



národní
úložiště
šedé
literatury

Metodika konzervování-restaurování glazované keramiky

Kloužková, Alexandra; Svobodová, Ljuba; Dvořáková, Pavla; Kolářová, Mária; Kohoutková, Martina; Randáková, Simona; Šefců, Radka; Kloužek, Jaroslav; Vokáč, Miroslav; Kubásek, Jiří
2022

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-511518>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 02.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Metodika vznikla na základě výzkumného projektu NAKI II „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu“ s identifikačním číslem č. DG18P02OVV028 řešeného v letech 2018-2022. Je výsledkem tohoto projektu, který byl financován Ministerstvem kultury České republiky. Autorkami metodiky jsou: doc. Ing. Alexandra Kloužková, CSc., Ljuba Svobodová, Ing. Pavla Dvořáková a Ing. Mária Kolářová, Ph.D. Dalšími účastníky dílčích úkolů byli studenti VŠCHT Praha programů Konzervování uměleckořemeslných děl ze skla a keramiky a Technologie konzervování a restaurování jak bakalářského, tak magisterského studia. Spolupracovníci podílející se na specializovaných testech jsou uvedeni u jednotlivých příloh, jsou jimi: Ing. Martina Kohoutková, Ph.D., Ing. Simona Randáková., Ing. Radka Šefců, doc. Ing. Jaroslav Kloužek, CSc., Ing. Miroslav Vokáč, Ph.D. a Ing. Jiří Kubásek, Ph.D.

Poděkování

Autorky děkují kolegyním z praxe restaurátorkám z Muzea města Prahy, Národního muzea a Národního památkového ústavu za podnětné rady a komentáře poskytnuté v rámci workshopu a formou následného dotazníku.

Návrh uživatelů

- Restaurátoři a konzervátoři keramiky a další pracovníci sbírkotvorných institucí
- Studenti programů konzervování a restaurování keramiky, popř. obdobných oborů včetně pedagogů škol s tímto zaměřením
- Pracovníci provádějící archeologické výzkumy a následné prvotní ošetření archeologického materiálu (Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Národní památkový ústav, muzeí, galerií atd.)

Anotace

Metodika je zaměřena na konzervování-restaurování glazované keramiky s ohledem na stabilitu a pórovitost keramického střepu. Podává ucelený přehled o vhodných postupech pro zpracování materiálu tohoto typu. Obsahuje přehled vhodných metod pro hodnocení stupně poškození (jak střepu, tak glazury), postupy odběru vzorku a metody pro identifikaci chemického a mineralogického složení keramiky i glazury a stability jejich celkového systému. Dále popisuje možnosti čištění, postupy konsolidace, lepení a doplňování chybějících fragmentů a případné retuše střepu i glazury. Obsahuje rovněž zásady pro vhodné uložení těchto předmětů a pro pochopení jednotlivých výsledků jsou uvedeny komentované příklady.

Klíčová slova

keramika, stabilní střep, glazura, pórovitost, degradace, stárnutí keramiky, vlhkostní roztažnost, koroze, koeficient teplotní roztažnosti, restaurátorský průzkum, restaurování keramiky, analýzy, chemické složení, mineralogické složení, lepení keramiky, pojiva pro keramiku, doplňování keramiky, doplňující materiály, retuše

Oponenti

Mgr. Ladislav Čapek, Ph.D.

doc., ak. soch. Jiří Novotný

OBSAH

Anotace	2
Klíčová slova	2
Oponenti	2
1. Cíl metodiky	4
2. Vlastní popis metodiky	4
2. 1. Úvod	5
2. 1. 1. Keramika - struktura a vlastnosti stabilní keramiky, suroviny a výroba	7
2. 1. 2. Povrchové úpravy - glazury a jejich suroviny, soulad glazury a střepové hmoty.....	19
2. 1. 3. Stárnutí keramiky, degradace glazované keramiky, defekty glazur.....	24
2. 2. Archeologický keramický nález	31
2. 2. 1. Exkavace nálezu, nálezové okolnosti, transport.....	31
2. 2. 2. Předávací protokol.....	32
2. 3. Restaurátorský průzkum	32
2. 3. 1. Předběžný restaurátorský průzkum.....	32
2. 3. 2. Odběr vzorků pro analytické metody průzkumu.....	33
2. 3. 3. Charakterizace a parametry střepových hmot (OM, AM, porozimetry).....	36
2. 3. 4. Identifikace chemického složení střepových hmot a glazur (XRF, SEM/EDS nebo WDS, AAS, ICP atd.).....	37
2. 3. 5. Identifikace mineralogického složení střepových hmot a glazur (XRD, STA, IR, RS, TA atd.).....	39
2. 3. 6. Barevnost.....	43
2. 4. Konzervování - restaurování stabilní glazované keramiky	44
2. 4. 1. Restaurátorský záměr a fotografická dokumentace.....	44
2. 4. 2. Postupy čištění.....	46
2. 4. 3. Konsolidace popraskané glazury.....	50
2. 4. 4. Lepení	50
2. 4. 5. Doplnění ztrát	55
2. 4. 6. Povrchová úprava doplněných ztrát.....	57
2. 4. 7. Zásady pro vhodné depozitární uložení restaurovaných předmětů z glazované keramiky.....	58
2. 4. 8. Restaurátorská zpráva.....	62
Seznam použité související literatury.....	65
Publikace předcházející metodice.....	74
Příloha 1A, 1B.....	76
Příloha 2A, 2B.....	92
Příloha 3 - Komentované příklady.....	128

1. Cíl metodiky

V současné době jsou péče a nakládání s kulturními památkami definovány v Zákonu o památkové péči 20/1987 [1] a přístup ke konzervování a restaurování vychází z Benátské charty z r. 1964 [2], výklad pojmů obsahuje evropská i česká norma ČSN EN 15898 [3]. Texty podmiňují udržování památky v dobrém stavu při zachování její historické hodnoty, přičemž konzervátorsko-restaurátorské zásahy musí vycházet z restaurátorského průzkumu respektující originální materiál. Pro keramiku není prozatím k dispozici ucelený text zabývající se ko-re zásahy keramických objektů různého typu včetně povrchových úprav. Keramika patří obecně svými vlastnostmi mezi poměrně stabilní materiály, a proto se někdy provádí zásahy nerespektující stárnutí střepové hmoty spojené s otevřenou pórovitostí u nízko a středně pálených střepových hmot a stav glazury popř. dekorační vrstvy u všech typů keramiky a porcelánu. Tady pak mohou být použity nevhodné metody ošetření nebo pomocné materiály nerespektující typ, stav a povrchovou úpravu keramického předmětu.

Cílem předkládané metodiky je podat ucelený přehled o vhodných postupech pro zpracování historické keramiky včetně archeologických nálezů patřících do skupiny stabilní glazované keramiky jak pórovité, tak slinuté. Dílčí cíle jsou zaměřeny na uvedení příčin různých typů degradace, zejména poškození glazur a metod použitých k jejich identifikaci. Dále na postupy ošetření stabilní keramiky skládající se z čištění, lepení a doplňování chybějících fragmentů a případné retuše se zapracováním inovovaných materiálů pro restaurátorskou praxi včetně experimentálních zkoušek vhodnosti užití těchto restaurátorských materiálů, které byly testovány na laboratorně připravených vzorcích obdobných parametrů jako historická keramika a archeologické keramické nálezy. V přílohách jsou uvedeny modelové studie s uplatněním optimalizovaných inovovaných postupů restaurátorské praxe v rámci konzervování a restaurování keramických nálezů hradčanských paláců a dalších vhodných lokalit. Předkládaný materiál rovněž obsahuje zásady pro vhodné uložení těchto předmětů.

2. Vlastní popis metodiky

Metodika konzervování-restaurování stabilní glazované keramiky je výstupem projektu s názvem „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů

keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu“.

Předložená metodika je souhrnným materiálem poskytující základní přehled o stabilních jak pórovitých, tak hutných keramických materiálech a příčinách jejich poškození se zaměřením na glazované předměty. Už samotná definice stabilního keramického materiálu je poměrně nejednotná, a jednotlivé obory posuzují stabilitu keramických předmětů kulturního dědictví různě. Další součástí metodiky je tedy souhrn metod charakterizující střepové hmoty a glazury z hlediska složení a stability. Dále uvádí postupy vhodné při exkavaci nálezu a jeho transportu, doporučení postupů při jednotlivých krocích konzervátorsko-restaurátorského zásahu se zpracováním informací o současných pomocných materiálech (pojivových a výplňových) včetně jejich stability ve dvou systémech (pórovitý střep-pomocný materiál-pórovitý střep a hutný střep-pomocný materiál-hutný střep). Stabilita byla testována na modelových vzorcích střepových hmot různého typu (pórovitá, pórovitá s Ca složkou, slinutá bez otevřené pórovitosti - kamenina a porcelán) simulujících reálné historické materiály. Závěrečná část obsahuje doporučené optimální podmínky uložení restaurovaných předmětů, komentované restaurátorské zásahy a metodiky zátěžových měření.

2. 1. Úvod

Keramika je jedním z nejstarších materiálů a pravěké kultury jsou často nazývány dle typu keramických výrobků nebo lokality keramické produkce. V tomto období byla vypalována při poměrně nízkých teplotách a tak převážná většina nejstarších výrobků vykazuje nestabilní střepové hmoty. Se stoupající úrovní zpracování a zvyšujícími se teplotami výpalu se zvýšila i stabilita střepových hmot avšak nevhodné podmínky následného uložení často vedly poškození. A tak i výrobky středověkých hrnců a kamnářů, kteří zvládli výrobu glazovaných povrchů, se staly archeologickými nálezy vykazující různé typy degradace. Další vývoj keramiky spočíval v hledání vhodných surovinových zdrojů, nových způsobů vytváření syrových polotovarů a možnostech následného tepelného zpracování vedoucích k vyššímu stupni zhutnění střepových hmot. V současné době jsou keramické materiály zastoupeny v širokém spektru výrobků od běžných užitných předmětů (např. porovinové nebo porcelánové servisy, kameninové džbány) přes stavební a technické aplikace (sanitární zařízení, dlažby, kachle, obklady, řezné čepy, piezokeramické aplikace - součásti plnicích automatů,

výplně neprůstředných vest, lopatky turbín atd.) až po biomateriály (hlavice a jamky endoprotéz, biosorbovatelné výplně u zubních náhrad apod.). Avšak i v současné tradiční keramice vyrobené z jílových surovin a vypálené do cca 1100 °C dochází vlivem vlhkosti ke stárnutí střepu a současně s tím může dojít k poškození glazury. Tento proces lze vhodně zvolenými parametry výroby do jisté míry potlačit. U historické keramiky, zejména archeologických nálezů je nízká mrazuvzdornost a stárnutí nejčastějším zdrojem degradace pomineme-li mechanické poškození, které je typické pro všechny keramické výrobky včetně porcelánu.

Přístup ke způsobu ošetření a ochrany archeologických keramických nálezů se v průběhu let vyvíjel, i když zpočátku byl spíše v pozadí za materiály vykazující výraznější projevy svého poškození (koroze kovů a skel, degradace textilií a dřeva apod.). Postupně se i pro keramické materiály začaly používat termíny jako degradace, stárnutí, koroze a k nim se přidaly konzervace, konsolidace, restaurování atd., tak jak byly tvořeny popisy poškození a definovány podmínky zásahů, které vedou k zachování keramických objektů. V současné době je základním textem pro ošetření a nakládání s předměty kulturního dědictví *Dokument o profesi konzervátora-restaurátora AMG* [4], který je z hlediska keramických materiálů interpretován v dílčích textech zaměřených na jeden typ materiálu [např. 5-6] nebo částečně ve výukových textech [7]. Základními restaurátorskými přístupy ochrany a obnovy objektů kulturního dědictví jsou konzervace a restaurování popř. rekonstrukce. Jedná se o tři etapy jediného procesu, jehož cílem je obnovit předmět jako takový a zachovat jej pro budoucí generace.

Konzervace značí stabilizování a zpomalení procesu stárnutí, zachování dochovaného stavu materiálu. **Konzervování** znamená ochranu objektu kulturního dědictví proti vlivům prostředí a udržení původních vlastností. Cílem je zachování nejenom původní hmoty předmětu, ale především i stop původního zpracování materiálu a použitých technologií. Zásadním úkolem je zachovat celistvost ošetřovaného artefaktu a minimalizovat jeho narušení. Při zásahu musí být upřednostňovány nedestruktivní reverzibilní metody. V Dokumentu [1] jsou popsány konzervace **preventivní a sanační**: „*Preventivní konzervace je soubor nepřímých opatření vedoucích k ochraně předmětů kulturního dědictví systematickou kontrolou a případnou úpravou prostředí tak, aby předměty setrávaly v pokud možno nezměněném stavu. Z těchto důvodů by měla být upřednostňována, nicméně pokud*

to stav předmětu vyžaduje, je přístupováno k metodám sanační konzervace nebo restaurování. **Sanační konzervace** spočívá v ochraně předmětu kulturního dědictví pomocí systému přímých zásahů s cílem stabilizovat jeho současný fyzický stav při maximálním úsilí o nenarušení komplexní hodnoty předmětu.“

Restaurování je odborné ošetření nebo opravení poškozeného předmětu bez ztráty jeho historické integrity. Základním cílem je obnovit původní, přirozený vzhled a celistvost předmětu v určitém známém stupni jeho vývoje, tak aby se předmět stal srozumitelným. V Dokumentu je také uvedena informace, která je na příklad pro rekonzervační zásahy zcela zásadní „Restaurování zahrnuje nejen doplňování chybějících či silně poškozených prvků, ale také odstranění těch prvků, které srozumitelnost nebo funkčnost-účinnost předmětu omezují.“

Tato metodika je zaměřena převážně na stabilní glazovaný materiál proto popsané postupy a zásahy (metody restaurátorského průzkumu, konsolidace, techniky čištění, lepení, doplňování, retuše včetně uvedení vhodných pomocných materiálů a preventivní konzervace) zahrnují oblast konzervování v menší míře a dominují restaurátorské texty.

2. 1. 1. Keramika – struktura a vlastnosti stabilní keramiky, suroviny a výroba

Archeologická a historická keramika i porcelán je skupina materiálů řazená mezi tzv. klasické keramické materiály. Obecně se jedná o tradiční keramiku vyrobenou z přírodních surovin, která své konečné vlastnosti získává výpalem na teplotu danou typem střeptu (uvádí se, že minimální teplota vedoucí ke zpevnění je cca 800 °C). Ve své struktuře obsahuje vedle amorfnní fáze nejméně 30 % fáze krystalické. [8]

Struktura tradiční keramiky z jílových surovin obsahuje tři základní fáze:

1. **matrix** – je tvořená převážně amorfnní fází s velmi jemným ostřivem, u nízko a středně pálené keramiky je amorfnní složka tvořena především zbytky po jílových minerálech, se stoupající teplotou výpalu je v ní více zastoupena skelná složka vytvořená ochlazením taveniny vznikající při výpalu (kamenina, porcelán),
2. **krystalickou fází** – může obsahovat výpalem nepřeměněné minerály primární suroviny (např. křemenné ostřivo) a nově vytvořené krystalické fáze (např. mullit a cristobalit, což je typické pro porcelán a kameninu), v případě archeologických

nálezů nebo v exteriéru umístěných keramických objektů mohou být přítomny také rekrytalizované fáze a sekundárně vnesené krystalické složky (např. kalcit),

3. **póry** – lze je rozdělit na primární, které vznikly při vytváření a dokumentují použitou technologii (typické podélné póry při točení na kruhu apod.) a sekundární vznikající rozkladem vstupních surovin (např. kalcit, dolomit apod.), v případě kameniny a porcelánu je snahou jejich kvalitně zvládnutou výrobou dosáhnout nulové pórovitosti.

Vlastnosti keramického materiálu jsou většinou složitou funkcí jeho surovinového, chemického a mineralogického složení a procesů, které probíhají při jednotlivých technologických operacích (Obr. 1). U keramiky jsou vlastnosti závislé na její konečné struktuře a tak na základě volby surovin a následných technologických operací lze dosáhnout velmi rozličných vlastností:

- ✓ **mechanické** – vysoce pórovité materiály mají velmi nízké hodnoty mechanických vlastností, u slinuté keramiky (kamenina, porcelán) lze dosáhnout relativně vysoké tvrdosti, pevnosti v tlaku a ohybu, avšak ve srovnání s kovy jsou hodnoty mechanické pevnosti nižší, zásadní nevýhodou keramiky je její křehkost,
- ✓ **chemické** – obecně mají keramické materiály vysokou odolnost proti působení chemických činidel i při vyšších teplotách, některé druhy jsou prakticky inertní,
- ✓ **tepelné** – obecně velmi dobře odolávají vysokým teplotám a do jisté míry i proti teplotnímu šoku zejména při ohřevu,
- ✓ **elektrické** – jednotlivé typy keramických materiálů lze zařadit jak mezi vodiče a polovodiče, tak i mezi izolanty (sem patří i tradiční keramika),
- ✓ **optické** – většina keramických materiálů je neprůhledná, protože obsahuje velký počet fázových rozhraní, jsou průhledné pouze v tenké vrstvě (20–50 μm) ve formě mikroskopických výbrusů.

Klasické historické keramické materiály lze obecně považovat za neprůhledné materiály podle typu s nízkou (pórovitá keramika) nebo poměrně dobrou (kamenina, porcelán) mechanickou pevností, vysokou chemickou odolností a velmi nízkou tepelnou a elektrickou vodivostí.

Schéma výroby tradiční keramiky z přírodních surovin uvedené na Obr. 1 obsahuje základní procesy:

- ✓ **Těžbu, úpravu (drcení, mletí, čištění) a homogenizaci surovin** – v prvopočátku výroby keramici hlínu příliš neupravovali. Nakopali ji v blízkosti obydlí, nechali ji odležet, promrznout, hnětením ji zhomogenizovali a před dalším krokem odstranili nežádoucí příměsi. Později výrobní hmotu zušlechťovali, přidali především čištění plastických surovin plavením a záměrné ostření různými typy ostřiv (angl. temper) např. pískem, drcenými horninami, přepálenými lupky (šamot) a zavedli recyklaci drcených střepů. Pro výrobu porcelánu byl objeven, těžen a plaven kaolin, pro neplastické suroviny bylo zavedeno intenzivní mletí.
- ✓ **Vytváření** poloproduktu ze surovinové směsi – tvárné hmoty nebo licí suspenze podle typu výrobku. Vývoj směřoval od ručního volného formování v ruce přes pomalý a následně rychlý hrnčířský kruh s různými variantami použití forem a šablon na zatáčení/obtáčení/vytáčení a vlačování/dusání, dále lití do sádrových forem, jejichž výroba byla srdcem každé porcelánky, až po extruzi na vakuových lisech. U vytvořených předmětů v tzv. „kožovitém stavu“ často následovalo plastické dekorování povrchu tvorbou prořezávaných dekorů a různých nálepů (květiny apod.).
- ✓ **Sušení** syrového střepu spočívá v bezporuchovém odstranění vody z vlhkého pórovitého skeletu působením tepla. Postupně výrobci přešli od volno prostorového sušení horkým vzduchem až k vlhkostnímu sušení v uzavřeném prostoru, aby potlačili vznik defektů vyvolaný vnitřním pnutím. Zpočátku probíhá sušení odpařováním volné vody z povrchu, pak dochází k transportu vody ze středu pórovitého střepu k povrchu, vlhkost klesá a pevné částice skeletu se dotýkají a dochází k smrštění sušením. Vzniká vlhkostní a teplotní gradient mezi povrchovou vrstvou a vnitřkem tělesa, který vyvolá vnitřní napětí. Pokud toto napětí překročí pevnost materiálu, dochází ke vzniku trhlin a deformaci, která je nevratná. [8] U některých pórovitých materiálů se provádí aplikace povrchové vrstvy hned po vytváření a případně i po vysušení, převažuje však glazování po prvním výpalu (po tzv. přežahu), kdy dojde k uvolnění plynů ze střepu a vzniká méně defektů.
- ✓ **Výpal** může být jen jeden např. v případě rezné keramiky nebo vícenásobný např. u tvrdého porcelánu (přežah a tzv. ostrý výpal) nebo po nanášení dekorací

na již vypálený glazovaný střep. Po aplikaci glazur na přežahnutý střep dochází při ostrém výpalu ke spojení přís10lušné glazury nebo následné dekorace se substrátem-keramickým střepem resp. glazurou (ve schématu přerušovaná čára).

Vývoj různých typů keramiky je spojen nejenom s hledáním nových surovin, ale především i s úpravou zařízení pro výpal. Od překrytých ohnišť vývoj směřoval přes jednokomorové pece s horizontálním nebo vertikálním uspořádáním k pecím vícekomorovým s řízenými podmínkami výpalu a homogenním tepelným polem v pálicím pásmu [9-13]. Pro některá období existence zařízení na výpal keramiky není doložené a předpokládá se, že pece byly sezónní záležitostí popř., že se k výpalu keramiky používaly zařízení pro výrobu jiného produktu např. milíře na přípravu dřevěného uhlí. Výpal porcelánu je spojen s teplotami nad 1300 °C (tvrdý porcelán až 1440 °C), u tvrdé kameniny je výpal veden při teplotách 1200–1250 °C (hranice pórovitosti se v průběhu let měnila, dnes je do 1 %), pro tzv. „měkkou kameninu“ (z pohledu keramiky se jedná o pórovinu) leží teplota výpalu v rozmezí 1100–1200 °C a pórovitost 1–5 % [7-8].

Podle teploty výpalu lze dělit tradiční keramiky vyrobenou z jílových surovin na:

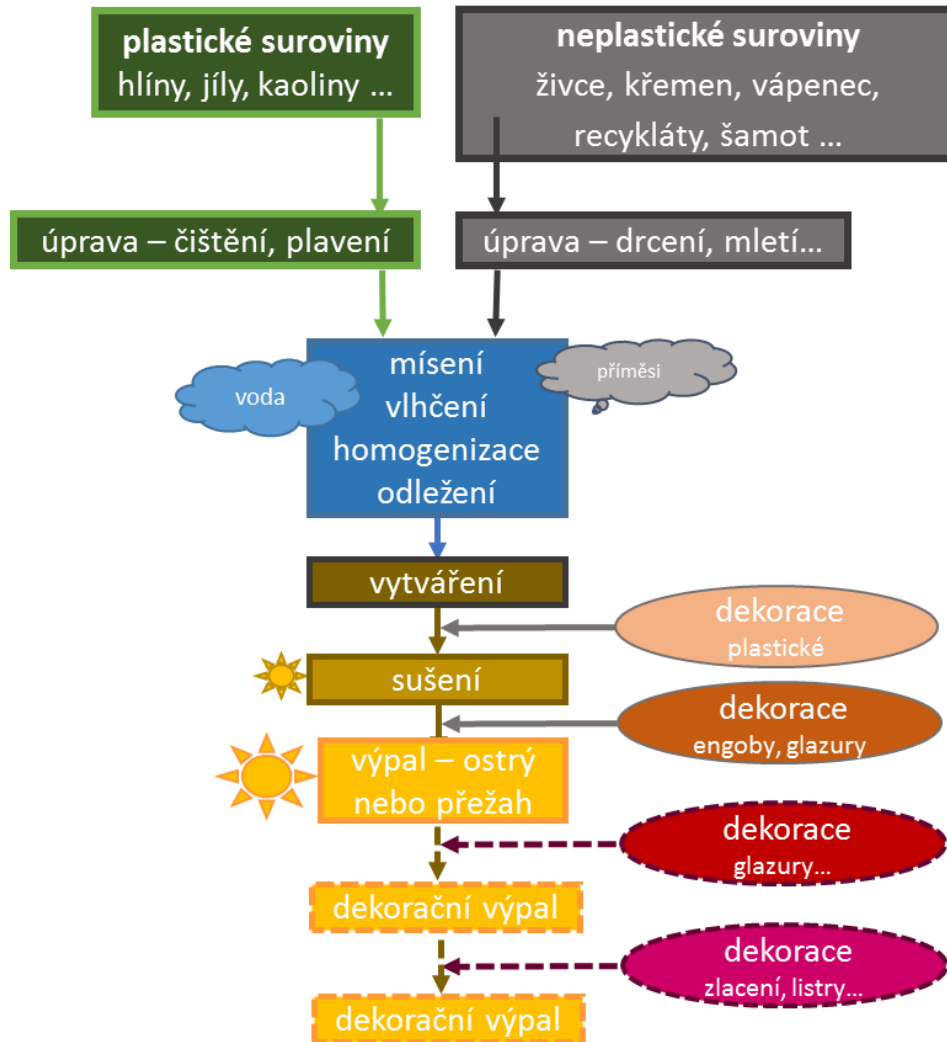
☀ **nízkopálenou** s teplotou výpalu max. do cca 900–1000 °C, tedy do teploty počátků vzniku spinelové fáze s následnou krystalizací mullitu (tj. od cca 1000 °C, cílená syntéza mullitu se provádí při teplotách nad 1250 °C [8,14]), patří sem pravěká keramika, část středověké a novověké, tj. převážně pórovitá hrnčina, cihly, některá střešní krytina a dlaždice apod.,

☀☀ **středně pálenou** v intervalu cca 1000 °C až cca 1200 °C – sem se řadí pórovina, majolika, fajáns, obkládačky, dlažba, střešní krytina, historická sanitární keramika aj.,

☀☀☀ **vysoce pálenou** (od cca 1200 °C výše) – především kamenina a porcelán a také poloporcelán (např. sanitární keramika se pálí při cca 1250 °C).

