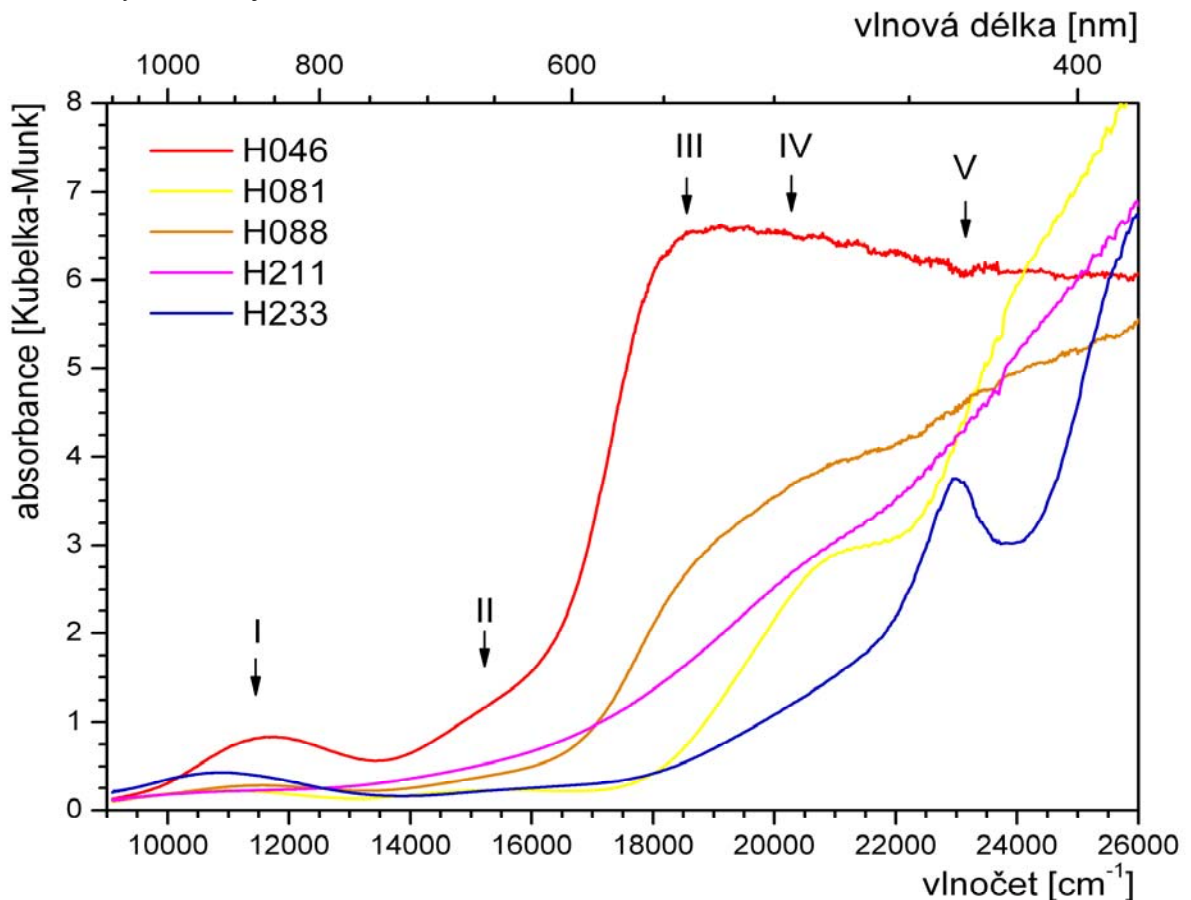
Tab. 10 Přehled spektrálních pásů železitých oxidů. Zdroje: 1– výsledky dekonvoluce, 2– Scheinost et al. (1998), 3– Torrent a Barrón (2003), 4– Malengreau et al. (1994).

spektrální pás		goe (1) n = 23	hem (1) n = 14	směs(1) n = 15	goe (2) n = 61	hem (2) n = 46	hem (3) n = 81	goe (4) n = 7	hem (4) n = 3
I Fe^{3+} v oktaedrech	prům.	10 950	11 621	11 379	10 493	11 403			
	min.	10 675	11 508	11 149	9 785	11 038			
	max.	11 313	11 726	11 712	10 764	11 792			
II Fe^{3+} v oktaedrech	prům.	15 365	15 428	15 322	15 038	14 663			
	min.	15 024	15 202	14 694	14 472	14 388			
	max.	15 889	15 679	15 925	15 291	15 060			
III Fe^{3+} , EPT hematitu	prům.		18 360	18 628		18 832	18 382		18 460
	min.		17 744	18 470		17 699	17 483		18 280
	max.		19 263	18 939		19 194	18 868		18 620
IV Fe^{3+} , EPT goethitu	prům.	20 574	21 014	20 664	20 492		20 492	20 354	
	min.	20 311	20 296	20 371	20 284		19 881	20 160	
	max.	20 849	21 520	21 076	20 877		21 053	20 600	
V Fe^{3+} v oktaedrech	prům.	23 937	23 626	23 500	24 213	23 641	23 095		
	min.	23 656	22 731	23 246	23 419	22 624	22 075		
	max.	24 097	24 548	23 961	24 450	24 038	23 753		

Z obr. 15 druhé derivace je patrný rozdíl mezi goethitem a hematitem nejen v poloze pásů III a IV (EPT), ale i v poloze pásů I a V. V kalibrační řadě mají goethity pás I na $10\,500\text{ cm}^{-1}$ a pás V na $23\,500\text{ cm}^{-1}$, hematity pás I na $11\,500\text{ cm}^{-1}$ a pás V na $24\,100\text{ cm}^{-1}$. Pozice těchto pásů v ostatních přírodních materiálech jsou více variabilní. Výsledky pozic pásů III, IV a V (viz tab. 10 a obr. 12) u hematitu jsou zatíženy chybou při dekonvoluci, protože specifický tvar hematitové absorbanční křivky neumožňuje dekonvoluci do gaussianů. Pro pás, za nějž je zodpovědný párový přechod v hematitu (III, prům. $18\,300\text{ cm}^{-1}$) byla použita asymetrická křivka, další pásy IV a V bývají na druhé derivaci přírodních vzorků těžko rozpoznatelné, tak výsledná poloha maxima záleží velmi na stupni omezení dekonvolučních parametrů.

Analýza minerální směsi goethitu a hematitu nebyla ve studované literatuře diskutována. Hranice označení směsi a „čistých“ fází musela být tedy stanovena experimentálně. Nejprve byly za směsi považovány vzorky, které neměly charakteristický tvar druhé derivace ani pro goethit ani pro hematit a v rozmezí $18\,360\text{--}20\,800\text{ cm}^{-1}$ se nalézala dvě oddělená lokální minima druhé derivace. Předpokládal se možný posun absorbančních pásů v důsledku vlivu přítomnosti dvou sobě blízkých pásů (EPT goethitu a EPT hematitu). Vznikl tak soubor mnoha vzorků jejichž zařazení do skupin čistých materiálů bylo dále přehodnocováno. Ze změřené kalibrační řady směsných vzorků (viz obr 14) byl podobný posun vyloučen. Z původní skupiny vzorků domnělých směsí byly přeřazeny materiály, u nichž se na základě tohoto poznatku jednoznačně určily čisté fáze a směsi. Zbyla skupina vzorků, které nebylo možné jednoznačně zařadit: H008, H038, H054, H055, H059, H062, H063, H090, H203, H208, H209, H210 a H211. U většiny těchto vzorků byla ve fázové analýze vyhodnocena přítomnost ferrihydritu, či goethitu s ferrihydritem. U ostatních nelze přítomnost v rtg záznamu vyloučit (díky zvýšenému difrakčnímu pozadí na $1,5$ a $2,5\text{ Å}$). Z této skupiny byla vytvořena skupina s přítomností

Obr. 11 Porovnání spekter v různých materiálech: H081-goethit, H046-hematit, H088-směs goethitu a hematitu, H211-ferrihydrit, H233-jarosit?



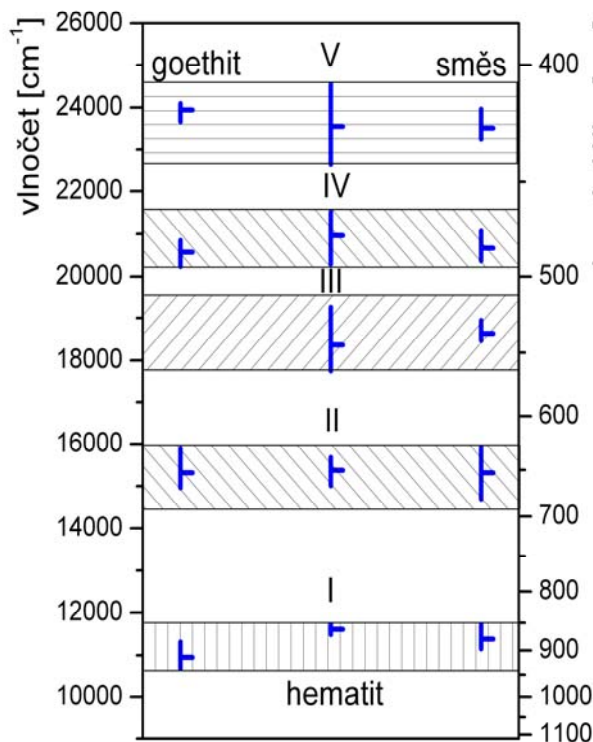
ferrihydritu a dekonvoluce byla provedena na základě absorpčních pásů podle Cornellové a Schwertmanna (2003). Průměrná hodnota ($n=10$) absorpčního maxima EPT ferrihydritu byla stanovena na $20\,171\text{ cm}^{-1}$, což je podstatně méně, než u goethitu.

Z průběhu křivek kalibrační řady (obr. 14) je patrné, že ve vzorcích s obsahem 20ti % oxidů Fe s různým poměrem hematitu a goethitu stoupá absorpce při vlnové délce 500 nm směrem k vyšším obsahům hematitu. Sheinost et al (1998) uvádí přímou pozitivní závislost ve výšce druhé derivace křivky absorpce goethitu a hematitu a obsahu Fe. Uvedenou závislost jsme prokazovali ve skupině měřených pigmentů. Bylo nutné nejprve změřit obsah Fe ve vzorcích určených jako čistý hematit, či goethit z DRS. Výsledky obsahu Fe ve vzorcích (viz tab. 6) byly posuzovány spolu s výsledky dekonvoluce a výškami druhých derivací vyhlazených křivek (25ti bodový Fourierový filtr).

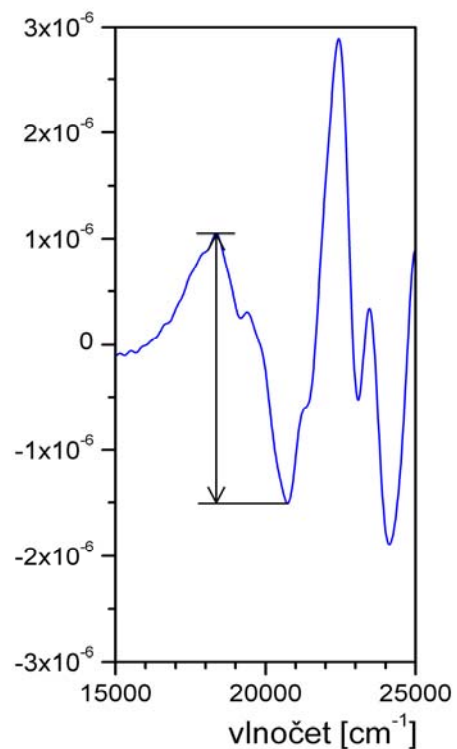
Ve vzorcích přírodních goethitů byla prokázána závislost výšky druhé derivace (viz obr. 13) EPT pásu goethitu znázorněna na obr. 16 a 17. Byly zkoušeny závislosti obsahu Fe ve vzorku na ploše absorpčních pásů I a III, nebo IV, očekávaná závislost však nebyla prokázána. U hematitu se neprokázala závislost ani na výšce druhé derivace pásu EPT. Důvodem může být významnější závislost spektrálních vlastností hematitu na tvaru a velikosti částic. Tato rozdílnost mezi goethitem a hematitem ve variabilitě spektrálních vlastností nebyl dosud popsána.

Na obr. 11 je znázorněn průběh absorpce vzorku světlého kyperského okru (H233), zvláštností je absorpční pás na $23\,000\text{ cm}^{-1}$, který nelze přiřadit k již uvedeným minerálům. Z práškové rtg difrakce byl materiál označen jako jarosit. DRS jarositu se kterým by se spektrum mohlo porovnat a prokázat, jde-li o jarosit, nebo přítomnost jiné minoritní fáze není k dispozici (pigment označovaný dodavatelem jako jarosit (H251) není podle rtg jarosit). Podle práškové rtg difrakce je jarosit v malém množství přítomen i ve vzorku italské sienny (H252), v DRS tohoto vzorku uvedený pás není.

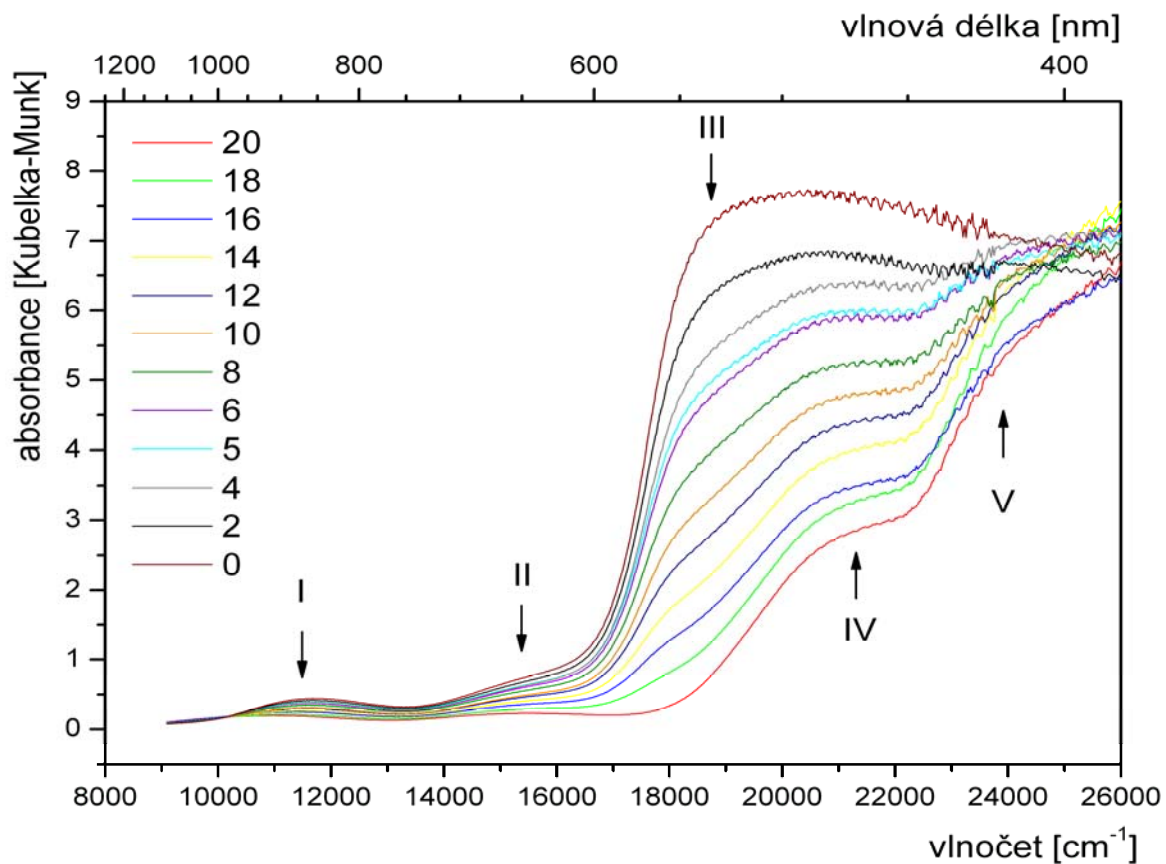
Obr. 12 Rozsah absorpčních pásů vyhodnocených z dekonvoluce difúzně-reflexních křivek pigmentů s volnými oxidy Fe.



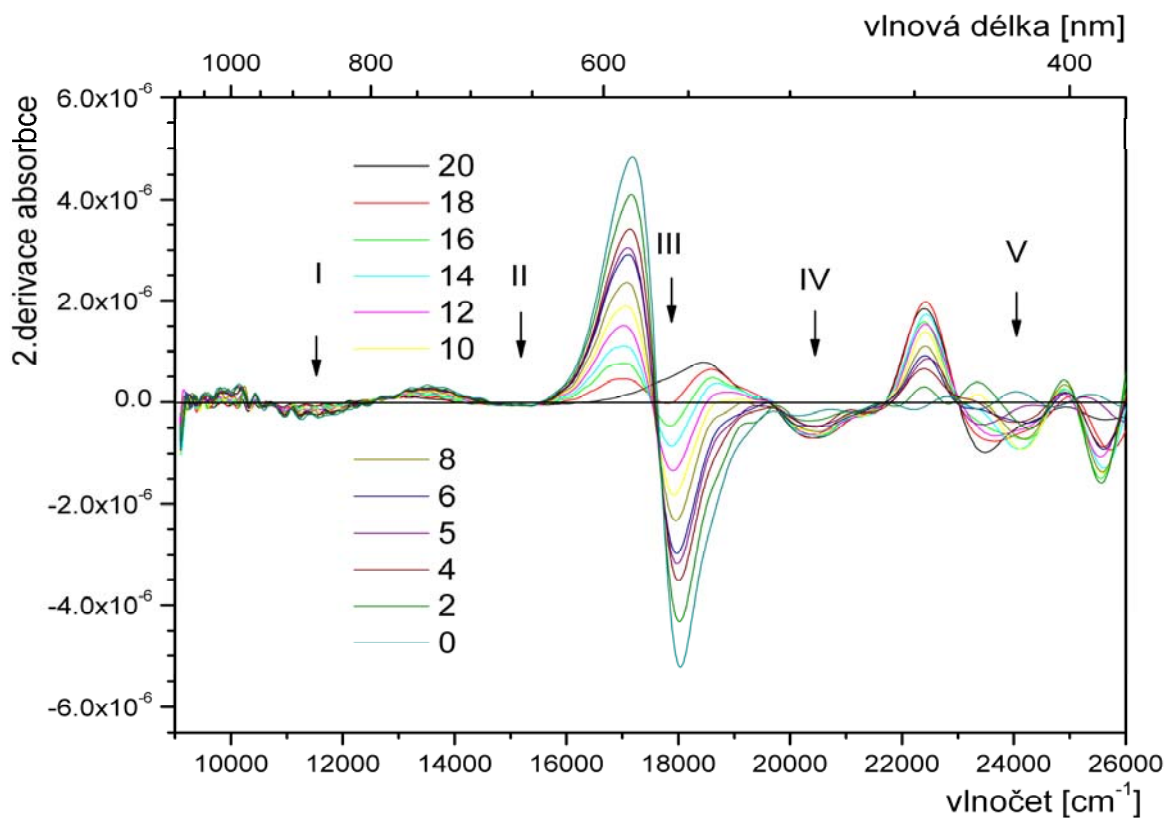
Obr. 13 Pozice a amplituda druhé derivace pásu vhodného pro vyhodnocení závislosti obsahu Fe v pigmentech s volnými oxidy Fe (v souladu s Scheinost et al. 1998).



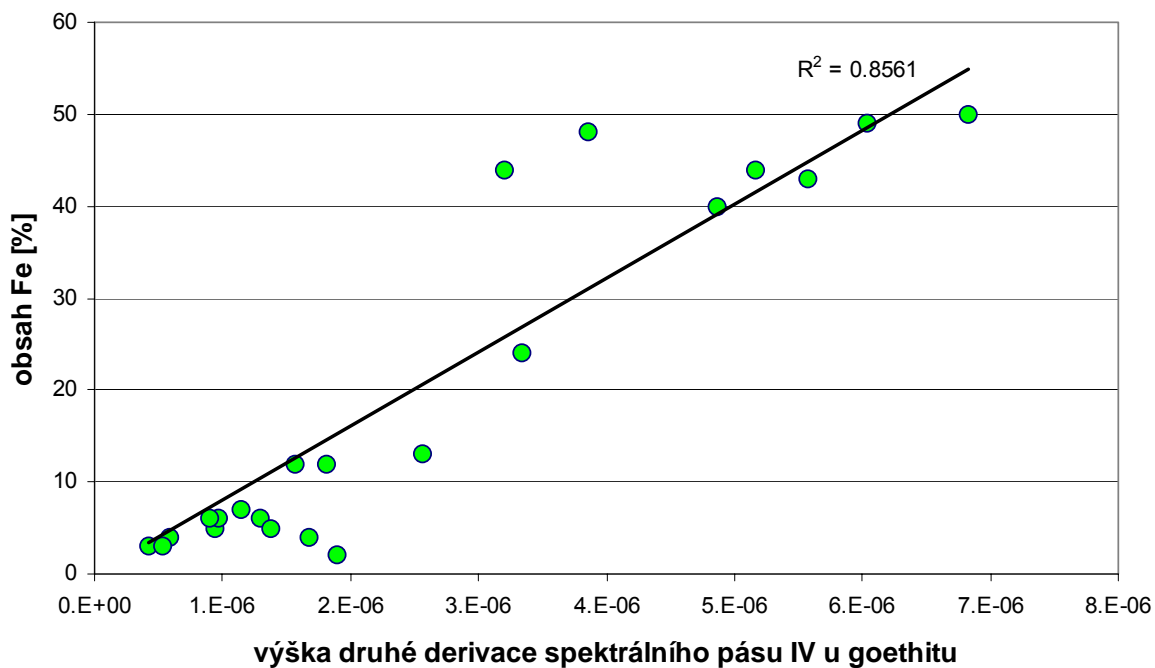
Obr. 14 Kalibrační řada směsí goethitu a hematitu. Vzorky obsahují vždy 80 % kaolinitu a zbylých 20 % připadá na goethit a hematit. Uvedené hodnoty jsou procenta goethitu. Ve vzorku, č. 20 je tedy vzorek s 80ti % kaolinitu a 20ti % goethitu. Obsah hematitu je dopočtem uvedené hodnoty do 20. Římské číslice ukazují jednotlivé absorpční pásy.



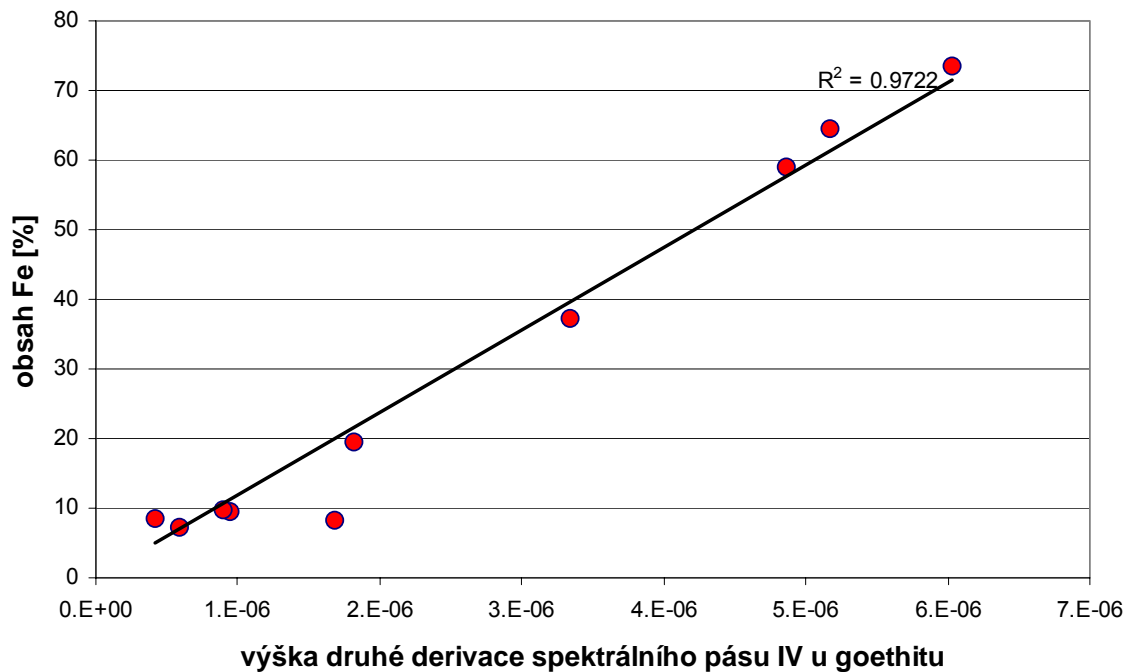
Obr. 15 Druhé derivace kalibrační řady směsí goethitu a hematitu. Vysvětlivky viz obr. 14.