S teplotou výpalu keramiky úzce souvisí její stabilita. Je to však termín, na který je nahlíženo různě, podle zúčastněných profesí. Pro současného keramického technologa je stabilita často spojena s technickými materiály ze syntetických surovin s přesně definovanými vlastnostmi, archeolog má často stabilitu spojenou s porcelánem a kameninou a hrnčinu spíše podvědomě řadí materiálům nestabilním. Restaurátor se řídí jednoznačně mechanickou stabilitou střepu resp. jeho celistvostí

a soudržností a i tento pohled může být velmi subjektivní. Obecně platí, že stabilní střepevá hmota je pálená na vyšší teplotu. Avšak i u keramiky pálené na 1000 °C může vlivem okolních podmínek dojít k výrazné degradaci způsobující snížení její stability. Naopak materiál vypálený na 800 °C může zůstat např. díky suchému uložení stabilní.

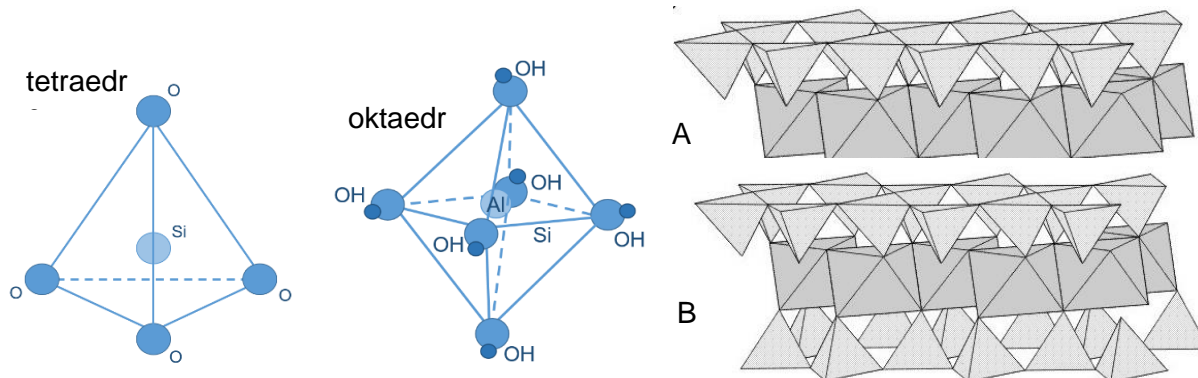


Obr. 1: Schéma výroby tradiční keramiky

Suroviny

Tradiční keramické materiály vycházejí z přírodních surovin (Tabulka I). Jejich vstupní směsi obsahují jak plastické přírodní zeminy, tak suroviny neplastické tzv. ostřiva a taviva. Základem plastických surovin jsou zejména hlíny, jíly a kaoliny. Jejich základní složkou jsou jílové minerály, které zajišťují plasticitu hmoty. Jílové minerály vznikají především v půdotvorném procesu rozpadem živců [8-9,15-21], z chemického hlediska obsahují oxidy křemíku, hliníku a vodu (případně oxidy draslíku, sodíku, vápníku, hořčíku, titanu, železa aj.). Jejich základními strukturálními jednotkami jsou tetraedry a oktaedry (Obr. 2). Ty vytvářejí sítě, které se navzájem propojují sdílením

aniontů do vrstev tvořících strukturu minerálu, v případě kaolinitu dvojvrstvou, u illitu a montmorillonitu trojvrstvou, která umožňuje jejich bobtnání při kontaktu s vodou.



Obr. 2: Schematické znázornění základních strukturních jednotek tetraedru a oktaedru a jejich pevného propojení v uspořádání A-dvojvrstev, B-trojvrstev fylosilikátů (Chváta 2011) [17]

Tabulka I: Přírodní suroviny pro tradiční keramiky [8-9,15-21]

surovina	plastické suroviny	neplastické suroviny	
		ostřiva	taviva ✨
základní funkce	umožňují tvarování hmoty tím, že plastifikují keramickou hmotu přidávkem vody	tvoří kostru plastické vytvářecí směsi, snižují smrštění při sušení i při výpalu, výrazně ovlivňují charakter mikrostruktury	po dosažení teploty tání vytváří taveninu, která spojuje krystalické fáze
+	zlepšují tvarovatelnost	snižují smrštění a zvyšují plastickou pevnost a mechanickou pevnost při sušení i při výpalu	snižují smrštění při sušení, zvyšují plastickou pevnost a mechanickou pevnost při sušení
-	zdroj smrštění při sušení i výpalu	zhoršují tvarovatelnost	zhoršují tvarovatelnost
zdroj	plastické zeminy - hlíny, jíly, kaolíny, eolické spraše, sedimenty říčních niv, lupky, slínovce	úlomky hornin, křemenný písek, silně písčité hlíny, vápence [⊗] , křemence, písky, uhlíkaté látky (grafit), drcené mušle, přepálené jíly (šamot) drcené keramické střepy	živce ✨ ✨, vápence, dolomity, eutektické směsi
nejčastější minerály	kaolinit $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	křemen SiO_2	eutektická směs SiO_2 a $KAlSi_3O_8$
	illit $K_{0,7}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ [19]	mullit (šamot, recykláty)	kalcit $CaCO_3$
	halloysit $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot H_2O$ [19]	anortit (šamot, recykláty)	dolomit $CaMg(CO_3)_2$
	montmorillonit [19]		sodné živce $NaAlSi_3O_8$
	$(1/2Ca,Na)_{0,25-0,6}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, popř. Fe typ		sodnodraselné živce, anortoklas $(NaK)AlSi_3O_8$
	mastek $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$		draselné živce $KAlSi_3O_8$
příměsi	slídy – biotit, muskovit, sloučeniny Fe (oxidy, hydroxidy, sulfidy, uhličitany, aj.), TiO_2 (rutil, anatas), aj. i organické		sodnovápenaté živce-plagioklas řada od $NaAlSi_3O_8$ až po $CaAl_2Si_2O_8$

✨ do teploty tání nebo rozkladu jsou ostřiva, [⊗]omezené použití do teplot rozkladu, ✨ ✨ použití jako taviva až nad teplotou tání nebo v eutektické směsi

Častými příměsemi jílových surovin, zejména jílu a kaolinů, jsou křemen, živce a slídy (přirozené přírodou přimísené ostřivo). Vysoký obsah plastických surovin může vést k deformování při vytváření a především k velkému smrštění při sušení a výpalu. Čím je surovina plastičtější tím větší je smrštění, které může vést k popraskání popř. až k destrukci výrobku. Proto se do hmot záměrně přidávají ostřiva, kterými jsou nejčastěji křemenný písek a šamot (přepálené jíly). V případě spalitelných příměsí se používá termín lehčiva (např. piliny pro cihlářské výrobky). K ostření hmot historické keramiky se používaly drcené úlomky hornin, vápenců, dolomitů, živcové písky, drcené mušle, grafit apod. [9,22]. U některých archeologických nálezů lze identifikovat pozůstatky organických příměsí (plevy, stvoly, vlasy apod.).

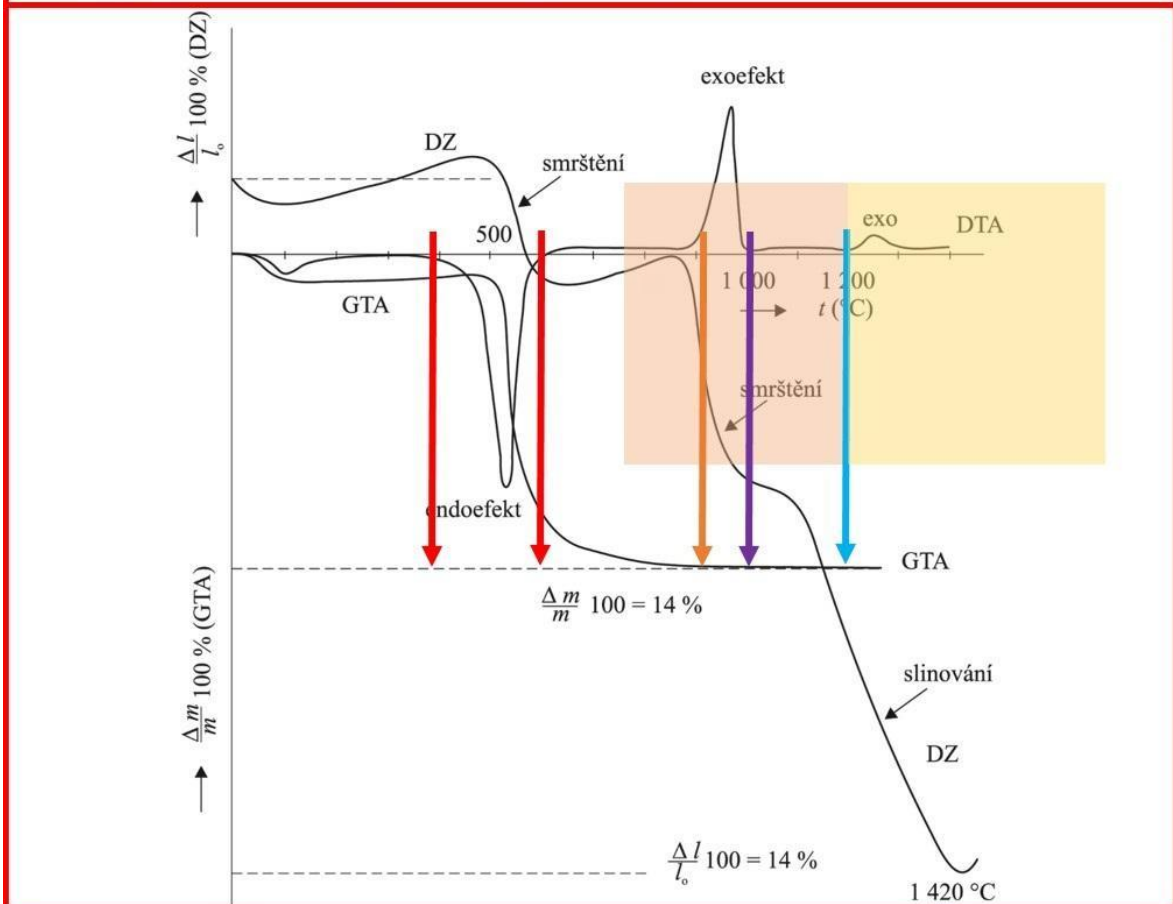
Jednotlivé suroviny jsou míchány v poměru daném typem keramického výrobku, např. porcelánové výrobní směsi jsou tvořeny plastickými zeminami-kaoliny, které obsahují vedle vysokého množství jílových minerálů (zejména kaolinitu) nízké podíly ostřících příměsí jako jsou částice křemene, živců a destičky slídy (převážně muskovitu). K plastické složce (plavený kaolin) se přidává ostřivo (křemen) a taviva (živce) u tvrdého porcelánu v poměru 2:1:1. U měkkého porcelánu je obsah taviv vyšší a mohou jím být frity (fritový porcelán) i kostní popel (kostní porcelán). Jíly i další suroviny doprovázejí často železité sloučeniny jak oxidové, tak hydroxidové či sírany nebo sulfidy apod. Při výrobě porcelánu se odstraňují, u ostatních typů keramiky jsou nositeli typického zabarvení střeptových hmot.

Procesy při výpalu

Ostřivo je nejstabilnější složkou při výpalu a při teplotách do cca 1000 °C patří k relativně nejstabilnějším krystalickým fázím i živce. U křemene probíhá pouze reverzibilní modifikační přeměna $\beta \leftrightarrow \alpha$ křemen při teplotě 573 °C doprovázená objemovou změnou (velká křemenná zrna mohou popraskat nebo vyvolat trhliny ve svém okolí). Zrna živců jsou stabilní až do počátku svého tavení (teploty nad 1100 °C, viz Tab. II), ve směsích se však mohou tavit při eutektických teplotách, které jsou podstatně nižší, než pro jednotlivé složky. Největší změny probíhají u jílových minerálů, které při ohřevu uvolňují nejdříve fyzikálně vázanou vodu do cca 300 °C, pak chemicky vázanou vodu v relativně širokém teplotním intervalu 450 až 800 °C a mění zásadně svoji krystalickou strukturu. Proces **dehydroxylace** kaolinitu začíná od cca 450 °C a podle podmínek výpalu probíhá až do cca 650 °C (v případě

rychlou výpalu až do cca 1000 °C). Ze stabilního krystalického minerálu kaolinitu vzniká nestabilní dehydroxylovaná forma prakticky nekystalického metakaolinitu. Při této reakci se uvolňuje z mřížky kaolinitu 14 hmotn. % vody, která byla původně vázána v jeho struktuře chemickou vazbou ve formě OH skupin. Uvedený proces doprovází smrštění vypalovaného tělesa. Nad teplotou cca **950 až 1000 °C** se metastabilní metakaolinit postupně přeměňuje na stabilní krystalické fáze, kdy složitým mechanismem vzniká mullit a při vyšších teplotách **cca 1200 °C** krystalizuje cristobalit (vysokoteplotní modifikace SiO₂). [8,21-24]

Průběh uvedených reakcí při výpalu vzorku kaolinu vystihují křivky termické analýzy (Obr. 3). Obdobně probíhá dehydroxylace u dalších dvou keramicky významných tzv. trojvrstevných jílových minerálů illitu a montmorillonitu. Illit obsahuje mezi jednotlivými strukturními vrstvami určité množství vody vázané fyzikálními silami, která se uvolňuje při teplotách od 100 do 350 °C. Dehydroxylace OH skupin v illitu probíhá v teplotním intervalu 350 až 600 °C a celkově se při tomto endotermním procesu uvolní až cca 22 hmotn. % vody. Krystalickou strukturu má až do teploty cca 700 °C, pak se jeho struktura rozpadá a rozklad končí při oxidačním výpalu při cca 930 °C. (V redukčních podmínkách je rozpad struktury posunut do intervalu 800–850 °C.) Nová krystalická fáze mullit se začíná objevovat nad teplotou cca 1050 °C. Uvedený průběh může výrazně ovlivnit vyšší obsah některých reaktivních oxidů v illitu jako např. CaO, SiO₂, MgO nebo FeO [21]. U montmorillonitu probíhá dehydratace do cca 200 °C, pak přechází do dehydroxylace s maximem při cca 700 °C, kdy se rozpadá krystalová struktura a celkové snížení hmotnosti je cca 16 hmotn. %. Po výpalu montmorillonitu nad teplotu 1150 °C bývá zjištěn v produktu jak mullit, tak cristobalit, v některých případech i enstatit (MgSiO₃). Často vzniká také určitý podíl taveniny, která po ochlazení tvoří skelnou fázi. Ve všech třech případech vzniknou dehydroxylací jílových minerálů produkty, které nemají krystalickou strukturu a jsou velmi reaktivní. [8,21]



Obr. 3: Termické křivky kaolinu (plavený kaolin Sedlec Ia) a příslušné reakce do teploty tání tj. 1420 °C (Hanykýř 2008 [8], upraveno)

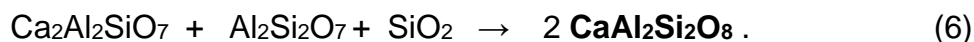
Pokud jsou ve vypalované směsi přítomny i další minerály, které se ve vhodném teplotním intervalu rozloží, a vytvoří také velmi reaktivní složky, může dojít k jejich vzájemné reakci. Typickým představitelem takového procesu je kalcit [21,25-28] obklopený jemnými částicemi produktů dehydroxylace jílových minerálů, který se pak oxidačních podmínkách rozkládá již při teplotě od cca 600 °C (velký vliv má velikost částic):



Vzniklý **oxid vápenatý** je velmi reaktivní a s metakaolinitem vytváří (cca 750–900 °C) jako primární produkt relativně nestabilní krystalickou sloučeninu **gehlenit**:



V závislosti na molárním poměru $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$ je gehlenit pouze přechodnou fází, která dále reaguje s metakaolinitem a oxidem křemičitým v intervalu cca 850 °C až 950 °C na stabilní krystalickou sloučeninu **anortit**:



nebo na směs **wollastonitu** a anortitu podle následující rovnice:



Při výpalu v redukčních podmínkách začne rozklad kalcitu až při cca 800 °C a končí při teplotě cca 850 °C. V tomto případě vzniklý CaO ihned reaguje na gehlenit. Obdobným způsobem může vznikat gehlenit také reakcí CaO s rozkladnými produkty dehydroxylace illitu či montmorillonitu. Pokud je ve směsi přítomen dolomit tak vzniklý oxid vápenatý a oxid hořečnatý (MgO) mohou reagovat s oxidem křemičitým při teplotě nad 800 °C na diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). [21,25-26,29]

Další složkou, která se při výpalu za určitých podmínek rozkládá je např. hematit (Fe_2O_3), kdy v redukčních podmínkách probíhá jeho rozklad na magnetit (Fe_3O_4), který se při teplotách nad 850 °C redukuje na wüstit (FeO). Ten může při teplotě cca 950 °C reagovat ve střepu jak s oxidem hlinitým, tak křemičitým za vzniku hercynitu (FeAl_2O_4):



nebo fayalitu (Fe_2SiO_4): $\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 . \quad (9)$

Slídy (muskovit $\text{KAl}_2\text{MgSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ a biotit $\text{K}(\text{MgFe})_3(\text{AlFe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) dehydroxylyjí při teplotách nad cca 800 °C. Dochází k rozlískování jejich destiček a k rozkladu jejich původní krystalické struktury a ve střepu zůstanou jejich pseudomorfózy. Nad teplotou 950 °C vzniká v pseudomorfózách po slídě stabilní krystalická mullitická fáze. [21]

Při výpalu keramiky probíhají do cca 1000 °C změny především v jílových minerálech, které vytváří určitý podíl nekystalických málo stabilních fází, které jsou schopny zpětně reagovat s vodou. Také dochází k rozkladu některých doprovodných minerálů a ke vzniku složek, které reagují s reaktivními pozůstatky po jílových minerálech za vzniku **nových stabilních krystalických fází**. Ze střepu uniká vodní pára či další plyny, zpravidla dochází ke smršťování objemu střepu a vzniku soustavy otevřených pórů. Smršťování střepu vede k těsnějšímu kontaktu jemně disperzních částic. Vzniká tak základní hmota střepu tzv. **matrix**. Výsledkem výpalu do cca 1000 °C je často heterogenní a pórovitý materiál tvořený jemnozrnnou matrix, v které jsou více či méně

homogenně uložena a s různou pevností vázána podstatně větší zrna ostřiv a destičky slídy [30-31]. Póry jsou většinou otevřené. Takovýto střep obsahuje často také určitý podíl skelné fáze. **Skelná fáze** může ve střepu vznikat z lokální eutektické taveniny při cca 800 až 850 °C (zejména u směsí s relativně vysokým obsahem CaO nebo velmi jemnými částicemi taviv). U směsí s velmi nízkým obsahem CaO či taviv vznikají lokální eutektické taveniny při 950 až 1000 °C. Teplota tavení jednotlivých **živců** převyšuje 1100 °C, proto své tavící schopnosti uplatňují především až u poloporcelánu, kameniny a porcelánu. Jednotlivé živce se během tání chovají rozdílně: čistý sodný živec ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) se taví bez rozkladu při teplotě 1118 ± 3 °C, draselný živec (KAlSi_3O_8) se taví s rozkladem, první tavenina se objevuje při teplotě 1150 ± 20 °C spolu s krystaly leucitu, samotný leucit (KAlSi_2O_6) se taví až při 1686 ± 5 °C a proto ho lze identifikovat ve střepch výše pálené keramiky. U směsných živců, nebo jejich směsí s oxidem křemičitým jsou většinou teploty jejich tavení nižší. U živce sodnodraselného je eutektikum při 1078 ± 3 °C, u sodného s SiO_2 při 1062 ± 3 °C a u draselného s SiO_2 dokonce při 990 ± 20 °C. Vytvořená tavenina umožňuje velmi intenzivní slinování a po ochlazení tvoří amorfní skelnou složku střepové hmoty. Při výrobě keramiky se někdy provádí jen jeden výpal, v případě tvrdého porcelánu se střep vypaluje minimálně dvakrát. Nejdřív na tzv. přežah na teplotu 900–1000 °C, kdy hmota projde dehydroxylací a vyhořením organických příměsí, popř. rozkladem kalcitu. Druhý výpal probíhá na konečnou teplotu např. 1440 °C, před tím může být naglazován transparentní glazurou. Výpal tvrdého porcelánu je veden od oxidační k redukční a v konečné fázi k neutrální pecní atmosféře s cílem získat bílý porcelánový střep. V případě měkkého porcelánu je výpal veden v oxidační atmosféře a produkt se glazuje barevnými krycími glazurami. Uvedené procesy jsou shrnuty velmi stručně a schematicky v Tab. II [21, 25-29].

Tabulka II: Děje výpalu tradiční (jílové) keramiky a porcelánu

	vstupní složka/fáze	proces při výpalu	teplotní rozsah [°C]	přechodná fáze při T _{vyp} do 1000 °C	konečná fáze při T _{vyp} do 1400 °C
plastická složka	jílové minerály illit montmorillonit kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	dehydratace dehydroxylace endotermní reakce $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$	do cca 200 450–600 700–950 450–600	dehydroxylovaný illit dehydroxylovaný montmorillonit nestabilní fáze metakaolinit 600–950 °C $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	mullit cristobalit
	metakaolinit	vznik nových krystalických fází exotermní reakce	950-1050 950-1100	defektní spinel, mullitové fáze amorfní fáze SiO ₂	
	dehydroxylovaný illit, dehydr. montmorillonit	vznik nových krystalických fází exotermní reakce	850–950 900–1000*	defektní spinel, případně skelná fáze * teplotní rozsah přeměn řízen přítomností absorbovaných kationtů (Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ aj.)	
neplastická složka	křemen	vratná modifikační přeměna objemová změna	573	křemen, při chlazení délkové změny - lom velkých zrn, okolí	křemen
	draselný živec	tání inkongruentní	nad cca 1150	draselný živec	skelná fáze popř. leucit
	sodný živec - albit	tání kongruentní	nad cca 1120	sodný živec	skelná fáze
	vápenatý živec - anortit	tání kongruentní	nad cca 1550	živec	živec
	vápenec rozklad a další reakce	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	nad 600	podle teploty: CaO, gehlenit, anortit	skelná fáze
	směs živců a křemene	eutektické tání	990 ± 20	skelná fáze	skelná fáze
	eutektická směs (suroviny, dílčí produkty rozkladů, oxidy kovů)	eutektické tání	od 900	skelná fáze	skelná fáze
příměsi	organické látky, a uhlík	oxidace-vyhořívání $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ redukce ve spalinách CO (1–4 %) $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ redukce $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 1/2O_2$ $Fe_3O_4 \rightarrow 3FeO + 1/2O_2$ rozklad	400–1000 do 400 400–800 650–750 nad 700 nad 800	CO CO ₂ vyloučený C na povrchu černá jádra - uzavřený C ve středu střeptu, magnetit	pokud nedošlo k vyhoření při oxidační části výpalu, zůstanou ve střeptu černé tečky
	sloučeniny železa (např. limonit, hematit aj.) soli, uhličitany, sírany				
	póry	vznik při: tvarování, sušení, výpalu		póry	odplynění při tavení, vymizení pórů slinováním minimum uzavřených pórů

2. 1. 2. Povrchové úpravy - glazury a jejich suroviny, soulad glazury a střepevé hmoty

Povrchové úpravy keramických materiálů lze rozdělit na plastické dekorace, na zdobení po výpalu za studena a na úpravy vyžadující tepelné zpracování (engoby, glazury, emaily, listry, zlacení aj). Plastické dekorace se používaly nejenom pro pravěké zdobení (rytí, vytváření plastických výčnělků apod.), ale staly se zdobným prvkem u porcelánové produkce (průsvitky, prořezávání, nálepy květin apod.). Engoby a glazury začaly být používány pro zlepšení užitných vlastností výrobků. Glazováním vnitřků nádob (trojnožky, nádoby na boční ohřev atd.) se potlačila prosákavost střepe a až v další fázi se přidalo estetické vylepšení. Převážně ve formě suspenzí byly nanášeny na sušený později na vypálený střepe a na ně případně další dekory.

Engoby byly připravovány z jemnější frakce surovin, obdobného složení jako vlastní keramické hmoty. Vyrovnávaly povrchové nepřesnosti a vyhlazovaly povrch střepe. Po výpalu vytvořily lehce prosákavou povrchovou vrstvu. Používaly se také nízko pálicí se jíly s různým probarvením převážně sloučeninami železa, které lépe uzavíraly povrchové póry. Aplikace světlejších engob umožnila překrytí původního zbarvení vlastního střepe. Glazura nanesená na světlou engobu měla po výpalu intenzivnější a homogennější zbarvení, významnou předností byla nižší spotřeba drahé glazury (byly zpočátku těžce dostupnou surovinou).

Glazury lze rozdělit podle [8, 32-34]:

- ✓ **surovinového složení** – zemité, fritové a živcové,
- ✓ **hlavní složky** – olovnaté, borité, živcové, solné, fritové ...,
- ✓ **způsobu přípravy** – syrové, fritové (předem připravená frita-skleněná drť), solné,
- ✓ **užití** – kamnářské, pro kameninu, pro porcelán, obkládačky ...,
- ✓ **teploty výpalu** – nízkotavné (pod 1000 °C), střednětavné (1000–1200 °C), vysokotavné (nad 1200 °C),
- ✓ **stavu povrchu** – lesklé, matné, polomatné ...,
- ✓ **barvy** – bezbarvé, barevné např. zelené, modré, hnědé ...,
- ✓ **kryvosti** – transparentní, krycí, polokrycí ...,
- ✓ **speciální přípravy a výsledného dekoru** – stékavé, krystalické, solné, crispé...

Základem glazury je skelná fáze. Její hlavní složkou je nejčastěji SiO₂, který do glazurní směsi vstupuje ve formě krystalického křemene s tetraedrickými

strukturními jednotkami (SiO_4)⁴⁻ (Obr. 2 vlevo). Při tavení se krystalická mříž rozruší a vznikne tavenina s nepravidelnou strukturou tetraedrických jednotek, jejíž volné prostory vyplňují modifikátory, nejčastěji alkalické oxidy K_2O , Na_2O popř. Li_2O nebo oxidy kovů alkalických zemin, obvykle CaO . Glazury se od skel odlišují svou nehomogenitou. Spodní vrstva glazury někdy reaguje se střepem a vrchní vrstva s pecní atmosférou. Složení glazury se proto často mění v průřezu od střepu po povrch glazury. Obsahuje další fáze: bublinky a často v ní bývají nehomogenně rozptýlené pevné částice resp. kalící a barvicí složky. [8, 32-34]

Suroviny pro výrobu glazur

Historické glazury se stejně jako současné často rozdělují podle charakteristické hlavní složky na olovnaté, borité, olovnato-cíničité popř. živcové, vápenaté apod. [8,32] Pojmem **hlavní suroviny** pro výrobu glazur se běžně označují taviva neboli suroviny nezbytné k vytvoření určitého podílu skloviny [33]. **Taviva** lze rozdělit na primární taviva a suroviny rozpouštějící se až vlivem působení roztavené skloviny. Do této druhé skupiny lze zařadit jednak plastické suroviny (kaoliny, jíly), které působí i jako suspenzní činidla a některé typy neplastických surovin (např. popílký, hořečnaté sloučeniny apod.), které mohou působit zároveň jako kaliva či odstíniva [35].

Zpočátku byly historické možnosti omezené pouze na glazury olovnaté a podle dalších příměsí se jejich teplota výpalu pohybovala v poměrně širokém intervalu (cca 800–1100 °C). Transparentní vysoce-olovnaté glazury a olovnato-cíničité opakní glazury byly velmi rozšířené v celé Evropě a Blízkém Východě. Hlavním důvodem rozšíření těchto glazur byla jednoduchá příprava a aplikace glazurní suspenze, vysoký lesk a malá náchylnost k vzniku defektů v porovnání s alkalickými glazurami. Příprava transparentní olovnaté glazury může probíhat několika způsoby. Nejjednodušší je použití olovnaté sloučeniny (oxid olovnatý PbO , minium Pb_3O_4 , olovnatá běloba $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ nebo galenit PbS) v suspenzi přímo na střep. Olovnaté oxidy lze získat při tavení kovového olova nebo pražením galenitu ($2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$). Druhá metoda přípravy olovnatých glazur spočívá ve vytvoření suspenze z olovnaté sloučeniny a suroviny s vysokým obsahem oxidu křemičitého (např. křemičitým pískem, drceným křemenem, jíly). Třetí variantou je příprava olovnaté frity. Zpočátku byly pravděpodobně suroviny pro glazury nedostatkových zboží, protože se dochovala zpráva z roku 1535, která zakazovala, aby se s nimi „kšeftovalo“ [36].

Volba surovin je dána typem výrobku a především teplotou výpalu, v současné době je sledována i toxicita surovin, proto se fritování stalo jednou ze základních kroků výroby nízkotavných glazur.

Základními přírodními surovinami glazur [8,32-34,37-41] byly a některé dosud jsou:

- ✓ **písky** – především tzv. sklářské písky, jsou hlavním zdrojem SiO_2 , kterého je v glazuře 50–70 hmotn. %, zdrojem mohou být i tzv. glazurní písky obsahující vyšší podíl živců, dalším zdrojem SiO_2 je flint resp. mletý pazourek používaný v Anglii,
- ✓ **kaoliny** – vnáší dvě složky SiO_2 a Al_2O_3 , tvoří plastickou složku glazurní suspenze, zvyšují pevnost a přilnavost suché glazury na výlisku, obvykle se přidává cca 6–7 hmotn. %,
- ✓ **živce** – jsou tavivem obsahující dle typu živce alkalické složky, používají se pro vysokotavné glazury na porcelán a kameninu, pro střednětavné se používají v kombinaci s fritou nebo olovnatou popř. boritou složkou,
- ✓ **potaše** – do nízkotavných glazur se K_2O musí vnášet jinými sloučeninami než živci např. potaší (K_2CO_3), **historické potaše** - z popela lebedovitých nebo merlíkovitých rostlin se vylouhováním získává potaš,
- ✓ **ledek** – (KNO_3) při výpalu uvolňuje kyslík, který má příznivý vliv na tavení olovnatých frit, protože zabraňuje vyredukování olova,
- ✓ **nefelinický syenit** ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – poskytuje snadno tavitelné, průhledné, dobře, roztékavé glazury, které mají velký sklon k trhlinkování, dobře se probarvují, nalézá se v čedičích a znělcích českého Středohoří,
- ✓ **soda** – **krystalická $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$** (obsah vody je proměnlivý), rozpustná ve vodě, obsažena v „sodových“ jezerech (Egypt, Indie, Kalifornie), musí se fritovat, **soda kalcinovaná Na_2CO_3** (bezvodá), **Alicantská soda** - vyráběná v okolí Alicanta na Kanárských ostrovech z popela rostliny *Mesembryanthemum crystallinum* L., (pobřeží Španělska, Řecka), **Barillová soda** - popelovina různých druhů slanic obsahuje, 25–30% uhličitanu sodného,
- ✓ **kamenná sůl NaCl** – používá se pro solné glazury,
- ✓ **vápenaté sloučeniny** – CaO je tavivem pro glazury nad 1000 °C nejčastěji se vnáší formou CaCO_3 ve formě vápence, mramor. moučky, křídly, drcených ulit, popř. dolomitem $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - alkalickovápenaté glazury mohou do velké míry nahradit olovnaté, jsou typické pro fajáns,
- ✓ **hořečnaté sloučeniny** – používá se magnezit MgCO_3 (pálená magnézie MgO), dolomit, popř. mastek $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- ✓ **kyselina boritá, borax** $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dříve též označován jako tinkal je nízkoteplotní tavivo, sklotvorný prvek, usnadňuje rozpouštění barev je důležitou složkou fritových glazur,
- ✓ **zinečnaté sloučeniny** – zinková běloba nebo sfalerit vnášejí ZnO , působí jako kalivo a tavivo i jako krystalizační prostředek, odstíňuje a rozptyluje barvy, může zčásti nahradit CaO nebo PbO ,

- ✓ **sloučeniny olova** – jsou nejstarším a nepoužívanějším tavivem pro nízkotavné glazury, vnášejí PbO, jehož teplota tání je 880 °C, glazury jsou pak snadno tavitelné, roztékavé a dobře se probarvují, nevýhodou je toxicita, používalo se minium Pb₃O₄, olovnatá běloba 2PbCO₃.Pb(OH)₂, klejt PbO, galenit PbS,
- ✓ **barnaté sloučeniny** – withwerit BaCO₃, baryt BaSO₄, v nízkotavných glazurách může nahradit PbO, je toxický, zvyšuje odolnost proti povětrnostním vlivům,
- ✓ **sloučeniny lithia** – spodumen Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂, lepidolit, cinvaldit, Li₂O intenzivnější tavivo než ostatní alkalické oxidy,
- ✓ **sloučeniny fluoru** – kazivec (fluorit) CaF₂, může být náhradou živců (teplota tání od 800 °C), plní i funkci kaliva místo oxidu cíničitého.

Mnoho přírodních surovin je zdrojem více než jedné složky, proto je výběr surovin limitován přítomností všech oxidů v daném materiálu [38].

Ostatní suroviny

Často se lze setkat s historickým termínem kalivo, které „zakaluje“ glazuru a používají se pro přípravu polokrycích a krycích glazur. Jedním z nejstarších často používaných je kasiterit (SnO₂), popř. anatas, rutil (TiO₂), pozdějšími baddeleyit (ZrO₂) a zirkon (ZrSiO₄), [8,41-42].

Barevné glazury jsou probarvovány barvicími složkami, které jsou také součástí keramických barev. Termín **barvivo** přísluší barvicí složce, která se ve sklovině homogenně rozpouští, **barvítka** jsou anorganické pigmenty krystalického charakteru s vysokou teplotní stabilitou (1000–1300 °C) a chemickou odolností vůči roztaveným sklovinám. **Barvy** jsou obecně práškové dekorační materiály, které obsahují tavné složky a keramická barvítka (popř. barviva) a další přídavné látky, používají se k dekoraci nanášenou různými způsoby (malba, tupování, razítkování apod.) převážně na již glazovaný povrch (naglazurní dekor).

Podle velikosti částic a homogenity jejich rozptýlení ve skelné fázi se barvicí složky člení na [8,32-33,38,42]:

- ✓ **iontová barviva** (homogenní) – barevnost udělují ionty přechodných kovů rozpuštěných ve skelné fázi poskytující širokou škálu barevných odstínů. Patří sem ionty Fe, Cr, Mn, Cu, aj., které barví sklo ve více oxidačních stavech Fe(II)/Fe(III), Cr(III)/Cr(VI) nebo v jednom Co(II), Ce(IV), v silně redukční atmosféře redukce iontu na kov,
- ✓ **koloidní barviva** (heterogenní) - zabarvení vyvolávají částice koloidní velikosti (většinou kovů), které jsou homogenně rozptýlené ve skle, velikost částic 1–50 nm tzv. rubíny,

✓ **pigmenty** (heterogenní) - působí podobně jako barviva koloidní, barvicí složkou jsou homogenně rozptýlené částice pigmentů (většinou spinelů kovů) o velikosti větší než koloidní.

Barvu glazury obvykle způsobuje několik barvicích složek. Barevný odstín lze také ovlivnit složením glazury, např. Cu(II) poskytuje v alkalických glazurách tyrkysově modré zbarvení, v olovnatých zelené. Mezi nejstarší barviva patří ionty kovů, nejčastěji jde o různé odstíny okrové až hnědé Fe(III), zelené Cu (II), fialové až černé Mn(III) a modré Co(II). [8,32-33,40,42].

Glazury pro pórovité zboží - hrnčinu, kachle, pórovinu, majoliku, fajáns...

Převážně byly používány **olovnaté glazury** barvené iontovými barvivy. Termín popelové glazury je odvozen od popílků obsažených v glazurové směsi, kde slouží jako taviva. Vlivem vyššího obsahu oxidu železitého však mohou popílký záměrně či nežádoucím způsobem pozměnit konečné zbarvení glazury a vytvářet zajímavé dekorační efekty. **Fritové glazury** obsahují jako tavící složku skelnou fritu, která se předem roztaví na sklo a umožňuje výpal glazury při nižších teplotách oproti tavení původní surovinové směsi [8,32,34].

Glazury pro kameninové zboží - zemité, solné a živcové glazury

Základem **zemitých glazur** je nízkotavitelný jííl nebo zemina (např. cihlářská hlína) popř. hornina s vyšším obsahem alkalických oxidů (např. znělec). Po výpalu v rozmezí 1160–1180 °C mají zemité zbarvení a vlastnosti jsou korigovány přísádky mletého živce, křemene apod. **Živcové glazury** se připravují mletím surovinových směsí, jejichž základní složkou je glazurový živec a dalšími jsou např. vápenec, dolomit, magnezit, barvicí oxidy a plavený kaolin. **Solné glazury** jsou vytvářeny vřazováním kuchyňské soli při výpalu do pece, podmínkou je teplota min. 1180 °C a přítomnost jemného SiO₂ ve střepe. Při reakci se uvolňuje plynný chlorovodík. [8,32,34] Podle glazury, nejčastější je hnědé popř. šedé zbarvení.

Glazury pro porcelán

Pro měkký porcelán se používaly barevné živcové glazury, pro tvrdý porcelán transparentní, s případnou následnou dekorací. Jako příměs sloužily jemně mleté porcelánové střepy.

Dekorace

Aplikovanou dekoraci lze popsat podle polohy vůči glazuře na naglazurovou (malba barvami, zlacení, listry) nebo podglazurovou (např. tzv. cibulový dekor), která se týká především stabilních slinutých materiálů s transparentními glazurami. Naglazurní dekorace jsou většinou aplikovány na již vypálenou glazuru a pak opětovně vypalovány. Takže předmět prochází minimálně dvěma či více výpaly, což vyžaduje vyšší stupeň znalostí a nákladů na suroviny. Tyto naglazurní dekory vykazují nižší ošetrivost oproti samotné glazuře. Tavící složkou barev je většinou PbO, jednotlivé barevné dekory mohou v rámci jednoho předmětu vykazovat různou chemickou odolnost. [8,34,41]

Soulad glazury a střepové hmoty

Kvalita keramického výrobku a tendence k vzniku defektů závisí na vytvoření bezporuchového spoje. Stav rozhraní glazura - střep (ostrost, rovinnost, výskyt a velikost mezivrstvy či nových fází) může poskytnout informace o procesu výpalu a interakcích mezi střepem a glazurou. Zbytkové napětí vyvolané v dvousložkovém systému glazura - střep má výrazný vliv na materiálové vlastnosti (mechanickou pevnost aj.) keramických objektů. Soulad v systému glazura - střep závisí na rozsahu a charakteru napětí, které se vyvíjí v glazuře již během procesu chlazení glazovaného keramického výrobku v peci. Glazury jsou velmi málo odolné k namáhání tahem. Již velmi malé tahové napětí může vést k vzniku charakteristických defektů ve formě trhlin na povrchu. Pevnost v tlaku je výrazně vyšší, díky tomu může glazura odolat poměrně vysokému tlakovému napětí bez porušení. Rozsah a typ napětí je rozhodující pro vznik defektů ve vrstvě povrchové úpravy. Vývoj napěťových stavů systému glazura - keramický střep je důležitý pro charakterizaci původu defektů archeologických keramických artefaktů i historické keramiky.

2. 1. 3. Stárnutí keramiky, degradace glazované keramiky, defekty glazur

Pórovité keramické střepy vytvořené přírodních surovin se značným podílem zemin s vysokým obsahem jílových minerálů s výpalem do 1000 °C, jsou méně odolné proti **stárnutí**. Vykazují relativně nízký obsah skelné fáze a mají poměrně vysokou otevřenou pórovitost. K takovým keramickým materiálům patří např. archeologický materiál z produkce pravěkých, středověkých a zčásti i novověkých hrnčírů.

Stárnutí pórovité keramiky je zpočátku, krátce po výpalu, poměrně rychlý a potom naopak relativně pomalý, ale vždy dlouhodobý a nevratný proces. Způsobuje ne vždy dostatečně výraznou změnu některých původních vlastností páleného keramického střepu. Nejvíce se projevuje nárůstem objemu pevné fáze střepu. Jedná se o komplexní proces, charakterizovaný společným chemickým a fyzikálním působením vody na střep. Při nasáknutí vody do otevřených pórů střepu dojde obvykle k mírnému zvětšení objemu pevné fáze střepu. Jedná o vratnou vlhkostní roztažnost, kterou lze odstranit vysušením. Pokud voda zůstane v pórech střepu delší dobu, dojde k její reakci s nestabilními fázemi střepové hmoty. Může docházet k jejich hydrataci/rehydrataci a následně k rehydroxylaci, při které dochází ke zpětnému navázání OH skupin do reaktivního zbytku po jílovém minerálu např. metakaolinitu (obrácený směr rovnice 1) nebo k rozpouštění popř. rekrytalizaci bezvodých minerálů, vzniklých při výpalu ve střepu, na jejich hydratované formy, případně vyluhování některých složek střepu, např. nestabilní nehomogenní skelné fáze. Tyto reakce způsobí nežádoucí změny minerálního i chemického složení střepu apod., které jsou za normální teploty nevratné. Významným vnějším projevem uvedené reakce vody s pórovitým páleným střepem je zvětšení objemu střepu, které je pro dané mineralogické složení střepu do jisté míry úměrné již proběhnuté reakci. Jedná se o tzv. nevratnou vlhkostní roztažnost střepu. [21-22]

V případě glazovaných nebo rezných historických a archeologických pórovitých stabilních střepů uložených v zemi, je převažující příčinou degradace:

- poškození mechanické, je typické i pro slinuté křehké materiály,
- nízká mrazuvzdornost,
- vlhkostní roztažnost,
- koroze vlivem vnějšího prostředí, způsobuje také degradaci glazur.

Degradace glazované keramiky

Především povrch glazury může obsahovat různé sloučeniny pocházející z procesů interakce prostředí a keramického předmětu. Polutanty, jimž jsou glazované keramické předměty vystaveny ať už primárně během užívání či sekundárně během uložení, mají různé složení i četnost působení a mohou vést k vážnému poškození nebo destrukci glazur. Během doby užívání keramického glazovaného výrobku je jeho povrch vystaven působení rozličných vlivů, jako jsou chemické látky, abrazivní opotřebení,

vnější podmínky okolí atd. Degradace a chemická stabilita skelného materiálu může být ovlivněna mnoha faktory, které lze shrnout do tří skupin [39,43]:

- **faktory okolního prostředí** (teplota, relativní vlhkost, pH, doba působení, přítomnost polutantů či mikroorganismů atd.),
- fyzikální podmínky degradace (např. dynamické nebo statické podmínky, poměr S/V (plocha/objem) aj.),
- stav materiálu, který je degradaci vystaven (tepelná historie, stav povrchu, homogenita, složení atd.).

Externí faktory mohou být, zejména s ohledem na archeologické nálezy a jejich ošetření, několika typů a to:

- **vliv specifického užití předmětu** (skladování potravin, roztoků či práškových materiálů, z nichž se uvolňují agresivní korozní média, užití při přípravě pokrmů popř. v laboratoři),
- **kontaminace během uložení v půdě** (nečistoty na povrchu, mechanicky odstranitelné, nebo působení roztoků či mikroorganismů),
- **nevhodné ošetření** (použití nevhodných technologií a pomocných látek).

I když jsou keramické glazury velmi podobné sklům, studium procesu jejich rozpouštění a celkově koroze je komplikovanější vzhledem k vysokému počtu složek v glazurních surovinách a nehomogenitě glazurní vrstvy.

Koroze glazur

Studium skla však může být vodítkem pro komplexní popis a predikci degradace glazur [44-46]. Komplexní mechanismus koroze skelných materiálů lze vyjádřit jako studium hlavních reakcí skelných materiálů ve vodném prostředí s rozdílným pH. V závislosti na množství vody kondenzované na povrchu lze charakterizovat daný proces koroze působením ovzduší (vliv vodní páry a dalších plynných polutantů) nebo koroze působením roztoků.

Změny teploty a vlhkosti okolního prostředí mohou vést k srážení vrstvy produktů [47]. Uhličitan vápenatý a dihydrát síranu vápenatého se síranem draselno-vápenatým jsou uváděny jako nejčastější složky korozních produktů (krust) skel s nízkou chemickou odolností [48].

Korozi skla lze velmi zjednodušeně popsat jako sled reakcí, jejichž rychlost závisí především na pH a složení působícího média. V první fázi dochází k výměně alkalických iontů (zejména K^+ , Na^+ a Ca^+) za ionty H^+/H_3O^+ z vodného okolního prostředí a v důsledku této iontové výměny vzniká na povrchu vrstva obsahující Si-OH vazby. Pokud je okolní prostředí statické (nedochází v něm ke změnám, např. uzavřená odpadní jímka) zvyšuje se vlivem uvolněných alkálií hodnota pH prostředí a dochází k porušení vazeb Si-O-Si a přerušení křemičité sítě. Tento proces lze označit jako rozpouštění skla jako celku, kdy složky přechází do roztoku ve stejném poměru. [48] S rostoucím pH prostředí pak roste rychlost koroze.

Defekty glazur

Defekty glazur se rozdělují na primární z výroby a sekundární vyvolané užitím předmětu, v případě archeologických nálezů okolním prostředím při půdním uložení.

Obecně lze **defekty vzniklé v glazuře během procesu výroby** rozdělit [49]:

- na strukturní (plochost, trhliny aj.),
- povrchové (trhliny, bubliny či vrásky apod.),
- estetické (především dekorační vady vlivem nečistot [50]),
- procesní (defekty spojené s manipulací).

Pro hodnocení defektů a jejich odstraňování, je důležité znát složení a užití daného typu keramického výrobku. Defekty na glazovaných keramických výrobcích mohou být různého původu a podle jejich vzhledu lze soudit zdroj jejich vzniku [33].

Vady, které se projeví v povrchové vrstvě resp. glazuře a vedou až k ztrátě užitečných vlastností daného keramického výrobku, mohou vznikat v důsledku nesouladu vlastností keramického střepu a glazury. Defekty glazur vlivem interakce glazura - střep mohou být dvojího typu, a to defekty, které vznikají již během výpalu v pecní atmosféře nebo krátce po výpalu nebo defekty, které jsou vyvolané užíváním keramického výrobku [51].

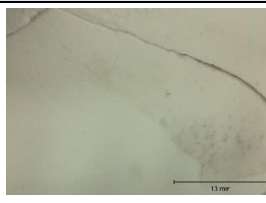
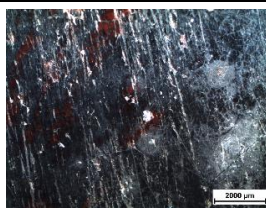

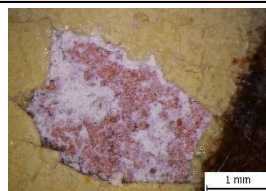

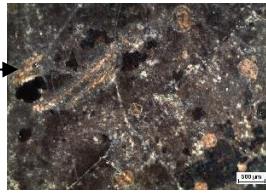
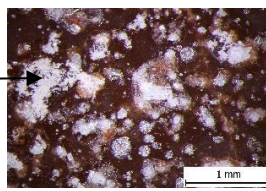
První typ vzniká v důsledku nevhodného napětí ve vrstvě glazury a to buď tlakového, které se projevuje odlupováním vrstvy glazury s tenkou vrstvou střepu, nebo tahového, které se projevuje popraskáním či vznikem trhlin. Další příčinou vzniku primárních defektů je zadržení plynů uvolňujících se při tvorbě taveniny. Některé jsou součástí roztoku a jiné zůstávají ve formě různě velkých bublin. Ojedinelé malé bubliny nemají téměř

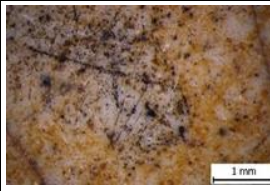

žádný vliv na kvalitu dané glazury, zejména pokud jsou uvnitř vrstvy glazury, a jsou tak odděleny od vnějšího povrchu. S rostoucí velikostí a intenzitou bublin dochází k narušení povrchové vrstvy glazury [35,38]. Největší „bublinové“ defekty jsou označovány jako puchýře, drobné bublinky jsou nazývány dírkami a povrch, na němž je velké množství těchto dírkovitých útvarů se hodnotí jako skořápkovitý. Důlky či dírky v glazuře jsou častějším defektem glazur než puchýřky a často jsou pozůstatky bublin, které praskly a jen částečně zanikly. Defekty označované jako skvrnitost glazury jsou nejčastěji spojené s přítomností nečistot v surovinách nebo s nečistotami zanesenými během procesu výroby. Pojmem krabacení glazury je označován jev, kdy se tvoří nepravidelné nerovnoměrně glazované plochy, jejichž okolí je tlustší a má zaoblený okraj. Bubliny, vpichy, skvrnitost, krabacení glazury jsou jedny z nejčastějších defektů způsobených pouze vlastnostmi glazurové vrstvy a okolního prostředí.

Druhý typ defektů (sekundární), který se vyvíjí během užívání či uložení glazovaného výrobku, je způsoben změnami ve střepe (rehydratace, vlhkostní roztažnost) i změnami ve vrstvě glazury. Morfologie defektů glazované keramiky je přímým znakem stability a historie objektu, vzhledem k úzké souvislosti s vlastnostmi systému glazura - střepevá hmota, který zahrnuje chemické složení, mikrostrukturu, mechanické vlastnosti a geometrii (tloušťku, zakřivení, stratigrafii atd.). [52]

Každou nežádoucí ztrátu estetických, fyzikálních i chemických vlastností keramiky způsobenou živými organismy lze označit jako **biodegradaci** či **biologické napadení**. Mikrobiální atak zahrnuje působení bakterií, sinic, řas a hub. Biofyzikální degradace může vést k vyvolání pnutí způsobující mechanické poškození povrchu. Biochemická degradace vlivem exsudace organických kyselin vede k rozpouštění originálního materiálu. Anionty SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , F^- či CO_3^{2-} jsou produkovány aerobními i anaerobními organismy a mohou vést k hydrataci, dehydrataci, migraci a desintegraci či tvorbě výkvětů při interakce s materiálem, na němž jsou uloženy. [53] Vytvořené „biovrstvy“ zadržují vlhkost a polutanty a jejich přítomnost může vést k dalšímu poškození skelné fáze již při mírné změně okolních podmínek (např. pH). Indikátory biokoroze skel vitrají mohou být sekundární fáze whewellit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), weddellit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalcit a aragonit. [48] V případě keramických nálezů však může být zdrojem kalcitu také rekrystalizace Ca-složky obsažené ve střepevé hmotě. Souhrn poškození glazované keramiky včetně příčin poškození a příkladů je v Tabulce III.