Obr. 16 Závislost obsahu Fe, zjištěného z AAS, na amplitudě druhé derivace absorpčního pásu goethitu . N=22



Obr. 17 Závislost obsahu Fe ve vzorcích na amplitudě druhé derivace absorpčního pásu IV goethitu. Soubor vzorků není totožný se souborem vzorků zobrazených na obr. 16. N=10



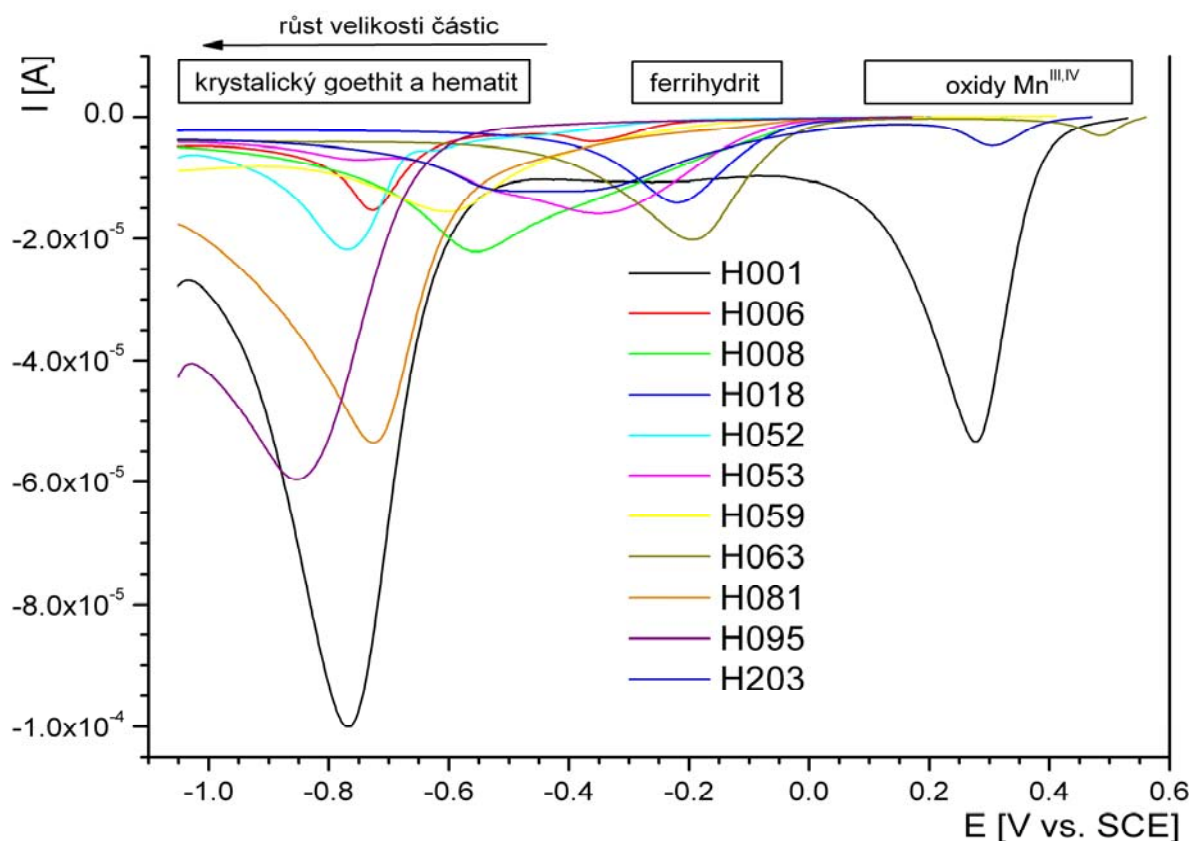
Voltametrie

Voltametrie poskytuje informace o původu materiálu (provenienci), umožňuje rozlišení různých goethitických materiálů. Rozdíl mezi goethitem a hematitem, jejichž elektrochemická reaktivita je při stejné velikosti částic téměř identická, lze rozpoznat zahřátím malého množství vzorku na 320 °C a porovnáním výsledných voltametrických křivek (Grygar et al. 2002). Identifikace Fe oxidů již byla diskutována v předchozích kapitolách. Voltametrické měření bylo použito k odhadu velikosti částic všech studovaných vzorků, které obsahují volné oxidy Fe a k identifikaci jiných oxidů, především oxidů Mn^{III,IV}.

Velikost částic ovlivní jeho množství nanesené na uhlíkovou elektrodu. Např. hrubé částice křemene elektrodu zdrsní a umožní zachycení většího množství materiálu. Oproti tomu jemné jílové materiály často elektrodu vyhladí tak, že výsledné množství zachycených částic je malé a výsledný voltametrický pík je podstatně menší. Nemožnost nanesení definovaného množství vzorku na elektrodu a vliv velikosti částic jsou hlavní omezení voltametrie pro určení kvantity zjištěných oxidů ve vzorku. Velikost částic neovlivňuje jen množství měřeného materiálu, ale jeho kinetického proudového maxima. Rozpustit větší částice trvá déle, než rozpustit malé. Délka rozpouštění se proto projeví i v poloze voltametrické křivky. Tvar voltametrické křivky tedy ovlivňuje vytříděnost velikosti částic. Pokud je přítomno více velikostních frakcí, může křivka tvořit dva oddělené píky (v případě dvou různých frakcí), nebo jeden velmi široký pík (spojité rozložení jednotlivých frakcí).

Pozice píku na voltametrické křivce je ale určena především charakterem (reaktivitou) přítomných fází. Oxidy Mn^{III,IV} se liší potenciálem elektrody po vložení do roztoku, který je mnohem pozitivnější (cca 0,5 vs. SCE) než v přítomnosti pouze goethitu a hematitu (0,2 V vs. SCE). Pík oxidů Mn^{III,IV} se nachází obvykle v rozmezí 0,2–0,5 V. Pík způsobený elektrochemickou reaktivitou Fe^{III} se v závislosti na velikosti částic vyskytuje v rozmezí -0,1– -0,9 V vs. SCE. Z tohoto intervalu odpovídají pozitivnější hodnoty ferrihydritu (prům -0,2 V vs. SCE), postupně směsí špatně krystalického goethitu

Obr. 18 Výběr voltametrických křivek



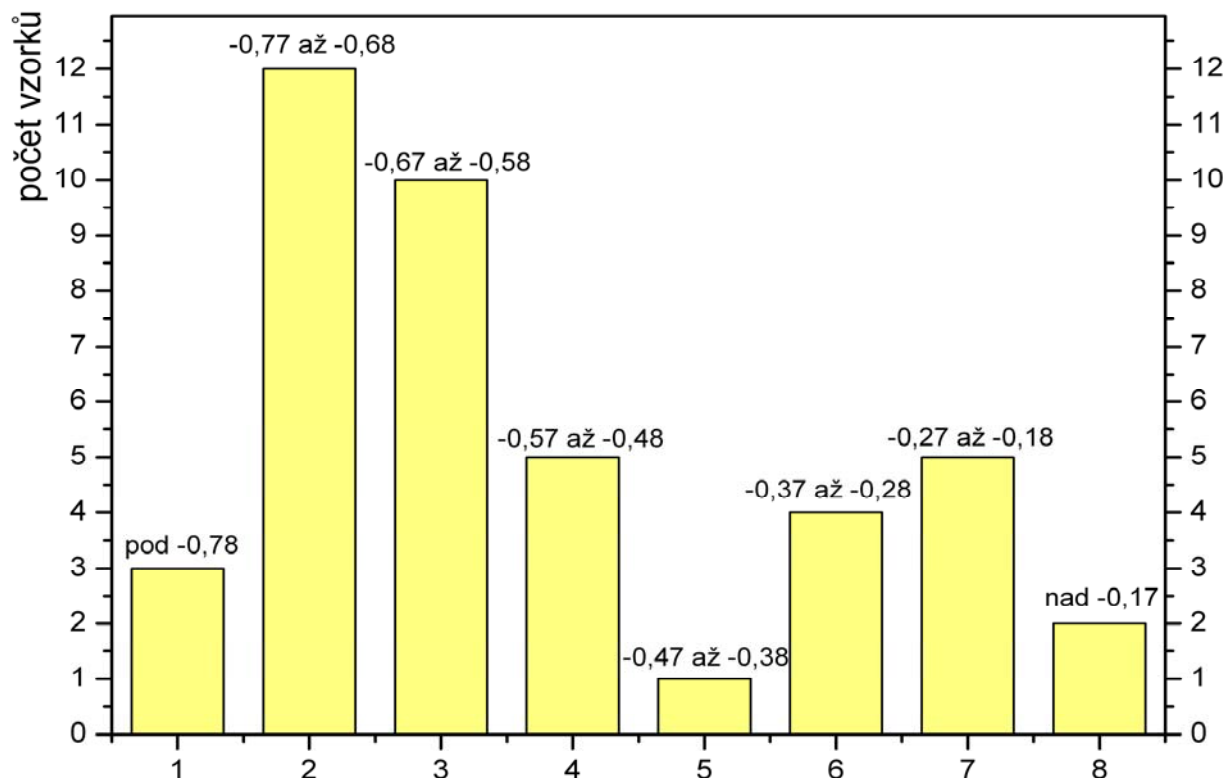
a ferrihydritu (-0,3 V vs. SCE) a nejvíce negativní dobře krystalickému goethitu a hematitu (viz obr 18).

Histogram rozložení elektrochemických potenciálů v souboru vzorků je na obr. 19. Na histogramu jsou dvě lokální maxima, nikoli spojitá distribuce. Tato maxima odpovídají dvěma definovaným třídám oxidů Fe^{III} podle jejich reaktivity při reduktivním rozpouštění. První, reaktivnější s pozitivnějším potenciálem píků, zahrnuje ferrihydrit a velmi špatně krystalický goethit, který obvykle doprovází ferrihydrit. Druhá, méně reaktivní třída a negativnějším potenciálem píků, zahrnuje dobře krystalický goethit a hematit. $\text{Mn}^{\text{III, IV}}$ oxidy byly většinou druhým potenciálem, nejsou tedy v histogramu zahrnuty, tvoří rovněž separovanou dobře definovanou třídu s odlišnou reaktivitou.

Pozitivnější potenciál (cca 0,5 V), který může být indikátorem přítomnosti oxidů $\text{Mn}^{\text{III, IV}}$ byl naměřen ve vzorcích: H001 (hematit s křemenem), H008, H036, H046 H063, H203 (Kyperská umbra), H205, H208, H210, H221 (Burgundská červeň), H224 (Benátská červeň), H225 (pálená siena, Pompejská červeň) a H237 (německá světle zelená umbra). Na základě tohoto zjištění byl v uvedené skupině měřen obsah Mn pomocí AAS (výsledky viz tab. 8). Kromě vzorků H001 (11,12 %), H203 (8,87 %) a H205 (2,56 %) bylo množství Mn pod 1%. Ve vzorku H046 nebyla zjištěna žádná koncentrace, pík je možné vysvětlit přítomností reaktivních železitých síranů. Standardy označené jako sieny (H227, H234, H243 a H252), a umbry (H203, H204, H237, H253, H254), u kterých lze přítomnost oxidů $\text{Mn}^{\text{III, IV}}$ předpokládat, kromě vzorků H252, H203, H253 a H254 oxidy $\text{Mn}^{\text{III, IV}}$ neobsahují.

Voltametrické píky v H055 (podle RTG difrakce čistý ferrihydrit) jsou špatně vyvinuté, mají tvar difúzních vln, což ukazuje na rozpouštění zpomalené patrně pokrytím povrchu nereaktivní fází. Vzorek byl znovu měřen po zahřátí na 320 °C, kdy pravděpodobně došlo k odstranění nereaktivní fáze a na voltametrické křivce se objevil výrazný pík na -0,27 V vs. SCE, což je pík typický pro ferrihydrit.

Obr. 19 Histogram poloh minim voltametrických křivek. Uvedené hodnoty potenciálů jsou uvedeny ve voltech proti standardní kalomelové elektrodě. Celkový počet vzorků zastoupených v histogramu je 42. Jedná se pouze o hodnoty absolutních minim, ostatní (lokální) minima nebyla do histogramu zahrnuta.



3.3.2 Vzorky bolusů z uměleckých děl

Všechny čtyři zkoumané fragmenty pocházejí z první poloviny 18. století, přesto je složení hlinek v podkladových vrstvách značně rozdílné. Jedná se o bolusové podklady červené (M0505, M0509) a heterogenní žlutohnědé (M0508) a červenohnědé (M0514). Odlišnosti v barvě mají svou příčinu i v chemickém a fázovém složení. Chemické složení měřené metodou SEM/EDX v různých bodech podkladu je shrnuto v tabulce 12. Fázové složení je pak popsáno v tabulce 11. Mikrofotografie diskutovaných vzorků jsou zobrazeny v příloze VII.

Všechny studované bolusy mají nízké obsahy titanu a neobsahují anatas v detekovatelném množství. Vyšší obsahy Ti jsou charakteristické pro červené hlinky přírodní geneze lateritického typu a objevují se v řadě barokních podkladů (Grygar et. al 2003a), zde však nikoliv.

Bolus obrazu M0505 obsahuje především křemen, kaolinit, slídový minerál a hematit, případně goethit, který je na hranici detekce. Svým složením tak odpovídá průměrnému typu jílových okrů, kam patří např. francouzské a burgundské okry (typ I a II v kap. fázového složení železitých pigmentů). Přítomnost hematitu namísto goethitu v bolusu může být přirozeně způsobena postupnou oxidací goethitu nebo též přepálením původního materiálu.. Cerussit (PbCO_3) je umělá příměs, je běžnou součástí olovnaté běloby.

Bolus obrazu M0509 obsahuje také jako barvicí složku hematit, zde však v asociaci se sádrovcem, anhydritem, křemenem a kalcitem s vyšším obsahem Mg (podle mřížkových parametrů). I když není přítomen jarosit, může tato asociace minerálů indikovat italskou provenienci bolusu, kde jsou sírany a také dolomity typickou součástí (typ III v kap. fázového složení železitých pigmentů). Zvláštností tohoto materiálu je přítomnost cristobalitu a palmieritu. Výskyt cristobalitu i palmieritu je geneticky spjat s post-vulkanickou činností palmierit byl poprvé popsán v roce 1906 jako produkt činnosti fumarol na Vesuvu v Itálii. I tato mineralogická zvláštnost, která nemá v referenčních materiálech obdoby, by mohla podpořit pravděpodobný vulkanogenní a italský původ tohoto bolusu.

Žlutohnědý heterogenní bolus M0508 obsahuje jako hlavní fáze hydrocerussit, cerussit a goethit. Cerussit (PbCO_3), hydrocerussit ($\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCO}_3$) jsou běžné fáze vyskytující se v Pb-bělobě. Jedná se o goethitem bohaté hlinky, protože i přes významnou příměs Pb běloby je goethit na difraktogramu patrný. Ostatní fáze, které by mohly indikovat původ hlinky jsou však přidavkem Pb běloby maskovány.

Také další heterogenní bolus (M0514) jeví známky dodatečného míchání materiálu z různých zdrojů. Původní hlinka s křemenem, slídou a kaolinitem je zde obohacena o kalcit a dolomit, které zřejmě nemají s původním materiálem genetickou souvislost. Zajímavá je příměs chloritu. Z referenčních vzorků se chlorit vyskytuje pouze u vzorku H240, neznámého původu a pak u vzorku H010 z lokality Dražeň u Plzně, představující žlutý okr ze zvětralých proterozoických břidlic. Chlorit zde zřejmě souvisí se slabou metamorfózou původní horniny a vzhledem k jeho řídkému výskytu v hlinkách může být potenciálně vhodným indikátorem geneze. Chybí však více srovnávacích vzorků.

Při zjišťování proveniencí použitých pigmentů v obrazech je účelné sledovat odchylky 060 difrakce jílových struktur. Bazální difrakci často není viditelná, protože je vzorek měřen kolmo na 001 krystalové plochy.

Tab. 11 Fázové složení vzorků bolusového materiálu zjištěné na základě mikrodifrakce

Č. vzorku	Fázové složení
M0505, vzorek 6	křemen, kaolinit, jílová slída (illit), hematit, cerussit
M0508, vzorek 6	cerussit, hydrocerussit, goethit, jílová slída (illit)
M0509, vzorek 1	cristobalit, křemen, sádrovec, anhydrit, Mg-kalcit, hematit, palmierit, ± jarosit, hematit
M0514, vzorek 4	křemen, kalcit, dolomit, jílová slída, chlorit, kaolinit, Ca-živec

Tab. 12 Přehled výsledků EDX analýz v jednotlivých bolusových podkladech. Jedná se o průměrné analýzy, nikoliv jednotlivé heterogenity (zrna).

At. %	M0505 vzorek 1 analýza 8	M0505 vzorek 2 analýza 1	M0505-3 vzorek 3 analýza 7	M0505 vzorek 4 analýza 4	M0508 vzorek 1 analýza 2	M0508 vzorek 2 analýza 8	M0508 vzorek 3 analýza 5	M0508 vzorek 5 analýza 7
NaK		0,57	0,50	0,79			2,19	2,53
MgK	1,41	1,62	0,47	1,91	5,81	8,71	5,93	7,60
AlK	23,80	28,21	29,26	27,15	13,59	16,96	13,08	11,85
SiK	61,24	59,01	55,15	52,58	29,28	27,57	25,21	22,06
SK					1,63		4,55	3,53
PK	1,37		0,64	1,99	3,57			
CIK								
KK	3,31	2,09	0,32	2,33	2,25	3,24		1,77
CaK	1,34	1,71	1,54	3,43	6,03	8,09	6,59	12,38
TiK	0,71	0,42	0,76	0,57	0,80			
MnK					2,80		3,12	1,00
FeK	5,41	5,22	7,28	7,84	28,55	24,88	28,05	24,72
PbL	1,41	1,14	1,20	1,41	5,69	10,54	11,29	12,56
součet	100	100	100	100	100	100	100	100

At. %	M0508 vzorek 6 analýza 6	M0509 vzorek 1 analýza 6	M0509 vzorek 1 analýza 7	M0514 vzorek 2 analýza 1	M0514 vzorek 2 analýza 2	M0514 vzorek 1 analýza 1	M0514 vzorek 1 analýza 4
NaK	1,97	0,92	2,83	2,84	2,50	3,37	3,31
MgK	4,91	2,09	3,66	6,71	5,91	5,98	6,72
AlK	12,04	20,35	15,58	19,06	17,98	19,01	17,79
SiK	20,01	36,22	25,75	47,67	49,30	48,85	44,48
SK	6,05	8,91	8,43	0,74	1,33	1,39	1,83
PK				1,31	1,24		1,85
CIK						0,87	1,14
KK	2,02	4,86	4,25	4,33	5,36	4,82	4,03
CaK	15,71	5,28	5,62	14,08	11,46	12,28	13,67
TiK		0,58	0,54	0,33	0,43	0,34	0,51
MnK		0,9	1,18		0,09		
FeK	24,60	17,74	29,67	2,94	3,70	3,07	3,73
PbL	12,69	2,16	2,49		0,70		0,94
součet	100	100	100	100	100	100	100

3.3.3

Zelené hlinky

Chemické složení

Chemické složení vzorků zelených hlinek bylo charakterizováno pomocí silikátových analýz. V tab. 13 jsou analýzy měřených vzorků porovnány z chemickým složením seladonitů z různých evropských nalezišť získaných z literatury (jednotlivé zdroje jsou uvedeny v záhlaví tab. 13). Seladonit je nejčastěji zmiňován jako barvicí komponenta zelených hlinek. Je z hlediska chemického složení definován jako jílová slída bohatá Mg s malou nebo žádnou substitucí Al v tetraedrech a vysokým poměrem Fe^{2+}/Fe^{3+} (Grissom 1986). Ideální chemické složení vypočtené z charakteristického vzorce (viz 2.1.3) je podle Odina et al. (1988) následující: $SiO_2 = 54 \%$, $Al_2O_3 = 3,5 \%$, $Fe_2O_3 = 17 \%$, $FeO = 4 \%$, $MgO = 6 \%$, $K_2O = 9 \%$, $H_2O = 6,5 \%$. Z tabulky chemického složení vyplývá, že složení seladonitu odpovídají nejlépe vzorky z nalezišť na Kypru a z historické lokality Monte Baldo u italské Verony. Naopak dnes dodávaná Veronská zem zelená (H245) se chemicky odlišuje především nižším obsahem draslíku, a tedy pravděpodobně i jílových slíd. Již podle Hradila et al. (2004) obsahuje tento referenční vzorek významný podíl smektitu. Podobné složení mají i vzorky z lokality Brodce u Kadaně, kde je dnes v jediném místě přístupná štola po těžbě Kadaňské zelené hlinky. Vzorky „Kadaňské zelené země“ z této lokality byly dříve označeny jako nontronit (Bláhová 2002). Nověji se vzorky ze stejné lokality zabýval Hradil et al. (2004), který materiál klasifikoval jako Fe-bohatý dioctaedrický smektit (nikoliv však nontronit) se strukturálními klastry saponitu (tj. trioktaedrického Mg-smektitu) – tím lze vysvětlit relativně vysoké obsahy Mg v chemických analýzách, které by mohly evokovat seladonit. Malý obsah seladonitu je zde předpokládán jen na základě zelených, draslíkem bohatých lemů kolem zrn biotitu nalezených při mikroskopickém studiu. Cílem této práce bylo především zjistit, zda se seladonit na této lokalitě jako podstatná složka vůbec vyskytoval. K tomuto účelu byly zapůjčeny vzorky Kadaňské země zelené z historické těžby nacházející se v Oblastním muzeu v Chomutově. Již na první pohled (viz příloha VI) se tyto modro-zelené vzorky liší od skvrnitých olivově zelených hornin z lokality Brodce. Stejný materiál zkoumala souběžně i německá diplomová práce (Gerzer 2004), avšak chybí v ní jednoznačné závěry – výsledkem byl seladonit nebo glaukonit s příměsí montmorillonitu nebo vermikulitu.

Podle chemické analýzy jsem při zanedbání Ti, Ca a vody vypočetla teoretický strukturální vzorec vzorku z Oblastního muzea v Chomutově (H102), který se od ideálního vzorce seladonitu (Odin et al. 1988) liší především vysokými obsahy Fe a vysokým podílem tetraedrického Al:

$K_{0,62}(Si_{3,35}Al_{0,31})(Fe_{1,35}^{3+}Fe_{0,17}^{2+}Mg_{0,32})O_{10}(OH)_2$. Tímto složením se vzorek podobá spíše glaukonitu (Odom 1984), je ale také možné, že se nejedná o čistou fázi.

Tab. 13 Přehled dostupných silikátových analýz zemí zelených. Zdroje: 1 – Bláhová (2002), 2 – naměřená data, 3 – Hauer (1856), 4 – Neužil (1955), 5 – Hradil et al. (2004), 6 – Odin et al. (1988).

hm. %	H084 Brodce zdroj 1	H087 Brodce zdroj 1	Brodce zdroj 5	H102 Kadaň zdroj 2	Kadaň zdroj 3	Kadaň zdroj 4	Kadaň zdroj 6	H219 Mte. Baldo zdroj 5	Mte Baldo, Itálie zdroj 6
SiO ₂	32,87	42,35	42,8	47,3	41,00	54,90	49,7	55,22	51,3
TiO ₂	1,68	4,36	2,16	0,91	0,02	0,64	-	0,19	-
Al ₂ O ₃	8,92	10,27	10,60	3,7	3,00	7,69	1,9	2,53	7,3
Fe ₂ O ₃	8,80	12,92	14,22	25,3	23,4	15,01	21,9	16,86	20,7
FeO	1,75	1,87	0,73	2,8	-	5,23	2,3	3,30	
MnO	0,42	0,03	0,02	-	-	stopy	-	0,01	-
MgO	4,66	6,53	6,18	3,0	2,30	5,14	3,7	5,51	6,0
CaO	17,57	3,21	3,09	4,4	8,20	0,45	2,0	0,36	
Na ₂ O	0,25	0,04	0,26	0,1	-	2,00	0,0	0,26	1,9
K ₂ O	1,30	1,99	1,56	6,9	3,00	3,94	6,7	8,72	6,2
P ₂ O ₅	0,38	0,25	0,62	-	-	-	-	0,10	-
ztrát.žih.	4,56	5,78	6,34	4,2	19,30	5,35	5,8	4,43	6,7
H ₂ O ⁻	5,06	8,64	10,36	2,2	-	-	4,0	1,32	-
CO ₂	11,29	1,32	0,74	-	-	0,49	-	0,80	-
Součet	99,77	99,50	99,68	100,7	100,22	100,84	97,9	99,61	100,0

hm. %	H245 Verona zdroj 5	H220 Kypr zdroj 5	H217 Kypr zdroj 5	Kypr zdroj 6	Irsko zdroj 6	Sicílie zdroj 6	H215 Praha zdroj 5
SiO ₂	51,12	52,38	52,90	54	56,1	51,4	48,38
TiO ₂	1,81	0,09	0,19	-	-	-	0,57
Al ₂ O ₃	14,81	3,28	3,60	4,1	2,1	1,7	20,75
Fe ₂ O ₃	9,38	18,29	18,57	18,3	14,1	23,7	9,72
FeO	1,17	1,31	1,83	0,8	5,1	1,4	0,51
MnO	0,10	0,07	0,09	-	-	-	0,01
MgO	2,71	6,27	5,4	6,2	5,9	6,3	1,85
CaO	5,82	1,58	0,98	0,3	0,6	0,5	1,02
Na ₂ O	2,70	0,12	0,19	0,1		1,3	0,08
K ₂ O	1,95	6,89	7,36	8,0	8,8	6,6	4,71
P ₂ O ₅	0,55	0,47	0,11	-	-	-	0,86
ztrát.žih.	3,15	4,92	5,04	6,7	5,4	5,9	8,41
H ₂ O ⁻	4,24	2,18	2,66	-	1,4	1,1	1,80
CO ₂	0,43	1,71	0,70	-	-	-	0,77
Součet	99,94	99,56	99,62	98,3	99,6	99,9	99,44

Fázové složení

Ve všech vzorcích zelených hlinek je jako barevná a často jediná složka přítomen jílový minerál - jílová slída (seladonit, glaukonit) nebo smektit. Další běžné přítomné fáze bývají: křemen, kalcit, kaolinit, případně anatas a živce (tab. 14). Výjimku tvoří vzorek H242 (Česká zem zelená z dnešní komerční produkce), kde je barva vylepšena přidáním eskolaitu (Cr_2O_3). Z historických lokalit seladonitů je nejkvalitnější Monte Baldo z Itálie (H219) a Kypr (H218, H217, H220). Kyperský seladonit je znečištěn malým množstvím křemene. Veronská zem zelená prodávaná dnešními výrobci uměleckých barev (H244, H245, H248) obsahuje velké množství živců a smektitu, jedná se pravděpodobně o méně kvalitní část ložiska, nebo o jiný zdroj. Vzorek H248 dokonce neobsahuje žádný seladonit, zelená barva je pravděpodobně docílena pouze přítomností smektitu. Velké množství seladonitu je přítomno ve vzorku z Côte d'Azur (H250), pokud je ložisko dostupné, mohlo by být ekonomicky zajímavé. Polohy (001) difrakcí přítomných smektitů ve studovaných zelených hlinkách jsou u vzorků H220, H244, H245 a H248 na 14,6 Å a u vzorků H084 a H087 na 14,1 Å, což svědčí o možné přítomnosti smíšených struktur. Zajímavá je příměs goethitu u vzorku H242.

Pokud jde o vzorky Kadaňské zelené hlínky z Oblastního muzea v Chomutově (H102, H103 a H104) lze ve všech případech pozorovat výrazné rozšíření a asymetrii slídové difrakce pravděpodobně seladonitu. Toto rozšíření lze vysvětlit přítomností smíšené jílové struktury seladonit-smektit. Z difraktogramu glykolovaného orientovaného preparátu (viz obr. 21) byla potvrzena přítomnost expandabilní struktury spolu se slídovou strukturou. V interpretaci smíšené struktury podle Moora a Reynoldse (1997) by bylo možné podle obr. 21 označit smíšenou strukturu za pravidelnou, a to blízkou pravidelnosti smíšených struktur typu R3 (tři slídové vrstvy kolem jedné smektitové).