Tabulka III: Typy a zdroje poškození glazované keramiky [7-8,21-22,33,35,38-39,43-47,49-52,54]

název degradace		o typ materiálu	
• typ poškození	✓ podmínky vzniku	příčina vzniku	příklad/foto poškození
primární defekty o pórovitá i slinutá keramiky			
<ul style="list-style-type: none"> • trhliny • vpichy, důlky • skořápkovitost 	✓ nevhodné podmínky při výrobě	rychlé sušení, nevhodné podmínky výpalu apod.	
sekundární defekty			
mechanické poškození o pórovitá i slinutá keramiky			
<ul style="list-style-type: none"> • ostré trhliny až celková destrukce 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ nevyzdvižené nálezy v půdě např. zemědělská mechanika ✓ neopatrné zacházení, náraz, pád ✓ nevhodný způsob čištění ✓ nevhodný způsob uložení 	vnější mechanické zatížení střepu	
poškození mrazem o pórovitá keramiky			
<ul style="list-style-type: none"> • trhliny až rozpad předmětu 	✓ nevyzdvižené nálezy v půdě působení vody a následný mraz	objemový nárůst při změně skupenství vody v led v pórech střepu	
stárnutí střepové hmoty o pórovitá keramiky			
<ul style="list-style-type: none"> • jemné trhlinky na povrchu vedoucí až k destrukci 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ nevyzdvižené nálezy ve vlhké půdě (např. jímky apod.) ✓ vzdušná vlhkost v exteriérovém umístění ✓ vzdušná vlhkost v depozitu 	1. vlhkostní roztažnost: rehydratace/rehydroxylace nestabilních fází - expanze 2. reakce živcových zrn s vodou u střepů pálených pod teplotou tání živců	
výkvěty o pórovitá keramiky			
<ul style="list-style-type: none"> • skvrny, trhlinky 	✓ vlhké prostředí a přítomnost ve vodě rozpustných solí	transport rozpustných solí pórovitým střepem na povrch	
kapalinová koroze o povrchy a glazury			
<ul style="list-style-type: none"> • změna barvy, trhlinky, důlky 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ nevyzdvižené nálezy v půdě: ✓ působení alkalických roztoků ✓ působení organických těkavých látek ✓ působení anorganických oxidů a sloučenin ✓ působení roztoků solí ✓ vliv korodujícího materiálu v blízkosti nálezu 	rozpuštění skelné fáze koroze jiného materiálu v okolí	 
	✓ působení kyseliny fluorovodíkové, fosforečné	rozpuštění střepu, glazur extrémní případ	

biologické poškození		○ pórovitá keramika, povrchy a glazury	
<ul style="list-style-type: none"> • změna barvy, trhlinky 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ nevyzdvižené nálezy v půdě ✓ nevhodné uložení ✓ exteriérové umístění 	mikrobiální působení bakterií, sinic, řas a hub, mechanické defekty biofyzikální degradací, biochemická degradace organismy aerobními i anaerobními	
nevhodné restaurátorské zásahy		○ pórovitá i slinutá keramika, glazury	
<ul style="list-style-type: none"> • trhliny, praskliny, 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ nevhodná technologie např. čištění, lepení střepové hmoty ✓ nevhodný pomocný materiál 	mechanické pnutí mezi střepy a pojivy/výplně, biologické poškození přírodních pojiv,	
<ul style="list-style-type: none"> • změna barvy, trhlinky, důlky 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ nevhodná technologie čištění glazovaných povrchů 	kapalinná koroze povrchových vrstev apod.	

Glazovaná keramika

Typickými výrobky glazované keramiky byla zpočátku keramická glazovaná dlažba, kachle, užitná keramika a později i luxusní zboží. Patří sem výrobky s barevnou pórovitou střepovou hmotou (např. trojnožky, nádoby na boční ohřev, talíře džbánky, kachle, dlažba apod.) i bílou vápenatou střepovou hmotou typu fajáns a bělnina. Druhou skupinou jsou předměty se slinutým střepem, které vzhledem k nepřítomnosti otevřené pórovitosti vykazují jiné vlastnosti, a tudíž se při ko-re zásahu volí často odlišné pomocné materiály a některé kroky zásahu jsou upraveny, viz Obr. 4.



Obr. 4: Ukázka glazované keramiky: pórovitou keramiku reprezentuje trojnožka, modro-hnědě malovaný talíř, modrobílý fajánsový talíř, berounská mísa a bělninový talíř KOH-I-NOR, slinutý střep zastupuje kameninový džbán a mlékovka

2. 2. Archeologický keramický nález

„Archeologický nález je definován v odst. 1 § 23 zákona č. 20/1987 jako věc (soubor věcí), která je dokladem nebo pozůstatkem života člověka a jeho činnosti od počátku jeho vývoje do novověku a zachovala se zpravidla pod zemí“. [55]

Věc se stává archeologickým nálezem, když neslouží svému účelu a je dlouhodobě uložena pod zemí (příp. ve vodě nebo v hmotě historické stavby). Stáří předmětu není vymezené, může být z různých období od pravěku až po novověk. Mohou být jak movité, tak nemovité a společně s předmětem patří k archeologickému nálezu i vrstva, v němž byl uložen např. pozůstatky obydlí (valy, násypy a jímky), pohřbívání (hroby, mohylové násypy) atd. Nemovitý archeologický nález zpravidla obsahuje nálezy movité (soubor movitých a nemovitých archeologických nálezů uložený v zemi nebo v zásypech kleneb, stropů či podlah bývá někdy označován jako „archeologická terénní situace“). Pro zachování kulturně historické i vědecké hodnoty archeologického nálezů je zásadní, aby zůstal v nezměněné podobě do doby, než bude odborně prozkoumán, protože i sebemenší zásahy (například vyjímání movitých nálezů ze souvrství) hodnotu archeologického nálezů výrazným způsobem snižují. [7,55]

2. 2. 1. Exkavace nálezů, nálezové okolnosti, transport

Archeologické výzkumy probíhají většinou plošným odkryvem v sektorech, po přirozených vrstvách. Způsob vyjmutí a zacházení s nálezem v době, než se dostane k restaurátorovi k odbornému zpracování, předurčují informace, které lze po odkryvu získat. Přítomnost restaurátora na místě výkopu a jeho spolupráce s archeologem, má zásadní význam pro zabránění případného poškození nálezů při jeho odkrývání i vyjímání z naleziště, výrazně se tím minimalizuje počet budoucích restaurátorských zásahů. **Exkavaci** předmětu včetně okolní zeminy je někdy nutné v průběhu odkrývání zpevnit např. fólií nebo bavlněnými nebo sádrovými obvazy, samolepicími pásy, polyuretanovou pěnou (Obr. 5). Rozhodně se nedoporučuje částečně odkryté keramické nálezy nechat v zemi déle než je nutné, případně je sušit na slunci. K balení není vhodné používat vat, buničinu nebo papírové ubrousky, protože u velmi vlhkých nálezů podporují růst plísní a rychle se rozkládají. Uložení nálezů v přepravním kontejneru musí být stabilní, nesmí docházet k jeho volnému pohybu. Všechny obaly exkavovaných artefaktů musí být označeny (lokalita, umístění,

hrob/objekt, sonda, sektor, vrstva, čtverec, kvadrant, blok, profil, výkop, typ naleziště ev. jiný kontext, číslo sáčku, druh materiálu, datum vyzvednutí). Pro další výzkum nálezů je nutné zaznamenat do deníku i nálezové okolnosti zejména s ohledem na případné sekundární znečištění, které by mohlo vést k nesprávné interpretaci analýz.



Obr. 5: Příklad fixace keramického nálezů fólií - po částečném odkrytí před zahájením prací v laboratoři, příklad fixace keramického nálezů polyuretanovou pěnou (uprostřed), příklad fixace keramických nálezů sádrovým obvazem

Restaurátor na místě vykopávek sleduje nálezové okolnosti a spolupodílí se na rozhodování o správném způsobu exkavace a odběru vzorků.

2. 2. 2. Předávací protokol

Předávací protokol obsahuje seznam s podrobnou identifikací a počtem předmětů určených k restaurování. Slouží jako podklad pro restaurátorský záměr. V této fázi je vhodné doplnit informace o nálezových okolnostech popř. podmínkách uložení a definovat zadání následného výzkumu (složení hmoty a povrchové úpravy, technologie výroby, provenience nálezů apod.), aby mohly být zvoleny vhodné vzorky a příp. jejich odběr a metody.

2. 3. Restaurátorský průzkum

2. 3. 1. Předběžný restaurátorský průzkum

Předběžný komplexní průzkum exkavovaného předmětu je nedílnou součástí každého restaurátorského zásahu. Na základě jeho výsledků s následným doplněním upřesňujících analýz je navržena vhodná metoda ošetření objektu a optimální konzervační strategie. Většinou se jedná o optické, neinvazivní metody předběžného průzkumu nevyžadující odběr vzorku.

V raných fázích restaurátorské práce probíhá posouzení objektu pouhým okem, dále pomocí lupy, kapesního mikroskopu, případně polarizačního mikroskopu. Hodnotí

se stabilita střepů, stav lomových ploch, poškození povrchových vrstev, míra znečištění, popř. sekundární opravy, provedené v minulosti atp. U pórovité keramiky se sledují stopy po nástrojích – otisky nástrojů používaných během vytváření plastické výzdoby, hladítek, kartáčů, strun pro odřezávání, textilií, popř. otisky prstů, dlaní a rukou. Velmi jednoduchou zkouškou stavu slinutí keramických materiálů je testování poklepem. V případě nízkopálené keramiky je střep při poklepu nezvonivý, naopak hutné slinuté střepy při poklepu zvoní. Primární informaci o mechanické pevnosti materiálu, zda se střepová hmota neuvolňuje a je kompaktní, lze získat sondováním (např. vpichem tenkou jehlou). Průzkum rozpustnosti materiálu včetně povrchových vrstev navlhčeným vatovým tampónem nebo tyčinkou poskytuje vstupní informaci, zda bude možné provést mokré čištění.

2. 3. 2. Odběr vzorků pro analytické metody průzkumu

K charakterizaci keramických nálezů, zahrnující hodnocení základních fází střepových hmot (matrix, ostřívo a póry) včetně povrchových úprav (engoby, glazury a dekory), lze použít kombinace stanovení různých parametrů a řady analytických metod (Tab. III). Některé publikace uvádějí souhrn používaných metod [9,40,56-57], většina je zaměřena na vybranou metodu např. mikropetrografii keramických výbrusů [29-30]. Velmi důležitým krokem je výběr vhodného vzorku a vhodné metody pro získání požadované informace a způsob jeho odběru řešit jak s majitelem předmětu, tak s pracovníkem provádějícím analýzu. Pokud je zvolen nevhodný vzorek nebo je odebrán nesprávným způsobem, popř. špatně připraven, jsou získané informace zkreslené. Historická pórovitá keramika je poměrně heterogenní materiál, proto je vhodné zvážit možnost provedení analýz z různých míst objektu (např. u nádoby z okraje, výduti a popř. dna). Jsou preferovány neinvazivní metody, ale v případě možnosti odběru jsou pro jednotlivé analýzy připravovány vzorky ve formě:

práškové - střepová hmota musí být před velmi jemným rozetřením nejčastěji v achátové misce achátovým tloučkem (voleno dle typu keramiky) zbavena glazurní vrstvy a před analýzou prášek vysušen (XRD, XRF, RS, IČ), v případě identifikace korozních produktů je tato vrstva jemně odebrána z povrchu střepu/glazury následně měřena nebo může být analyzována přímo na povrchu střepu (např. SEM + analyzátor), v rámci stejného projektu, jehož výsledkem je předkládaná metodika, byla

vytvořena databáze „Databáze materiálů užívaných v glazurách“ popisující metody použité na práškových vzorcích mj. surovin a střepech hmot [40],

kompaktní - fragmenty pro stanovení parametrů střepevé hmoty (AM) mohou být po analýze zakomponovány do restaurovaného předmětu, úlomky pro přípravu leštěného **nábrusu** (OM) musí být vhodně orientované vzhledem k hlavní ose nádoby/předmětu, **výbrus** (OM) resp. tenký keramický vzorek (20–50 μm) se získá odříznutím z nábrusu. Pro rentgenové analýzy (XRD a XRF) lze také použít rovné kompaktní vzorky o omezené velikosti a následně je vrátit k souboru restaurovaného materiálu, je však nutné zkontrolovat stav povrchu a případnou přítomnost korozních produktů, které by analýzy ovlivnily. [53] Ze stejného důvodu je při určení chemického složení glazur pomocí SEM/EDS popř. SEM/WDS vhodné hodnotit složení na lomových plochách vzhledem k možným změnám složení v tloušťce glazury kolmo k povrchu střepu. V případě hodnocení morfologie povrchu glazury OM není nutný odběr vzorku a lze použít glazovaný střep, který lze pak zařadit do restaurovaného souboru. Defektoskopií lze následně určit příčinu poškození, k identifikaci biokoroze je nutné použít kombinace více metod.

Jednotlivé fáze keramiky se hodnotí pomocí kombinace různých metod a v případě objektů kulturního dědictví je nutné zvážit nutnost odběru a upřednostňovat nedestruktivní metody průzkumu. Termín destrukční metoda (DM) specifikuje nutnost odběru vzorku z objektu pro danou analýzu, samotný vzorek při analýze může být spotřebován (analýza je destrukční vzhledem k vzorku DV) nebo může být analýzou neporušen a následně uložen pro další výzkum (NDV). V případě přípravy vzorku výbrusu je destrukční odběr vzorku ze střepu, ale výbrus samotný lze opakovaně použít a lze se k dalšímu pozorování v budoucnu (např. při získání dalších vzorků) vrátit. Identifikace a průzkum jednotlivých fází různými metodami včetně stavu použitého vzorku jsou velmi stručně uvedeny v Tabulce IV.

Tabulka IV: Základní metody hodnocení jednotlivých složek keramického střepu

fáze	informace	hlavní/doplňující metoda	stav vzorku
matrix	• množství amorfni fáze	XRD rentgenová difrakční analýza OM světelná optická mikroskopie	prášek - DM, DV výbrus - DM, NDV
	• typ matrix, orientace hmoty	OM světelná optická mikroskopie SEM elektronový skenovací mikroskop	výbrus - DM, NDV nábrus - DM, NDV
	• chemické složení	XRF-P rentgenová fluorescence, přenosná XRF rentgenová fluorescence SEM/EDS, WDS elektronová mikroskopie s příslušným detektorem	NDM prášek - DM, DV nábrus -
	• mineralogické složení	XRD rentgenová difrakční analýza OM světelná optická mikroskopie DTA diferenční termická analýza RS-P Ramanova spektroskopie, přenosná RS Ramanova spektroskopie	prášek - DM, DV výbrus - DM, NDV prášek - DM, DV NDM prášek - DM, NDV
ostřívo	• chemické složení	XRF-P rentgenová fluorescence, přenosná XRF rentgenová fluorescence SEM/EDS, WDS elektronová mikroskopie s příslušným detektorem	NDM prášek - DM, DV nábrus -
	• mineralogické složení	XRD rentgenová difrakční analýza OM světelná optická mikroskopie DTA diferenční termická analýza RS-P Ramanova spektroskopie, přenosná RS Ramanova spektroskopie, MRS mikro-Raman	prášek - DM, DV výbrus - DM, NDV prášek - DM, DV NDM prášek - DM, NDV
	• tvar, velikost orientace zrn	OM světelná optická mikroskopie SEM elektronový skenovací mikroskop	DM - nábrus, výbrus DM - nábrus
póry	• charakter pórovitosti - tvar, velikost a orientace pórů	OM světelná optická mikroskopie	DM - výbrus
	• distribuce pórů	OM + obrazová analýza Hg porozimetrie	DM - výbrus NDV DM - drobné úlomky
	• kritéria hutnosti	Archimedova metoda - AM	NDM - úlomky NDV
	• skutečná pórovitost resp. hustota	pyknometrie (He)	DM - prášek NDV - kompak
povrchová úprava	• identifikace pigmentů	RS Ramanova spektroskopie XRD rentgenová difrakční analýza	DM - prášek nebo z povrchu kompaktu
	• složení korozní vrstvy	SEM/EDS nebo WDS, XRF mikrosonda	převážně DM
	• morfologie povrchu, defekty, otevřené póry	OM světelná optická mikroskopie SEM elektronový skenovací mikroskop	DM neupr. povrch DM neupr. povrch
	• různé nálepy, často organického původu	IČ, RS, XRD rentgenová difrakční analýza IČ - P infračervená spektrometrie, přenosná RS - P Ramanova spektroskopie, přenosná MRS mikro-Raman	DM NDM NDM
potraviný	• analýzy potravinových zbytků apod.	GC plynová chromatografie AMS urychlovačová hmotnostní spektrometrie	DM

2. 3. 3. Charakterizace a parametry střepových hmot (OM, AM, porozimetry)

Prvním krokem k určení **charakteru střepových hmot** je stanovení jejich parametrů nazývaných **kritéria hutnosti** (otevřená pórovitost, objemová hmotnost, hmotnostní nasákavost a zdánlivá hustota). Jedná se o nedestruktivní metodu, proto lze vzorky použít k dalším analýzám nebo je vrátit do souboru střepů určených k restaurování. Jedná se o normovanou metodu (ČSN EN ISO 10545-3 [58] a ČSN 72 5010 [59]), doplňující informací je určení skladovací vlhkosti [58]. Vzorky střepů zkoumaného objektu se postupně váží v následujících situacích: původní vlhký nevysušený vzorek (m), vzorek vysušený do konstantní hmotnosti při 105 °C (m_s), vzorek nasycený vodou po 2 hodinovém vaření (mírný var se vzorkem umístěným na drátěné síti, aby nedošlo k poškození/otěru během varu) s následným 24 hod. ponorem - vážený ve vodě (m_{w1}) a vážený na vzduchu po otření vlhkou utěrkou (m_w). Ze vzorců uvedených níže jsou pak vypočteny veličiny:

✓ skladovací vlhkost (W)	$W = \frac{m - m_s}{m} \cdot 100 \text{ [hmotn. \%]}$	(9)
✓ nasákavost (E)	$E = \frac{m_w - m_s}{m_s} \cdot 100 \text{ [hmotn. \%]}$	(10)
✓ objemová hmotnost (OH)	$OH = \frac{m_s \cdot d_{H_2O}}{m_w - m_{w1}} \text{ [g/cm}^3\text{]}$	(11) d_{H_2O} = hustota vody při dané teplotě
✓ zdánlivá pórovitost (P_{ap})	$P_{ap} = \frac{(m_w - m_s)}{m_w - m_{w1}} \cdot 100 \text{ [\%]}$	(12)
✓ zdánlivá hustota (d_{ap})	$d_{ap} = \frac{m_s \cdot d_{H_2O}}{m_s - m_{w1}} \text{ [g/cm}^3\text{]}$	(13)
✓ skutečná pórovitost (P)	$P = \frac{(1 - OH)}{d_v} \cdot 100 \text{ [\%]}$	(14) d_v = hustota materiálu

Ke stanovení pórovitosti lze také použít rtuťovou porozimetrii spočívající v měření objemu rtuti vniknuté do pórů vzorku působením vnějšího tlaku (ISO 15901-1:2016) [60]. Výhodou je podstatně menší velikost analyzovaných vzorků, které však nelze dále použít, protože jsou znečištěny rtuťí. Skutečná hustota práškových vzorků se stanovuje pyknometricky (ČSN EN ISO 18753) [61], nejčastěji heliovým pyknometrem (hustota prášku se vypočítá z jeho hmotnosti a objemu, který odpovídá objemu plynu vytlačeného práškem). **Kritéria hutnosti**, především nasákavost a pórovitost, jsou důležitá pro charakterizaci stupně slinutí střepu, který je úzce spojen s jeho stabilitou, a také pro následnou volbu vhodného adheziva.

Velikost, tvar a orientaci pórů lze pozorovat při dopadajícím světle na nábrusech, pokud je cílem také petrografické hodnocení materiálu, je nutné připravit mikroskopické výbrusy reprezentující celkový stav nálezů. V případě hodnocení technologie vytváření na základě orientace pórů je vhodné použít výbrusy příčných lomů orientovaných rovnoběžně s hlavní osou předmětu a rovněž výbrusy na ni kolmé. Pokud je cílem hodnocení také stav povrchové úpravy a pozorování korozní vrstvy, nesmí být povrch při přípravě vzorku poškozen. Zcela zásadní je počítat s možností vzniku dodatečných trhlin při přípravě mikroskopických výbrusů pórovitých materiálů. Mikroskopický výbrus lze po pokovení použít i pro elektronovou mikroskopii a mikroanalýzu. Pouze kvalitně připravený výbrus může poskytnout informace o primárních trhlinách a defektech nestabilní střeptové hmoty.

2. 3. 4. Identifikace chemického složení střeptových hmot (XRF, SEM/EDS nebo WDS, AAS, ICP atd.)

Chemické složení keramického vzorku lze stanovit různými metodami, jejich volba je dána požadovanou informací, dostupností zařízení a finanční náročností. Metody jsou seřazeny dle četnosti používání.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s detektorem (EDS nebo WDS) tzv. mikroanalýza (mikrosonda) využívá pro zobrazování povrchu ve vysokém rozlišení urychlený svazek elektronů, který se postupně vychyluje systémem elektromagnetických cívek. Obraz se snímá postupně řádek po řádku, odtud název skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. Tubus i vzorkovací prostor mikroskopu je nutné vakuovat (zamezení srážkám elektronu s částicemi vzduchu a kontaminaci mikroskopu). Umožňuje pozorování topografie povrchu pomocí sekundárních elektronů (SE, secondary electrons), které vznikají při dopadu primárního svazku elektronů na vzorek jejich vyražením z vnějších slupek atomu. Při pozorování ve zpětně odražených elektronech (BSE, back scattered electrons) dochází ke Coulombovské interakci primárního svazku elektronů s jádrem a jejich návratu s určitou ztrátou energie. Protože interakce je závislá na protonovém čísle, zobrazuje se materiálový kontrast. Pokud mají být detekovány jednotlivé prvky nebo provedena (semi)kvantitativní analýza, lze připojit energiově (ED) nebo vlnově disperzní (WD) spektrometr. Ten detekuje charakteristické rentgenové záření, které vzniká při dopadu primárního svazku elektronů na vzorek. Pro přesnou mikroanalýzu

je nutné povrch keramických vzorků naleštit (leštěný nábrus nebo výbrus) a pokovit (např. uhlíkem nebo zlatem). V současné době se často používá vedle bodové analýzy (stanovení v malém objemu vzorku) také plošná (průměrné složení zvolené plochy) nebo prvková mapa (ukazuje distribuci prvku ve zvolené ploše). Výhodou analýzy je přesné vymezení měřené oblasti, kdy lze hodnotit drobná zrna, vměstky, vznikající fáze i korozní produkty, nevýhodou je nutnost dokonalé přípravy vzorků. V případě historické pórovité keramiky může být poměrně problematická heterogenita střepe, tudíž i nutnost hodnocení více oblastí vzorku. [40]

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) je často používaná metoda, která poskytuje informace o prvkovém složení vzorku využívá rentgenové záření. Poskytuje jak kvalitativní, tak kvantitativní prvkovou analýzu dle typu použitého zařízení. Princip je založen na excitaci vnitřních elektronů zkoumaných atomů primárním rentgenovým zářením a následným vyzářením přebytečné energie ve formě fluorescenčního záření. Energie vnitřních elektronových hladin není ovlivněna chemickými vazbami a vlnové délky lze přiřadit emitujícím prvkům. Prvky, které jsou identifikovány na základě přítomnosti charakteristických linií, lze na základě intenzit kvantifikovat. V případě použití plně automatického sekvenčního vlnově-disperzního rentgenového spektrometru lze získat prvkovou analýzu až 83 prvků v rozsahu od ppm do 100 % v relativně krátkém čase. Vzorky se připravují z jemných prášků střepeových hmot lisováním nebo ztavením do tablet a po umístění do měřících kazet jsou měřeny ve vakuu a získaná spektra jsou zpracována příslušným programem. Nedestruktivně vůči objektu lze provést měření s určitým omezením (vyšší meze stanovení u stopových množství některých prvků) také ručním XRF spektrometrem. [40]

Atomová spektroskopie (AS) zahrnuje metody, které jsou vhodné pro nízké koncentrace prvků. Mezi nejrozšířenější metody stanovení anorganických prvků se řadí atomová absorpční spektrometrie (AAS), jejímž principem je absorpce vhodného elektromagnetického záření volnými atomy vzorku v plynném stavu. AAS se využívá ke kvantitativní analýze kovových prvků při nízkých koncentracích až v desetinách $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Atomová emisní spektrometrie neboli optická emisní spektrometrie (AES příp. OES) je metoda založená na atomizaci, příp. částečné ionizaci prvků v měřeném vzorku, které při návratu z vyšších elektronových hladin emitují charakteristické čarové spektrum. Pro sledování charakteristických emisí záření se často využívá instrumentace s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES).

Obě techniky se velmi dobře aplikují při sledování korozních procesů a detekci možných zdrojů degradace, příp. je lze využít k určení koncentrace hlavních i vedlejších prvků v keramických vzorcích. Další v současnosti velmi oblíbenou laboratorní metodou umožňující stopovou kvantitativní analýzu prvků v různých typech materiálů včetně vstupních surovin, střeptových hmot, glazur nebo korozních produktů je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Hlavní výhodou této metody jsou velmi nízké detekční limity, vysoká citlivost a možnost měření izotopových poměrů iontů. Mnohé publikované provenienční studie rozsáhlých souborů archeologické keramiky dokládají unikátní využitelnost této techniky [62].

2. 3. 5. Identifikace mineralogického složení střeptových hmot a glazur (OM, XRD, IR, RS, TA atd.)

Základní metodou pro hodnocení mineralogického složení je vedle optické mikroskopie (OM) v procházejícím světle také rentgenová difrakce (XRD) nejlépe v kombinaci OM, dále STA, IR, RS.

Světelná optická mikroskopie (OM) v procházejícím světle je základem „keramické petrografie“, kdy se některé vlastnosti minerálů (např. štěpnost, reliéf, tvar, stavba a pleochroismus) sledují v lineárně polarizovaném světle (PPL) a ve světle polarizovaném ve dvou rovinách (tzv. zkřížené nikoly XPL) se hodnotí, např. zhášení a interferenční barvy [63-64]. Na základě znalostí optických a tvarových vlastností minerálů jsou pak identifikovány u výbrusů nízkopálené keramiky jednotlivé minerály a při využití petrografie mohou také poskytnout informace o horninovém složení ostřiva a charakteru základní matrix. Mikroskopickým pozorováním lze zachytit ojedinělá zrna minerálů, která budou svým množstvím pod mezí detekce ostatních metod, typickým příkladem jsou destičky slíd. Na základě identifikovaných minerálů, stavu hran zrn, barevnosti a pleochroismu matrix lze orientačně určit teplotu výpalu včetně oxidačně/redukčních podmínek. [9,30-31,56-57]. Při analýzách střeptové hmoty pomocí tenkých výbrusů se hodnotí společně matrix a ostřivo i póry a optická mikroskopie je stále stěžejní metodou hodnocení keramických materiálů vyrobených z jílových surovin. Poskytuje informace o minerálním a horninovém složení ostřiva, o základních mikrostrukturních znacích (velikost, tvar, množství, distribuce a orientace zrn a pórů) a charakteru matrix [9,30-31].

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je analytická metoda zabývající se studiem interakce vzorků s rentgenovým zářením. Tato metoda umožňuje určit fázové složení vzorků, identifikovat přítomné krystalické fáze, případně i určit jejich strukturu. Při průchodu monochromatického rentgenového záření látkou dochází k pružnému ohybu (difrakci) paprsků. Směr a intenzita difraktujících paprsků závisí na vnitřní struktuře vzorku. V amorfním vzorku jsou atomy rozmístěny nepravidelně a příspěvky k celkové intenzitě difraktovaného záření se vzájemně vyruší. Naopak u vzorku s periodickou strukturou příspěvky k celkové intenzitě difraktovaného záření vzájemně interferují a v určitých směrech, specifických pro konkrétní krystalovou strukturu, se sčítají. Interferované záření je detekováno a zaznamenáno ve formě difraktogramu. Pro měření difraktogramů bývají používány práškové vzorky pigmentů, surovin a keramických hmot rozetřené v achátové misce, popř. při hodnocení glazur lze použít i plošné vzorky při dodržení rovinnosti vzorku. Metoda umožňuje identifikovat primární (ze surovin) a sekundární minerály (vytvořené při výrobě, resp. výpalu), množství amorfní fáze, krystalické korozní produkty apod. (Tab. II a IV).

Infračervená spektrometrie (IČ) je metoda založená na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, kdy dochází k přechodům mezi vibračními hladinami základního elektronového stavu, popř. změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólových momentů molekul. Výsledné infračervené spektrum látky představuje závislost propustnosti (transmitance) T , absorbance A , příp. reflektance R na vlnočtu či vlnové délce. Spektrum vzorku lze měřit v transmisním (záření prochází vzorkem) nebo reflexním (záření se odráží od vzorku) módu. Při analýze práškových vzorků se často uplatňují reflexní techniky. Metoda zeslabeného totálního odrazu **ATR** (attenuated total reflection), což je univerzální účinná technika bez nutnosti speciální přípravy vzorku. ATR technika je založena na principu úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu z materiálu s vysokým indexem lomu. Měřený vzorek je pro dostatečný průnik záření ve formě evanescentní vlny v dokonalém kontaktu s krystalem. ATR technika je velmi rychlá a účinná forma infračervené spektroskopie, poskytující kvalitní spektrum podobné spektru v transmisním módu. Spektra se následně zpracují v příslušném programu (např. Omnic). Pro techniku ATR se používají práškové vzorky s měřením ve spektrálním rozsahu např. $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} a dobou měření cca 70 s. Speciální technikou pro měření IR

spekter práškových i celistvých vzorků s nepravidelným povrchem je difuzní reflexe DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy), kdy dochází k fokusaci infračerveného paprsku na pevný vzorek a difuzně rozptýlené záření je vhodným optickým zařízením převedeno na detektor [57]. Tato technika je vhodná pro rozlišení např. minerálů, jejichž transmisní spektra jsou velmi podobná (např. kalcit a aragonit). Lze ji použít např. k identifikaci hydroxylových skupin rehydroxylovaných zbytků po výpalu jílových minerálů a tím získat podpůrnou informaci o přítomnosti „metajílů“ v keramické hmotě [23-24].

Ramanova spektroskopie (RS) je dalším typem metody vibrační molekulové spektroskopie. Základem metody je neelastický optický rozptyl záření (Ramanův rozptyl), jehož podstatou je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření. Ramanova spektroskopie podobně jako infračervená poskytuje informace o vibračních a rotačních stavech molekul. V Ramanově spektru je intenzita pásů úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu. Nevýhodou Ramanovy spektroskopie je možné riziko vzniku intenzivních fluorescencí, které překryjí celé spektrum. Ramanova a infračervená spektra mohou u většiny molekul, v závislosti na symetrii molekuly a jednotlivých vibračních pásů, být vzájemně komplementární. Obě metody se uplatňují při studiu a analýze pigmentů, barviv, pojiv, korozních vrstev či surovin, ať už organických či anorganických směsí. Ramanova spektroskopie patří mezi nedestruktivní analýzy a podle typu instrumentace lze Ramanova spektra měřit v makro, mikro i nano měřítku. [65]

Termické analýzy (TA - DTA, DSC, TGA, STA, TMA, DIL) umožňují sledování procesů probíhajících při tepelném zatížení vzorků (Obr. 3). Při jeho ohřevu dochází k vyvolání nebo změně intenzity sledovaného procesu např. dehydratace, dehydroxylace, rozkladné reakce, tání, krystalizace a transformační přeměny (Tabulka II), které mohou být doprovázeny změnou hmotnosti, objemu, uvolňováním nebo spotřebováním energie, změnou vodivosti atd. Podle vlastnosti, jejíž změna je sledována jako funkce teploty se nazývá i příslušná analýza [66]:

- Termogravimetrická analýza (TGA) - měří se hmotnost vzorku v závislosti na teplotě,

- Diferenční termická analýza (DTA) - měří se rozdíl teplot mezi vzorkem a standardem při ohřevu nebo při chladnutí,
- Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) - měří se tepelný tok dodávaný do referenční látky, tak aby teplotní rozdíl mezi vzorkem a standardem byl nulový,
- Termomechanická analýza (TMA) - sleduje se deformace vzorku při zatížení v závislosti na teplotě,
- Simultánní termická analýza (STA)
- Dilatometrie (DIL) - měří délkové změny (DZ) vzorku.

Tepelné zatížení vzorku probíhá podle určitého programu a může být dynamické (zahřívání nebo ochlazování) nebo statické (při konstantní teplotě v závislosti na čase). V současné době existuje řada termoanalytických metod, mezi nejpoužívanější patří TGA, DTA a DSC, které lze označit jako tzv. primární, na ně navazují další, sekundární metody (např. při TGA dojde rozkladem ke změně hmotnosti spojené s uvolněním plynných produktů, které jsou následně detekovány další metodou EGA, Evolved Gas Analysis). Současné měření více vlastností v průběhu jednoho experimentu provádí tzv. simultánní termická analýza (STA) a popisuje se zkratkou použitých metod např. TG/DTA, TG/DTA EGA-MS, TG/EGA-IR (MS-hmotnostní spektrometrie, IR- infračervená spektroskopie). V případě nízkopálené keramiky se termickými analýzami sledují např. procesy dehydratace/dehydroxylace složek střepevé hmoty (zbytky jílových minerálů, slídy), rozkladné reakce uhličitánů, vyhořívání uhlíku apod.

Ke studiu souladu systému glazura - střepevá hmota, určení koeficientů délkové teplotní roztažnosti KTR glazury a střepe, identifikaci charakteristických teplot glazur (transformační teplota T_g , teplota nasazení T_n , teplota deformace T_d) a stanovení napěťových stavů systémů po výrobě i po dlouhodobém užívání či uložení se využívá termodilatometrie (DIL) a termomechanická analýza (TMA). Dilatometrie slouží k měření délkových změn kusového vzorku střepevé hmoty nebo glazury při ohřevu nebo během chlazení ve zvoleném teplotním režimu. Termomechanická analýza je založena na sledování mechanických vlastností (např. deformace) kusového vzorku během ohřevu. Obě metody lze použít v kombinaci s dalšími analýzami k identifikaci typu poškození glazury nebo střepe např. v souvislosti s vlhkostní roztažností střepeových hmot. Výhodou TMA je především možnost měření velmi malých vzorků především historických glazur.

Mezi další případné analýzy patří metody založené na luminiscenci materiálů (fotoluminiscence) a příp. na radioaktivitě (radiouhlíková metoda), na změně magnetické susceptibility vzorku (termomagnetometrie), na změně optické vlastnosti např. index lomu (termooptometrie), na charakteristice zvukových vln po průchodu vzorkem (termoakustometrie), na záznamu zvuku vydávaného vzorkem při ohřevu (termosonometrie), na změně dalších elektrických vlastností např. vodivosti (termoelektrometrie).

2. 3. 6. Barevnost

Velmi často se hodnotí barevnost glazur a také barevnost střepových hmot, protože souvisí nejen se surovinovým složením, ale také s podmínkami výpalu (oxidace/redukce, teplota, prodleva). Barvu materiálu z pohledu lidského oka nelze vyjádřit fyzikálním hodnocením záření, ale užívá se kolorimetrie [40], což je optická metoda vyjadřující smyslový vjem barvy pomocí trichromatických souřadnic standardních barevných prostorů. K hodnocení barvy byly navrženy různé systémy, které jsou většinou označeny podle jmen autorů (Ostwaldova, Munsellova, Hunterova aj.). Metoda měření barevného prostoru přijatá Mezinárodní komisí pro osvětlování (International Commission on Illumination CIE) definuje barevnou jakost chromatičností a relativní intenzitou světla odraženého nebo vystupujícího z předmětu osvětleného světelným zdrojem D65 s tabelovaným rozložením spektrální energie. K číselnému vyjádření barevnosti se užívá trichromatických souřadnic standardních barevných prostorů (RGB, XYZ, Lab).

Barevnost práškových vzorků ve formě tablet (např. po měření XRF), povrchů rovných fragmentů rezných nebo dekorovaných vzorků lze také vyjádřit pomocí barevného pravoúhlého systému CIELAB neboli Lab, který je definovaný chromatickými souřadnicemi L^* , a^* a b^* . Barevný prostor Lab byl zaveden jako prostor stejných barevných diferencí a umožňuje posouzení barevných odchylek. Hodnota L^* je označení měrné světlosti (v rozsahu hodnot 0–100 %), souřadnice a^* označovaná jako redness udává vztah mezi červenou ($a > 0$) a zelenou ($a < 0$) barvou a souřadnice b^* nebo yellowness udává vztah mezi žlutou ($b > 0$) a modrou ($b < 0$) barvou.

Stabilní pórovité střepové hmoty mohou mít různě vysoké hodnoty nasákavosti a **pórovitosti podle typu keramiky** (např. kachle 17 hmotn.% resp. 30 hmotn.%, viz

P3A). Při nižších teplotách výpalu mohou obsahovat např. muskovit, popř. i zbytky jílových minerálů (Tab. II), které jsou zdrojem stárnutí. Rehydroxylaci lze prokázat identifikací hydroxylových skupin (IČ) a uvolňováním vodní páry při tepelné zátěži (TA). U středně a výše pálené keramiky včetně porcelánu bývají identifikovány minerály, které krystalizovaly v průběhu výpalu, typickými představiteli jsou mullit a cristobalit.

2. 4. Konzervování - restaurování stabilní glazované keramiky

2. 4. 1. Restaurátorský záměr a fotografická dokumentace

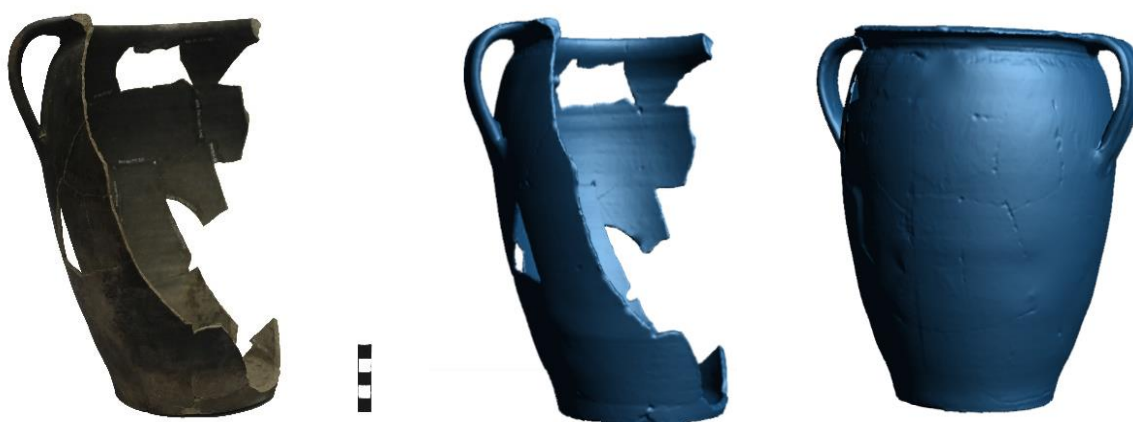
Restaurátor má dle § 14, odst. 10 zák. č. 20/1987 Sb., a § 10 vyhlášky č. 66/1988 Sb., závaznou povinnost před vlastním restaurováním, vypracovat tzv. restaurátorský záměr vycházející z provedeného restaurátorského průzkumu a související s budoucím uplatněním zrestaurovaného předmětu. Předchází mu předběžný restaurátorský průzkum, podrobná vstupní fotodokumentace a laboratorní průzkum. Na základě zjištěných poznatků je následně vytvořen a zadavateli předložen odborný restaurátorský záměr, který je nedílnou součástí restaurátorského zásahu.

Restaurátorský záměr obsahuje návrh veškerých technických a technologických postupů v potřebném rozsahu a použitých novodobých materiálů, které by měly být plně reverzibilní. Vychází z požadavků zadavatele, který určí, zda se mají keramické artefakty kompletně nebo částečně zrestaurovat, případně uvést do stavu vhodného pro prezentaci, publikační, výzkumnou činnost. Restaurátor musí dodržet etické konzervátorsko-restaurátorské principy a respektovat charakter střepového materiálu (tj. minimalistické zákroky, respektovat původní podobu, zpomalit proces stárnutí, zajistit reverzibilitu zásahů i odstranitelnost vnesených materiálů, zachovat maximum informací). Výsledkem je předpokládaný rozsah prací, včetně možných alternativ s uvedením specifikace použitých přístrojů, nástrojů a pomocných materiálů, včetně jejich charakteristiky (chemické názvy, složení, vlastnosti, výrobní/obchodní označení, výrobce/dodavatel atp.) a s uvedením případných rizik a výhod.

Zadavatel restaurování musí být seznámen s koncepcí pracovního návrhu a technologického rámce restaurování a odsouhlasit jej. Restaurátor se zavazuje pracovat v mezích určených záměrem a součástí dokumentu je i rozpočtová kapitola. Odsouhlasený postup restaurování lze však modifikovat podle nových výsledků, zjištěných během prováděných zásahů.

Fotografická dokumentace

Součástí profesionálního restaurování je zajišťování fotografické dokumentace restaurovaného předmětu. Restaurátoři musí zvládnout pravidla fotografické dokumentace, aby mohli zachytit každou fázi své práce i kvůli budoucím zásahům a také jako podklad pro revizi všech učiněných kroků (kontrola/identifikace změn během ošetření exponátů). Fotografie předmětu s měřítkem a barevnou škálou (ideálně ze všech pohledových stran) je základní nástroj dokumentace pro zachycení rozdílného stavu předmětu před, během a po vlastním restaurátorském zásahu. Veškeré fotografie jsou nedílnou součástí restaurátorských karet a zpráv.



Obr. 6: Ukázka využití 3D scanneru, vlevo běžný snímek, uprostřed kopie, vpravo doplnění

V současné době je v rámci možností jednotlivých pracovišť využíván 3D scanner, který umožňuje zachycení stavu předmětu před restaurováním, vizualizaci předpokládaného restaurátorského zásahu a provedení korekce navrženého zásahu. Použitím 3D scanneru lze zachytit velké množství informací (rozměrové proporce, dispozice, struktura) najednou. Lze tak zdokumentovat velmi křehké, degradované předměty bez rizika poškození při přímé manipulaci za účelem vystavování či pro studijní účely. V návaznosti je možné pomocí skenů vytvořit kopie (Obr. 6 uprostřed), či dále skeny upravovat a zrekonstruovat původní vzhled předmětů (Obr. 6 vpravo). V současné době se i přistupuje k tisku výplní pro doplnění archeologických nálezů z důvodu zpevnění. Pomocí tisku je možné vytvořit i vnitřní podpurnou strukturu, která je vytvořena přesně pro vybraný předmět. [67-69]

2. 4. 2. Postupy čištění

Pro zvolení správné **metody čištění stabilních keramických** objektů je třeba charakterizovat stav a typ střepové hmoty a případné povrchové úpravy v rámci restaurátorského průzkumu (Tabulka IV). V případě pórovité keramiky může jít o materiál s vysokou otevřenou pórovitostí spojenou s nízkou mechanickou pevností. Glazované povrchy mohou obsahovat jak nečistoty (zeminu apod.), tak krusty popř. i produkty biokoroze. U bohatě zdobených porcelánových nálezů je nezbytné postupovat velmi opatrně při čištění dekorů a zlacení.

Vodou odstranitelné nečistoty

Většinou se jedná o hrubé nečistoty jako je písek, jíla, zemina, včetně nálepu hlíny nebo prachu. I v případě stabilní keramiky je nutné postupovat opatrně, aby nedošlo k odření, obroušení, poškrábání povrchů a hran.

Při **ručním čištění za sucha** jsou střepy nejdříve ručně mechanicky očištěny z obou stran od větších ložisek nečistot. Tvrdé sedimenty se odstraňují mechanicky např. pomocí klasických chirurgických skalpelů, jehel, stomatologickými nástroji, apod., jemné usazeniny lze odstranit štětcem. Čistit je třeba s velkou opatrností, jinak hrozí poškrábání povrchů a ztráta povrchových úprav, plastické výzdoby dekorací, detailů opotřebení apod. **Ruční čištění za mokra** se provádí klasicky pod proudem vlažné vody. Při čištění v lázni je nutné používat dostatečně velké nádoby s častou výměnou vody a závěrečným oplachem v čisté vodě. Při čištění zejména tenkostěnného glazovaného materiálu je vhodné používat destilovanou nebo deionizovanou vodu. Mytí se provádí jemnými krouživými pohyby, za pomoci přiměřeně velkých, různě tvarovaných pomůcek (kartáčků, mycích houbiček, štětců atp.). Velmi se osvědčily čistící tyčinky ProTouch Micro Paint Brush, používané v dentální hygieně, s jemným vláknem uspořádaným do kulovitého tvaru, opatřené rukojetí ohebnou do libovolného úhlu. Umožňují čištění i těžko přístupných míst. K očištění vnitřních částí nádob je vhodné použít molitanový štětec. **Detergenty** jsou používány, pokud nečistoty nelze odstranit jen vodou a glazura není poškozena korozí. Pro tyto účely lze do lázně přidat zředěný nejlépe neionogenní detergent (např. Tween 20, Triton XL-80N nebo Synpetronic A-7, ředí se 1:20 až 1:10). Dále se používají např. Altapon EPA, Flavol AO, Spolapon AOS 146, se základním zředěním na cca 1% roztok ve vodě, popř. se vytvoří pěna, která se houbičkou aplikuje přímo na povrch střepů. Po čištění

s detergentem je třeba provést dokonalý oplach čistou vodou. **Chemické čištění** pomocí rozpouštědel se používá zejména na odstraňování mastných nečistot a prachových map, k eliminaci nečistot v prasklinách a v neposlední řadě při rekonzervačních zákrocích. Vhodným prostředkem je roztok ethanolu a vody (poměr se volí dle stupně znečištění od 1:0,6 až po 1:1) a lze ho také použít k čištění zkorodovaných povrchových vrstev glazur. Na dočištění, ale i na vlastní čištění, lze použít i samotný ethanol. Lze také použít roztok ethanol/acetón/voda. Chemikálie se aplikují podle potřeby celoplošně (ponorem do lázně) nebo lokálně (stíráním tamponky, obklady). **Čištění pomocí gelů** představuje nové moderní možnosti snímání nečistot z povrchů. Nanáší se přímo na ošetřovaný povrch tupováním štětcem a působí jako houba, protože kapilárním působením do sebe absorbují povrchové nečistoty. Na ošetřovaném povrchu vytvoří navíc vrstvu, zabraňující pronikání nečistot dovnitř střepe. Používá se např. agarový gel - doba působení je 20 minut, pláty z agaru jsou systematicky přikládány a odnímány z povrchu [70] - nebo xanthanová gelová směs, připravená rozpuštěním krémově zbarveného prášku ve vodě [71]. Znečištěný gel se odstraňuje deionizovanou vodou např. tampóny.

Přístrojové čištění lze použít, pokud jsou střepy dostatečně stabilní. Používají se **tlakové vodní** čističky s tlakem vody např. cca 0,5–1 MPa. **Čištění povrchů parou** vyvíjenou v přenosném „steameru“ pod nízkým tlakem (0,1–0,4 MPa), je výhodné zejména u porcelánu, nesmí se však používat u zlacení a musí se velmi opatrně postupovat u nízkotavných dekorů. **Ultrazvukové čištění** se používá výhradně u stabilního střepového materiálu, k čištění tvarově náročných artefaktů (2–6 minut, výkonem 30–50 W v roztoku vody a detergentu), dále při odsolování, případně jako závěrečný krok po chemickém čištění (1–2 minuty, výkonem cca 30 W, cykly lze podle potřeby opakovat). Tento způsob čištění se nesmí používat u křehkých a popraskaných materiálů s trhlinami a popraskanou glazurou.

Vodou neodstranitelné nečistoty

Mezi vodou nerozpustné nečistoty se řadí v první řadě solné výkvěty a také korozní produkty. Vždy je třeba velmi pečlivě zvážit, zda je nutné k chemickému čištění přistoupit a upozornit zadavatele na případná rizika. K chemickému čištění se přistupuje i při řešení mikrobiologického napadení a při rekonzervaci předmětů, ošetřených v minulosti. Při **chemickém čištění** jsou nejdříve odebrány vzorky nečistot pro jejich identifikaci příslušnými analýzami. Chemické čištění se používá pouze

na střepy stabilní a na znečištění ložiskové i celoplošné, které podle současných znalostí není možné jinak odstranit. **Chemické čištění** vyžaduje počáteční očištění střepů za mokra (popř. alespoň navlhčení čistých střepů), aby nedošlo k pronikání chemických látek a nečistot do střepové hmoty.

K aplikaci čistících roztoků se nejčastěji používá:

1) Kapková metoda - vhodná pro ošetření jednotlivých střepů menších rozměrů, u velmi malého rozsahu znečištění. Kapka aplikovaná pipetou, kapátkem, jemným štětcem, tampónkem, na povrch střepu rozruší nečistotu.

2) Lokální tampónování - vhodné pro ošetření jednotlivých střepů, s větším rozsahem znečištění. Tampónování se provádí rolováním tampóny z bavlny, netkané textilie nebo gázy, mulovým chirurgickým tamponem, namočeným v příslušném prostředku.