Informaci o tom, jedná-li se o seladonit nebo glaukonit poskytují pouze nebazální 060 difrakce, a to díky strukturálním odlišnostem obou minerálů. Obecně platí, že poloha nebazální 060 difrakce seladonitu je nižší než 1.51 Å, zatímco u glaukonitu je naopak vyšší než 1.51 Å. Z podrobných scanů nebazálních difrakcí vyplývá, že Kadaňská země zelená (H102) vykazuje hodnotu 1.512 Å. Přítomnost smíšených struktur však může tuto klasifikaci zkomplikovat.

Tab. 14 Přehled výsledků rtg fázové analýzy zelených hlinek. Vysvětlivky: ++ dominantní fáze, + přítomná fáze, ± fáze na mezi detekce, - nepřítomná fáze, či pod mezí detekce, goe = goethit, he = hematit, esk = eskolait, s + s = smíšená struktura seladonit/smektit, sm = smektit, kao = kaolinit, sli = slída (seladonit, glaukonit, případně illit), q = křemen, ana = anatas, calc = kalcit, K-ž = draselná živce, N-ž = sodnovápenatý živce. Referenční materiály jsou podznačeny u čísla vzorku modře.

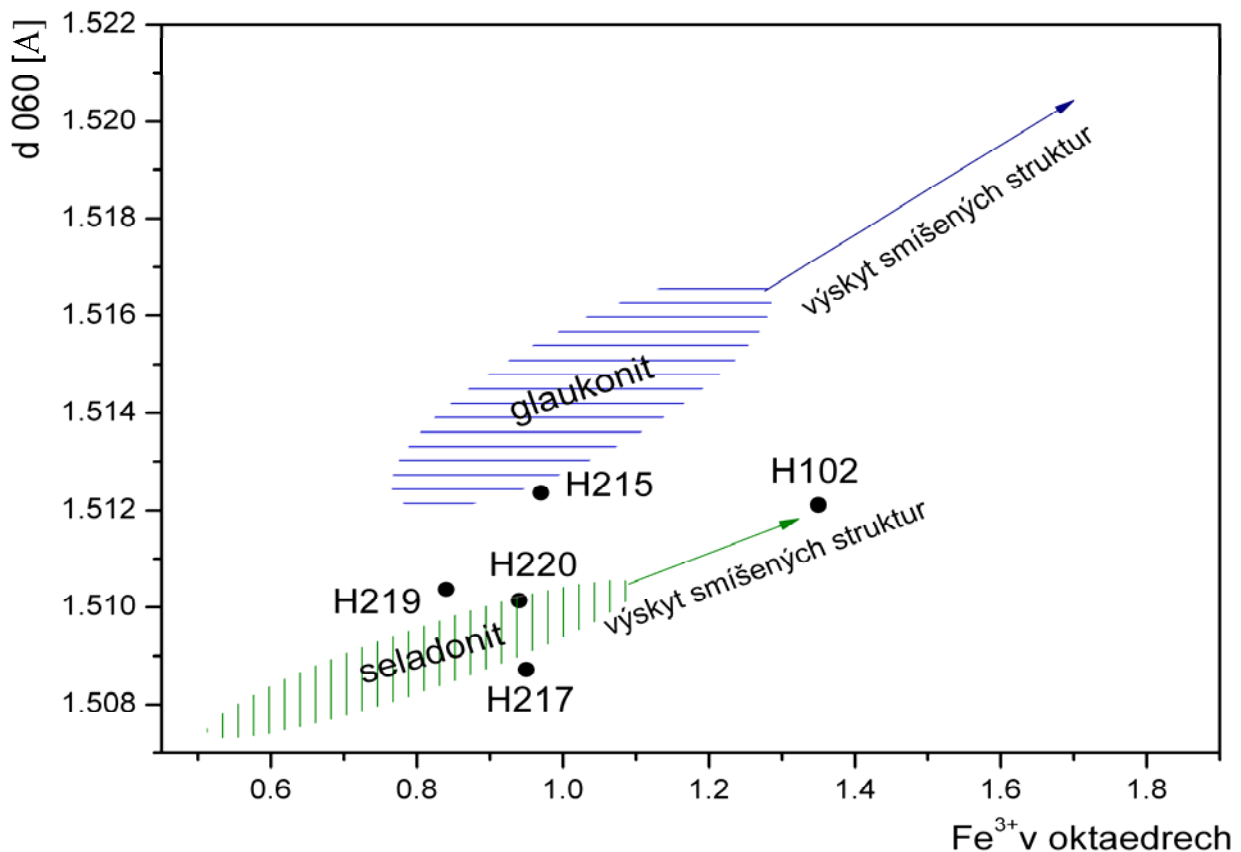
č. vz.	goe	sli	esk	s+s	sm	kao	q	ana	calc	K-ž	N-ž
H084	-	+	-	-	++	-	+	+	+	-	-
H087	-	+	-	-	++	-	++	+	-	-	-
H102	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-
H103	-	+	-	+	-	-	±	-	+	-	-
H104	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-
H215	-	++	-	-	-	++	+	-	-	-	-
H217	-	++	-	-	-	-	±	-	-	+	-
H218	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H219	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H220	-	++	-	-	±	-	+	-	-	-	-
H241	-	++	-	-	+	+	++	-	+	-	-
H242	++	++	++	-	-	+	+	-	-	-	-
H244	-	+	-	-	++	-	-	-	-	+	++
H245	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	++
H248	-	-	-	-	++	+	-	+	++	-	+
H250	-	++	-	-	-	+	++	-	+	-	-

Existence smíšené struktury seladonit-smektit není častá, v literatuře tedy není jednoznačně definovaná a není jednoduché takovou strukturu dokázat. Odom (1984) odlišuje přítomnost glaukonitu, seladonitu a smíšených struktur obou jílových slíd v grafu srovnávajícím polohy difrakce 060 a množství Fe^{3+} v oktaedrech (viz obr. 20). Seladonity a glaukonity tak vytvářejí oddělitelné skupiny, jelikož obsah Fe^{3+} v oktaedrech je u glaukonitu vyšší a zároveň má glaukonit 060 difrakci v rozmezí 1,512-1,517 Å, zatímco seladonit v oblasti 1,507-1,509 Å (Grissom 1986). Spojíme-li výpočet (nebo alespoň odhad) krystalochemického složení vybraných typů studovaných zelených hlinek a informaci o poloze jejich 060 difrakce, lze výsledky do tohoto grafu vynést. (viz obr. 20). Z grafu pak jasně plyne, že vzorky kyperské země zelené (H217, H220) a vzorek z Monte Balda u Verony představují seladonity a vzorky z českých lokalit jsou odlišné. Vzorek české země zelené z pražské oblasti Vidoule (H215) představuje glaukonit a Kadaňská zelená hlinka (H102) leží v oblasti smíšených struktur seladonit-smektit předpokládaných Odomem (1984).

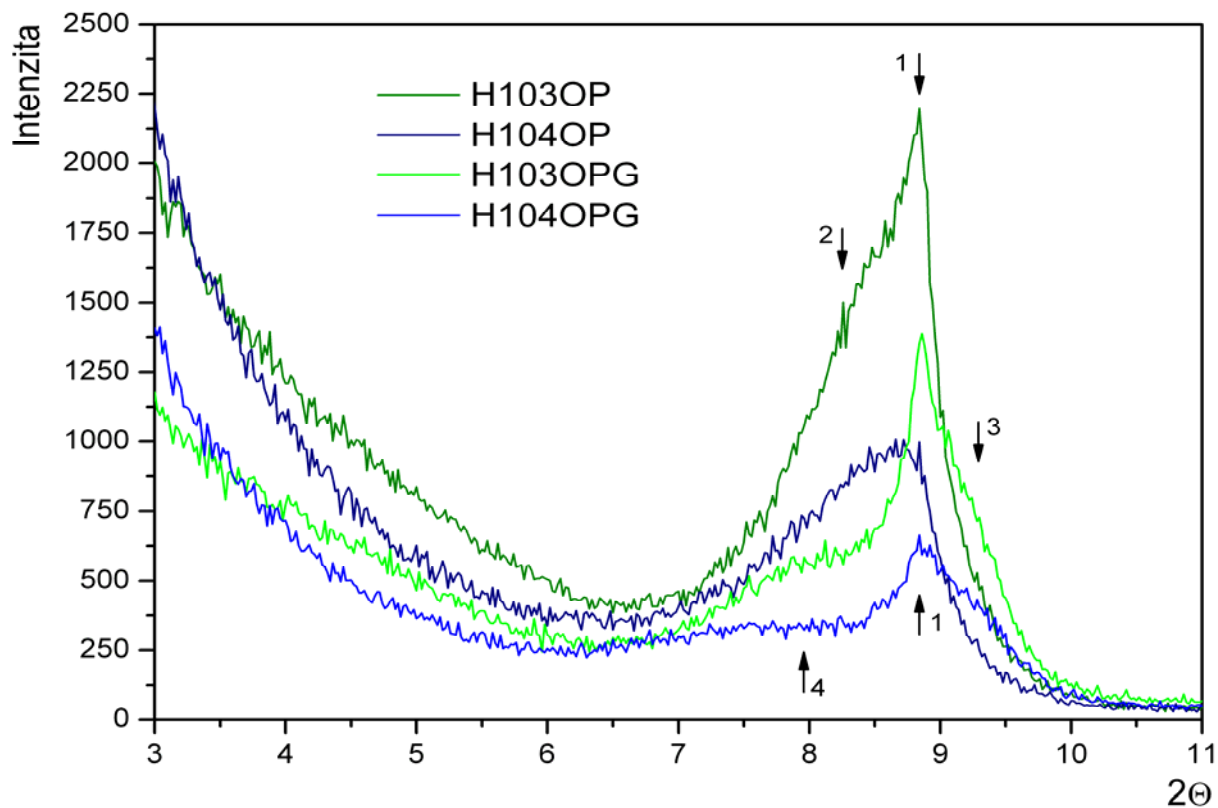
Při vysokoteplotní rtg difrakci dochází k dehydrataci smíšené struktury seladonit-smektit, což se projevuje postupným posunem smektitové difrakce směrem k vyšším difrakčním úhlům až k úplnému sloučení s difrakcí slídovou (viz obr. 22). K ukončení dehydratace jílové struktury v našem případě došlo kolem 150 °C, což svědčí o přítomnosti dvojmocných kationtů ve struktuře smektitu (Ca^{2+} , Mg^{2+}). V případě přítomnosti jednomocných kationtů dochází k ukončení dehydratace smektitu kolem 50 °C (Hrušková 2004).

Lze předpokládat, že vzorky z lokality Brodce u Kadaně s převahou Fe-smektitu (H084, H087) náležejí shodné stratigrafické vrstvě jako dříve těženy materiál u Úhošťan dochovaný dnes ve vzorcích z Oblastního muzea v Chomutově (H102, H103, H104) a představují tak možná koncový člen postupného přechodu původního historicky těžného namodralého seladonitu na později těžný méně hodnotný hnědavš zelený Fe-bohatý smektit. Seladonit u těchto vzorků zůstal přítomen pouze jako mikroskopický lem biotitových zrn (Hradil et al. 2004). Je možné, že se i smektitem bohatý materiál těžil, i když se barevný odstín postupně měnil z modrozelené na olivově zelenou (viz příloha VI).

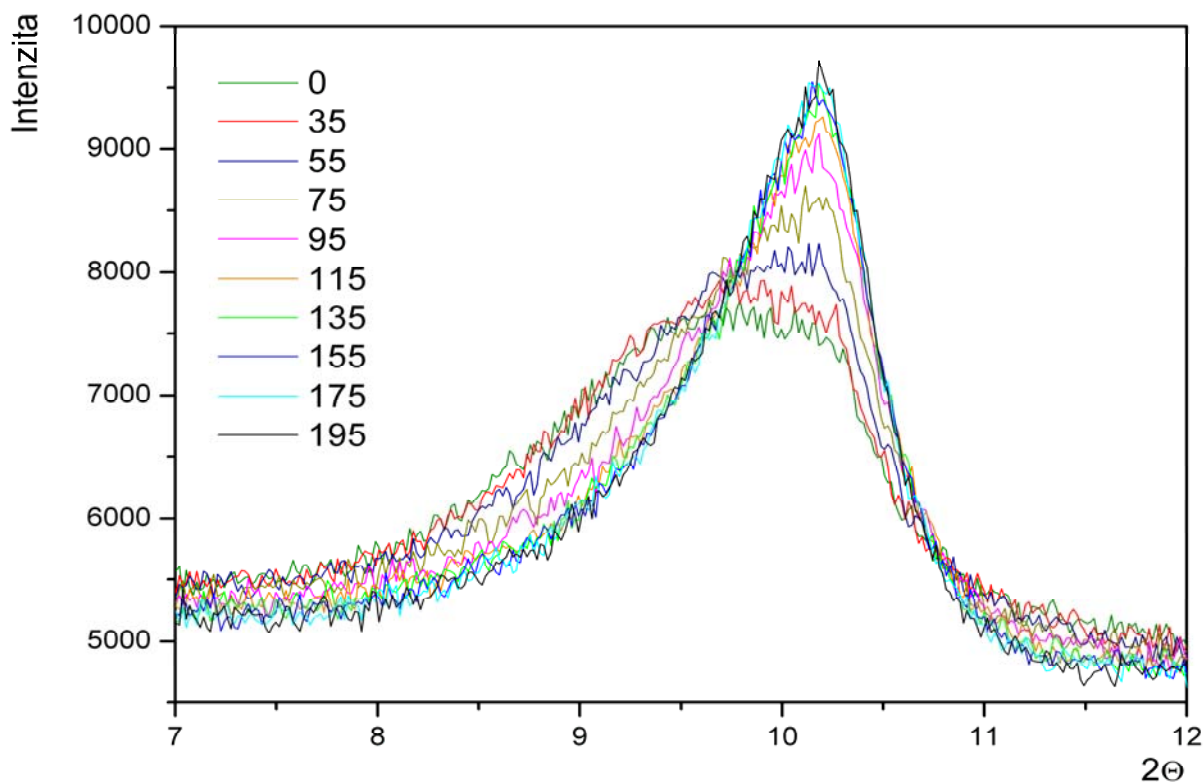
Obr. 20 Pozice studovaných seladonitů a glaukonitů v grafu difrakce 060 a obsah Fe^{3+} v oktaedrech. Šrafované oblasti a šipky byly znázorněny na základě pozorování Odoma (1984).



Obr. 21 Difrakce 001 kadaňské zelené hlínky před a po sycení EG. Vysvětlivky: OP – orientovaný preparát, OPG – glykologovaný orientovaná preparát, 1 – seladonit, 2 – smíšená struktura seladonit-smektit, 3,4 – posun difrakcí smíšené struktury seladonit-smektit ve vzorku syceném EG,



Obr. 22 Vývoj bazální 001 difrakce u vzorku Kadaňské zeleně při postupné zahřívání. Hodnoty u jednotlivých křivek udávají teplotu ve °C.



Tab. 15 Přehled spektrálních pásů zelených hlinek

Spektrální pás		Seladonit n = 13	Smektit n = 3	Hradil et al.
A Fe ^{II}	prům.	8 826		9 295
	min.	8 395		
	max.	9 457		
B Fe ^{II}	prům.	9 702	9 468	
	min.	9 503	8 960	
	max.	10 036	9 918	
C Fe ^{III} v oktaedrech	prům.	10 768	11 116	10 777
	min.	10 502	10 888	
	max.	10 947	11 288	
D Fe ^{II} -Fe ^{III} IVCT	prům.	13 177	13 859	13 244
	min.	12 970	13 556	
	max.	13 441	14 155	
E Fe ^{III} v oktaedrech	prům.	15 793	16 038	15 560
	min.	15 488	15 735	
	max.	16 064	16 443	
F Fe ^{III} v tetraedrech	prům.	19 812	20 090	19 890
	min.	19 568	20 016	
	max.	20 264	20 143	
G Fe ^{III} v oktaedrech	prům.	22 054		22 163
	min.	21 691		
	max.	22 729		
H Fe ^{III} v tetraedrech	prům.	24 347	23 382	24 342
	min.	23 952	23 087	
	max.	24 867	23 719	

Elektronová spektroskopie je poměrně často popisována pro oxidy Fe^{III}, byla však jen ojediněle použita pro studium Fe jílových materiálů. Jediné souvisejší pojednání o spektrech jílových minerálů a jejich směsi je v práci Hradila et al. (2004).

Zelené hlinky mají spektra závislá na mineralogickém složení. Obecně lze u všech měřených zelených hlinek definovat několik absorpčních pásů (viz tab. 15).

Charakteristické pásy pro rozlišení jednotlivých skupin zelených hlinek jsou zejména pásy D (mezivalenční přesun nábojů mezi Fe^{II}-Fe^{III}, tzv. IVCT) a E (Fe^{III} v oktaedrech).

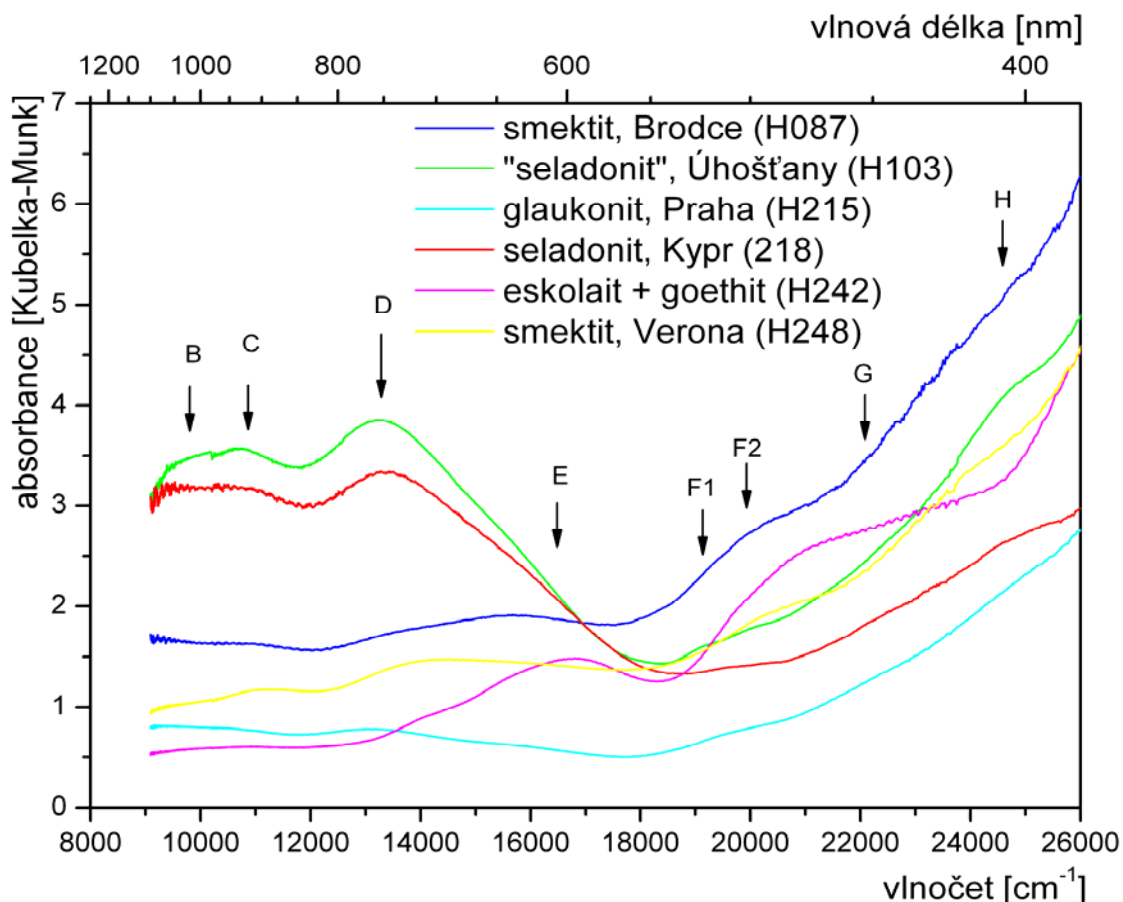
Rozdíl ve spektrech dioktaedrického a trioktaedrického jílového minerálu lze vidět porovnáním vzorků smektitu a seladonitu (viz obr. 23 a tab. 16). Poměr ploch absorpčních pásů D (cca 13 500 cm⁻¹) a E (cca 16 000 cm⁻¹) lze použít jako strukturální indicii. Tento poměr je nejvyšší v seladonitu a glaukonitu, kde se vyskytuje mnohem více dvojmocného železa, zatímco pás D takřka chybí ve smektitech, kde je železo zejména trojmocné.

Eskolait (Cr₂O₃) přítomný ve vzorku H242 má tři hlavní absorpční pásy na 17 000, 21 000 a 27 500 cm⁻¹, tyto pásy odpovídají pásům přítomného Cr.

Tab. 16 Rozdíl v poměru ploch absorpčních pásů dvojmocného a trojmocného železa ve smektitovém materiálu a seladonitu. Seladonit-smektit u vzorků H102-H104 znamená již diskutovanou smíšenou strukturu seladonit-smektit.

Č. vzorku, přítomný pigment	Abs. pás D [cm ⁻¹]	Plocha pásu D	Abs. pás E [cm ⁻¹]	Plocha pásu E	Poměr ploch D/E
H084, smektit	13 516	3,56	16 264	6,68	0,53
H087, smektit	13 556	1,45	15 734	6,44	0,23
H102, seladonit-smektit	13 150	28	15 740	8,28	3,38
H103, seladonit-smektit	13 275	34,4	15 965	5,01	6,87
H104, seladonit-smektit	13 243	16,4	15 694	4,53	3,62
H215, glaukonit	13 052	13,3	15 900	2,79	4,77
H217, seladonit	13 441	21,4	16 064	3,338	6,33
H218, seladonit	13 326	42,6	16 057	8,09	5,27
H219, seladonit	13 119	49,9	16 021	10,83	4,61
H220, seladonit	13 186	18,61	15 673	8,74	2,13
H241, seladonit	13 068	25,41	15 719	5,36	4,74
H244, seladonit, smektit	13 464	2,12	15 488	3,2	0,66

Obr. 23 Porovnání elektronových spekter různých zelených hlinek.

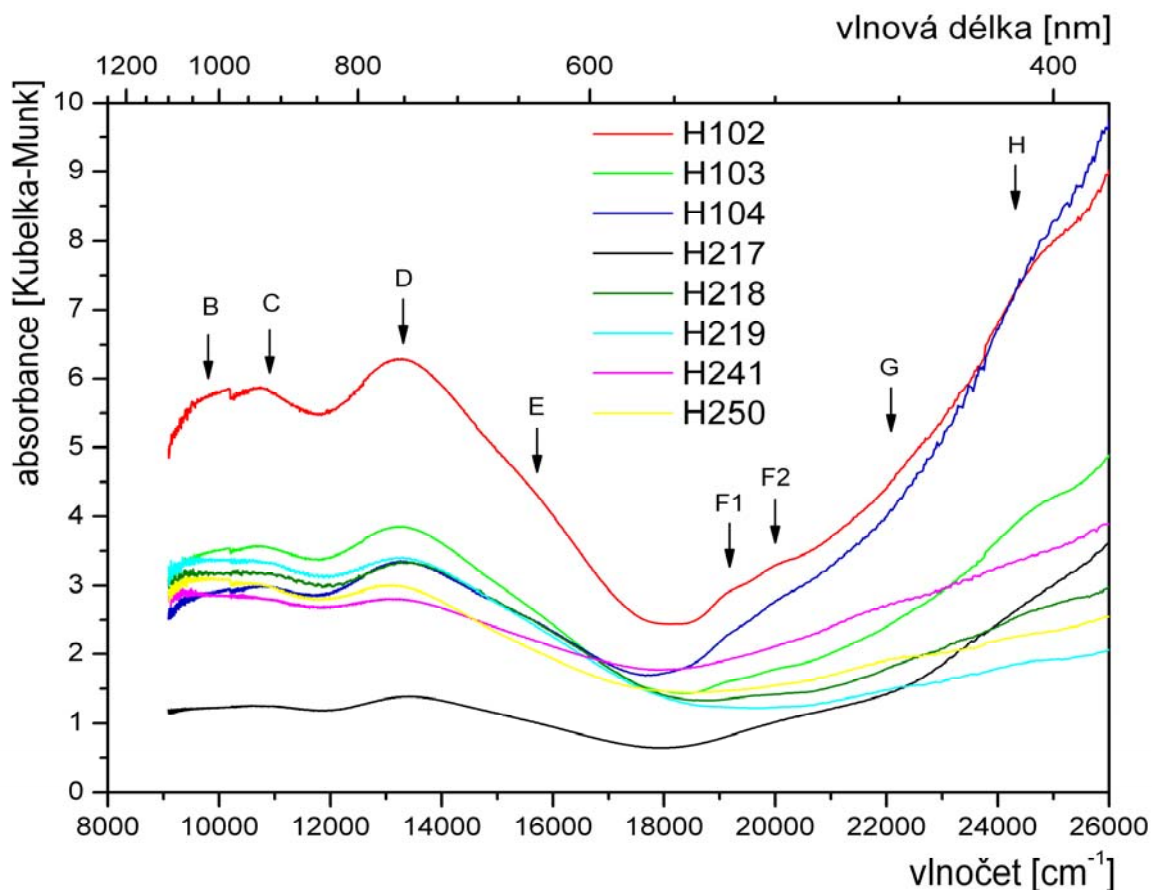


Na obr. 24 lze demonstrovat odhad čistoty materiálu. Absorbční pás, který je přisuzován příměsím amorfních železitých oxidů, se nachází cca na $29\,000\text{ cm}^{-1}$. Poměrem ploch pásu D a amorfní složky lze jednoduše usoudit na kvalitu seladonitového materiálu, kvalita klesá se snižujícím se poměrem pásu D ku pásu na $29\,000\text{ cm}^{-1}$. Nejčistší vzorek je tedy seladonit z Kypru (H218) a z Monte Balda (H219). Oproti těmto seladonitům je seladonit z Úhošťan méně kvalitní. V rámci lokality Úhošťany lze z poměru pásu D a pásu příměsí usoudit, že vzorek H103 je čistší než vzorek H104 (také viz tab 17).

Vzorek H248 označovaný dodavatelem za Veronskou zeleň není ve skutečnosti seladonit ale smektit, H245 také označovaný za Veronskou zeleň není seladonit.

Pás kolem $20\,000\text{ cm}^{-1}$ (F) přiřadil Hradil et al. (2004) tetraedrálně koordinovanému Fe^{3+} , protože při uvedeném vlnočtu se nevyskytují žádné v literatuře popsané přechody oktaedrálně koordinovaných iontů $\text{Fe}^{\text{III}+}$ ani párové přechody oxidů Fe. Tento neobvyklý absorbční pás je patrný ne spektru Kadaňské země zelené a smektitu z Brodců (F1, F2). Mohlo by jít buď o strukturální Fe^{3+} v tetraedrál ní síti nebo o příměs méně obvyklého reliktního minerálu z původní matečné horniny.

Obr. 24 Porovnání absorbcí různých studovaných seladonitů.



Tab. 17 Rozdíl v čistotě vzorků seladonitů a vzorků Kadaňské zelené hlínky posuzovaný z poměru pásu D a pásu na 29 000 cm⁻¹. Seladonit-smektit u vzorků H102-H104 znamená již diskutovanou smíšenou strukturu seladonit-smektit.

Č. vzorku, minerál	Poloha pásu D	Plocha pásu D	Plocha pásu na 29 000 cm ⁻¹	Poměr ploch
H102, seladonit-smektit	13150	28	46,3	0,60
H103, seladonit-smektit	13275	34,4	43,3	0,79
H104, seladonit-smektit	13243	16,4	67,1	0,24
H215, glaukonit	13052	13,3	72,3	0,18
H217, seladonit	13441	21,4	59,7	0,36
H218, seladonit	13326	42,6	22,1	1,93
H219, seladonit	13119	49,9	14,4	3,47

3.3.4 Měření magnetické susceptibility

Změřené hodnoty magnetické susceptibility zemitých a železitých pigmentů lze rozdělit na nízké (pod $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 14 vzorků), střední ($0,2-0,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 15 vzorků) a relativně vysoké (nad $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 4 vzorky) viz tab. 18 a 19. Rozvržení hodnot souvisí s magnetickými vlastnostmi jednotlivých minerálních složek pigmentů. Goethit je antiferomagnetický, takže má velmi nízkou magnetickou susceptibilitu. Hematit má poněkud vyšší magnetickou susceptibilitu než goethit, pro jeho chování v magnetickém poli je charakteristický tzv. parazitní feromagnetismus. S vyšším obsahem Ti se stává více feromagnetickým (Dekkers 1997). Ferrihydrit se při pokojové teplotě chová jako superparamagnetická látka (Cornellová a Schwertmann 2003). Syntetické ferrihydrity mají magnetickou susceptibilitu vyšší než goethit. Cca o 2 řády vyšší magnetickou susceptibilitu mají v pigmentech látky se spinelovou strukturou (magnetit, maghemit, hercynit, jacobsit a chromit), jsou to látky ferimagnetické, které mají spiny makroskopicky uspořádané. Použitím ostatních analytických metod např. rtg. difrakce nebyla přítomnost spinelů potvrzena, protože jejich koncentrace je pod mezí jejich detekce. Nejpravděpodobnější by byla přítomnost magnetitu např. ve zvětralinách vulkanických materiálů. Měření magnetické susceptibility se projeví i velmi malá příměs ferimagnetických látek. Nejvyšší hodnoty z tab. 18 a 19 mají vzorky H084, H087, H219, H220, H096 a H099. První čtyři jsou zelené hlínky vzniklé právě zvětráváním vyvěřelých materiálů. Vzorek H096 a H099 jsou caput morta, při jejichž výrobě, rozkladem síranů železnatých a železitých mohou magnetit a maghemit vznikat. H099 evidentně vznikl jiným výrobním postupem než caput mortuum H096. Zvýšení hodnot ve vzorcích H008, H062 a H063 je patrně způsobena příměsí ferrihydritu.

Tab. 18 Výsledky měření magnetické susceptibility χ ($10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) v závislosti na frekvenci Hz (3 frekvence).

Č. vz.	7998 Hz	2002 Hz	500 Hz
H001	0,51	0,51	0,51
H006	0,22	0,23	0,24
H008	0,89	0,91	0,93
H010	0,16	0,16	0,16
H017	0,40	0,41	0,41
H018	0,38	0,38	0,38
H021	0,12	0,13	0,14
H022	0,08	0,08	0,08
H024	0,11	0,11	0,11
H047	0,04	0,04	0,04
H049	0,07	0,07	0,07
H051	0,24	0,24	0,24
H056	0,07	0,07	0,07
H062	0,55	0,54	0,54
H063	0,51	0,50	0,50
H071	0,07	0,07	0,07
H083	0,28	0,29	0,30
H088	0,20	0,20	0,21
H089	0,05	0,05	0,05
H090	0,36	0,37	0,37
H099	0,85	0,84	0,85
H215	0,17	0,17	0,17
H220	0,68	0,68	0,70
H221	0,20	0,21	0,21
H223	0,13	0,14	0,14

Vzorek z Hořence (H006) obsahuje pravděpodobně hematit bohatý Ti, jelikož má vysoký obsah Ti, jehož velká část je přítomná ve formě anatasu.

Již bylo naznačeno, že magnetické chování materiálů lze ovlivnit změnou teploty. Vliv na chování v magnetickém poli má i velikost částic. Při změně frekvence magnetického pole se materiál chová podobně jako při zahřívání. Změny s frekvencí uvedené v tab. 18 a 19 jsou ale nepatrné, to znamená, že feromagnetické příměsi ve vzorcích mají částice větší než cca $0,01 \mu\text{m}$. Částice magnetitu rovné cca $0,01 \mu\text{m}$ by měly χ klesající s frekvencí s poklesem až 10 % na dekádu frekvence, tzn. feromagnetické příměsi v H084, H087, H096 a H219 jsou patrně hrubě krystalické. Částice pod $0,01 \mu\text{m}$ by byly superparamagnetické a jejich susceptibilita malá (Worm a Jackson 1999).

Tab. 19 Výsledky měření magnetické susceptibility χ ($10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) v závislosti na frekvenci Hz (5 frekvencí).

Č. vz.	7998	4004	2002	1004	500
H020	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
H081	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
H084	3,30	3,35	3,32	3,36	3,38
H087	3,65	3,63	3,61	3,60	3,62
H096	8,57	8,75	8,67	8,78	8,80
H219	1,41	1,42	1,41	1,41	1,42
H222	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15

3.3.5 Zobrazení barevnosti

Klasifikace barevnosti je významná informace o barevných materiálech. Ve srovnání se studiem chemického a fázového složení přírodních minerálních pigmentů se jedná spíše o technickou informaci, ovšem informaci nezbytnou pro případné použití v malířství a restaurátorství.

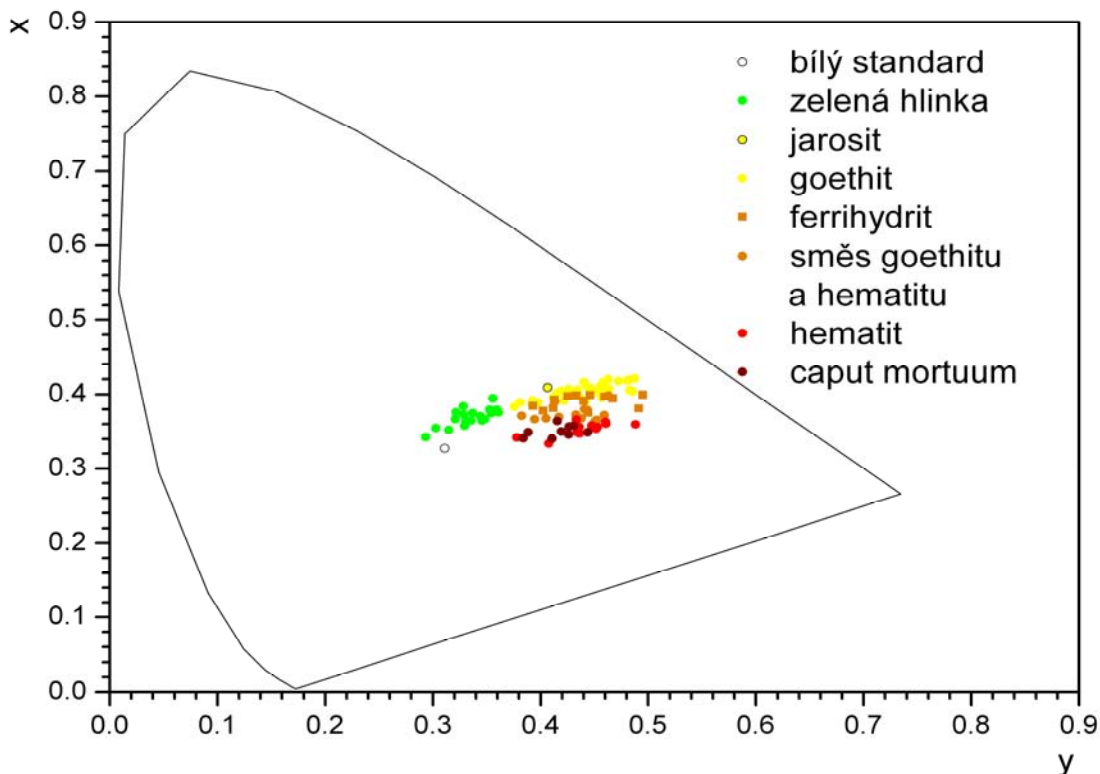
Prostor CIE x,y

Vzhledem k rovinnému zobrazení je zanedbáván jas. Platí, že čím je bod dále od bílého bodu, tím je odstín sytější a pigment kvalitnější (viz obr. 25). Velmi dobře lze oddělit skupiny goethitů, hematitů a zelení. Směs goethitu a hematitů tvoří logicky barevný přechod mezi oběma koncovými členy. Vzorky s obsahem ferrihydritu v podstatě kopírují linii žluté barvy a postupně se směšují s oranžovými vzorky.

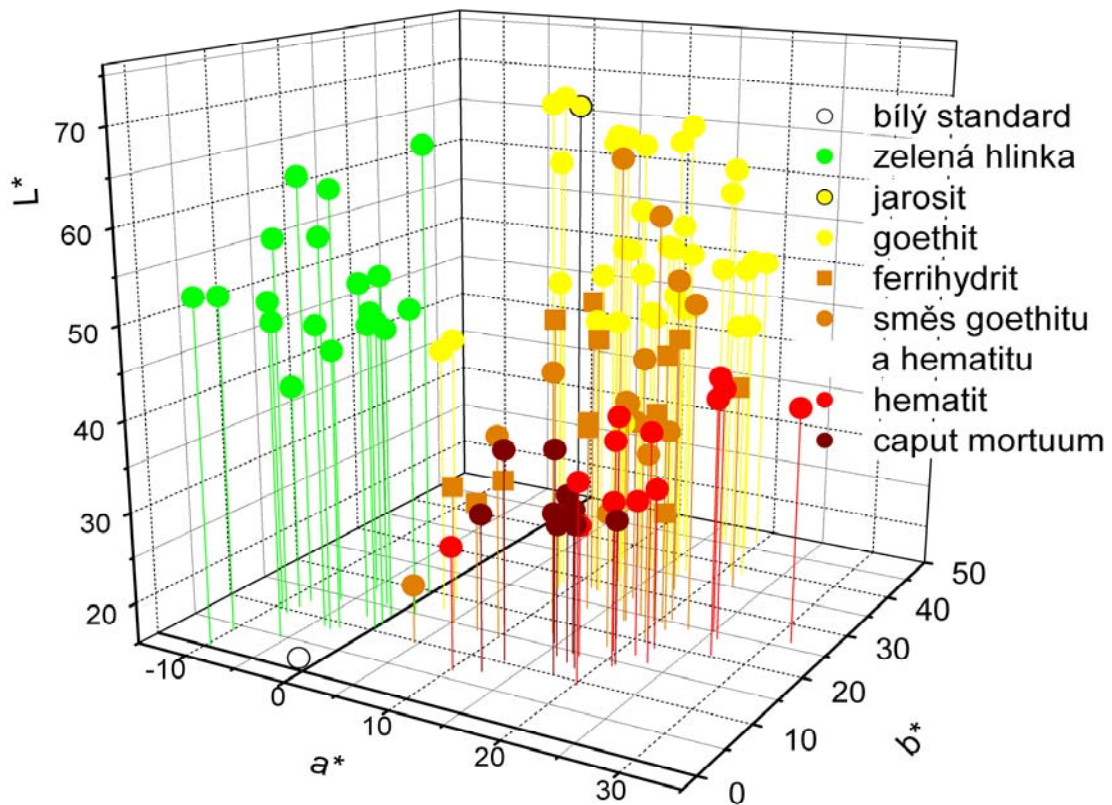
Prostor CIE $L^*a^*b^*$

Prostorové zobrazení umožňuje zahrnout i jas (viz obr. 26). Nejvyšší mají vzorky s maximální hodnotou L^* . Rozdělení vzorků je podobné jako na obr. 25, lze zde však rozdělit i jednotlivé skupiny na vzorky jasnější a tmavší (s více odstíny šedi). Například nejnižší bod směsi je vzorek nejtmaší, jedná se o kypersku tmavou umbru (H204), tentýž vzorek by se jevil z rovinného zobrazení (obr 27) jako nejsvětější. Lze pozorovat logický trend, že goethitové vzorky jsou nejsvětější a tmavost se zvyšuje přes ferrihydrity a směsi až k hematitům a vzorkům caput mortua. Zelené hlínky lze rozdělit na modřejší (směrem k záporným hodnotám a^*), vzorky žlutozelené (směrem ke kladným hodnotám b^*) a vzorky zelené, jež se nachází mezi těmito skupinami. Zajímavé je oddělené postavení vzorku s jarositem. Studovaný vzorek jarositového pigmentu byl světle žlutý, zatímco barvy tohoto materiálu mohou obecně dosahovat až červenavých odstínů. Ze solitérní pozice proto nemohou být vyvozeny obecné závěry o postavení jarositů v barevném zobrazení.

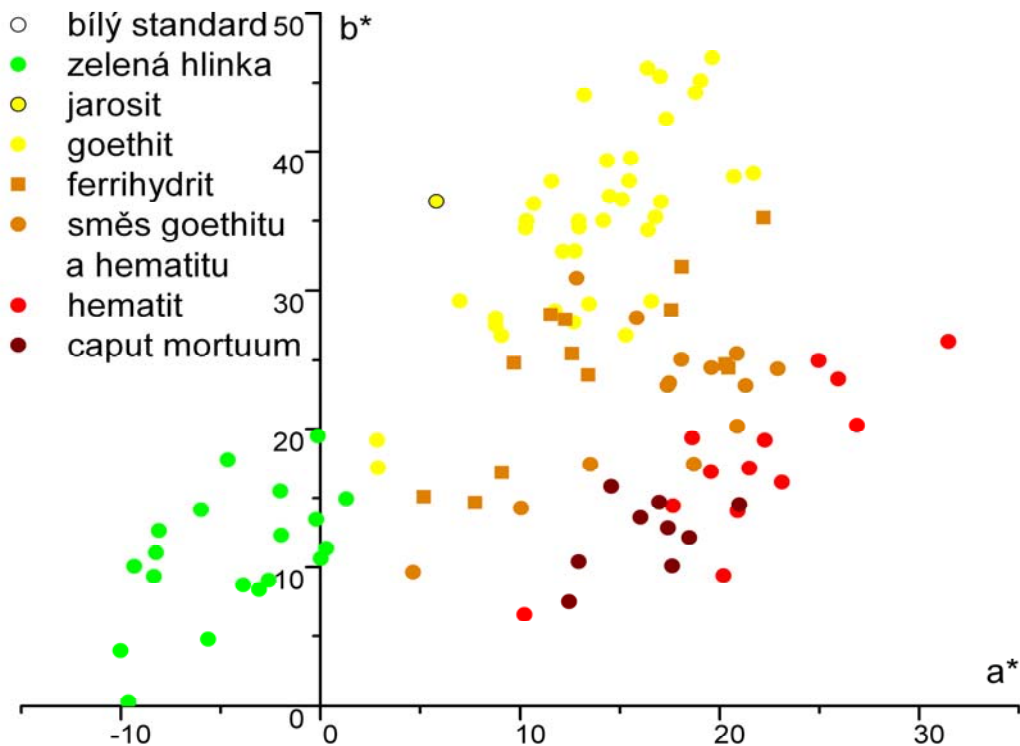
Obr. 25 Rovinné zobrazení prostoru CIE x,y .



Obr. 26 Prostorové zobrazení CIE L*a*b*.



Obr. 27 Znáznorňuje pasnou rovinu rotačního dvojkuželu zobrazení CIE L*a*b*. Zobrazeny jsou jen barevné souřadnice a* a b*, souřadnice L* (tmavost odstínu) by byla kolmá na zobrazovanou oblast.



4 ZÁVĚRY

V předkládané práci jsou přehledně shrnuty dostupné historické údaje o jednotlivých lokalitách železitých pigmentů v ČR. Vzorky z významnějších lokalit byly buď odebrány v terénu nebo získány z muzejních sbírek a podrobeny mineralogické, prvkové a spektrální analýze. Pozornost byla věnována rovněž jejich genezi, která podmiňuje jejich barevné a další materiálové vlastnosti. Studium spektrálních analýz železitých hydroxyoxidů v pigmentech byly prohloubeny poznatky o polohách absorpčních maxim jednotlivých železitých hydroxyoxidů. Rovněž byla prokázána pozitivní korelace mezi obsahem železa a velikostí druhé derivace absorpčního pásu párového elektronového přechodu goethitu.

Vzorky z českých lokalit lze rozdělit na dvě skupiny odlišné z pohledu geneze.

- *Pigmenty vzniklé zvětráváním silikátů.* Je pro ně typický relativně nízký obsah Fe (do 20 %) a vysoký obsah vrstevnatých silikátů (kaolinitu, smektitu a jílových slíd). Často obsahují malé příměsi živců, kalcitu a anatasu. Historicky významnou podskupinu tvoří pigmenty vzniklé zvětráváním vulkanického materiálu Doupovských Hor, Kadaňská zelená hlinka (Kadaň, Brodce) a červený jíl patrně vulkanogenního původu (Hořenec). Všechny tyto pigmenty jsou charakteristické oproti ostatním materiálům z této skupiny zvýšeným obsahem Ti ve formě anatasu.
- *Pigmenty vzniklé oxidativní hydrolyzou pyritem bohatých hornin („limonitický“ typ).* Jejich charakteristikou je vysoký obsah Fe (nad 20%) a přítomnost špatně krystalických fází, což způsobuje jejich žlutohnědou barvu. Tyto materiály z českých lokalit pravděpodobně nejsou vhodné pro použití v malířství.

Soubor vzorků z českých lokalit byl srovnáván s dnes komerčně dostupnými přírodními historickými materiály. Tyto referenční materiály byly na základě fázového složení rozděleny do několika typových skupin (francouzský okr; burgundský červený okr; červená hlinka-bolus; italské okry, sieny a červeně; anglický okr; typ limonitický; kyperská umbra). Největší množství materiálů z ČR lze začlenit do typů francouzský okr a burgundská červeně, což jsou materiály vzniklé zvětráváním silikátů a do skupiny limonitů, což jsou materiály vzniklé zvětráváním pyritových břidlic. Z českých lokalit byly určeny nejkvalitnější materiály složením podobné francouzským okrům. Samostatnou skupinu tvoří bolusové materiály, jejichž hlavním zástupcem v ČR je kaolinit-hematitový bolus z lokality Hořenec. Tato lokalita reprezentuje velmi kvalitní v minulosti těžný a stále potenciálně využitelný materiál. Na českých lokalitách se vůbec nevytvořily pigmenty typu italských okrů s obsahem síranů a dolomitu, anglického okru (bauxitický typ) a kyperské umbry s oxidy $Mn^{III,IV}$. Tyto pigmenty musely být v minulosti importovány.

Studiem původního materiálu Kadaňské země zelené a srovnáním s dnešními zbytky po těžbě byly zjištěny nové poznatky o jejím fázovém složení. Původní pigment byl zřejmě velmi kvalitní seladonit, v dochovaných vzorcích je doprovázen smíšenou jílovou strukturou seladonit-smektit, která určuje charakter tohoto pigmentu ve srovnání s jinými evropskými seladonity. Původní kadaňský seladonit zřejmě dal vzniknout historickému názvu Česká země zelená, který byl znám i mimo hranice země. Dnes je v lokalitě těžby dostupný jen materiál s výraznou převahou železitého smektitu, seladonit se vyskytuje pouze reliktně.

Zjištěné údaje ze studia vzorků byly aplikovány k popsání charakteru a určení možné provenience čtyř odlišných mikrovzorků reálných bolusových podkladů obrazů z první poloviny 18. století. Bylo zjištěno, že:

- Vzorek M0505 složením odpovídá francouzskému, či burgundskému typu materiálu s vysokým obsahem jílových minerálů i křemene. Přítomnost goethitu, nebo hematitu, které jsou jediným

odlišením zmiňovaných typů, nebyla spolehlivě potvrzena vzhledem k relativně nízké koncentraci pigmentu vedle ostatních přítomných fází.

- Vzorek M0509 lze zařadit k typu italského okru díky přítomnosti sádrovce, anhydritu a Mg-kalcitu jako příměsí. Na základě všech dostupných poznatků tento materiál nemohl pocházet z Čech nebo Moravy.
- Vzorek M0508 reprezentuje typ bohatý goethitem, svým složením je nejbližší „limonitickým“ pigmentům.
- Vzorek M0514 (podobný H010) svým obsahem chloritu může indikovat původní materiál ze slabě metamorfovaných chloritových břidlic.

Odlišení jednotlivých českých lokalit v obrazech by bylo možné jen na základě určitých charakteristických znaků. Bohužel většina pigmentů z českých lokalit je vzájemně podobná a proto není určení přesného původu snadné. Určení charakteru a následně provenience materiálu z obrazů je navíc ztěžováno možným krášením materiálu dodavatelem pigmentu i mícháním materiálů na umělcově paletě. V některých případech ale zjištění provenience není vyloučeno. Charakteristickým znakem červeného jílu z lokality Hořenec je velmi vysoký obsah anatasu. V této souvislosti je třeba zmínit poměrně vysoké obsahy Ti v některých barokních středoevropských obrazech, k nimž není v současnosti k dispozici analogický referenční materiál (Grygar et al. 2003a).

5 POUŽITÉ ZDROJE

Literatura

1. Adriaens A., Dowsett M. G., 2004. Electron microscopy and its role in cultural heritage studies. In: Janssens K., Van Grieken R. (ed.), *Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials*. Elsevier, Amsterdam, str. 73-128.
2. Albrecht E., Ehmig G., Barisany J., 1903. *Das Kaadner Grün*. Buchdruckerei Wenzel Hönl, Kadaň, 32 str.
3. Bardossy G., 1981. Les bauxites européennes, leur géologie, prospection et valorisation économique. *Chronique de la recherche minière*, 459, str. 5-21.
4. Bauerová P., 2003. *Historický červený pigment caput mortum*. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK, Praha, 45 str., 6 příl.
5. Bikiaris D., Daniilia S., Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A. P., Chrysoulakis Y., 1999. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta*, Part A, 56, str. 3-18.
6. Bezdička P., Grygar T., Hradil D., Hrušková M., 2004. X-ray powder diffraction on heated support: new method in clay diagnostics. In: *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abstract Series 4 (2nd Mid-European Clay Conference, Miskolc, Hungary, 20-24 September 2004), Szeged, str.14.
7. Bláhová A., 2002. *Kadaňská zelená hlinka*. MS bakalářská práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK, Praha, 33 str., 11 příl.
8. Bouška V., 1962. Goethit ze slatiniště „ruda“ u Horusic. *Acta Universitatis Carolinae – Geologica*, 1, 2, Praha, str. 39-53.
9. Burgio L., Clark R. J. H., Theodoraki K., 2003. Raman microscopy of Greek icons: identification of unusual pigments. *Spectrochimica Acta*, Část A, 59, str. 2371-2389.
10. Clark R. J. H., 2002. Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 5, Issue 1, str 7-20.
11. Cornell R. M., Schwertmann U., 2003. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 664 str.
12. Dekkers M. J., 1997. Environmental magnetism: an introduction. *Geologie en Mijnbouw* 76, str. 163-182.
13. Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Moya-Moreno M., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F., 2000. Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 407, str. 275-289.
14. Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F., Saurí-Peris M. C., Sánchez-Ramos S., 2001. Electrochemistry of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite-polyester composite electrodes. *Analyst*, 126, str. 1764-1772.
15. Eastaugh N., Walsh W., Chaplin T., Siddall R., 2004. *The Pigment Compendium*. Elsevier, Oxford, 499 str.
16. Gabriel M., 1971. Minerální barviva v Československu. *Geologický průzkum*, 10, str. 313.

17. Gerzer S., 2004. *Kaadner Grün – grüne Erde aus Westböhmen*. MS diplomová práce, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, 71 str, 6 příl.
18. Grissom C. A., 1986. Green earth. In: Feller R. L. (ed.) *Artists Pigments: a Handbook of Their History and Characteristics, Volume 1*. Oxford university press, New York, Oxford, str. 141-167.
19. Grygar T., Dědeček J., Hradil D., 2002. Analysis of low concentration of free ferric oxides in clays by diffuse reflectance spectroscopy and voltametry. *Geologica carpathica*, 53, 2, Bratislava, str. 1-7.
20. Grygar T., Hradilová J., Hradil D., Bezdička P., Bakardjieva S., 2003a. Analysis of earthy pigments in grounds of Baroque paintings. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375, str. 1154-1160.
21. Grygar T., Dědeček J., Kruiver P. P., Dekkers M. J., Bezdička P., Schneeweiss O., 2003b. Iron oxide mineralogy in late Miocene red beds from La Gloria, Spain: rock-magnetic, voltammetric and Vis spectroscopy analyses. *Catena*, 53, str. 115-132.
22. Grygar T., Bezdička P., Hradil D., Hrušková M., Novotná K., Kadlec J., Pruner P., Oberhansli H. (in press): Characterization of expandable clay minerals in Lake Baikal sediments by thermal dehydration and cation exchange. *Clays and Clay Minerals*.
23. Hain M., Bartl J., Jacko V., 2003. Multispectral analysis of cultural heritage artefacts. *Measurement Science Review*, Vol. 3, str. 9-12.
24. Hameau P., Cruz V., Laval E., Menu M., Vignaud C., 2001. Analyse de la peinture de quelques sites postglaciaires du Sud-Est de la France. *L'Anthropologie*, 105, str. 611-626.
25. Helwig K., 1997. A note on burnt yellow earth pigments: Documentary sources and scientific analysis. *Studied in Conservation*, 42, str. 181-188.
26. Hendricks S. B., Ross C. S., 1941. Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. *The American Mineralogist*, 26, 12, str. 683-708.
27. Hauer K. R., 1856. Analyse der Grünerde von Kaaden. *Sitzungen der k. k. Reichsanstalt*, 7.
28. Howell G. M. Edwards, Dalva L. A. de Faria, 2004. Infrared, Raman Microscopy and Fibre-Optic Raman Spectroscopy (FORS). In: Janssens K., Van Grieken R. (ed.), *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. Elsevier, Amsterdam, str. 358-393.
29. Hradil D., Hradilová J., 2002. Minerály starých obrazů. *Vesmír*, 81, str. 383-385.
30. Hradil D., Grygar T., Hradilová J., Bezdička P., 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22, str. 223-236.
31. Hradil D., Grygar T., Hrušková M., Bezdička P., Lang K., Schneeweiss O., Chvátal M., 2004. Green earth pigment from Kadaň region, Czech republic: use of rare Fe-rich smectite. *Clays and Clay Minerals*, 52, 6, str. 767-778.
32. Hrušková M., 2004. *Modifikace a analýza přírodních expandabilních jílových struktur*. MS diplomová práce, Katedra analytické chemie, PřF UK, Praha, str. 87, příl. 9.
33. Chvátal M., 1999. *Mineralogie pro první ročník, Krystalografie*. Univerzita Karlova v Praze- Nakladatelství Karolinum, Praha, 179 str.
34. Konta J., 1995. Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, 10, str. 275-335.