3) Zábalové obklady - vhodné pro ošetření jednotlivých střepů i větších rozměrů, artefaktů menších rozměrů, s menším rozsahem znečištění. Obkladové zábaly jsou uznávány jako jeden z nejbezpečnějších způsobů odstraňování nečistot, aniž by ovlivňovaly integritu nebo detaily povrchu ošetřovaného předmětu. Obklady se připravují z gázoviny, netkaného textilu, celulózových vláken (Arbocel® BC 200, Arbocel® BC 1000) nebo z absorpční zeminy (Laponit RD). Pro zpomalení odpařování a maximalizaci účinnosti se obklad překrývá polyethylenovou (PE) folií (Obr. 7). Čas potřebný k odstranění povrchových nečistot se pohybuje od několika minut až po několik hodin.



Obr. 7: Práce se zábalovým obkladem z Arbocelu® BC 1000, namočeném v 10% roztoku peroxidu vodíku

4) Ponor do roztoku - u většího množství střepů, artefaktů větších rozměrů, u celoplošného rozsahu znečištění. Doba působení roztoku se určuje podle zasažení a dochovanosti ošetřovaného materiálu na cca 1–10 minut. Poté se materiál vyjme z lázně, opláchně, osuší a vizuálně zkontroluje. Je lepší ponořit keramiku několikrát na krátkou dobu, než dlouhodobý ponor. Postup se opakuje, dokud se neodstraní všechny nečistoty.

5) Čištění přes bariérní vrstvu - chemikálie nebo obklad se aplikuje přes vrstvu japonského papíru, chránícího keramiku před přímým kontaktem s chemikálií.

Na závěr jakéhokoliv chemického čištění je nutné vždy provést několikanásobný oplach, jehož cílem je odstranění jak všech použitých čistících roztoků, tak vzniklých reziduí. Oplach pod tekoucí vodou v kombinaci s lázní (nejlépe demineralizovaná voda) se provádí tak dlouho, dokud nemá výluh neutrální pH. [72-73]

Chemické prostředky se volí na základě zkoušek rozpustnosti přítomných nečistot. V případě čištění skla se před zásahem rozlišuje znečištění korozními produkty (tyse odstraňují) a vlastní korozní vrstvy skleněného předmětu, u kterých se odstranění nedoporučuje [48].

V případě glazovaných povrchů je problematika odstranění ještě ztížená výrazně menší vrstvou glazury oproti tloušťce skleněných střepeů a jejím umístěním na keramickém substrátu. Stejně jako u skla je dokonalé vymytí chemických látek ze zkorodované glazury navíc přilnuté k pórovitému střepeu velmi problematické. Některé prostředky dříve používané např. kyseliny fluorovodíková a trihydrogenfosforečná se nesmí používat, protože rozpouští nejen skelnou fázi glazury, ale také v případě HF keramický střepe resp. porcelán. V literatuře jsou uváděny i další prostředky používané v minulosti (např. hexametrafosforečan sodný ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) [74], Chelaton 3 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), amoniak (NH_4OH) [74]) od nichž se upouští, protože mohou poškodit nejenom střepeovou hmotu, ale především i glazuru a vést k její korozi (viz kap 2. 1. 3. Stárnutí keramiky, degradace glazované keramiky, defekty str. 27). Zejména olovnaté glazury mají velmi nízkou odolnost vůči organickým kyselinám a je nutné pečlivě zvážit jejich použití (v literatuře [74-76] jsou pro čištění koroze doporučené CH_3COOH , HCOOH , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), popř. je vyloučit. Je vhodnější použít např. velmi nízké koncentrace anorganických kyselin [74-81] např. 3–5% roztoky HCl , které se používají také k odstranění krust tvořených uhličitany. Obecně se vždy začíná s méně koncentrovanými vodnými roztoky (nízké jednotky procent). Je však nutné zjistit koncentraci příslušné čistící látky dodávanou výrobcem, resp. u publikovaných koncentrací tato informace často chybí. Peroxid vodíku používaný v restaurátorské praxi k odstranění korozních produktů je dodáván v několika koncentracích (12%, 30%, 35%, 50%), doporučovaná počáteční koncentrace 3% [74,79]. K odstranění produktů mikrobiologického napadení se také

používá 3% H₂O₂ [74,79], ethanol (C₂H₅OH) [75], popř. biocidní prostředky (např. Lignofix, Bochemit) v doporučeném ředění. Zajímavostí je případ keramických dlaždic, kdy byly skvrny způsobené řasami odstraněny jejich vyjmutím ze zdi a kalcinací při teplotě 550 °C [82].

2. 4. 3. Konsolidace popraskané glazury

Konsolidace se provádí v oblastech uvolněné nebo odlupující se glazury. Konsolidant se vnáší pod okraje uvolněné glazury podle rozsahu poškození jemným štětcem, injekční stříkačkou nebo infuzí. Ke konsolidaci lze v tomto případě použít 3–15% roztok Paraloidu B72[®] v ethanolu, acetonu nebo toluenu, použít lze i kombinace rozpouštědel. Aplikovat je možné i epoxidová adheziva (vzhledem k viskozitě se nejlépe osvědčil HXTAL NYL – 1, Araldit 2020[®]) nebo akrylátové disperze (Lascaux Hydro Grund 750, Disperze K 9). Vždy je nutné volit konsolidant s ohledem na typ střepové hmoty (póroviny x slinutina) a v souladu s již použitou materiálovou bází.

2. 4. 4. Lepení

Lepení je zásadní restaurátorský zásah, který vyžaduje zručnost, trpělivost a orientaci v problematice správného výběru adheziv.

Vyhledávání fragmentů

Vyhledáváním se určuje pozice každého střepu. Systematické ukládání střepů již při čištění mnohonásobně ulehčuje vyhledávání pro následnou fyzickou rekonstrukci. Je praktické střepy třídit podle polohy v těle předmětu – okraje, dna, ucha atd. Dalším kritériem je sledování charakteristických střepových znaků, kterými jsou barva střepového fondu, vnitřní/vnější zabarvení střepového pláště, plastická výzdoba, charakter povrchové úpravy, dekor, tvar, velikost a vzhled hran. Dále specifikace lomů podle tvaru, velikosti, vzhledu, délky, zakřivení, barvy (čerstvé lomy mají sytou barvu, starší lomy vybledlou). Na vnitřní straně střepů se hledají stopy po vyhlazení, vyleštění horizontálními, event. vertikálními tahy úzkých nástrojů za sucha, otisky hladítek, šablon, žlábků modelace, soustředné kruhy po točení.

Obr. 8: Zkouška sesazení polychromní zoomorfní figurky

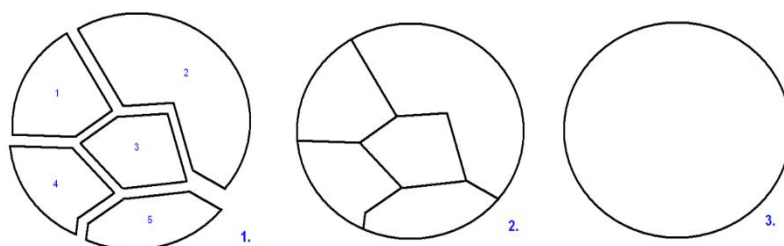


Stopy po výpalu, teplota a typ atmosféry v peci, ve které probíhalo pálení (redukce/ oxidace). Velmi složité je vyhledávání střepů, na které

působily rozdílné podmínky dlouhodobého uložení. Během vyhledávání stabilního, zejména tenkostěnného materiálu, je možné sousedící střepy ihned provizorně spojovat lepicí páskou (Scotch® Magic Invisible), (Obr. 8).

Postup vlastního lepení

Před lepením slinutého materiálu se lomové plochy musí odmastit (ethanol, aceton, toluen). Pokud by byly lepené povrchy znečištěny (např. otisky prstů), mohlo by dojít ke špatné adhezi pojiva. Před samotným lepením je třeba zvážit nad plošně rozloženým pláštěm nádoby postup lepení (Obr. 9).



Obr. 9: Schematické znázornění postupného lepení střepů

Přiměřené množství adheziva se pak nanese na očištěné lomové plochy, celoplošně nebo bodově, tak aby nevznikaly přetoky okolo lepeného spoje. Čerstvě slepené střepy se umísťují do nádob s vhodnou velikostí a náplní (balotina, rýže, lněné semínko apod.). Posunu lepených částí ve spoji (vlastní hmotností střepů) se brání zafixováním spoje pomocí např. dřevěných kolíčků. [83]

Kapilární lepení je využíváno zejména u tenkostěnného slinutého materiálu. Adhezivum pronikne vztlínáním do páskou fixovaných střepových lomů. Nejprve se vyhledané střepy nejlépe zesodu nanečisto slepí nastříhanými proužky lepicími pásky. V případě silnějších střepů se přidává i jeden proužek z lícové strany. Na spáskované střepy se bodově nanáší kapka adheziva akupresurní jehlou nebo párátkem. Strategie nanášení kapek se volí podle polohy pásky, např. na začátek a na konec střepu nebo doprostřed. V případě nedostatečného proniknutí adheziva z vnějšku je možné ho nanést i z druhé strany. Po zaschnutí adheziva se pásky provlhčí vatovou tyčinkou, namočenou v deionizované vodě, a odstraní se jemně skalpelem, aniž by došlo ke stržení povrchových vrstev, zlacení, malby atd. Přetoky adheziva se ze střepů dají odstranit seříznutím skalpelem a případně se jemně dočistí rozpouštědly (acetonem atp.).

Používaná adheziva

Při volbě adheziva pro lepení keramických střepeů při restaurátorském zásahu je sledována především jejich reverzibilita, stabilita (chemická i fyzikální), pevnost a adheze ke keramickému střepeu. Zde je zcela zásadní, zda se jedná o pórovité střepey nebo slinutý materiál. Mezi další hlediska patří: estetický vzhled, bezbarevnost, inertnost vůči restaurovanému materiálu, odolnost vůči stárnutí (za definovaných podmínek působení tepla a světla) a stabilita optických vlastností. Mezi historická adheziva, s kterými se lze setkat při rekonzervaci keramiky patří: polysacharidy (škroby, dextriny), proteiny (kliš, želatina, kasein) a přírodní pryskyřice (šelak).

V současné době se adheziva dělí především podle chemického složení [84]:

- **polyvinylacetáty (PVAC)** – polyvinylacetátová adheziva se řadí do skupiny disperzních adheziv. V disperzních systémech je polymer přítomen ve formě velmi malých částic (0,1 až 1 μm), které jsou rozptýleny ve vodném prostředí. Aby nedocházelo k jejich koagulaci, používají se k jejich dispergaci povrchově aktivní látky a ochranné koloidy (například polyvinylalkohol). Součástí disperzí jsou i další látky – aditiva, která například upravují hodnotu pH a další uživatelské vlastnosti. PVAC je ve vodě nerozpustný, ale dochází k botnání. Rozpouští se v toluenu, esterech, ketonech a chlorovaných uhlovodících. Výhodou tohoto typu pojiv je stálost na světle, elasticita, velmi dobrá přilnavost k povrchu a aplikovatelnost. [85-86]. Z polyvinylacetátových komerčně dostupných adheziv se nejčastěji používají například Dispercoll D2 (D3), Duvilax BD 20, Pattex WOOD, Mowilith DMC 2, Rhodopas, Vinamul N 6525. [85-90]. Používají se k lepení pórovité keramiky. Stále řešenou problematikou je však uvolňování těkavých látek (VOC) z některých PVAC adheziv v souvislosti s případnou chemickou nestabilitou restaurovaných nebo pomocných materiálů popř. jiných materiálů umístěných v blízkosti restaurované keramiky.
- **polyvinylalkoholy (PVAL)** – adheziva na bázi polyvinylalkoholu jsou rozpustná ve vodě a tvoří čiré, bezbarvé roztoky. Vytvořený film adheziva je velmi stabilní při působení ultrafialového záření (oxidace). [86,91] Mezi nejčastěji používaná PVAL adheziva při restaurování keramiky patří Gelvatol, Rhodoviol, Mowiol, Polyviol. [85,89]

- **polyvinylbutyraly (PVB)** – pro většinu aplikací bývají změkčovány (dibutylftalátem, dioktylftalátem, trikresylfosfátem atd.), jsou aplikovány ve formě disperzí. PVB jsou odolné vůči působení slunečního záření, kyslíku i ozonu. Mezi hlavní zástupce PVB adheziv patří například Butvar B98, Mowital B30H, Rhovinal [89].
- **akryláty** – obsahují jako hlavní kopolymerační složku estery kyseliny akrylové (zvyšuje adhezi k řadě materiálů) a methakrylové. Výběrem monomerů lze ovlivnit pružnost a pevnost výsledných kopolymerů. Mezi nejčastěji používaná komerčně dostupná adheziva disperzního typu patří Lascaux 498HV, K498, Cleotoo, Plextol D 498 resp. B 500, Primal AC 35, které jsou vhodné především pro pórovitý střep. V případě roztokových lepidel se používá pro pórovitý i slinutý střep Paraloid B72[®] v acetonu, popř. toluenu nebo xylenu, a dále Paraloid B67[®] a další např. Technovit 4004. [47,89,92-95]
- **epoxydy** – jsou zástupcem chemicky tuhneoucích adheziv. Příprava epoxidového adheziva spočívá ve smíchání epoxidové pryskyřice s tvrdidlem. Dobu vytvrzení lze zkrátit zvýšením teploty [85]. Při lepení pomocí epoxidových adheziv dochází k vytvoření téměř nereverzibilního spoje, proto jsou tato adheziva používána pouze při lepení velkých slinutých keramických nádob, nebo na spoje, u kterých se nepředpokládá, že je bude nutné rozpojit. Po vytvrzení epoxidová pryskyřice není rozpustná, ale pouze botná v některých rozpouštědlech, takže je nutné ji odstranit ve zbotnalém stavu mechanicky. Výhodou těchto adheziv jsou jejich mechanické vlastnosti, odolnost vůči vlhkosti, rozpouštědlům, ředěným kyselinám a teplotám od – 20 °C do +80 °C. Mezi nejznámější epoxidová adheziva patří HXTAL NYL – 1, Araldite 2020[®], Epo-Tek 301, Sikadur, AKEMI MS 76, UHU plus endfest. [88-89,92,96-98]

Další specifickou skupinou lepidel využívaných při restaurování keramiky (např. k lepení dočasných spojů, které se následně odstraní nebo k lepení pórovitého střeptu tlustostěnných nádob) jsou tavná adheziva, která se na lepený spoj nanáší ve formě taveniny. Jedná se o termoplastické polymery, u kterých dochází k vytvoření spoje jejich ochlazením. Většina komerčně dostupných tavných adheziv jsou nejčastěji kopolymerem ethylen-vinylacetátu, polyamidy, termoplastické polyestery s přidávkou dalších aditiv (plniva, změkčovadla, stabilizátory), která upravují aplikační vlastnosti. Jejich velkou výhodou je, že tuhnou velmi rychle, což může být pro lepení některých keramických artefaktů žádoucí. [76,87,93] Pro restaurátorskou praxi je zásadní,

aby pevnost spoje nepřesáhla pevnost keramiky a při mechanickém zatížení nedošlo k poškození ve střepech. Hodnocení pevností spojů keramický střepech-pojivo-keramický střepech je však poměrně problematické. V rámci předložené metodiky byly zpracovány návrhy postupů hodnocení pevnosti spojů dvou systémů:

- ✓ stabilní pórovitá keramika-pojivo-stabilní pórovitá keramika,
- ✓ slinutá keramika-pojivo-slinutá keramika,

kteřím svým provedením simulují restaurátorské zásahy a následnou manipulaci s předmětem po zásahu (Příloha 2A). V rámci tohoto testování byla prokázána nutnost dlouhodobé separace ploch tenkostěnných porcelánových vzorků např. 10% hmotn. roztokem Paraloidu B72® v acetonu.

2. 4. 5. Doplnění ztrát

Při doplnění ztrát jde o imitaci původního materiálu, kde by doplněné části měly být jasně odlišitelné od těch původních. Doplněná plocha by neměla podle současných etických kodexů přesáhnout 1/3 z dochovaného exponátu. [80]

Základní postup při doplnění ztrát

Testováním v rámci předložené metodiky (Příloha 2B) bylo potvrzeno, že před doplněním ztrát u střepech s otevřenou pórovitostí je vhodné provést **separaci lomových ploch střepech**. Důvody této **dlouhodobé separace** jsou především:

- ✓ uzavření otevřených pórů, aby do nich nepronikl výplňový materiál a nedošlo ke kontaminaci střepechové hmoty,
- ✓ snazší reverzibilita výplňového materiálu.

Krátkodobá, preventivní separace

Chrání střepech před znečištěním a kontaminací během vlastního doplnění ztrát a usnadňuje i odstraňování stop po reprodukčním materiálu [83,98]. Zpracováváný předmět se z obou stran natře ochranným separačním nátěrem a po ukončení doplnění a následných mechanických korekcí se separační nátěr snadno odstraní ve vodě namočenou houbičkou atp. K separování se nejčastěji používají průmyslově vyráběné separátory, např. vodný Lukopren® S separátor, jednosložkové latexy např. Lastix, Humbrol Maskol), detergenty, např. Tween 20, Triton XL-80N Syntapon – L, Altapon EPA nebo „tekuté rukavice“ např.: Dermaguard.

Metody doplňování ztrát

V keramické restaurátorské praxi se ztráty doplňují **technikami**:

- **Ručním modelováním ztrát přímo na ošetřovaném objektu.**
- **Ručním modelováním ztrát přímo na ošetřovaném objektu pomocí listové šablony** kopírující celý vnější profil restaurovaného tvarově souměrného předmětu. [98]
- **Ručním modelováním ztrát mimo ošetřovaný objekt**, kdy se vymodelovaný doplněk po retuši přilepí k základně.
- **Tmelením ztrát přímo na ošetřovaném objektu**, kdy se menší plošné defekty zejména u nestabilního materiálu (trhliny, štěrby, spáry, malé ztráty, drobné ztráty v místech lomu apod.) vyplní tmelem plochým koncem špachtle a tím opticky předmět sjednotí.
- **Odléváním ztrát do forem mimo ošetřovaný objekt**, kdy se odlitý doplněk po retuši přilepí k základně (Obr. 10).
- **Lokálním odléváním vhodné licí suspenze na podkladovou formu** (otevřenou, uzavřenou) přímo na ošetřovaném exponátu.



Obr. 10: Průběh doplňování a lepení: vlevo-příprava silikonové formy (zn. Efco) otiskem ze zachované levé nohy chřta, uprostřed-Arteston zalitý do svlékací silikonové formy, vpravo-odlitek přilepený k pahýlu pravé nohy (HXTAL NYL – 1)

Formy pro doplňování ztrát [83,98]

- **Otevřená forma** - nejrozšířenější dolévání ztrát, tzv. na hladinu, jednostranně naformátovaná podložka se používá zejména na doplňování plošných ztrát.
- **Uzavřená forma** - doplňování do uzavřené formy naformátované podle předlohy z obou stran se používá zejména u artefaktů se stejnou tloušťkou střepe na okrajích.

Používají se dentální ploténkové vosky Ceradent® nebo EW-extra®. Oboustranně identický otisk musí mít správně vytvořenou vtokovou soustavu, tj. malý nalévací a odvodušňovací otvor.

Současná materiálová báze vhodná pro doplňování

K doplňování stabilní pórovité i slinuté keramiky se nejčastěji se používají sádrové kaše s různými míchacími poměry, jemností částic, dobou tuhnutí a smrštění po ztuhnutí, pro slinuté pak i výplně epoxidové. V rámci předložené metodiky bylo provedeno porovnání vhodnosti jednotlivých typů výplňových materiálů pro modelové vzorky simulující stabilní pórovité i slinuté střepové hmoty. Byly hodnoceny pevnosti spojů, barevnost, zpracovatelnost a schopnost vytvoření požadovaného reliéfu (Příloha 2B). K doplnění ztrát u stabilní keramiky lze použít alabastrovou sádro, jako je např. Alamo S, Alabaster Plaster a Artestone. Kromě sádry lze použít také samotvrdnoucí hmoty a tmely.

Doplňky je možné vytvořit z 30–60% hmotn. roztoku Paraloidu B72® rozpuštěného např. v acetonu, s vhodným plnivem (např. mikrobalotinou) lze dosáhnout hustoty potřebné pro lití nebo nanášení. Do směsi lze přidat i velmi malé množství barevně odpovídajícího práškového pigmentu.

V rámci experimentálních prací byly testovány i epoxidové systémy (HXTAL NYL – 1, Araldite 2020®, Epo-Tek 301 a Milliput®), které lze plnit např. plavenou křídou, mramorovou moučkou, pyrolitickým oxidem křemičitým, skleněnou mikrobalotinou, oxidem zinečnatým, kaolinem apod. Restaurátor si tak může vyrobit epoxidový tmel přidáním plniva v poměru 1:1 až 1:4. Vždy se provádí zkoušky použitelnosti, protože poměr se může lišit podle způsobu použití (lití, tmelení apod.). Nejlepší výsledek se navrhuje do restaurátorského záměru. Epoxidové výplně jsou po vytvrzení hutné, pevné, tvrdé a mají dokonale hladký povrch. Před jejich aplikací je vhodné provést dlouhodobou separaci lomových ploch střepů 5–20% hmotn. roztokem Paraloidu B72® v acetonu, ev. ethanolu nebo toluenu), která zajistí snadnější odstranění epoxidového doplňku v budoucnosti.

Doplňování ztrát epoxidovými výplněmi umožňuje i vrstvení, kdy každá vrstva může být jinak obarvená a poslední může obsahovat čistý epoxid, simulující glazuru. Na ztráty malých formátů (trhliny, drobné odštěpky) lze do uzavřených i otevřených forem nanášet nízko viskózní epoxid např. akupunkturou jehlou nebo přímým litím.

Pro ruční modelování a tmelení lze epoxid konzistence pasty aplikovat špachtlí otřenou v mastku. Finální stav pak domodelovat špachtlí namočenou v ethanolu. Vytvrzené epoxidové doplňky lze do jisté míry dotvořit podle potřeby mechanickým opracováním. Následně je možné přetřít výplně tenkou vrstvou daného epoxidu, čímž dojde k částečnému zprůhlednění a zvýšení lesku výplně. Dalšími možnostmi vytváření výplní je jejich 3D tisk z vhodných materiálů.

2. 4. 6. Povrchová úprava doplněných ztrát

Cílem barevné retuše je na nově přidaných doplňcích napodobit barevnost původních keramických střeptů, ale zároveň je zřetelně rozpoznat od originální keramiky, což je v souladu s mezinárodně uznávanými etickým kodexy (od tzv. Benátské charty až po Code of Ethics ICOM) [2,99]. Nicméně je nutné zdůraznit, že při barevné retuši ztrát u glazovaných předmětů je velmi důležité sladit barevné odstíny komerčně vyráběných barviv a pigmentů s leskem glazury. Očekává se, že zákrok zůstane co nejméně viditelný a rušivý, přesto při pohledu zblízka čitelný.

Barevné retuše vždy jako první krok zahrnují provedení zkoušek namíchaných odstínů vhodných barev (např. akrylátové zn. FolkArt®ACRYLIC, odstíny lze snadno míchat a mají dobrou přilnavost) a kombinací pigmentů (např. zn. Kremer, Schmincke). Vynikajících výsledků dosahují také samotné epoxidové systémy (HXTAL NYL – 1, Araldite 2020®) s přidavkem vhodného odstínu barvy (temperové, akrylátové), ev. pigmentu (Obr. 11). Nejlepší vybrané výsledky barevných kombinací se zaznamenávají do restaurátorské zprávy.

Imitace glazury se schvaluje již v Restaurátorském záměru. Absence glazury napomáhá rozlišit dochované od nahrazených částí, což je v souladu se současnými etickými zásadami restaurování. Nanášením barev i tzv. studených glazur airbrush technikou lze docílit vzhledu, bez viditelných přechodů mezi originálním střeptem a doplňkem (problém s rozlišitelností). Vrstvu samotné glazury lze imitovat 5–15% hmotn. roztokem Paraloidu B72® (rozpuštěného např. v ethanolu). Velmi dobrých výsledků dosahují i samotná epoxidová adheziva (např. tenká vrstva HXTAL NYL-1, naneseného jemným štětcem po zaschnutí dobře simuluje optické vlastnosti transparentních glazur, dokáže imitovat i jejich lesk, používá se také, aby se na exponátu nevyskytovalo příliš druhů vnesených materiálů). V praxi se také

používají komerčně dostupné lesklé i matné „glazury“ k nanášení za studena (např. zn. Golden, Lascaux), které lze barevně přizpůsobovat práškovými pigmenty.

Imitace zlacení bývá často aplikována, protože zlato má tendenci k otěru. Čištěním může být poškozeno nebo odstraněno. Proto je vhodné provést zkoušku odolnosti zlacení, jemným tupováním vatovou tyčinkou namočenou v teplé vodě popř. s přídavkem detergentu. Zlaté linky a šrafování lze namalovat tekutým zlatem používaným k restaurování značky KOKOLO S. A. ultrajemným měkkým tenkým štětcem. Zlatá barva na bázi kovových pigmentů má vynikající krycí schopnost a vysoký lesk napodobující vzhled zlata. Nejlepší výsledky dává použití plátkového zlata.