35. Kratochvíl J., 1957. *Topografická mineralogie Čech I. (A – G)*. Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 455 str.
36. Kratochvíl J., 1958. *Topografická mineralogie Čech II. (H – CH)*. Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 379 str.
37. Kratochvíl J., 1960. *Topografická mineralogie Čech III. (I – K)*. Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 407 str.
38. Kratochvíl J., 1961. *Topografická mineralogie Čech IV. (L – N)*. Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 384 str.
39. Kratochvíl J., 1962. *Topografická mineralogie Čech V. (O – Ř)*. Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 491 str.
40. Kratochvíl J., 1963. *Topografická mineralogie Čech VI. (S – T)*. Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 439 str.
41. Kratochvíl J., 1964. *Topografická mineralogie Čech VII. (U – Ž)*. Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 356 str.
42. Kužvart M., 1983. *Ložiska nerudných surovin ČSR.* Univerzita Karlova, Praha, 521 str.
43. Kužvart M., 1984. *Ložiska nerudných surovin.* Academia, Praha, 439 str.
44. Kužvart M., Konta J., 1968. Kaolin and laterite weathering crusts in Europe. *Acta Universitatis Carolinae – Geologica*, Universita Karlova, Praha, str. 1-19.
45. Loughnan F. C., 1969. *Chemical weathering of the silicate minerals.* American Elsevier publishing company, New York, 153 str.
46. Malengreau N., Muller J-P., Calas G., 1994. Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study. *Clays and Clay Minerals*, 42, 2, str. 137-147.
47. Mareš J., 1936. Okrové půdy na Libochovsku. *Příroda*, 29, Praha, str. 263-268.
48. Marshall L-J. R., Williams J. R., Almond M. J., Atkinson S. D. M., Cook S. R., Matthews W., Mortimore J. L., 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, str. 233-241.
49. Moore D. M., Reynolds R. C. Jr., 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Oxford University Press, Oxford, str. 378.
50. Morteani G., Preinfalk C., 1995. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil). In: Jones A., P., Wall F., Williams C., T. (ed.) *Rare earth minerals Chemistry, origin and ore deposits.* Chapman & Hall, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, str. 227-252.
51. Nežil J., 1955. Výzkum seladonitu od Kadaně. *I. Vědecká konference geol. geogr. fak. UK*, Praha, str. 11-12.
52. Odin G. S., Fullagar P. D., 1988. Geological significance of the glaucony facies. In: Odin G. S. (ed.) *Green marine clays*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, str. 295-331.
53. Odin G. S., Desprairies A., Fullagar P. D., Bellon H., Decarreau A., Fröhlich F., Zelvelder M., 1988. The Celadonite - bearing Facies. In: Odin G. S. (ed.) *Green Marine Clays*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, str. 333-398.
54. Odom E., 1984. Glauconite and celadonite minerals. In: Bailey S. W. (ed.), *Micas. Reviews in Mineralogy*, 13. Mineralogical Society of America, Washington, D. C., str. 545-572.

55. Pomiès M. P., Menu M., Vignaud C., 1999. Red palaeolithic pigments: Natural hematite or heated goethite?. *Archaeometry*, 41, str. 275-285.
56. Rinaldi S., Quartullo G., Milaneschi A., Pietropoli S. O., Constantini G., Sacla F., Minuto G., Virno C., 1986. La fabbrica dei colori. Bagatto, Roma, 572 str.
57. Sánchez-Ramos S., Bosch-Reig F., Gimeno-Adelantado J. V., Yusá-Marco D. J., Doménech-Carbó A., 2002. Application of XRF, XRD, thermal analysis, and voltammetric techniques to the study of ancient ceramics. *Anal. Bioanal. Chem.*, 373, str. 893-900.
58. Seifert A., 1991. *Minerální přírodní pigmenty*. Český geologický ústav, Praha (P 75157), 30 str.
59. Seymour P., 2003. *The Artist's handbook*. Acturus Publishing Ltd, London, 520 str.
60. Scheinost A. C., Chavernas A., Barrón V., Torrent J., 1998. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils. *Clays and Clay Minerals*, 46, 4, str. 528-536.
61. Schwertmann U., Taylor R. M., 1989. Iron oxides. In: Dixon J. B., Weed S. B. (ed.), *Minerals in soil environments*, Soil science society of America, Madison, Wisconsin, USA, str. 379-439.
62. Šimová V., Bezdička P., Hradilová J., Hradil D., Grygar T., (in press). X-ray powder microdiffraction to routine analysis of paintings. *Powder diffraction*.
63. Šimůnková E., Bayerová T., 1999. *Pigmenty*. Stop, Praha, 127 str.
64. Šucha V., 2001. *Íly v geologických procesoch*. Vydavateľstvo UK, Bratislava, 159 str.
65. Torrent J., Barrón V., 2003. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 51, No. 3, str. 309-317
66. Vachtl J., 1941. *Minerální barviva – výskyty*. Ústřední ústav geologický Praha (P 06264), 3 str.
67. Vavřínová M., 1953. *Zpráva o hledání ložisek pyritu v okolí Hracholusk u Křivokláta*. Ústřední ústav geologický Praha (P 4948), 28 str. 2. příl.
68. Vavřínová M., 1955. *Zpráva o geologickém výzkumu ložisek západočeských okrů*. Ústřední ústav geologický Praha (P 06423), 39 str. 11 příl.
69. Vik M., 1995. *Základy měření barevnosti*. Technická univerzita v Liberci, Liberec, 105 str.
70. Waychunas G. A., 1991. Crystal Chemistry of Oxides and Oxyhydroxides. In: Lindsley D. H. (ed.). *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*, Reviews in Mineralogy, 25, str. 11-61.
71. Worm H. U., Jackson M., 1999. The superparamagnetism of Yuca Mountain Tuff. *Journal of Geophysical Research*, 104, str 25,415-25,425.

WWW

- Hrstka T., Chvátal M., Kühn J., Matějka S., Malý K., Martaus S., Sláma J., Zimák J., 2002. *Úvod do mineralogie*. Dostupné z URL: http://dicator.net/zaloha_sasa/miner_skripta/index1.php, navštíveno 16. 11. 2004.
- OÚ Mezouň, 2004. *Dobývání keramických jílu a malířských hlinek*. Dostupné z URL: http://www.mezoun.cz/jily_hlinky.php, navštíveno 7. 1. 2005.
- Iconofile Inc., 2005. *Natural Mineral Pigments. Umber*. Dostupné z URL: <http://www.iconofile.com/storefront.asp?page=umber>, navštíveno 1. 3. 2005.

Société des Ocres de France, 2004. *Histoire de l'Ocre*. Dostupné z URL: <http://www.ocres-de-france.com/histoire.php>, navštíveno 16. 1. 2005.

Thurgood J., 2004. *Egremont - Florence Mine Heritage Centre*. Dostupné z URL: <http://www.visitcumbria.com/wc/florence.htm>, navštíveno 22. 2. 2005.

West Cumbria Mine Research Group (W. C. M. R. G.), 2005. *Florence mine*. Dostupné z URL: <http://www.florencemine.co.uk/>, navštíveno 22. 2. 2005.

SEZNAM PŘÍLOH ZA TEXTOVOU ČÁSTÍ

- Příloha I Přehled nejběžnějších historických pigmentů
- Příloha II Oblasti významných výskytů seladonitů, glaukonitů a lateritů v Evropě
- Příloha III Přehled lokalit českých železitých hlinek
- Příloha IV Fotografie z dob těžby
- Příloha V Fotografie lokality Hořenec (stav 2005)
- Příloha VI Makrofotografie vzorků hlinek
- Příloha VII Mikrofotografie studovaných vzorků bolusových podkladů z barokních obrazů
- Příloha VIII SEM fotografie zelené hlinky z lokality Brodce
- Příloha IX Ukázky dekonvoluce křivek difúzně-reflexní elektronové spektroskopie

PŘÍLOHA I Přehled nejběžnějších historických pigmentů.

Přírodní anorganické pigmenty

bílé **bílé hlínky**, nejčastěji kaolinit, vzácněji jiné jílové minerály
mastek, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
baryt, $BaSO_4$
vápenec, dolomit, mramor, $CaCO_3$, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$
huntit, $CaCO_3 \cdot 3MgCO_3$
křída, $CaCO_3$
celestinit, $SrSO_4$
magnesiová běloba, $MgCO_3$
uhličitan barnatý, $BaCO_3$, witherit
světlá běloba, Ag, stříbro

žluté **auripigment**, As_2S_3
žluté hlínky
siena přírodní, siena pálená, $FeO(OH) \cdot nH_2O$ a MnO_2
jarosit, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

červené **červené hlínky**
realgar, AsS
rumělka, HgS

modré **azurit**, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
aerinit, jílový minerál
glaukofan, $Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
ultramarín, $Na_{8-10}(Al_6Si_6O_{24})S_{2-4}$, lapis lazuli
vivianit, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

zelené **malachit** $Cu_2CO_3(OH)_2$
zelené hlínky, seladonit, glaukonit
atakamit, paratakamit, $Cu_2(OH)_3Cl$
brochantit, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot nH_2O$
posnjakit, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$
pseudomalachit, $Cu(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$

hnědé **umbra přírodní a pálená**, $FeO(OH)$, MnO_2

černé **grafit**, C
břidlicová čern, směs silikátů, podíl C do 30 %
manganová čern, MnO_2 , burel

Syntetické anorganické pigmenty

bílé **olovnatá běloba** $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ odpovídá hydrocerusitu
vápenná běloba, vápno, $CaCO_3$ odpovídá kalcitu
svatojánská běloba, $CaCO_3$, opatrným hašením páleného vápna
barytová běloba, $BaSO_4$, odpovídá barytu
křída srážená, $CaCO_3$ srážením vápenatých solí sodou
hydroxid hlinitý, $Al(OH)_3$, srážením roztoku kamence zásadami
litopon, směs ZnS a $BaSO_4$, srážením roztoku $ZnSO_4$ s BaS
sádra, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, pálením sádrovce, nebo alabastru
titanová běloba, TiO_2 , loužením ilmenitu
antimonová běloba, Sb_2O_3
cínová běloba, $SnCO_3$, nebo SnO_2
magnesiová běloba, $MgCO_3$
pattinsonova běloba, $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$
síran olovnatý, $PbSO_4$
uhličitan barnatý, $BaCO_3$, srážením roztoků barnatých solí
vizmutová běloba, Bi_2O_3

PŘÍLOHA I

- žluté** **massicot**, PbO, výroba zahříváním olovnaté běloby na 300 °C
olovnat-antimonitá žlutá, proměnlivé $Pb_2Sb_2O_7$, pálením sloučenin antimonu
olovnat-ciničitá žlutá, žiháním minia a oxidu ciničitého
sandarak, AsS, odpovídá realgaru
neapolská žlutá, $Pb_2Sb_2O_7$
marsova žlutá, FeO(OH), odpovídá goethitu
barytová žlutá, $BaCrO_4$, srážením roztoku K_2CrO_4 roztokem $BaCl_2$
chromová žlutá, $PbCrO_4$
kadmiová žlutá, CdS, srážením kademnatých solí alkalickými sulfidy
kobaltová žlutá, $K_3[Co(NO_2)_6]$
stronciová žlutá, $SrCrO_4$, srážením roztoku dichromanu draselného a chloridu strontnatého
turnerova žlutá, $PbCl_2 \cdot 5-7H_2O$
zinková žlutá, $K_2O \cdot 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$, srážení vodných roztoků Zn^{2+} , K^+ a CrO_4^{2-}
platinová žlutá, K_2PtCl_6
turbithová žlutá, $HgSO_4 \cdot 2HgO$, zahříváním rtuti a síry v muflové peci
uranová žlutá, $Na_2U_2O_7$
- červené** **minium**, Pb_3O_4 a další oxidy Pb (lithargit, massicot)
vermilion, HgS odpovídá rumělce
chromová oranž, červeně, $PbO \cdot PbCrO_4$, $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$
kadmiová oranž, červeně, CdS, CdSe, CdSe
realgar, As_2S_2
rumělka, HgS
železitě červeně umělé, Fe_2O_3
- modré** **horská modř**, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, odpovídá azuritu
egyptská modř, $CaCuSi_4O_{10}$, výroba tavením písku, karbonáru, sody a mědi, nebo malachitu
smalt, draselné sklo s iontem kobaltnatým a obsahem arsenu, příměs dalších kovů
ultramarin, $Na_8[S(AlSiO_4)_6]$, žihání směsy kalafuny, kaolinitu, sody, síry a infusoriové hlinky
azurit, $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$, srážením skalice modré chloridem vápenatým
coelinova modř, $CoO \cdot nSnO_2$, pražením síranu kobaltnatého a oxidu ciničitého
křemičitan barbato-měďnatý, $BaCuSi_4O_{10}$
kobaltová modř, $CoO \cdot Al_2O_3$, žiháním fosforečnanu kobaltnatého a hydroxidu hlinitého
manganová modř, $BaMnO_4 \cdot BaSO_4$, kalcinací směsi manganistanu draselného, dusičnanu barnatého a síranu sodného
pruská modř, $Me^+Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6 \cdot nH_2O$, Me^+ je K^+ , Nh^{4+} , nebo Na^+
- zelené** **syntetický malachit** $Cu_2CO_3(OH)_2$
měděnka, směs octanů mědi variabilní složení
chromová zeleň, $PbCrO_4$, směs pruské modři a chromové žluti
chromoxid opaktní, Cr_2O_3 , redukcí dichromanu draselného sírou, dřevěným uhlím apod.
chromoxid transparentní, $Cr_2O_3 \cdot H_2O$, úpravou alkalického dichromanu s k. boritou
kobaltová zeleň, $CoO \cdot ZnO$, žiháním zinkové běloby a uhličitanu kobaltnatého s chloridem draselným
měďnatý rezinát, reakcí měďnatých solí s pryskyřičnými kyselinami
scheeleho zeleň, $2-3 CuO \cdot As_2O_3 \cdot 2H_2O$, srážením arsenitanu sodného síranem měďnatým
svinibrodská zeleň, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, srážením a následnou krystalizací z octanu měďnatého a arsenitanu sodného
atakamit, paratakamit, $Cu_2(OH)_3Cl$, reakce chloridu sodného s mědí
posnjakit, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$, srážením z roztoku síranu měďnatého hydrogenuhličitanem sodným

PŘÍLOHA I

Přírodní organické pigmenty

fialové **fialový ultramarín**, z modrého působením par chloru a varem v alkalickém roztoku **han violet'**, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, tavením chloridu barnatého, uhličitanu měďnatého, oxidu křemičitého a natronu
kobaltová violet', $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$, srážením kobaltnatých solí arseničnanem
kobaltová violet' tmavá, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, srážením kobaltnatých solí fosforečnanem sodným
manganová violet', $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, z chloridu manganičitého, k. fosforečné a uhličitanu amonného

bílé **mušlová běloba**, CaCO_3 , schránky měkkýšů a vaječné skořápky
korál, CaCO_3
křemelina, rozsivková hlínka, amorfni SiO_2
kostní běloba, 85 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , kalcinací živočišných kostí

žluté **indická žlut'**, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$, z moči krav živených mangovými listy
gumiguta, 70-80 % žluté pryskyřice a 15-25 % klovatiny, z naříznuté kůry stromů *garcinia guttifer*
kvercitron, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, z kůry stromů, např. dubu barvířského
reseda barvířská, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, luteolin, z listů a stonků resedy
rešetlák, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$, rhamnetin, extrakcí z nezralých bobulí keřů rodu *rhamnus*
šafránová žlut', $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$, krocetin, z blizen květů šafránu

červené **brazilecké dřevo**, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, brazilein
dračí krev, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (dracorubin), $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (dracocarmin), z pryskyřice plodů palmy rotanu dračího
karmín - $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ (košelina) z hmyzu (červec nopálový i jiný)
 - $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ (kermes) z hmyzu (červec klenutec)
laka, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ (lakaová k.), z pryskyřičného sekretu hmyzu *laccifer lacca*
mořena, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ (alizarin) a $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ (purpurin), z kořenů mořeny barvířské
saflor, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (karthamin), z květů světlice barvířské

modré **indigo**, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (indigo), z listů rostlin indigofera

hnědé **asfalt**, voskové zbytky ze surové ropy
bistr, k. dehydroabietová, spalováním pryskyřičného dřeva
kasselská hněd', 90 % org. složky + oxidy Fe, Al, Si, úpravou suroviny podobné lignitu
sepie, ze žláz měkkýšů sepií

černé **organická čern'**, směs amorfniho uhlíku a nízkomolekulárních org. látek
kostní, slonovinová čern' 85-90 % fosfátů vápníku a hořčíku
lampová čern', 99 % C, nedokonalým spalováním pryskyřic, vosků, dehtu
révová čern', amorfni C, karbonizací dřeva révového, lipového, bukového apod.
uhlí

žluté **indická žlut'**, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$
versálová žlut', kopulací diazotovaných aminosloučenin na deriváty k. acetocové

červené **alizarin**, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, příprava z antrachinonu

modré **ftalocyanová modř**, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$ (ftalocyanin mědi)
mayská modř, indigo srážené na palygorskitu

zelené **ftalocianinová zeleň**, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{Cl}_{14}\text{Cu}$, chlorováním ftalocyanové modře

Umělé organické pigmenty

ZDROJ: Šimůnková a Bayerová 1999. Výroba pigmentu je vypsána pouze v případě možného zjednodušení.

Anna Bláhová, Mineralogie železitých hlinek z českých lokalit a jejich identifikace v malbě

PŘÍLOHA II Oblasti výskytů významných seladonitů, glaukonitů a lateritů v Evropě



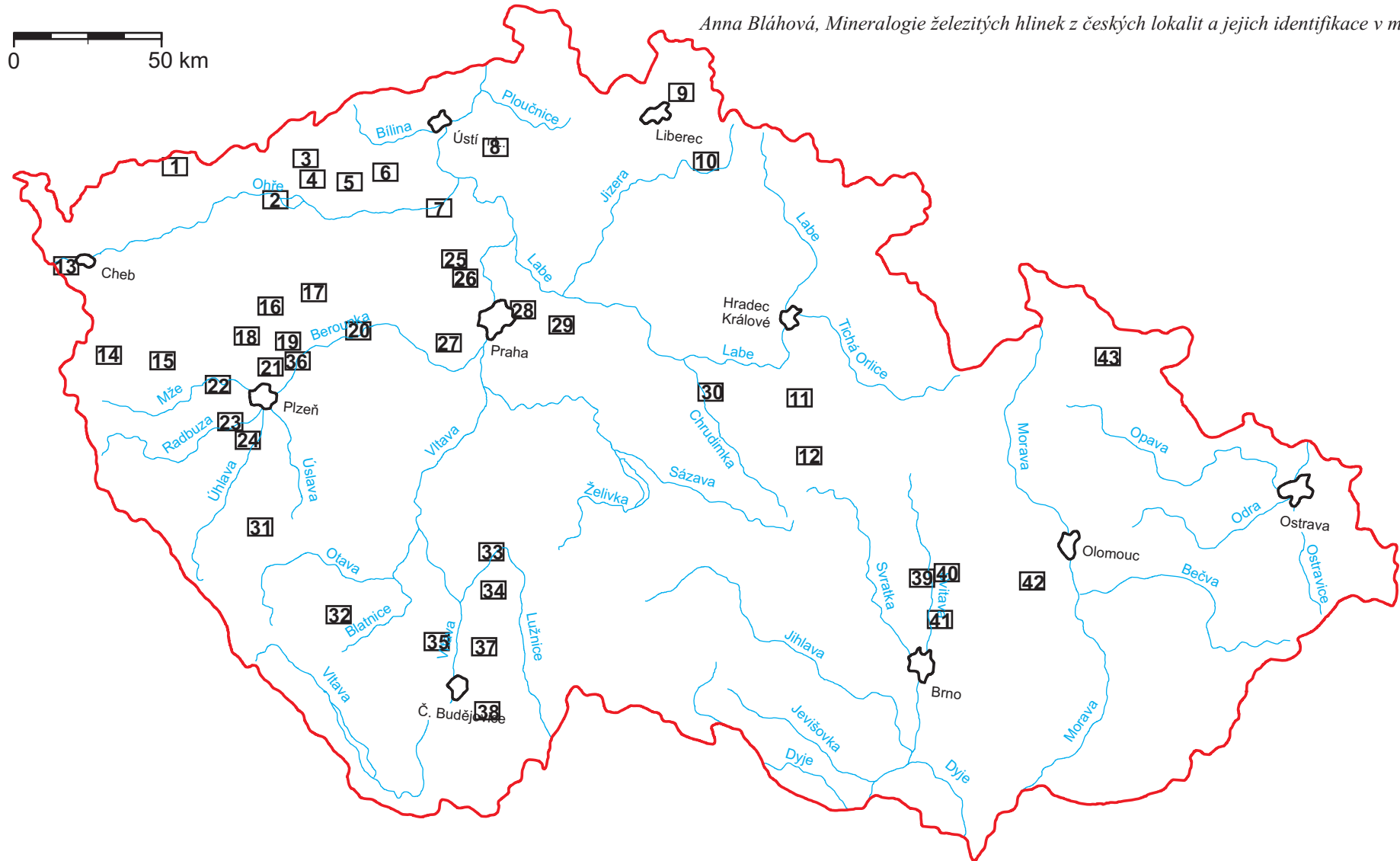
Výskyt významných seladonitů (Odin et al 1988), glaukonitů (Odin, Fullagar 1988) a lateritických bauxitů (Kužvart a Konta 1968, Bardossy 1981) v Evropě

● velmi významné ložisko seladonitu ● významné ložisko seladonitu ○ výskyt seladonitu

● rozsáhlejší výskyt lateritu ○ oblast s výskytem glaukonitu

Seladonity: S1 Kyr (křída), S2 Monte Baldo (eocén), S3 Val di Fassa (trias), S4 Kadaň (miocén), S5 Teruel (terciér), S6 Giant's Causeway a Antrim Mounts, S7 Tayport a Wormit Bay, S8 Skye a Island of Rum, S9 Rockall Plateau (eocén), S10 Faeroe Island (eocén), S11 Vörning Plateau (eocén), S12 Islandské basalty, S13 Zonguldak, S14 Sicílie. Lateritické bauxity: L1 Antrim (neogén), L2 Languedoc (křída), L3 Vogelsberg (miocén), L4 Skutičko (křída), L5 Rychnov (křída), L6 Letovice (křída), L7 Luolin, L8 Visonopolsa, L9 Sielgorod, L10 Timan, L11 Nowa-Ruda.