Obr. 11: Odlitek pravé zadní nohy chřta po barevné retuši Aralditem 2020® doladěným Francouzským okrem světlým a Zinkovou bělobou (zn. Kremer), vpravo - Odlitek okraje misky po imitaci glazury nanesením GOLDEN Porcelain Restoration Glaze Gloss a Matte

2. 4. 7. Zásady pro vhodné depozitární uložení restaurovaných předmětů z glazované keramiky

Posledním úkonem, týkajícím se následné péče o keramické předměty po konzervátorsko-restaurátorském zásahu, vyplývajícím i z Dokumentu o profesi konzervátora-restaurátora AMG, je poskytnout vlastníkovvi informace o ochranném režimu památky. [4] Restaurátor navrhuje vhodný depozitární režim a základní metodiku péče o předmět po ošetření, pravidla pro prezentaci, transport atp.

Relativní vlhkost (RV)

Pro zpomalení procesu stárnutí zrestaurovaných keramických předmětů i s ohledem na použité pomocné materiály je nutné uložit je v prostředí s optimálními, stabilními klimatickými podmínkami. Především nesmí docházet k náhlým změnám teploty

a vlhkosti. Většina muzeí v Evropě a Spojených státech přijala úroveň $50 \pm 5\%$ relativní vlhkosti vzduchu [100], což koresponduje s doporučenými hodnotami pro deponování sbírkových předmětů v České republice [101]. Při překročení doporučených hodnot např. při $>60\%$ RV nastává zvýšené riziko pro růst plísní. Při vysoké vlhkosti dochází k urychlení stárnutí střeptových hmot, které je spojeno s procesem vlhkostní roztažnosti a snížením mechanické pevnosti. To může vést až k poškození lepených spojů a k deformaci objektů. Vlhkost vzduchu se koriguje v depozitární místnosti za použití odvlhčovačů nebo naopak zvlhčovačů.

Teplota

Teplotní podmínky by měly být v rozmezí $15\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ideálem je $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ s maximálním kolísáním v rozmezí $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 24 hodin [91,101]. Kolísání teploty může být problematické především pro pomocné materiály (adheziva, pojiva, pigmenty apod.).

Polutanty

Mezi **pevné polutanty** se řadí prachové mikročástice, popílek, dehtové látky, saze, fragmenty lidské kůže, textilní vlákna. Lze sem také zařadit spóry a mycelia plísní, bakterie a produkty jejich metabolismu. Limit pevných polutantů, tolerovaných v depozitárních prostorech, je maximálně $75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, ideálem je koncentrace do $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. [102] Na reliéfním keramickém povrchu se prachové částice snadno zachytí, následně absorbují vzdušnou vlhkost a vytváří tzv. prachové skvrny.

Prach musí být odstraňován z povrchu objektů nasucho opatrným oprašováním měkkými vlasovými štětci z přírodních vláken.

Mezi **plynné polutanty** se řadí vzdušné plyny a škodliviny z vnějšího prostředí. V oblasti kulturního dědictví jsou hlavním zdrojem anorganických plynných polutantů oxidy (např. SO_2 , NO_x , CO_x), NH_3 , O_3 a sulfidové sloučeniny (H_2S , COS , CS_2) a jejich reakce se vzdušnou vlhkostí. Hlavními korozními plynnými médii pro muzejní objekty jsou však organické těkavé látky (VOCs), které obsahují karbonylovou skupinu (např. HCHO , CH_3CHO s příslušnými kyselinami mravenčí a octovou). Limit plynných polutantů tolerovaných v depozitárních prostorech je $5\text{--}10\text{ ppb}$. [102-103]

Koroze vyvolaná zvýšenou přítomností plynných polutantů organických kyselin byla zachycena v několika muzejních sbírkových depozitech [104-106] a u mnoha typů muzejních předmětů (byla pozorována tvorba výkvětů hydratovaných solí organických

kyselin). Organické sloučeniny se mohou uvolňovat z dřevěných úložných systémů, jiných sbírkových předmětů (např. maleb) či podlah. Parametry a čistota vzduchu se monitoruje v depozitních i výstavních prostorách klimatizačními jednotkami a pro uložení předmětů je vhodná volba monomateriálových vitrín a depozitářů.

Světelné podmínky

V depozitářích, ale i v dlouhodobých expozicích, by se měly minimalizovat účinky světla, protože poškození světlem je kumulativní a nevratné. Mezi negativní změny způsobené účinkem světla patří degradace barviv, pigmentů doprovázená barevnou změnou. UV záření způsobuje chemickou degradaci některých pomocných materiálů zejména adheziv. Standardní úroveň intenzity světelného záření by se měla pohybovat v rozsahu 50–250 luxů [88,101], dlouhodobě by neměla přesáhnout úroveň 300 luxů [102], celková roční expozice pak 100 000 lxh/rok. Množství UV záření má být co nejnižší (pod 30 $\mu\text{W}/\text{lm}$), v žádném případě by ale nemělo přesáhnout hodnotu 75 $\mu\text{W}/\text{lm}$. [101] Ochranu proti účinkům vnějšího světla zajišťují mechanické zábrany na oknech, jako jsou okenice, žaluzie, závěsy, UV fólie, atp. K osvětlení depozitáře je pak vhodné osvětlovací zařízení o nízké intenzitě s odfiltrovanou UV složkou, jako jsou např. světelné LED diody a pásy, optická vlákna atp.

Specifika uložení keramiky v depozitáři

Podmínky dlouhodobého uložení mají podstatný vliv na stabilitu zrestaurovaných keramických předmětů. Keramické předměty jsou křehké, citlivé na otřesy, pády, vibrace a náročné na opatrnou manipulaci. Základní uložení jednotlivých artefaktů musí být provedeno tak, aby nedošlo k jejich poškození nebo pádu; v prostředí, kde je nutné provádět pravidelnou údržbu, aby se snížilo riziko jejich poškození prachem, vlhkostí, plísněmi a napadení škůdci. Menší předměty a samostatné fragmenty je nutné ukládat do sáčků nebo krabiček (z neagresivních materiálů), běžně se užívají papírové sáčky. Celé keramické předměty je vhodné ukládat do ochranných, na míru zhotovených, pouzder [82] a prokládat/ obalovat je např. nekyselým hedvábným papírem s 3% alkalickou rezervou CaCO_3 , (pH 8,5), bublinkovou fólií, PE fólií, ev. textilií DuPont™ Tyvek® pro transport a skladování uměleckých předmětů. V depozitáři by měly být keramické předměty uloženy v uzavřených prachotěsných skříních nebo obalech. V dlouhodobých expozicích by měly být instalovány do vitrín,

splňujících podmínky dlouhodobého depozitárního uložení (prachotěsnost a minimální výkyvy teploty a relativní vlhkosti).

Manipulace s exponáty

S restaurovanými keramickými předměty by měli manipulovat pouze profesionálové z řad konzervátorů, restaurátorů či poučený personál. Jakákoliv manipulace představuje pro keramiku velké riziko, může dojít k poškrábání, otlučení až rozbití exponátu. Při přenášení na větší vzdálenosti je nutné předmět transportovat uložený ve vystlaném pevném kontejneru z neagresivních obalů. Veškerá manipulace s keramickými předměty by měla probíhat nad pracovní plochou s měkkou podložkou a v bavlněných rukavicích.

Transport by měl být zorganizován jedním dopravním prostředkem přímo na místo určení. Při převozu exponátu se musí dbát na bezpečnou manipulaci a na kvalitní zabalení. Předmět by měl být dokonale samostatně obalen jemným hedvábným, nekyselým papírem, event. zaizolován do fólie, polyethylenové (PE) pěny tlumící nárazy. Dno krabice je třeba odizolovat proti vibracím např. blokovým pěnovým polystyrenem, PE fólií s bublinkami apod. Volné prostory v přepravním boxu by měly být vyplněny měkkým pružícím materiálem (vzduchové polštářky, polystyrénová drť). Je třeba označit správnou orientaci a opatřit bezpečnostními nápisy.

Péče o zrestaurované keramické předměty - čištění

Porcelán a glazovaná keramika by měly být chráněny i před potřísněním vodou. Glazura často obsahuje mikrotrhlínky, do nichž může v důsledku potřísnění vodou vniknout prach nebo jiné nečistoty. Omývání vlažnou vodou mohou být pouze předměty s neporušenou glazurou, a to až po důkladném oprášení za sucha.

Kontrola stavu zrestaurovaných předmětů

Stav zrestaurovaných artefaktů, které jsou již nějakou dobu uloženy v depozitáři, je nutné pravidelně kontrolovat. Obecně se doporučuje minimálně jednou za dva roky provést revizi stavu předmětu s případnými rekonzervačními zásahy drobného charakteru tak, aby se jeho životnost neustále prodlužovala a nedocházelo ke snižování jeho komplexní hodnoty. Velmi praktické je, když poslední strana Konzervátorské zprávy (viz kap. 2. 4. 9.) obsahuje tabulku (Tab. VI), do které odborný pracovník vyplňuje informace o provedené revizi.

Tab. VI: Tabulka o provedených revizních zákrocích

Datum revize	Kdo revidoval	Shledaný stav	Provedené zásahy	Doporučené datum příští revize
15. 09. 2021	Svobodová	Odpadlé ouško	Přilepeno HXTAL NYL – 1	15. 09. 2023

Výstavní režim

I klimatické parametry ve výstavních prostorách musí být po celou dobu výstavy udržovány konstantní, tj. bez velkých výkyvů. Relativní vlhkost vzduchu ve výstavních sálech se doporučuje udržovat na hodnotě 50 % s maximálními výkyvy ± 5 %, teplota by měla být v rozmezí 20 ± 2 °C. Je třeba vytvořit takové zabezpečení restaurovaných předmětů, aby byly eliminovány další negativní vlivy jako otěr způsobený saháním na předměty návštěvníky, případně poškození dětmi, vandaly (včetně problematického chování osob pod vlivem alkoholu, omamných látek apod.), nalepení žvýkaček, potřísnění od nápojů, náhodné nárazy, atp.

2. 4. 8. Restaurátorská zpráva

Dle Zákona o státní památkové péči č. 20 Sb. ze dne 30. března 1987, ve znění zákona 242/92 Sb., je povinností vypracovat ke každému ošetřenému předmětu konzervačně-restaurátorskou zprávu, jejíž nedílnou součástí jsou textové informace, fotografická dokumentace a případně kresebná dokumentace. Restaurátorská zpráva je připojována k ošetřenému předmětu po dokončení prací, ale nejpozději při předání zrestaurovaného díla, aby bylo možné podle použitých metod, pomocných materiálů a chemikálií korigovat jeho následné uložení, veřejné prezentace, rekonzervační zákroky apod.

V současnosti neexistuje standardizace restaurátorských zpráv, pouze metodické pokyny Národního památkového ústavu. [99] Každá instituce si vytváří vlastní strukturu zpráv, nicméně by v nich měly být obsaženy informace uvedené v Tab. VII. Kompletní dokumentace musí být vedena jako trvalý záznam.

Restaurátorské zprávy se ukládají v archivech veřejných institucí a jsou k dispozici badatelům, ale i široké veřejnosti ve smyslu zákona ČNR č. 106/1999 Sb., o svobodném přístupu k informacím („Zákon o informacích“). Restaurátorské zprávy si lze prezenčně prohlédnout a nastudovat, ale s vědomím, že se na ně vztahuje autorský zákon.

Tabulka VII: Informace obsažené v restaurátorské zprávě

<p>1 – Identifikace předmětu</p> <p>Název předmětu.</p> <p>Lokalita - místo nálezů, bližší určení místa, katastr, kraj, okres, obec, objekt, umístění v objektu, budova - jednoznačná lokace nebo zaměření, adresa: ulice, číslo popisné, číslo parcely.</p> <p>Rok výzkumu. Číslo výzkumu. Datum vykopání.</p> <p>Vedoucí archeologického výzkumu, archeolog, autor nálezové zprávy.</p>	<p>Nálezové okolnosti:</p> <p>Typ naleziště, např.: sídlištní objekty, sídliště, hrobový kontext, žárové pohřebiště, kulturní vrstva, pohřebiště.</p> <p>Číslo objektu/kontextu. Vrstva. Číslo bedny, číslo sáčku.</p> <p>Vlastnické vztahy: Majitel, vlastník. Investor, zadavatel včetně kontaktu. Projekt.</p> <p>Přidělená signatura předmětu.</p>	<p>Datum převzetí materiálu ke zpracování.</p> <p>Odpovědný restaurátor, ev. úplný seznam fyzických osob zúčastněných na restaurování.</p> <p>Konzervátorské pracoviště – adresa, místo realizace restaurátorských prací.</p> <p>Datum zahájení ošetření.</p> <p>Fotodokumentace (fotograf, pracoviště).</p> <p>Datum ukončení ošetření. Adresa uložení předmětu po restaurování.</p>
<p>2 – Popis předmětu</p> <p>Druh materiálu. Typologický popis předmětu. Funkce předmětu.</p> <p>Přibližné datování, časové zařazení nálezů, kultura, základní historické zařazení, století.</p> <p>Vše, co se podaří zjistit o způsobu výroby, technologiích, vzniku předmětu, o základních výrobních surovinách, použitých technikách vytváření, výzdobě, povrchové úpravě, typu povrchu, režimu výpalu apod.</p> <p>Případně údaje o dílně, kde byl předmět vyroben, o umělci apod. Značky, kolký</p>	<p>Základní údaje o zpracovávaném předmětu</p> <p>Kvalita, charakter materiálu, druh střepu.</p> <p>Tloušťka (síla) střepu [mm].</p> <p>Rozměry: výška předmětu [mm], průměr okraje [mm], dna [mm]. Další vhodné rozměry.</p> <p>Počet dochovaných fragmentů [ks].</p> <p>Hmotnost předmětu [g].</p> <p>Barva střepového materiálu (např. podle barevné vzorkovnice MUNSSELL® Soil Color Charts).</p>	<p>3 – Konzervátorský a restaurátorský záměr</p> <p>Koncepce restaurátorského záměru, více viz kap. 2. 4. 1.</p> <p>4 – Komplexní vyhodnocení průzkumných a výzkumných prací a učiněných zjištění</p> <p>Konzervátorské zkoušky – zkoumání vizuální, mechanické</p>

<p>5 – Nálezový stav předmětu před zásahem</p> <p>Stav, v jakém se předmět dostal na stůl v restaurátorské laboratoři. Popis poškození, degradace. Popisuje se každý jev viditelný na objektu: defekty, trhliny, praskliny a příčiny poškození. Usazeniny nahromaděné na povrchu, výkvěty, biokoroze. Deformace, rozsah mechanických poškození, ztráty povrchového materiálu, a v případě potřeby i nákres. Popis chybějících částí. Identifikují se předchozí restaurátorské zásahy.</p>	<p>6 – Kompletní postup a průběh konzervačně-restaurátorských prací</p> <p>V této kapitole je třeba podrobně, ale srozumitelně, zachytit způsob ošetření, sled postupů a popis jednotlivých zásahů, včetně použitých materiálů, pomůcek, zařízení atp. Popsat obtíže a omyly v diagnóze a v průběhu prací.</p> <p>7 – Stav a popis předmětu po ošetření</p> <p>Popisuje se celkový stav předmětu po zásahu. Vyhodnocují se nové poznatky z průběhu restaurování. Informuje se o zbylých fragmentech a jak s nimi bylo naloženo.</p>	<p>8 a – Seznam použitých technologických prostředků, chemikálií a pomocných materiálů</p> <p>Přehled aplikovaných materiálů (včetně popisu, složení, vlastností), koncentrace, použitá rozpouštědla. U všech materiálů je přínosné uvádět výrobní, obchodní označení, výrobce, dodavatele. U chemikálií uvádět i chemické názvy, šarže. Stručné zdůvodnění jejich volby. Přidat i bezpečnostní a technické listy. Komerční výrobky mění své názvy a složení, některé typy tmelů se mohou přestat vyrábět a pak zpětně není možné zjistit jejich složení. Uvést zde, jakým způsobem jsou vnesené pomocné materiály odstranitelné. [48]</p>
<p>8 b – Seznam použitých laboratorních nástrojů, pomůcek a zařízení použitých při konzervaci, restaurování.</p> <p>9 – Doporučené klimatické podmínky a způsob uložení. Kontrola stavu předmětu. Více viz kap. 2. 4. 1.</p>	<p>10 – Dokumentace</p> <p>Kresebná dokumentace schematicky znázorňuje rozsah různých typů a druhů poškození, ztrát, degradace původního materiálu, rozsah starých, ale i nových doplňků. Pro snazší představu se zakresluje rozsah oblastí, které byly podrobeny různým typům konzervačního nebo restaurátorského zásahu, např. konsolidace, doplnění ztrát apod. Zákresy mohou informovat i o rozsahu použití různých druhů materiálů a technologií.</p>	<p>Další dokumentace a přílohy podle povahy věci:</p> <p>Obrazová část restaurátorské zprávy může obsahovat i speciální fotodokumentaci: IR snímky, luminiscenční snímky, fotografie mikrořezů, mikroskopické fotografie, makrofotografie, RTG snímky, tomografie apod. U digitální fotografie se uvádí typ přístroje a formát, v němž jsou fotografické snímky pořízeny (např. formát JPEG, TIFF). Restaurátorské zprávy o předešlých zásazích, historické písemné a obrazové prameny, odborné posudky, publikace o restaurovaném předmětu apod.</p>

Seznam použité související literatury:

- [1] Zákon o památkové péči 20/1987, [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1987-20>
- [2] Benátská charta z r. 1964, [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: <https://www.icomos.cz/images/dokumenty/benatska-charta.pdf>
- [3] ČSN EN 15898 (961509), 2020. Ochrana kulturního dědictví - Základní obecné termíny a definice. Praha: Český normalizační institut.
- [4] Dokument o profesi konzervátora-restaurátora, [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: <https://www.cz-museums.cz/web/amg/zakladni-dokumenty-amg/dokument-o-profesi-konzervatora-restauratora>
- [5] Kutmanová, L., Cyprisová, L., Kloužková, A. Vývěsní štít cechu hrnčířů, čištění a průzkum keramického reliéfu. Fórum pro konzervátory – restaurátory. Brno: Technické muzeum v Brně, 2015, 100-104. ISSN 1805-0050.
- [6] Hajmanová, D., Kloužková, A., Svobodová, L. Restaurování novověké keramiky z domu 95 „U Mecenáše“. Fórum pro konzervátory – restaurátory. Brno: Technické muzeum v Brně, 2015, 95-99. ISSN 1805-0050.
- [7] Hanykýř, V., Kloužková, A., Svobodová, L. Keramika - Restaurování historických keramických materiálů. Plzeň: Silikátový svaz, 2011. 237-250. ISBN 978-80-86821-63-4.
- [8] Hanykýř, V., Kutzendörfer, J., 2008. Technologie keramiky. 2. vydání, Praha: Silikátový svaz. ISBN 80-903113-1-8.
- [9] Gregerová, M., Čopjaková, R., Beránková, V., Bibr, P., Goš, V., Hanuláková, D., Hložek, M., Holubová Závodná, B., Kristová, L., Kuljovská, Z., Macháček, J., Mazuch, M., Procházka, R., Škoda, R., Všianský, D., 2010. Petroarcheologie keramiky v historické minulosti Moravy a Slezska. 1. vydání. Brno: Masarykova univerzita. ISBN 978-80-210-5168-3.
- [10] Bareš, M., Lička, M., Růžičková, M. K technologii neolitické keramiky. Sborník Praha: Národního muzea v Praze A 35, 1981, 137–228.
- [11] Thér, R., Mangel, T. Inovace a specializace v hrnčířském řemesle v době laténské: model vývoje forem organizace výroby. Archeologické rozhledy. Praha: Archeologický ústav AV ČR, 2014, 66(1), 3-39. ISSN 0323-1267.
- [12] Čapek, L., Těsnohlídková, K., Slavíček, K., Všianský, D., Pracný, P., 2018. Technologie výroby a archeometrické studium středověké keramiky. Plzeň:

Západočeská univerzita. ISBN 978-80-261-0811-5. (Brno: Masarykova Univerzita. ISBN 978-80-210-9050-7.)

- [13] Hanykýř, V., Hrůza, V., Chvátal M., Kloužková, A., Pánková, M., Svobodová, L., Vokáčová, M. *Keramika. Silikátový svaz*, 2011, 45, 52, 102, 105-106, 115, 121, 126, 138, 148-149, 158-159, 185. ISBN 978-80-86821-63-4.
- [14] Schneider, H., Komarneni, S., 2005. *Mullite*. Mörlenbach: Strauss GmbH. ISBN 978-3-527-30974-0.
- [15] Herainová, M., 2002. *Keramické suroviny a jejich úprava*. Praha: Silikátový svaz. ISBN 80-903113-2-67.
- [16] Weiss, Z., Kužvart, M., 2005. *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum. ISBN 80-246-0868-5.
- [17] Chvátal, M., 2011. *Základy geologie. Základy mineralogie keramických surovin*. Edit. Hanykýř, V. Plzeň: Silikátový svaz, 237-250. ISBN 978-80-86821-63-4.
- [18] Petrželka, J., Hanus, V., 2019. *Těžba a úprava silikátových surovin*. 2. vydání. Praha: Silikátový svaz. ISBN 978-80-86821-71-9.
- [19] Melka, K., Šťastný, M., 2014. *Encyklopedický přehled jílových a příbuzných minerálů*. Praha: ACADEMIA. ISBN 978-80-200-2369-8.
- [20] Petránek, J., Březina, J., Břízová, E., Cháb, J., Loun, J., Zelenka, P., 2016. *Encyklopedie geologie*. 1. Vydání. Praha: Česká geologická služba. ISBN 978-80-7075-901-1.
- [21] Hanykýř, V., Kloužková, A., Bouška, P., Vokáč, M. *Stárnutí pórovitého keramického střepu*. Sborník ze semináře *Objemové změny pórovité keramiky*. Hevlín: Silikátový svaz, 2009, 33–43. ISBN 978-80-86821-54-2.
- [22] Kloužková, A., Hanykýř, V., Vokáč, M., Bouška, P. *Stárnutí historické keramiky*. Sborník ze semináře *Objemové změny pórovité keramiky*. Hevlín: Silikátový svaz, 2009, 56–68. ISBN 978-80-86821-54-2.
- [23] Kloužková, A., Zemenová, P., Kohoutková, M., Kloužek, J. *Hydrothermal rehydroxylation of kaolinite studied by thermal analysis*. *Ceramics-Silikáty*. 2013, 57(4), 342-347. ISSN 0862-5468.
- [24] Kloužková, A., Zemenová, Z., Kohoutková, M. *Ageing of fired-clay ceramics: Comparative study of rehydroxylation processes in a kaolinitic raw material and moon-shaped ceramic idol from the Bronze Age*. *Applied Clay Science*. 2016, 119(2), 358–364. ISSN 0169-1317.

- [25] Fabbri, B., Gualtieri, S., Shoval, S. The presence of calcite in archeological ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, 34 (7), 1899-1911. ISSN 0955-2219.
- [26] Traoré, K. T., Siméon, K., Blanchart, P. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramic International*. 2003, 29(4), 377-383. ISSN 0272-8842.
- [27] Escardino, A., García-Ten, J., Saburit, A., Feliu, C., Pilar Gómez Tena, M. Calcium carbonate decomposition in white-body tiles during firing in the presence of carbon dioxide. 2013, 39(6), 6379-6390. ISSN: 0272-8842.
- [28] Siqueira, F. B., Holanda, J. N. F. Application of grifts waste as a renewable carbonate material in manufacturing tiles. *Ceramics International*. 2018, 44(16), 19576-19582. ISSN: 0272-8842.
- [29] Blažek, A., 1972. *Termická analýza*. 1. Vydání. Praha: SNTL.
- [30] Quinn, P. S., 2013. *Ceramic petrography: The interpretation of archaeological pottery & related artefacts in thin section*. Oxford: Archaeopress. ISBN 978-1-905-73959-2.
- [31] Reedy, C. L., 2008. *Thin-section petrography of Stone and Ceramic Cultural Materials*. London: Archetype Publications Ltd. ISBN 978-1-9049 8233-3.
- [32] Herainová, M., 2002. *Glazury, keramické barvy a dekorační techniky*. Praha: Silikátový svaz. ISBN 80-903113-1-8.
- [33] Gulevič, O., 1969. *Technická keramika, glazury a keramické barvy*. SNTL.
- [34] Hanykýř, V., Hruza, V., Chváta M., Kloužková, A., Pánková, M., Svobodová, L., Vokáčová, M. *Keramika. Silikátový svaz*, 2011, 52-82, 100-101,105-106, 118-119, 134,159,180. ISBN 978-80-86821-63-4.
- [35] Eppler, R. A. And M. Obstler. *Understanding glazes*. USA: The American Ceramic Society, 2005. ISBN 1-57498-222-2
- [36] Blažková, G., Žiglitz, J., 2016. *Současný stav poznání raně novověké keramiky v Praze*. Praha archeologická. 1 vydání. Praha: Muzeum hlavního města Prahy. ISBN 978-80-87828-19-9.
- [37] Weiss, G., 2007. *Keramika-umění z hlíny*. Praha: Grada. ISBN 978-80-1954-2.
- [38] Taylor, J. R., Bull, A. C., 1986. *Ceramics Glaze Technology*. Oxford: Institute of Ceramics. ISBN 0080334660.