Anna Bláhová, Mineralogie železitých hlinek z českých lokalit a jejich identifikace v malbě

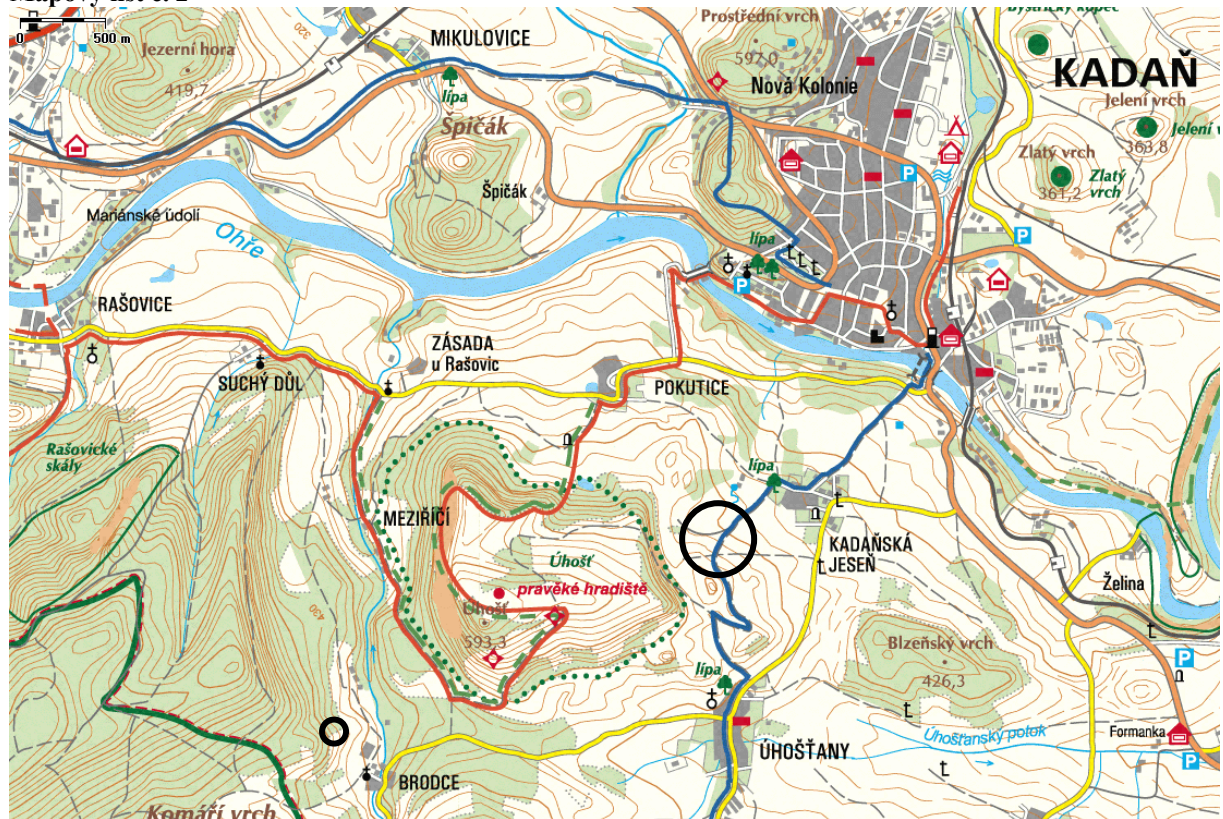


Lokality na jednotlivých mapových listech (u lokalit, kde byla k dispozici přesná lokace výskytu pigmentu je mapový list zobrazen v následující části přílohy III):

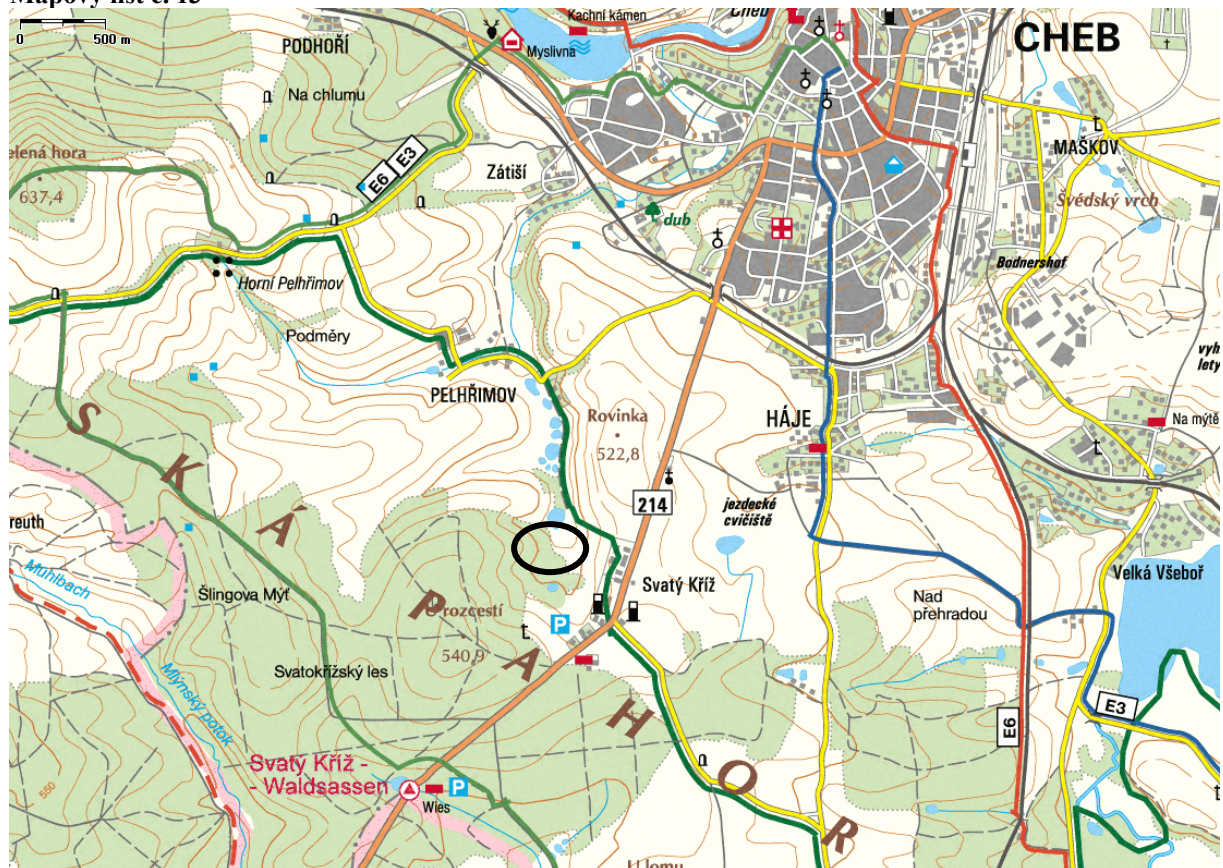
- 1-Bludná u Horní Blatné, Horní Blatná, 2- Kadaňská Jeseň,Úhošťany, Brodce, 3- Chomutov, 4- Hořenec, Nezabylice, 5- Polerady, 6- Měrunice, 7- Budyně, Poplze, Kostelec, Roudníček, 8- Držovice, Starý Týn, 9- Ferdinandov, 10- Jesenný, Bozkov, 11- Bořice, 12- Radčice, 13- Sv. Kříž u Chebu, 14- Tachov, 15- Černošín, 16- Chrást'ovice, Žihle, 17- Oráčov, 18- Dražeň, 19- Dobříč , kacéřov, Jarov, Čívce, 20- Hracholusky, Nezabudice, 21- Senec, 22- Rájov, 23- Vstiš, 24- Chlumčany, Dolní Lukavice, Horní Lukavice, Dnešice, Přešitice, 25- Neuměřice, Kamenný Most, 26- Zákolany u Kladna, 27- Mezouň, 28- Praha- Prosek, Hloubětín, Vysočany, 29- Horoušany, Horoušánky, 30- Lukavice, 31- Křížovice, Vlčnov, 32- Malenice, 33- Bečice, 34- Husovice, 35- Zliv, Zahájí, Mydlovary, 36- Darová, 37- Ševětín, 38- Borovany, 39- Obora u Boskovic, 40- Boskovice, Valchov, Chrudychromy, 41- Blansko, Rudice, Olomoučany, 42- Smržice, 43- Horní Údolí, Rejvíz.

PŘÍLOHA III

Mapový list č. 2

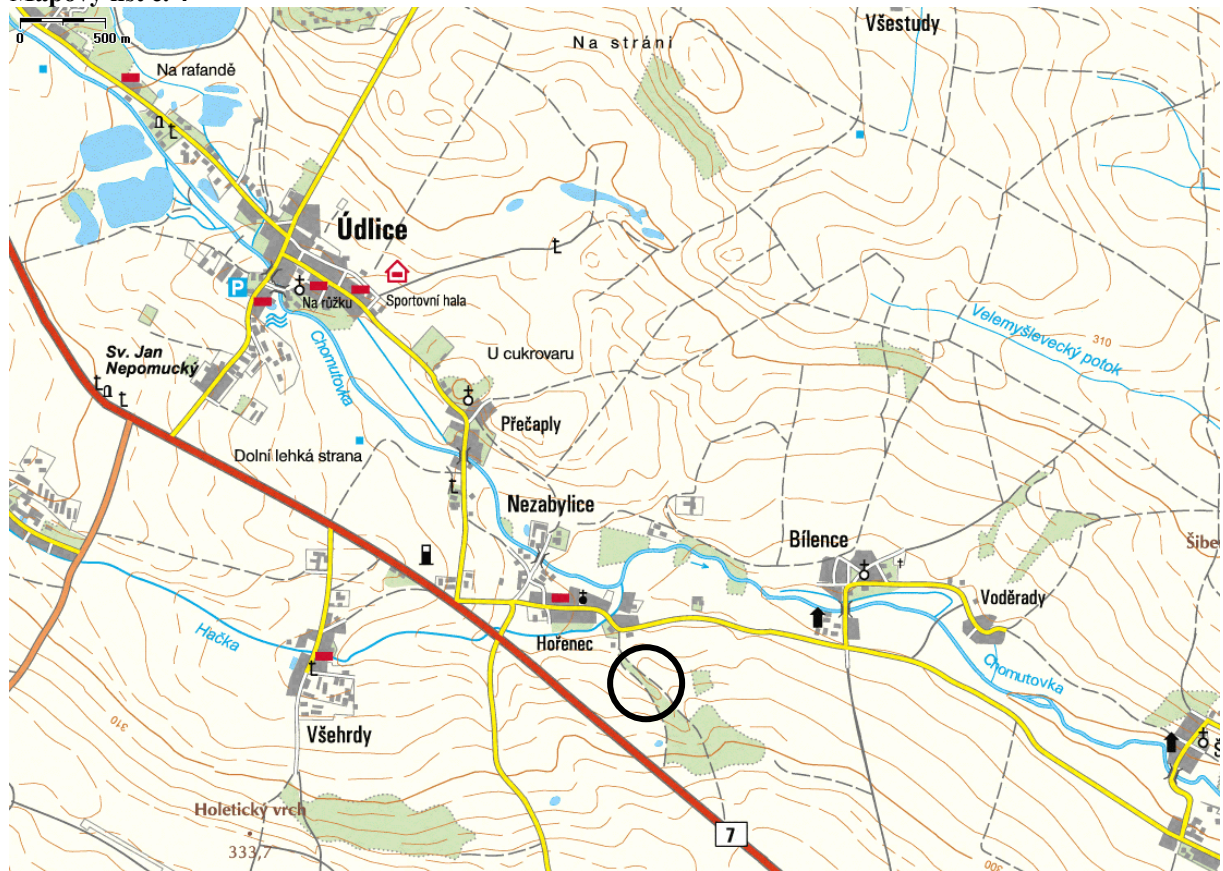


Mapový list č. 13



PŘÍLOHA III

Mapový list č. 4



Mapový list č. 6



PŘÍLOHA III

Mapový list č. 7

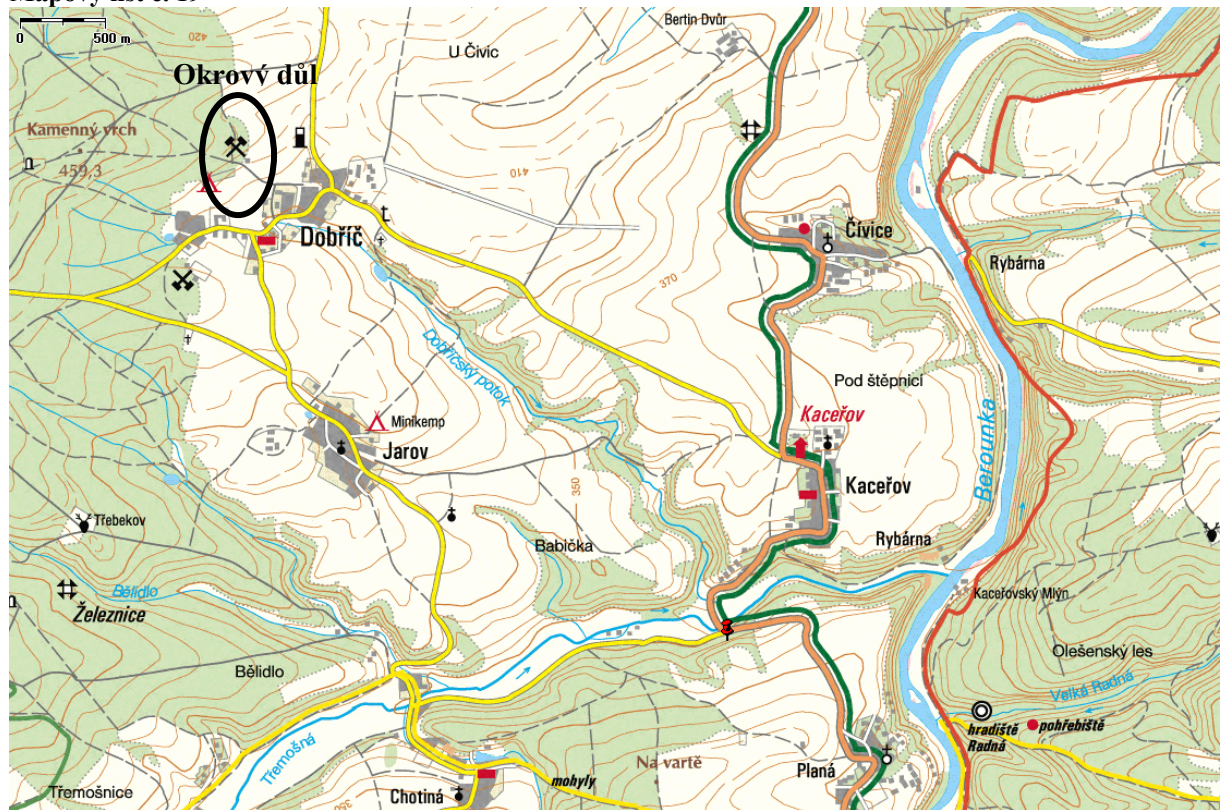


Mapový list č. 18



PŘÍLOHA III

Mapový list č. 19

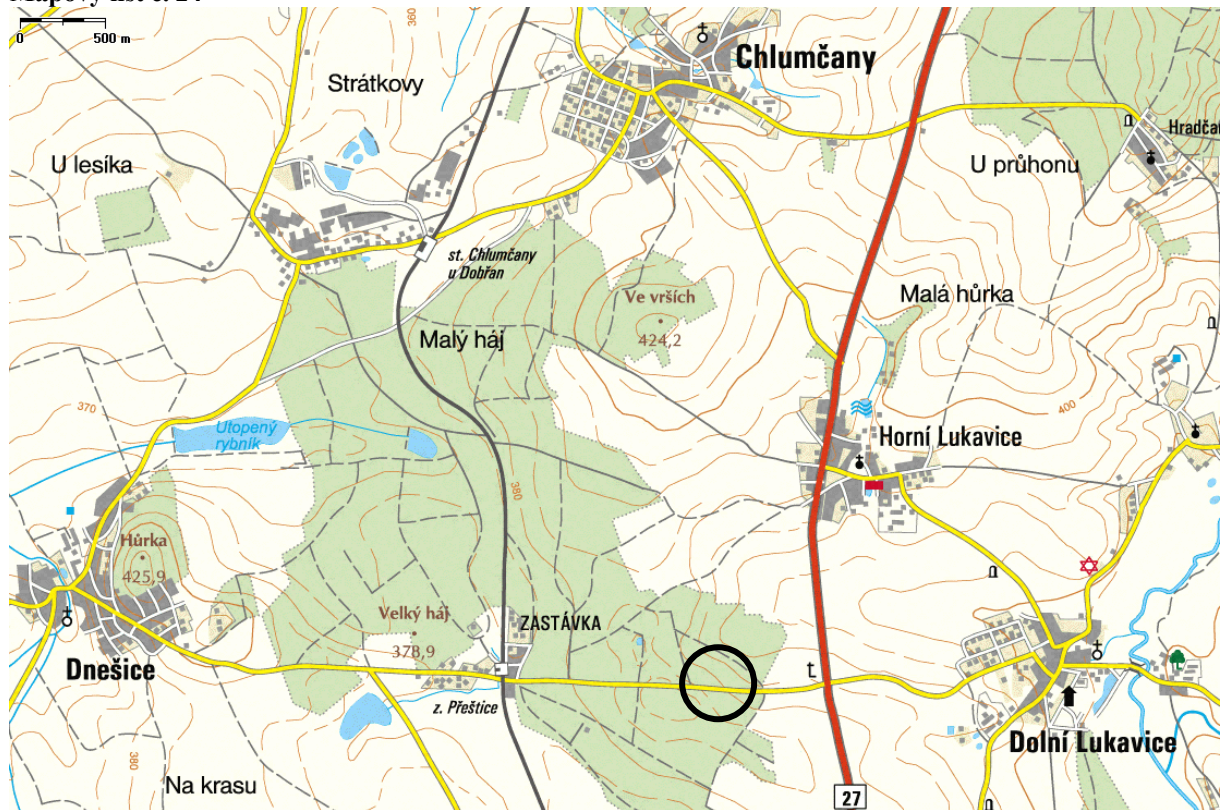


Mapový list č. 21



PŘÍLOHA III

Mapový list č. 24

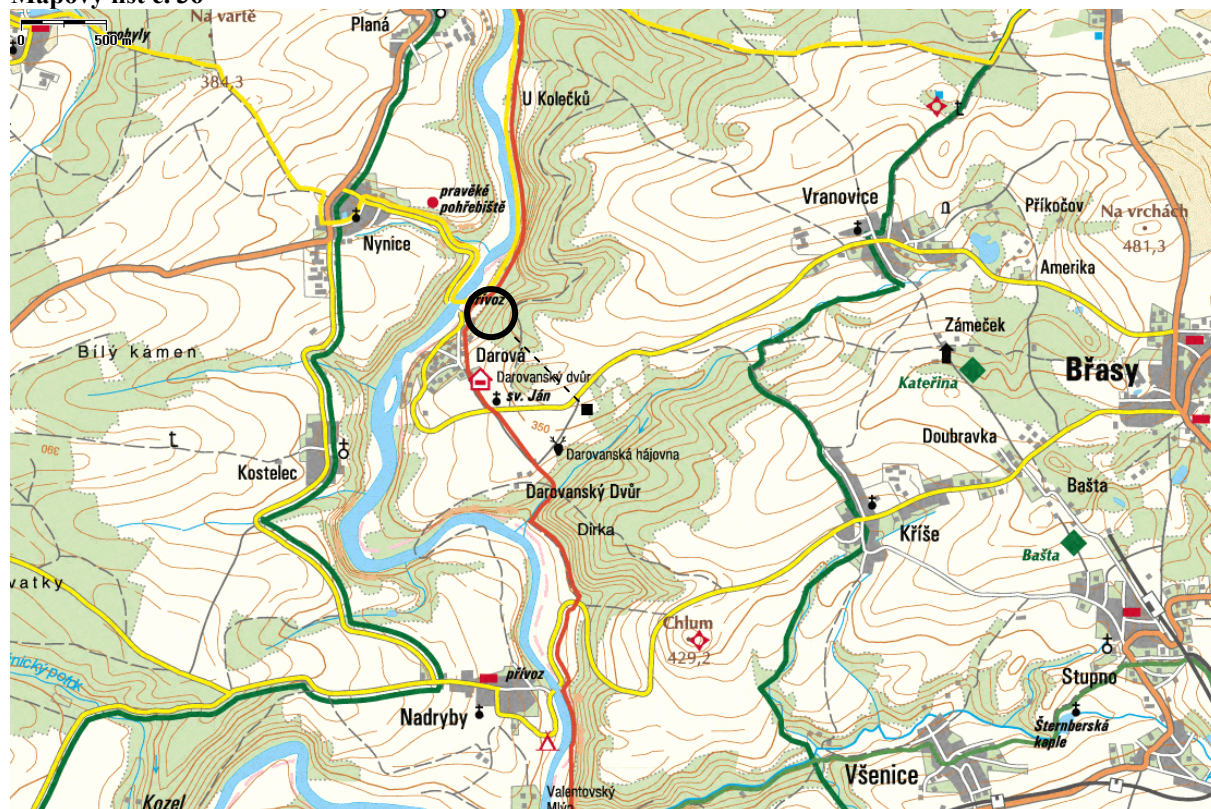


Mapový list č. 7

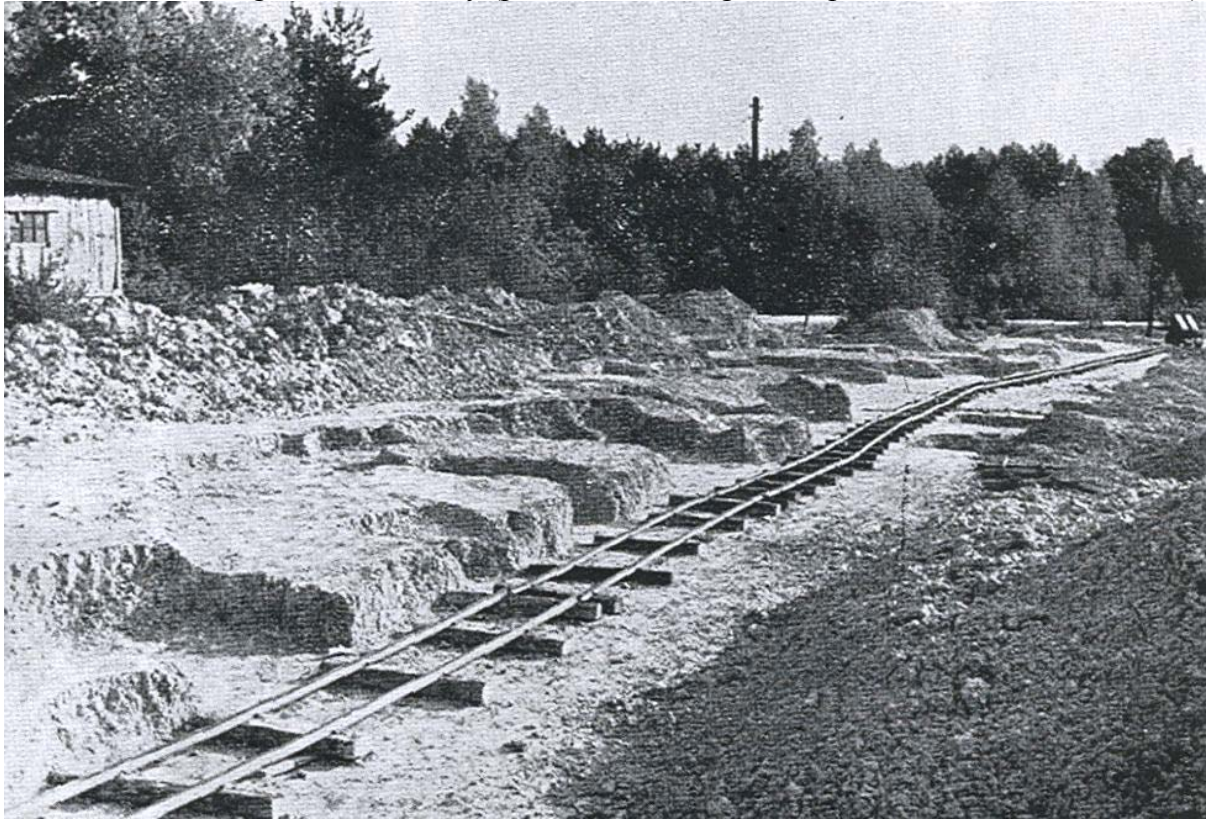


PŘÍLOHA III

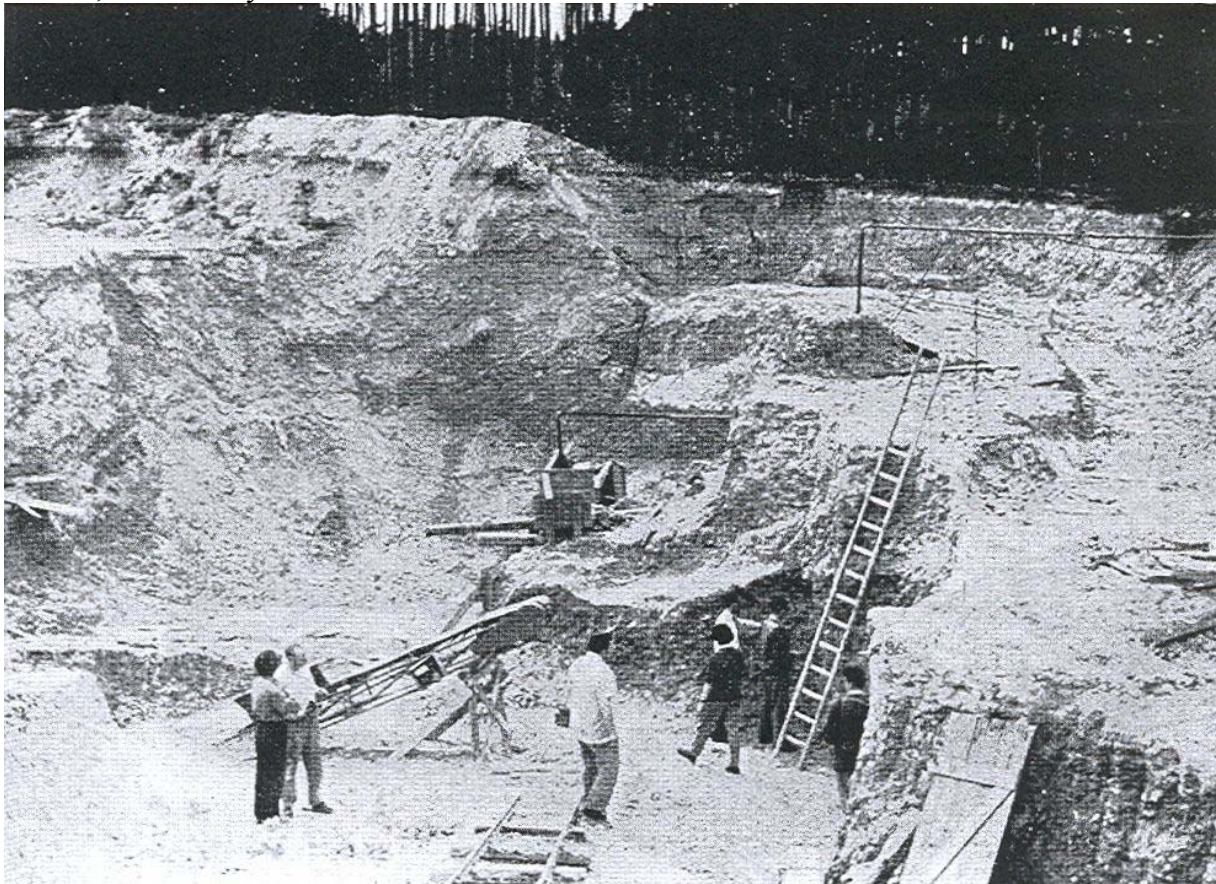
Mapový list č. 36



PŘÍLOHA IV Fotografie z dob těžby (převzato z Geologického průzkumu č.10, ročník 1971)

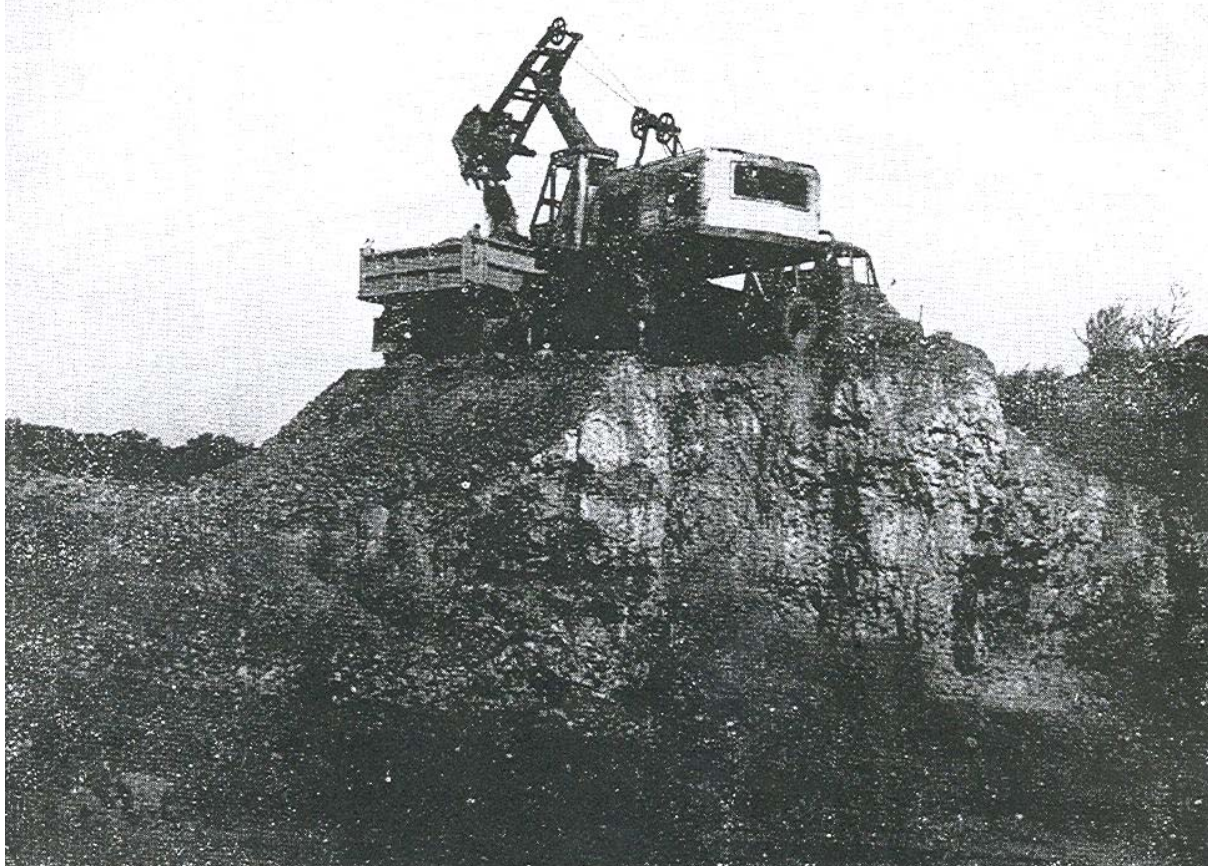


Těžba malířské hlíny o mocnosti 30 cm na lokalitě Horní Lukavice (kolejnice leží na podloží ložiska, surovina byla těžena ručně)

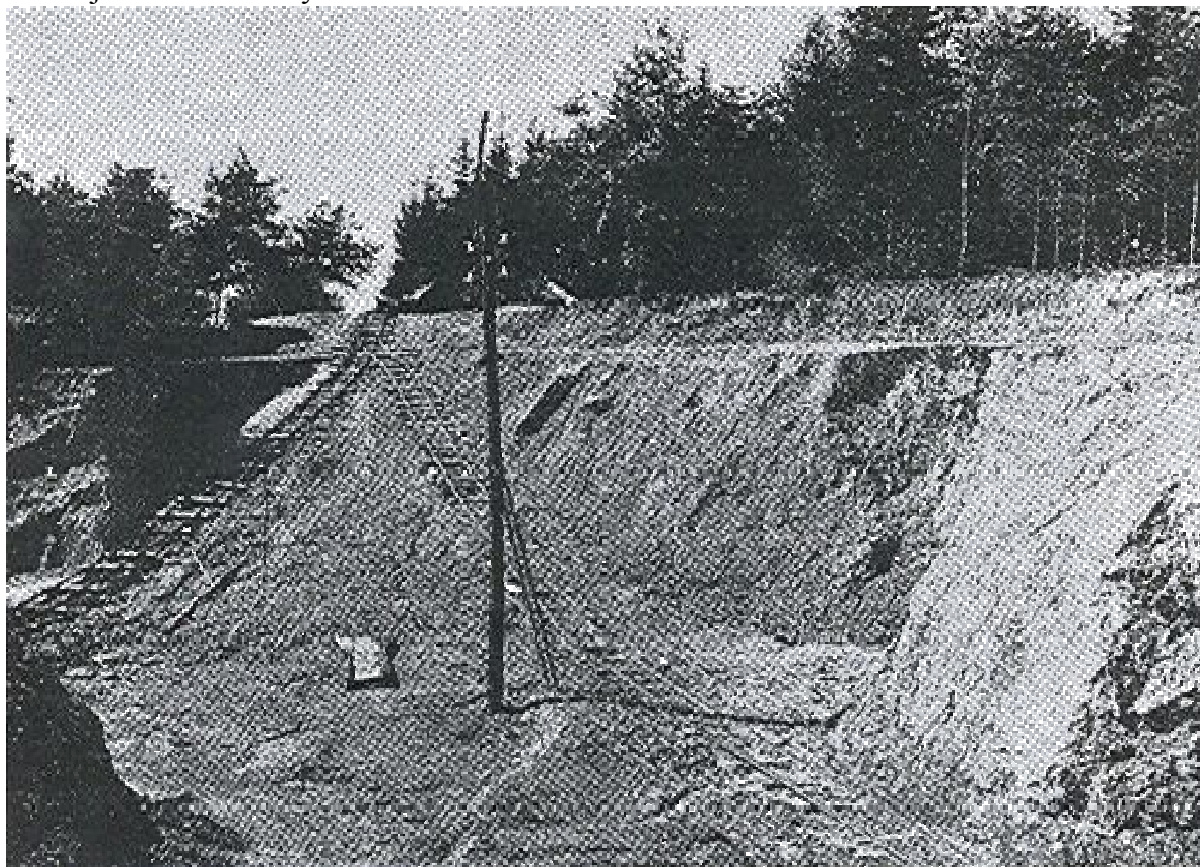


Odkliz okrů (zvětralých proterozoických břidlic, původně kyzových) u Dobříče.

PŘÍLOHA IV

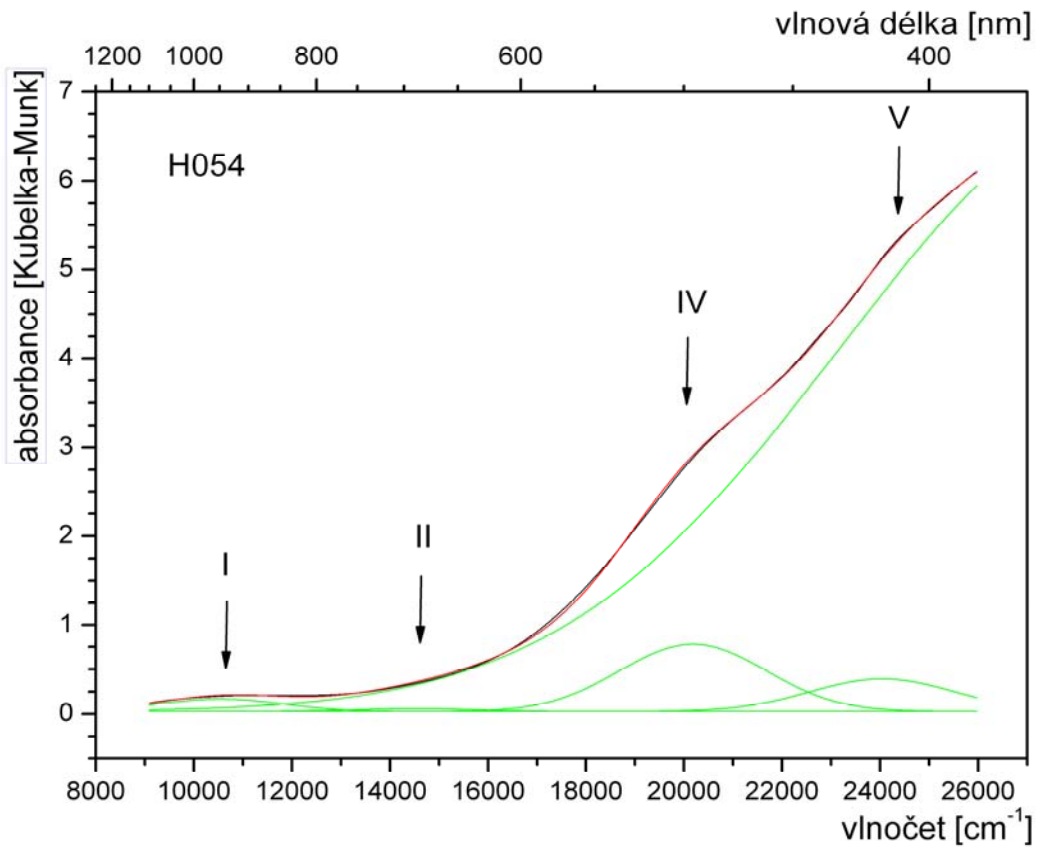
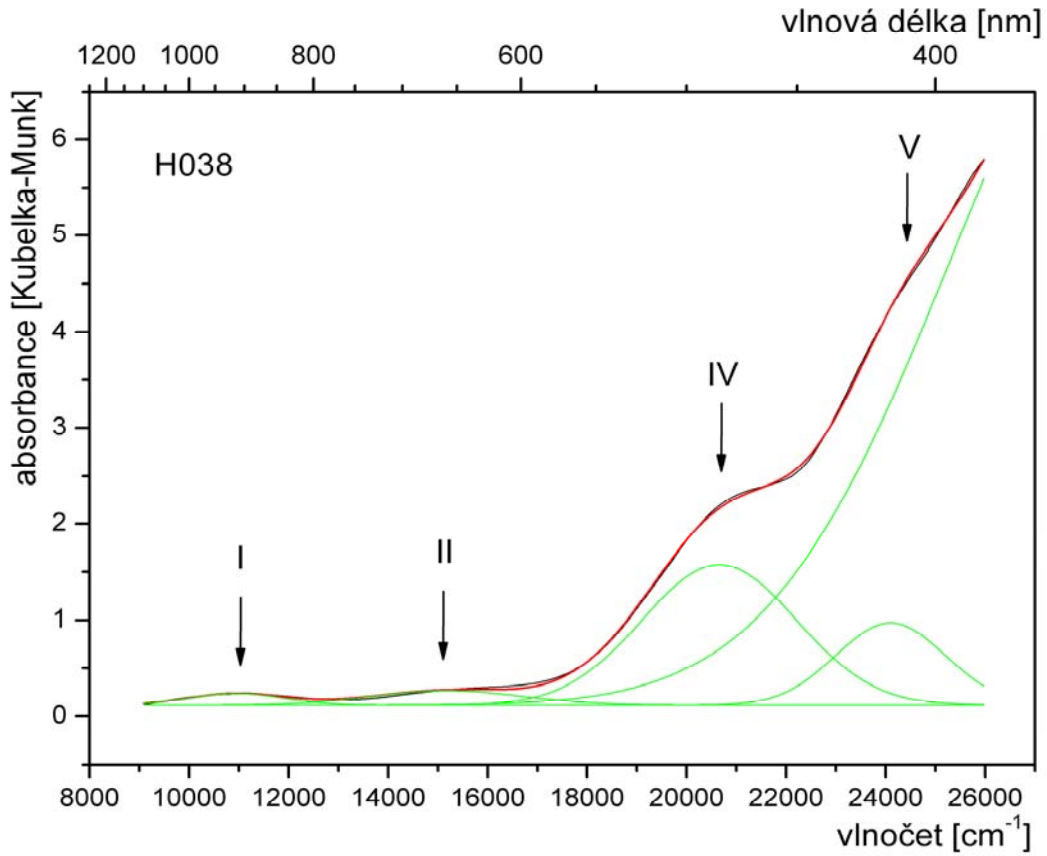


Těžba jílovitě rozložených hornin vulkanického souvrství u Hořence.

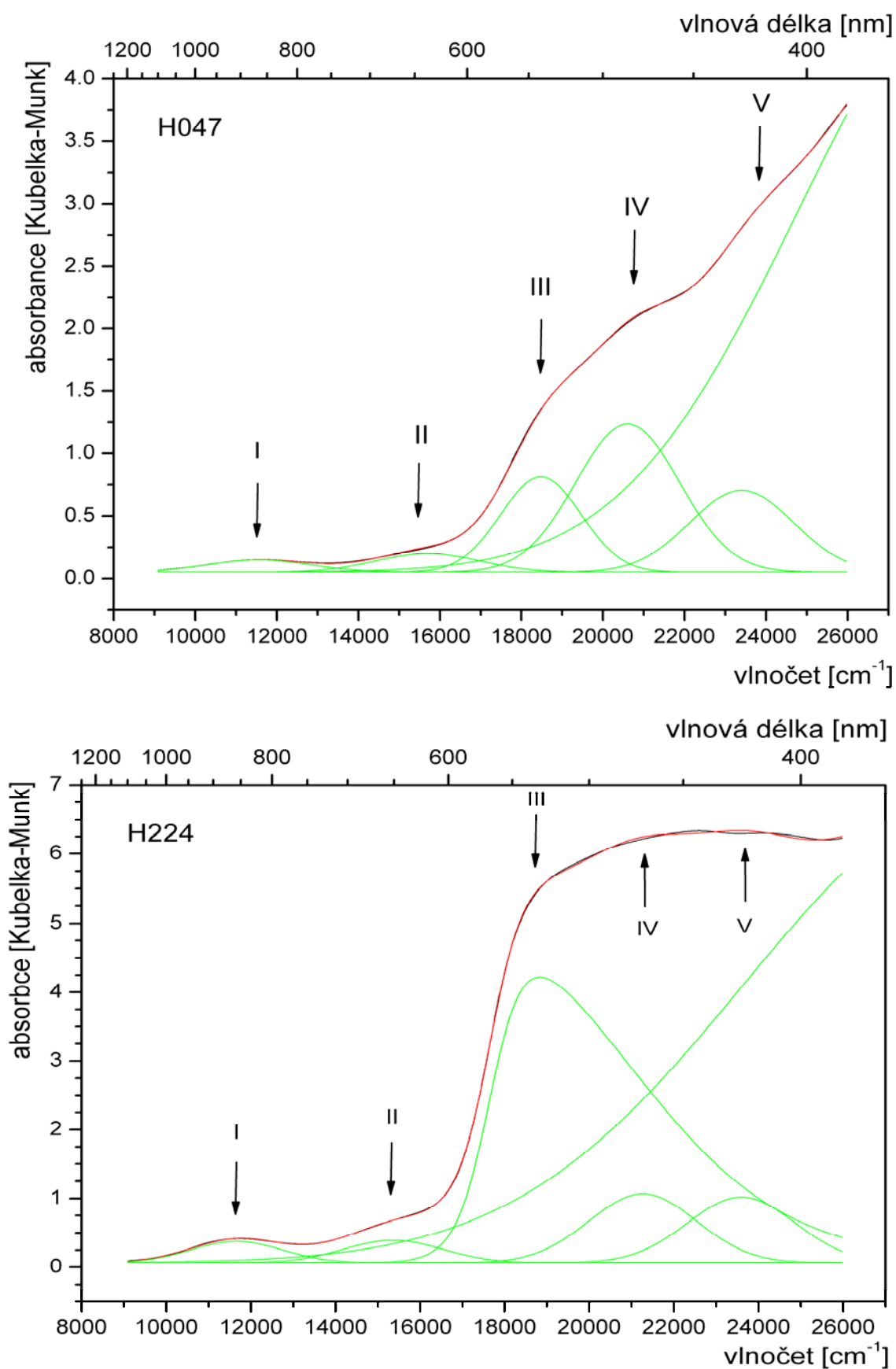


Odkliz okrového ložiska u Horní Lukavice.

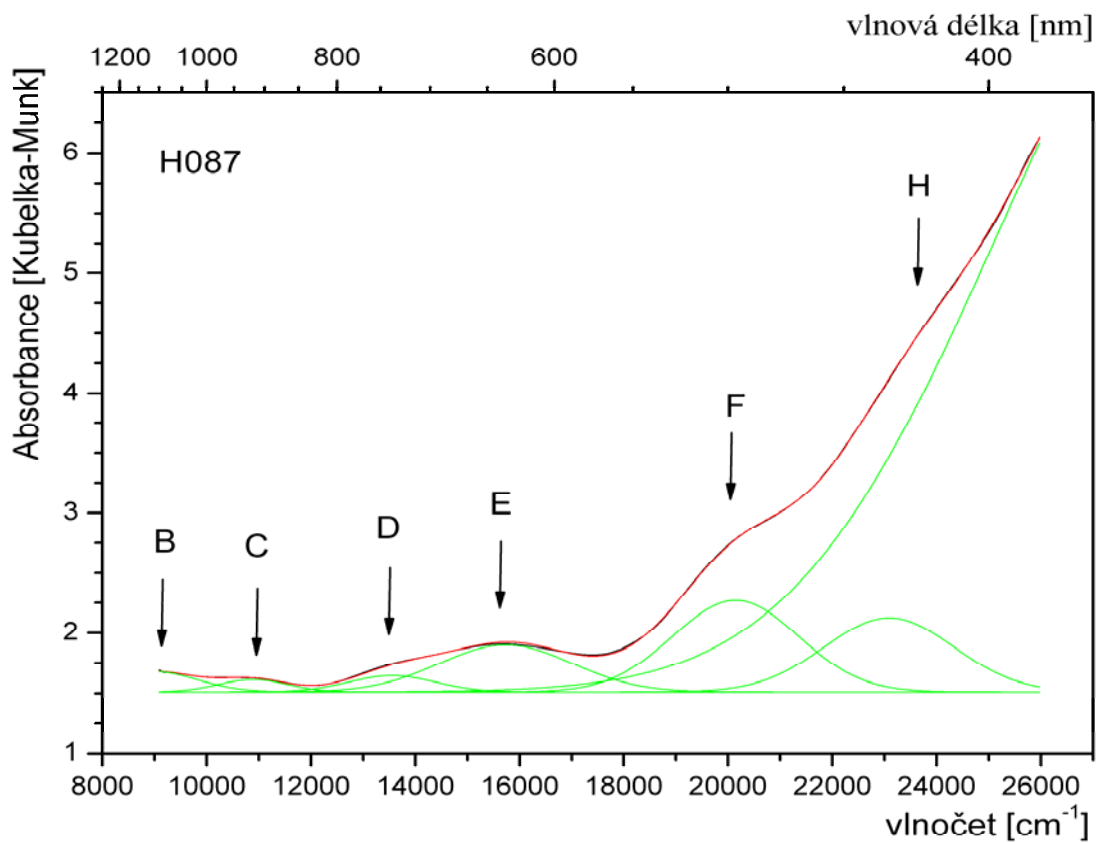
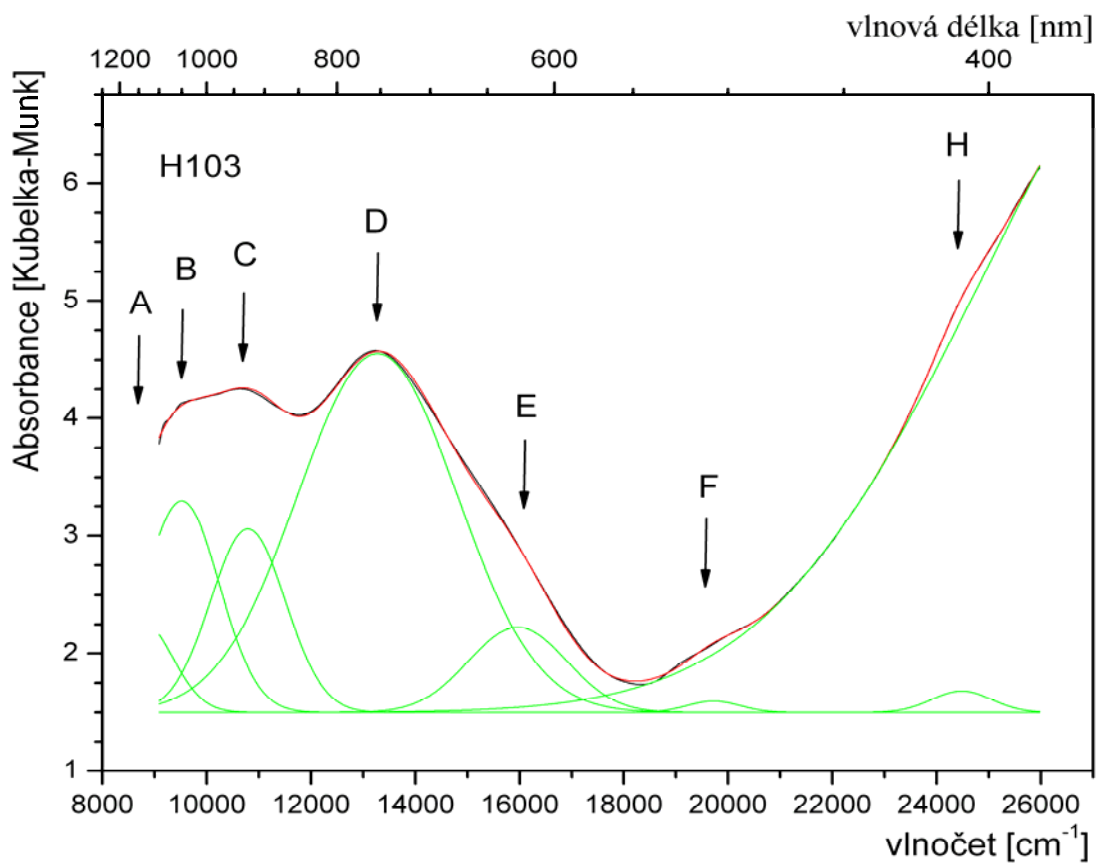
PŘÍLOHA IX Ukázky dekonvoluce křivek difúzně-reflexní elektronové spektroskopie



PŘÍLOHA IX



PŘÍLOHA IX



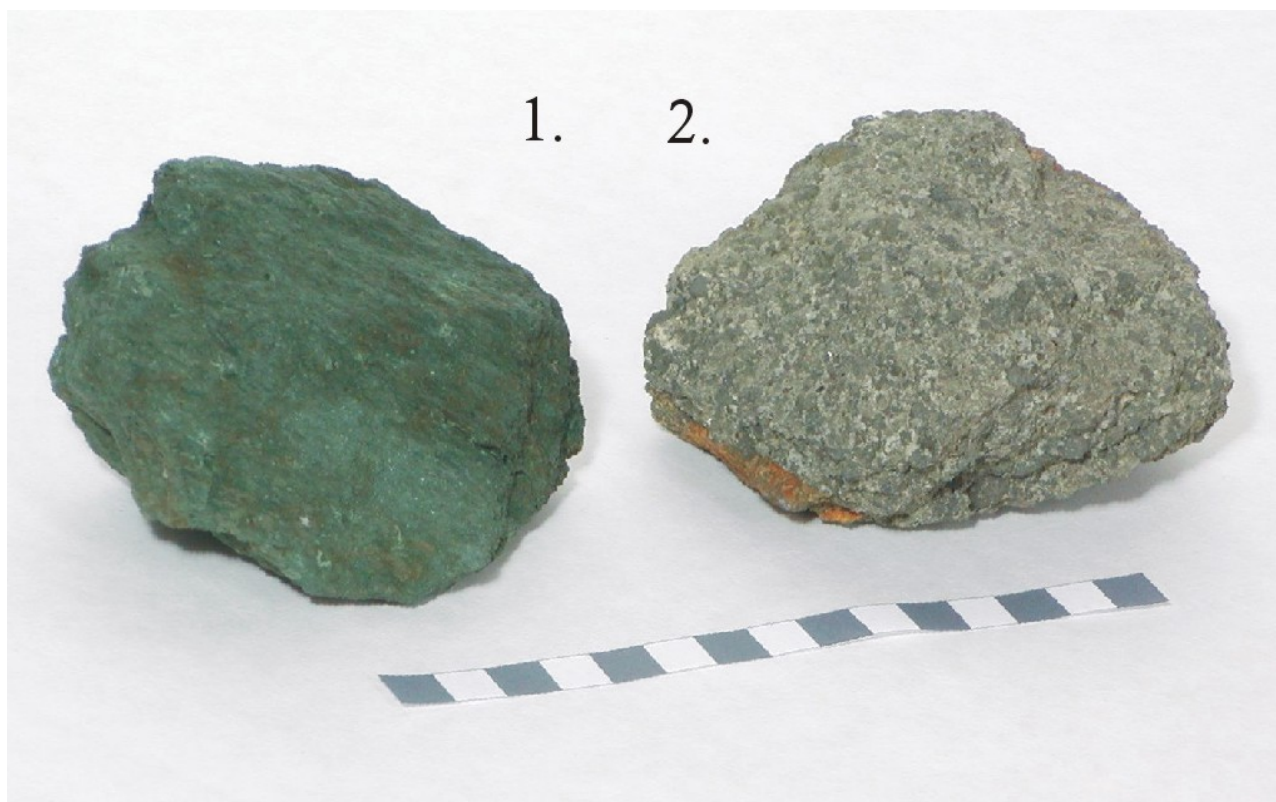
PŘÍLOHA V Fotografie lokality Hořenec (stav 2005)



PŘÍLOHA VI Makrofotografie vzorků hlinek

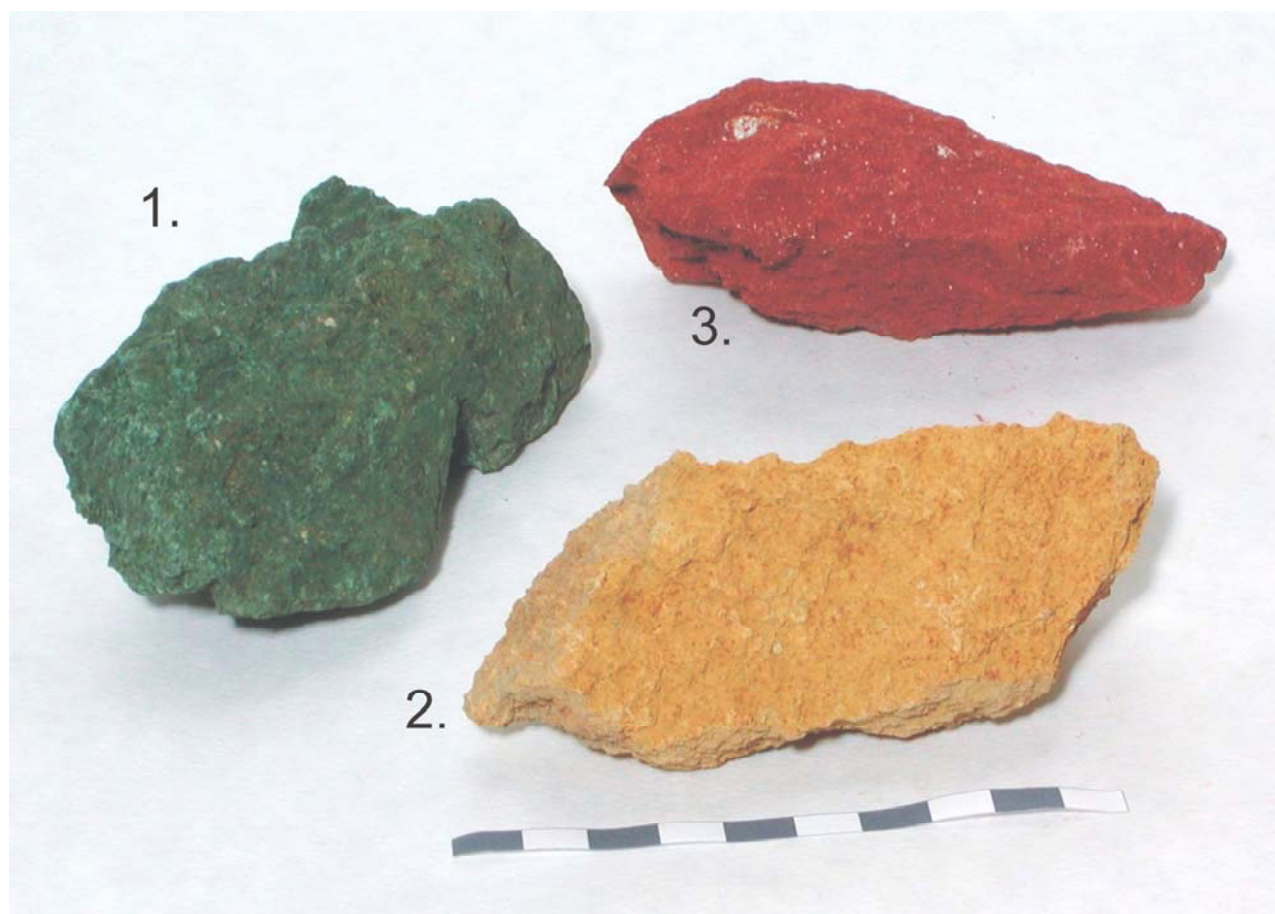


1. Kadaňská zem zelená (vzorek H102), 2. Veronská zem zelená (vzorek H219), 3. Kyperská zem zelená (vzorek H218). Měřítko 10 cm.



1. Kadaňská zem zelená z dob těžby (vzorek H103), 2. „Kadaňská zem zelená“ dostupná v současné době v důlním díle na lokalitě Brodce u Kadaně (vzorek H087). Měřítko 15 cm.

PŘÍLOHA VI



1. Kadaňská zem zelená (vzorek H102), 2. kaolinit-goethitický materiál z lokality Hořenec (H007), 3. kaolinit-hematitický materiál z lokality Hořenec (H006). Měřítko 10 cm.

PŘÍLOHA VII Mikrofotografie studovaných vzorků bolusových podkladů z barokních obrazů

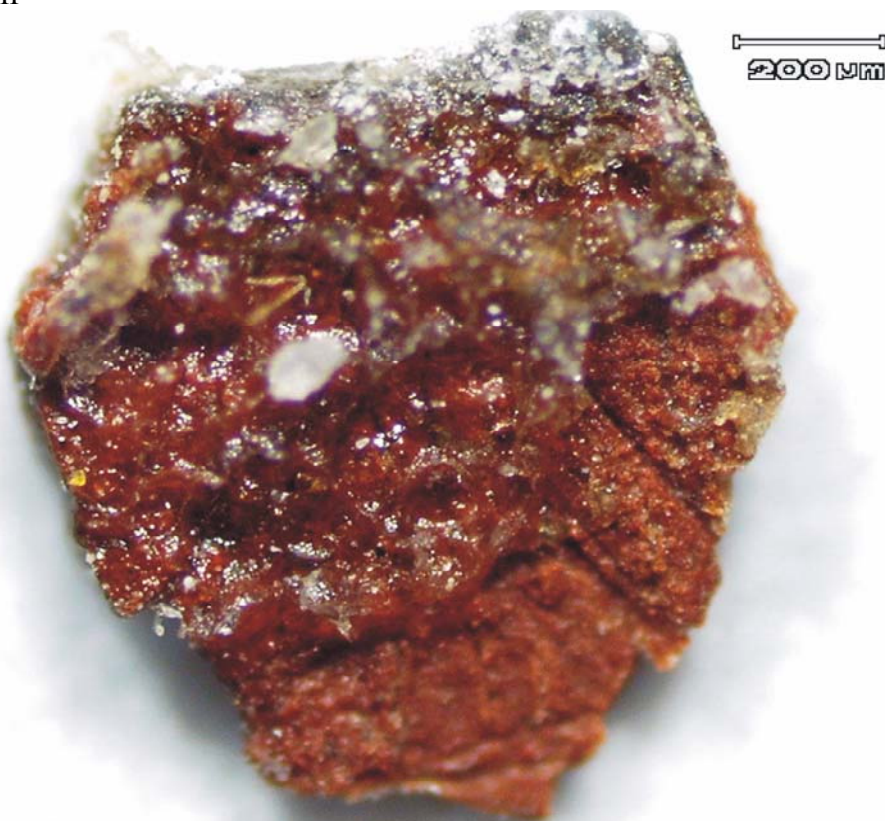


Vzorek M0505



Vzorek M0508

PŘÍLOHA VII



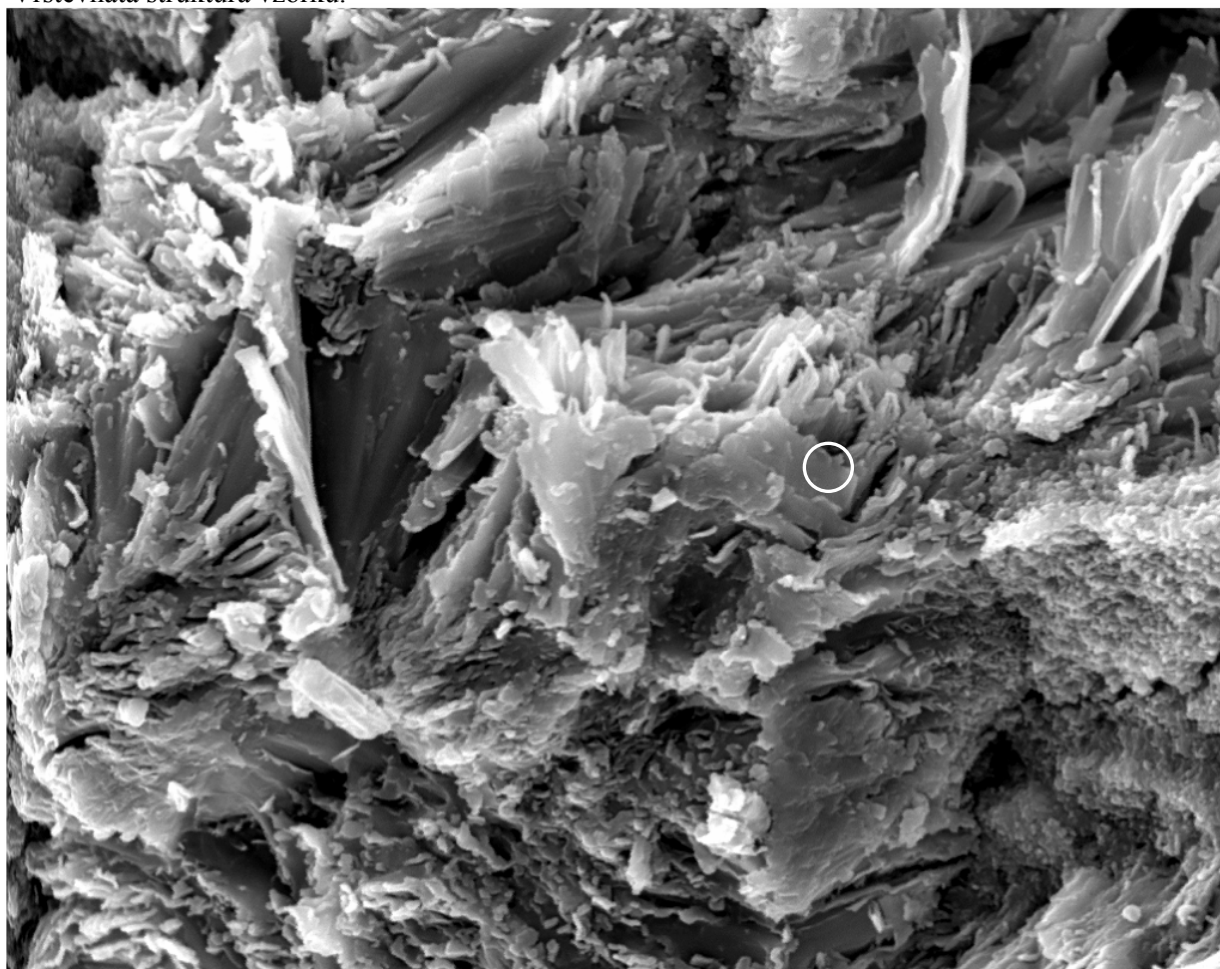
Vzorek M0509



Vzorek M0514

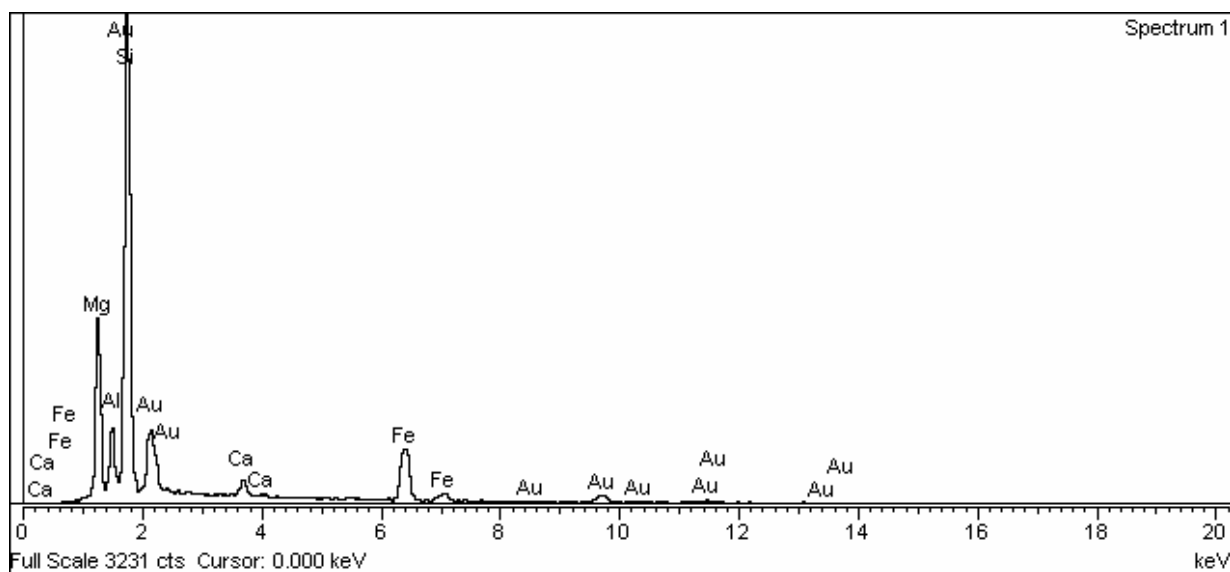
PŘÍLOHA VIII SEM fotografie zelené hlínky z lokality Brodce

Vrstevnatá struktura vzorku.



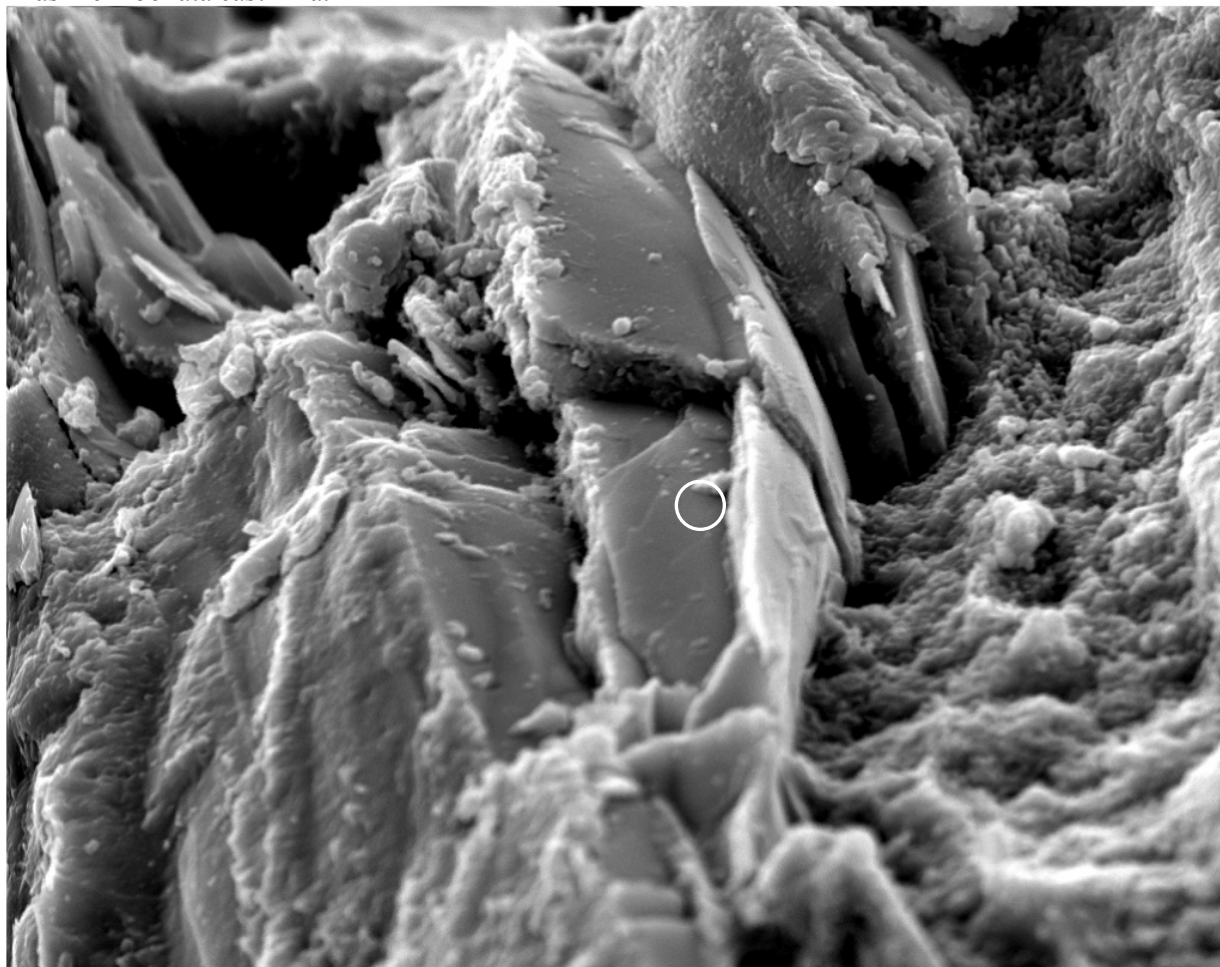
30µm

Electron Image 1



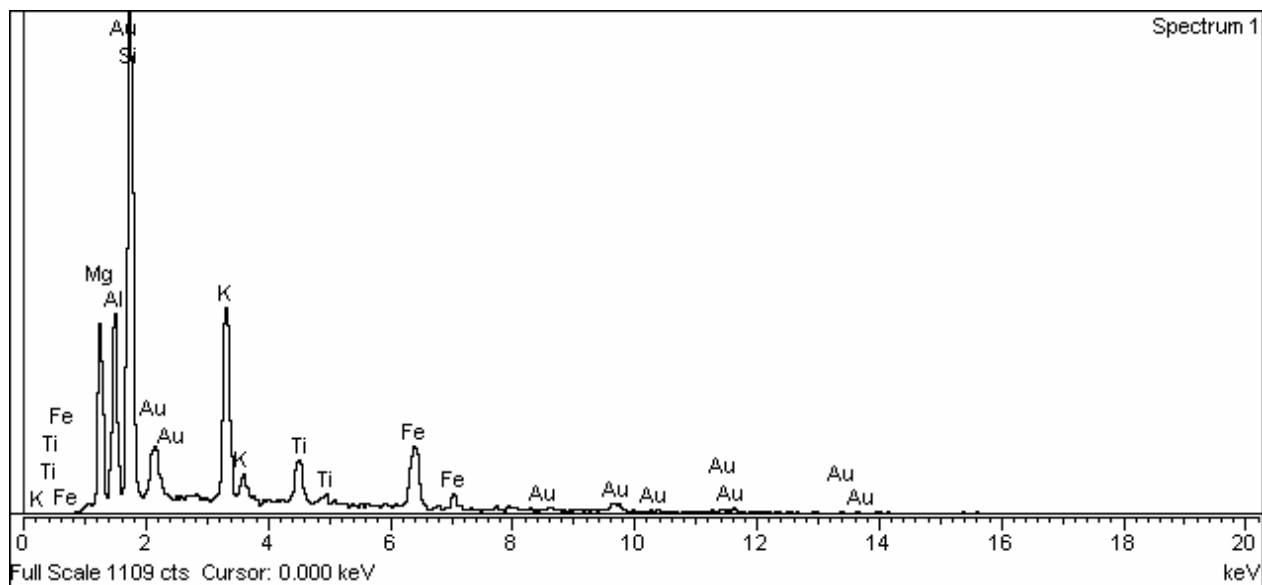
PŘÍLOHA VIII

Draslíkem bohatá část zrna.



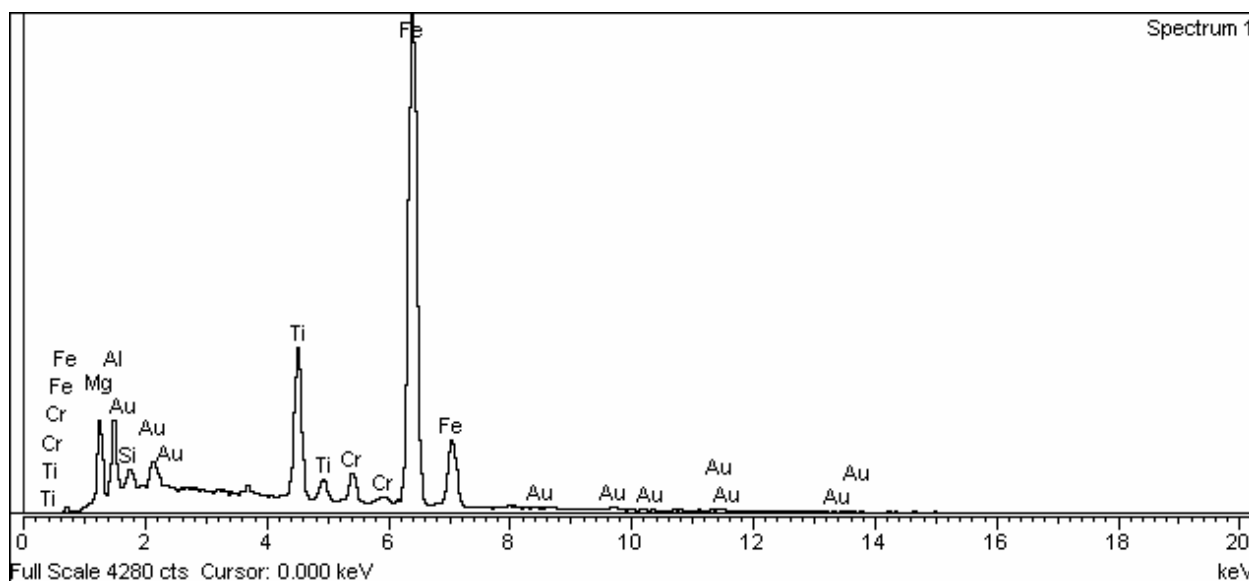
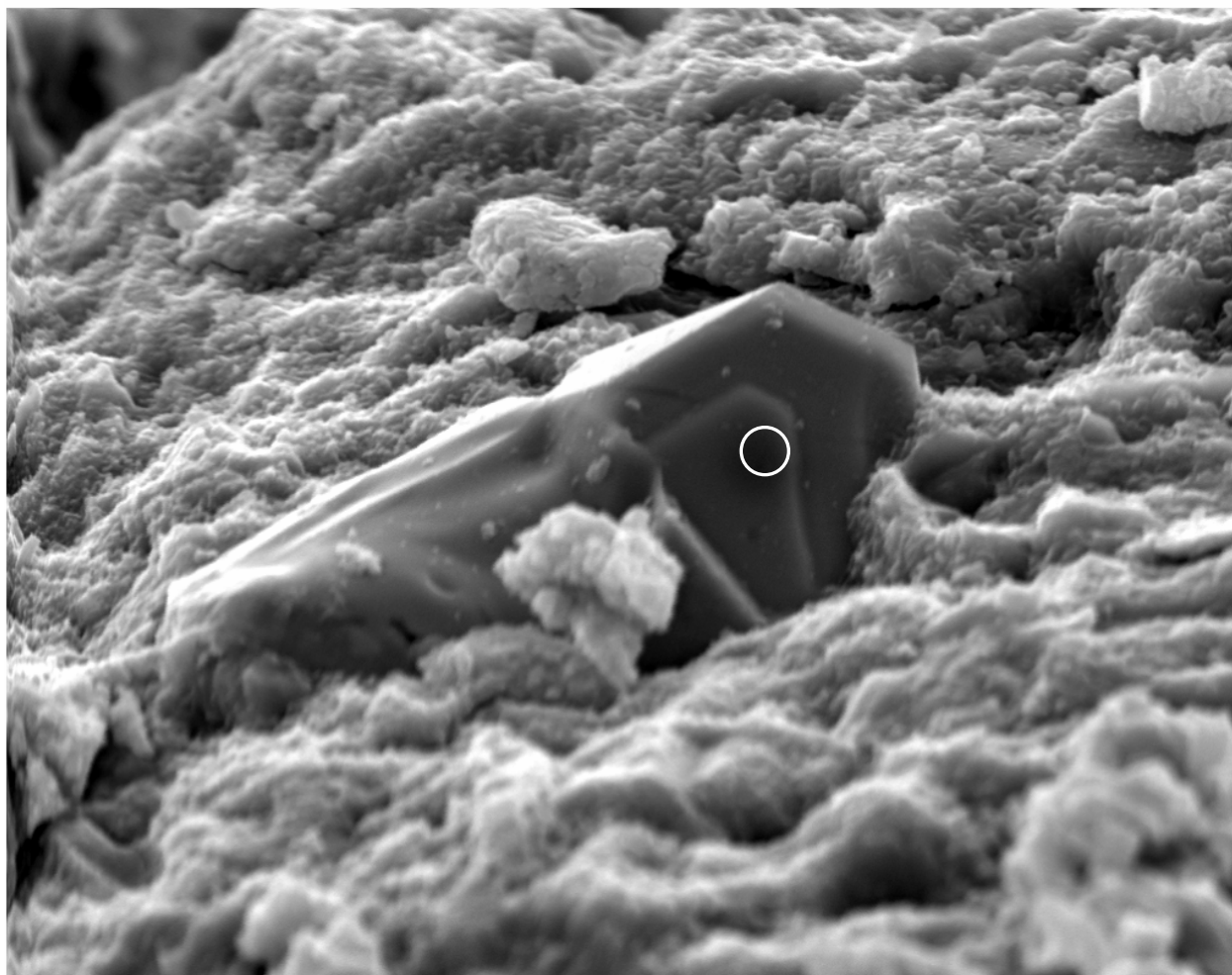
30µm

Electron Image 1



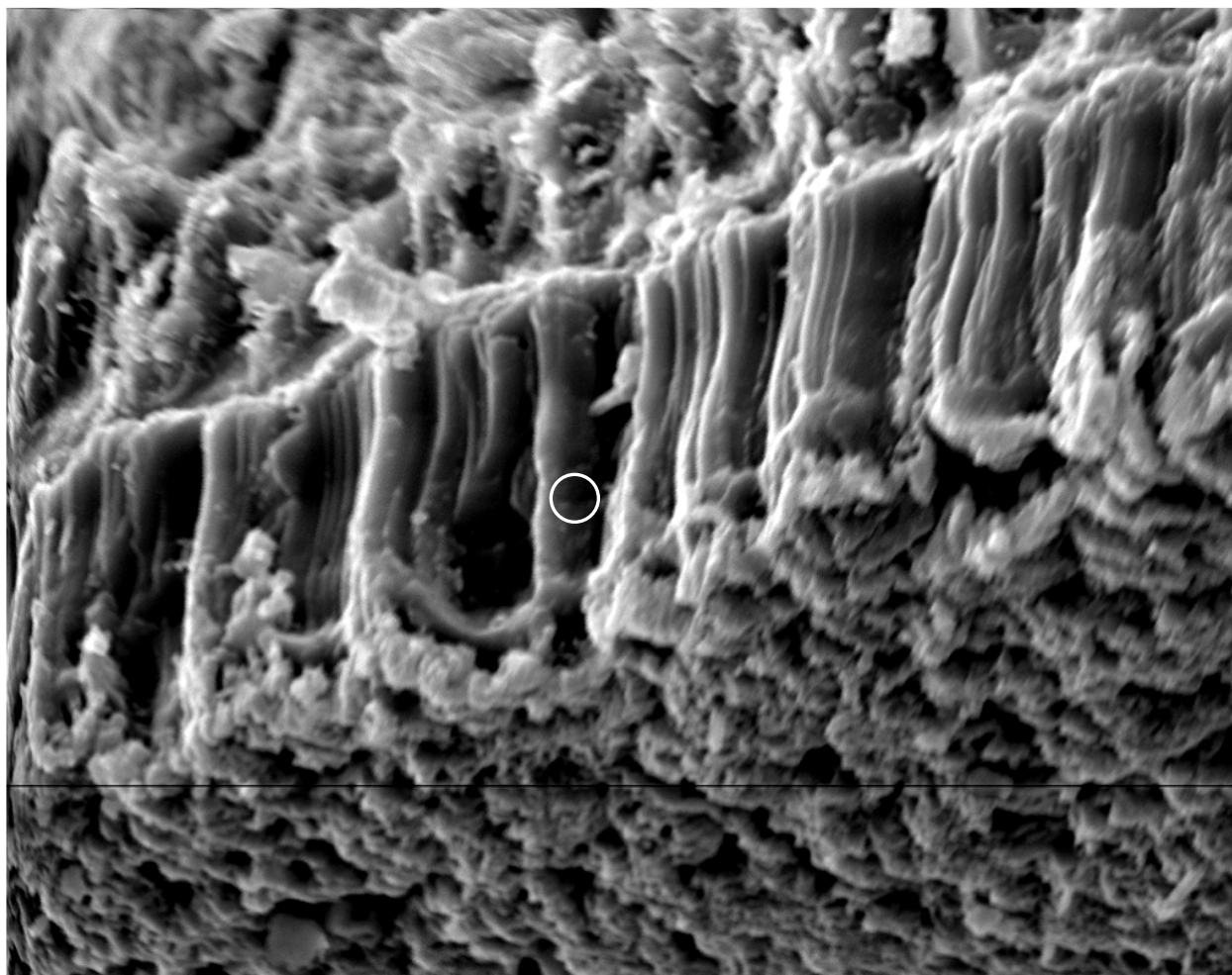
PŘÍLOHA VIII

Krystal titanomagnetitu.



PŘÍLOHA VIII

Povrchový kalcitový lem.



30µm

Electron Image 1