- [39] Clark, D. E., Zaitos, B. K., 1992. Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors: Principles, Testing, Characterization and Applications. USA: Noyes Publications. ISBN 0-8155-1283-X.
- [40] Kloužková, A., Kolářová, M., Šefců, R., Koteňová, P., Bajoux Kmoníčková, M., Kohoutková, M., M., Randáková, S., Dvořáková, P., Hricková, K., Antoškova, V., 2020. Databáze materiálů užívaných v glazurách. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7592-082-9.
- [41] Chládek, J. Dekorace užitkového porcelánu. SNTL - nakladatelství technické literatury, 1984.
- [42] Fanderlík: Barvení skla-kniha je u Majky, 2009, Práh, 160-162, ISBN 978-80-7252-258-3
- [43] Halsberghe, L. Ceramics threatened by acid-induced salts. Townsend, J. H., Eremin, K., Adriaens, A. Conservation Science 2002: papers from the conference held in Edinburgh, Scotland 22-24 may 2002. London: Archetype. 2003, 18-24. ISBN 1873132883.
- [44] Lanford, W. A., Davis, K., Lamarche, P., Laursen, T., Groleau, R., Doremus, R. H. Hydration of soda-lime glass. Journal of Non-Crystalline Solids. 1979, 33(2), 249-266. ISSN 0022-3093.
- [45] Varshneya, A. K. Kinetics of ion exchange in glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 1975, 19, 355-365. ISSN 0022-3093.
- [46] Cailleateau, C., Weigel, C., Ledieu, A., Barboux, P., Devreux, F. On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water. Journal of Non-Crystalline Solids. 2008, 354(2-9), 117-123. ISSN 0022-3093.
- [47] Tennent, N. H., 1999. The Conservation of Glass and Ceramics. London: James & James (Science Publishers). ISBN 1-873936-18-4.
- [48] Kučerová, I., Zlámalová Cílová, Z., Novák, M., Holubová, B., Knotek, V., Kněžů Knížová, M. Metodika monitoringu a technologie údržby skleněných exteriérových mozaik. 2015. Metodika projektu MK ČR programu NAKI, id. č. DF12P01OVV017, „Technologie údržby a konzervace mozaiky Posledního soudu a metody restaurováníkonzervování středověkého a archeologického skla“. Dostupné z: <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-204166>
- [49] Applied Ceramic Technology: Volume II. 1. Imola: SACMI IMOLA s.c. a r.l., 2002. ISBN 88-88108-55-6.
- [50] Carlini, M., Castellucci, S., Allegrini, E., Giannone, B., Ferrelli, S., Quadraroli E., Saurini, M. T. Ceramic flaws: Laboratory tests and analysis using Scanning

- Electron Microscope to identify surface defects. Journal of the European Ceramic Society. 2014, 34(11), 2655-2662. ISSN 0955-2219.
- [51] Hall, F. P. The influence of chemical composition. Journal of the American Ceramic Society. 1930, 13(3), 182-199. ISSN 1551-2916.
- [52] Lahlil, S., Xu, J., Li, W. Influence of manufacturing parameters on the crackling process of ancient Chinese glazed ceramics. Journal of Cultural Heritage. 2015, 16(4), 401-412. ISSN 1296-2074.
- [53] Coutinho, M. L., Miller, A. Z., Macedo, M. F. Biological colonization and biodeterioration of architectural ceramic materials: An overview. Journal of Cultural Heritage. 2015, 16(5), 759-777. ISSN 1296-2074.
- [54] Kloužková, A., Kolářová, M. Glazury na dlaždicích a zdroje jejich poškození. in Malostranská rotunda svatého Václava v Praze, ed. Čiháková, J. a Müller, M., NPU 2020, str. 147-151. ISBN 978-80-87220-17-7.
- [55] Archeologický ústav AV ČR. Co je archeologický nález [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: <https://www.arup.cas.cz/co-je-archeologicky-nalez/>
- [56] Čapek, L., Těsnohlídková, K., Slavíček, K., Všianský, D., Pracný, P., 2018. Technologie výroby a archeometrické studium středověké keramiky. Plzeň: Západočeská univerzita. ISBN 978-80-261-0811-5. (Brno: Masarykova Univerzita. ISBN 978-80-210-9050-7.)
- [57] Hunt, A., 2016. The Oxford Handbook of ARCHAEOLOGICAL CERAMIC ANALYSIS. Oxford: Oxford university press. ISBN 987-0-19-968153-2.
- [58] ČSN EN ISO 10545-3, 2018. Keramické obkladové prvky - Část 3: Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a objemové hmotnost. Plzeň: Technický a zkušební ústav stavební Praha.
- [59] ČSN 72 5010 (725010), 1989. Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, pórovitosti, objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty vypálených keramických směsí a výrobků.
- [60] ISO 15901-1:2016, 2016. Vyhodnocení distribuce velikosti pórů a porosity pevných materiálů rtuťovou porosimetrií a adsorpcí plynu — Část 1: Rtuťová porosimetrie.
- [61] ČSN EN ISO 18753 (727593), 2006. Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) - Pyknometrické stanovení hustoty keramických prášků. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

- [62] Klesner, C. E., MacDonald, B. L., Dussubieux, L., Akymbek, Y., Vandiver, P. B. Local production and long-distance trade of Islamic glazed ceramics in Central Asia: A compositional analysis of ceramics from Southern Kazakhstan by NAA and LA-ICP-MS. *Journal of Archaeological Science: Reports*. 2019, 26. ISSN 2352409X.
- [63] MacKenzie, W., Adams, A. E., 2011. *Rocks and minerals in thin section - A colour atlas*. 11. vydání. London: Manson publishing. ISBN 978-1-8745-14-0.
- [64] Gregerová, M., Fojt, B., Vávra, V., 2002. *Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů*. 1 vydání. Brno: Moravské zemské muzeum. ISBN 80-7028-195-2.
- [65] Howell, M. G., Chapter 5 - Raman Spectroscopy in Art and Archaeology: A New Light on Historical Mysteries, In: Laane, Jaan. *Frontiers of Molecular Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2009, 133-173. ISBN 978-0-444-53175-9.
- [66] Kloužková, A., Zemenová, P., Kloužek, J., Pabst, W., 2012. Termická analýza, *Studijní materiály 2012*. „Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály“.
- [67] Stergios Fragkos, S., Tzimtzimis, E., Tzetzis, D., Dodun, O., Kyratsis, P. 3D laser scanning and digital restoration of an archaeological find. *MATEC Web of Conferences*. 2018, 178 (4). ISSN 2261-236X.
- [68] Brejcha, M., Brůna, V., Marek, Z., Větrovská, B., 2015. *Metodika digitalizace, 3D dokumentace a 3D vizualizace jednotlivých typů památek*. 1. vydání. Ústí nad Labem: NPÚ. ISBN 978-80-7414-954-2.
- [69] Leronés, P. M., Llamas, J. M., Gómez-García-Bermejo, J., Zalama, E., Oli, J. C. Using 3D digital models for the virtual restoration of polychrome in interesting cultural sites. *Journal of Cultural Heritage*. 2014, 15(2). ISSN 1296-2074.
- [70] Dworoková, D. *Vodní metody pro snímání nečistot a laků z uměleckých malířských děl*. Praha, 2014. Diplomová práce. Akademie výtvarných umění v Praze, Ateliér restaurování malířských děl a polychromovaných plastik. Vedoucí práce Prof. Karel Stret.
- [71] Gleeson, M., 2021. Laser training for our monumental projects team. In: *Artifact Lab: Conservation in Action*. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: <https://www.penn.museum/sites/artifactlab/>
- [72] Cronyn, J. M., Robinson, W. S., 2001. *The Elements of Archaeological Conservation*. 1. vydání. London: Routledge. ISBN 0-415-01207-4.

- [73] Sease, C., 1994. *A Conservation Manual for the Field Archaeologist*. 3. vydání. Los Angeles: University of California. ISBN 0-917956-82-6.
- [74] Hamilton, D. L., 1998. *Methods of Conserving Underwater Archaeological Material Culture*. Conservation Files: ANTH 605, Conservation of Cultural Resources I. Nautical Archaeology Program. [online]. Texas: Texas A&M University. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: <https://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/ConservationManual.pdf>
- [75] Rodgers, B. A., 2004. *The Archaeologist's Manual for Conservation: a Guide to Non-toxic, Minimal Intervention Artifact Stabilization*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. ISBN 0-306-48466-8.
- [76] Svobodová, L. *Restaurování archeologických keramických nádob z polykulturního pohřebního areálu Vliněves 1999–2007*. Sborník z Konference konzervátorů-restaurátorů. Uherské Hradiště, 2010. Brno: Metodické centrum konzervace/Technické muzeum v Brně. 2010, 47-54. ISBN 978-86413-72-3.
- [77] Sigel, T., Koob S. P., 1997. *Conservation and Restoration under Field Conditions: Ceramics Treatment at Sardis, Turkey*. The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works. 1997, 5, 98–115. Dostupné z: <http://resources.culturalheritage.org/wp-content/uploads/sites/8/2015/02/osg005-06.pdf>
- [78] Hamilton, D. L., 1999. *Methods for Conserving Archaeological Material from Underwater Sites*. [online]. Texas: Texas A&M University. [cit. 5. 9. 2021] Dostupné z: <https://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/ConservationManual.pdf>
- [79] Nurul, H. A, Endang, T. W., Mahirta, Farida, Y. P. Y., Raisa, D. *Assessment of Chemical Dissolution Method for Conservation of Underwater Archaeological Ceramics*. American Journal of Applied Chemistry. 2014, 2(5), 85–90. ISSN 2330-8745.
- [80] Blažková, G., Svobodová, L. *Poznávání vývoje restaurátorských technik keramiky na základě studia nálezových deníků z výzkumů na Pražském hradě*. Archaeologia historica. 2020, 4(2), 889–905. ISSN 0231-5823
- [81] Bekič, L., Pešič, M., Mustaček, M., Jožič, A., Čurkovič, M. 2011. *Conservation of Underwater Archaeological Finds Manual*. Zadar: International Centre for Underwater Archaeology in Zadar. ISBN 978-953-56855-0-0.
- [82] Šefcová, P., Kadeřábková, J., Polák, L., Valach, J., Vavřík, D. *Metodika uchovávání, konzervování a restaurování předmětů kulturního dědictví na bázi keramického materiálu (pálená/nepálená hlína)*. 2020. Metodika projektu MK

ČR programu NAKI, id. č. DG16P02M022, „Analýza, popis a archivace souborných informací o vlastnostech předmětů kulturního dědictví a využití těchto informací v restaurátorské, konzervátorské a badatelské praxi“. Dostupné z: <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-432138>

- [83] Svobodová, 2014. Konzervování a restaurování nestabilních keramických nálezů. Ročenka 2013. Olomouc: Archeologické centrum Olomouc, 260–275. ISBN 978-80-86989-26-6.
- [84] Dvořáková, P., Kloužková, A., Kolářová, M., Vokáč, M., Svobodová, L., Kučerová, I. Hodnocení pevnosti systémů pórovitá keramika-pojivo pro aplikace v restaurátorské praxi. Fórum pro konzervátory-restaurátory. 2021, 122–133, ISBN 987-80-87896-98-3.
- [85] Horie, V., 2010. Materials for Conservation – Organic consolidants, adhesives and coatings. 2. vydání. Oxford: Routledge. ISBN 978-0-75-066905-4.
- [86] Klouda, P., 2002. Fyzikální chemie. 2. vydání. Ostrava: Pavel Klouda. ISBN 80-86369-06-4.
- [87] Briš, P., Kuběna, J., Štrkaň, J., 2017. Lepení v praxi. 1. vydání. Praha: Grada. ISBN 978-80-271-0247-1.
- [88] Buys, S., Oakley, V., 2011. The Conservation and Restoration of Ceramics. London: Routledge, Taylor & Francis Group. ISBN 978-0-7506-3219-5.
- [89] Down, J. L., MacDonald, M. A., Tétreault, J., Williams, S. R. Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute – an evaluation of selected poly(vinylacetate) and acrylic adhesives. Studies in Conservation. 1996, 41(1), 19–44. ISSN 0039-3630.
- [90] Alderson, S., Down, J. L., Maines, Ch. A., Williams, R. S., Young, G. S. Potential substitutes for discontinued poly(vinyl acetate) resins used in conservation. Journal of American Institute for Conservation. 2016, 3(58), 158-179. ISSN 01971360.
- [91] Štefcová, P., 2001. Preventivní ochrana sbírkových předmětů. 2. vydání. Praha: Národní muzeum. ISBN 80-7036-129-8.
- [92] Down, J. L., 2015. Adhesive Compendium for Conservation. Ottawa: Canadian Conservation Institute. ISBN 978-0-660-20319-5.
- [93] Heidingsfeld, V. Lepení a lepidla. Sborník přednášek z odborného semináře STOP. 2010, 12, 6–13. ISSN 1212-4168.

- [94] Acton, L., Smith, N., 2003. Practical Ceramic Conservation. 1. vydání. Marlborough: Crowood Press. ISBN 1-86126-483-6.
- [95] Pereira, M. A. S., Pugliesi, R. Penetration of the consolidant Paraloid® B-72 in Macuxi indigenous ceramic vessels investigated by neutron tomography. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section. 2018, A 889, 118-121. ISSN 0168-9002.
- [96] Koob, S., 2014. Adhesives for Ceramics and Glass. In: Present and Prospect on Ceramics & Glass Conservation, National Palace Museum of Korea, Seoul, Korea, National Research Institute of Cultural Heritage (NRICH), Cultural Heritage Administration. 193–202.
- [97] Fabbri, B., Ravanelli G. C., 2004. IL Restauro della Ceramica. 3. vydání. Firenze: Nardini Editore. ISBN 978884044073.
- [98] Svobodová, L., Samsamová, N., Kloužková, A. Metody doplňování ztrát u fajánsového zboží z hradčanských paláců. Fórum pro konzervátory-restaurátory 2020. Brno: Metodické centrum konzervace/Technické muzeum v Brně, 2020, 87-90. ISBN 978-80-87896-81-5.
- [99] Code of Ethics. ICOM. [online]. [cit. 5. 9. 2021] Dostupné z: <https://icom.museum/en/resources/standards-guidelines/code-of-ethics/>
- [100] Safeguarding our Documentary Heritage = Conservation préventive du patrimoine documentaire [CD-ROM]. Paris: UNESCO, 2000.
- [101] Kopecká, I. a kol., 2002. Preventivní péče o historické objekty a sbírky v nich uložené. Praha: Laurus press servis. ISBN 80-86234-28-2.
- [102] Josef, J., 2010. Úvod do preventivní konzervace. In: Úvod do muzejní praxe. Učební texty základního kurzu Školy muzejní propedeutiky. Praha: Asociace muzeí a galerií České republiky. 177–183. ISBN 978-80-86611-40-2.
- [103] Grzywacz, C. M., 2006. Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments. Los Angeles: Getty Publications. ISBN 978-0-89236-851-8.
- [104] Gibson, L. T., Watt, C. M. Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments. Corrosion Science. 2010, 52(1), 172-178. ISSN 0010-938X.
- [105] Robinet, L., Hall, C., Eremin, K., Fearn, S., Tate, J. Alteration of soda silicate glasses by organic pollutants in museums: Mechanisms and kinetics. Journal of Non-Crystalline Solids. 2009, 355(28-30), 1479-1488. ISSN 0022-3093.

[106] Robinet, L., Eremin, K., Coupry, C., Hall, C., Lacombe, N. Effect of organic acid vapors on the alteration of soda silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, 353(16-17), 1546-1559. ISSN 0022-3093.

Publikace předcházející metodice:

- Blažková, G. Painted Pottery in Bohemia. Slipware of the 16th and the 17th Centurie. *Europa Postmediaevalis 2018. Post-medieval pottery between (its) borders*, Archaeopress, Oxford. Velká Británie. 2018, 115-128. ISBN 978-1-78969-188-7.
- Vejsada, O., 2019. Restaurování a rekonzervace renesančních kachlů z hradčanských paláců. Praha. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce Ing. Mária Kolářová
- Pulcová, K., 2019. Rekonzervace berounské keramiky z hradčanských paláců. Praha. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce Ing. Mária Kolářová
- Pulcová, V., 2019. Rekonzervace fajánsových importů z Bayreuthu z archeologických nálezů z Hradčan. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce Ing. Mária Kolářová
- Al Samsamová, N., 2019. Rekonzervace fajánsových importů z Norimberka z archeologických nálezů z Hradčan. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce Ing. Mária Kolářová
- Dvořáková, P., 2019. Hodnocení stability systému keramika-pojivo-keramika. Praha. Diplomová práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková.
- Kloužková, A., Dvořáková, P., Kavanová, M., Kohoutková, M., Pulcová, V. Characterization of ceramic bodies and glazes oc faiences from Hradčany palaces. *Jahodná*. 2019, 13(1), 158-162. ISBN 978-80-553-3314-4. Dostupné z: http://web.tuke.sk/seminar_PKM/TEXT/2019/Proceedings_PKM_2019.pdf
- Kloužková, A., Kavanová, M. Identification of defects of surface ceramic finishing. Preparation of ceramic materials, *Jahodná*. 2019, 13(1), 115-128. ISBN 978-80-553-3314-4. Dostupné z: http://web.tuke.sk/seminar_PKM/TEXT/2019/Proceedings_PKM_2019.pdf
- Kavanová, M., Kloužková, A., Dvořáková, P., Šefců, R. Characterization of pigments and dyes of surface finishing using Raman spectroscopy. *Jahodná*. 2019, 13(1), 99-102. ISBN 978-80-553-3314-4. Dostupné z: http://web.tuke.sk/seminar_PKM/TEXT/2019/Proceedings_PKM_2019.pdf

- Kloužková, A., Šefců, R., Turková, I., Kolářová, M., Bajoux Kmoníčková, M., Dvořáková, P. Multi-instrumental characterization of decorative layers in glazed ceramic reliefs from the Schwarzenberg Palace in Prague. *Ceramics-Silikáty*. 2019, 93(4), 449-459. ISSN 1804-5847. Dostupné z: https://www.irms.cas.cz/materialy/cs_content/2019_doi/Klouzkova_CS_2019_0041.pdf
- Svobodová, L., Samsamová, N., Kloužková, A. Metody doplňování ztrát u fajánsového zboží z hradčanských paláců. *Fórum pro konzervátory-restaurátory 2020*. Brno: Metodické centrum konzervace/Technické muzeum v Brně, 2020, 87-90. ISBN 978-80-87896-81-5.
- Šefců, R., Kloužková, A., Hricková, K., Bajoux Kmoníčková, M. Andrea della Robbia – dílna: Materiálový průzkum reliéfní glazované terakoty. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2020, 10(2), 32-40. ISSN 2571-4384.
- Kloužková, A., Kohoutková, M., Kolářová, M., Blažková, G., Šefců, R., Dvořáková, P., Bajoux Kmoníčková, M. Multi-methodical study of Early Modern Age archaeological glazed ceramics from Prague. *Heritage Science*. 2020, 8(82). ISSN 2050-7445.
- Náhunková, P., 2020. Hodnocení stability systému keramika-pojivo-keramika. Praha. Diplomová práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková
- Kloužková, A., Kolářová, M., Šefců, R., Kottenová, P., Bajoux Kmoníčková, M., Kohoutková, M., Randáková, S., Dvořáková, P., Hricková, K., Antošková, V., 2020. Databáze materiálů užívaných v glazurách. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7592-082-9.
- Pelikánová, M., 2021. Separace systémů keramika – výplňový materiál. Praha. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková
- Kolářová, M., Kloužková, A. Koroze glazur vlivem plynných polutantů. *Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech, Pardubice*. 2020, 63-67. ISBN 978-80-7560-296-1.
- Kolářová, M., Kloužková, A., Dvořáková, P. Studium chemické odolnosti a stability glazur. *Sborník příspěvků 23. ročníku: Konference o speciálních anorganických pigmentech a práškových materiálech*. 2021. ISBN 978-80-7560-222-0.
- Kolářová, M., Kloužková, A., Stodolová, K., Dvořáková, P., Kohoutková, M., Kloužek, J. Interaction of historical lead glazes with corrosive media. *Ceramics – Silikaty*. 2021, 65(4), 417-426. ISSN 0862-5468.

Příloha 1 Metodiky konzervování-restaurování glazované keramiky

Modelová studie identifikace zdrojů poškození povrchových úprav kachlů a reliéfů z hradčanských paláců

1A - Teorie studia napěťových stavů systému glazura - střeptová hmota a identifikace původu poškození glazur

1B - Aplikace navrženého postupu studia souladu systémů glazura - střep a zjištění zdrojů defektů renesančních kachlů a reliéfů

1C - Defektoskopie glazovaných povrchů různých typů keramiky – působení korozního prostředí (VOC, anorganické kyseliny, biodegradace)

Program Národní kulturní identity (NAKI II)

projekt s identifikačním číslem č. DG18P02OVV028 řešeného v letech 2018-2022. „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu“

A - Teorie studia napěťových stavů systému glazura - střeptová hmota a identifikace původu poškození glazur

Na řešení této části metodiky se podíleli: Alexandra Kloužková¹, Mária Kolářová¹, Jaroslav Kloužek¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

ÚVOD

Glazované povrchy archeologických nálezů mohou vykazovat různé formy a stádia poškození, které mohly být způsobeny již během výroby (např. nevhodnou volbou glazury pro daný střep, při nanášení apod.) nebo během dlouhodobého užívání (např. mechanické poškození, koroze agresivními médii z prostředí a další degradační procesy, viz kap. 2. 1. 3. včetně Tab. III).

Při studiu degradace a identifikace možných zdrojů defektů je nutné zahrnout také možnost působení vnějších faktorů např. podmínky uložení v odpadních jímkách. Dalším významným procesem, který může přispět k výslednému stupni poškození, je stárnutí střeptové hmoty, kdy dochází k objemové expanzi působením vzdušné či půdní vlhkosti.

Cílem studia napěťových stavů bylo především vytvořit postup hodnocení souladu systému glazura - střepová hmota a identifikace zdrojů poškození archeologické glazované keramiky. [23,107-108] Pro zajištění souladu glazury se střepovou hmotou a dosažení požadované kvality glazovaného výrobku po výpalu i během dlouhodobého užívání, musí být hodnoceny vlastnosti samotné glazury, keramického střepu, systému glazura - střep a případné mezivrstvy. Podmínky výpalu, viskozita glazury během výpalu, reakce povrchu roztavené glazury s pecní atmosférou, chemické a mineralogické složení glazury a střepové hmoty ovlivňují stav glazury po výpalu a dlouhodobou stabilitu glazovaného keramického předmětu [109-110].

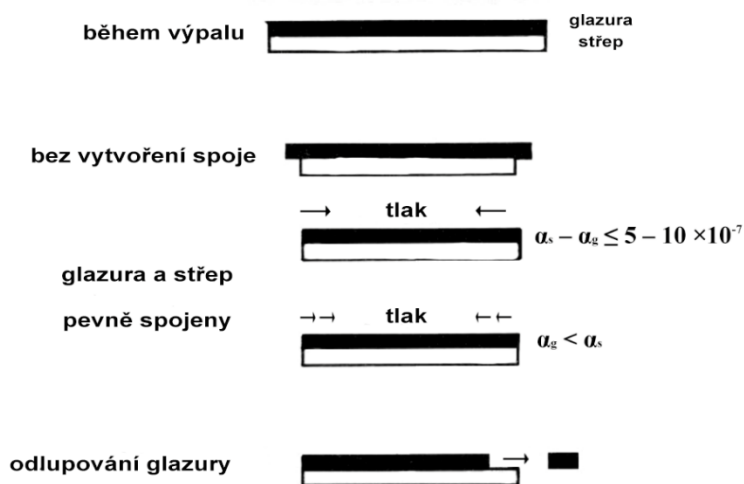
Systém glazura - střepová hmota

Návrh systému glazura - střepová hmota je omezen možností přípravy tavitelných složení glazur, které by vyhovovaly úzkému intervalu hodnot koeficientů délkové teplotní roztažnosti (α) střepu (α_s) a glazury (α_g) [38]. Soulad hodnot koeficientů obou složek je rozhodujícím parametrem pro hodnocení defektů glazovaných předmětů (viz kap. 2. 1. 2.). Závisí na rozsahu a charakteru napětí, které se vyvíjí v glazuře již během procesu chlazení keramického výrobku v peci. Glazury obecně hůře odolávají tahovému pnutí, a proto již velmi malé tahové napětí může vést k vzniku charakteristických defektů na jejím povrchu tzv. trhlinkování. Pevnost glazury v tlaku je výrazně vyšší a díky tomu může glazura odolat poměrně vysokému tlakovému zatížení bez vzniku poruch. Naopak mírné tlakové předpětí v povrchové vrstvě může vést ke zvýšení mechanické pevnosti celého výrobku. Vývoj napětí ve vrstvě glazury je ovlivněn řadou faktorů, hlavním je poměr objemových změn ve střepové hmotě a objemových změn ve vrstvě glazury. Dalšími jsou hodnota horní chladicí teploty, rychlost chlazení především v oblasti transformační teploty skelné fáze glazury, tloušťka vrstvy glazury, pevnost a pružnost glazury.

Vznik specifického typu primárních poruch glazovaného povrchu je spojen s nepříznivým vývojem napěťových stavů v systému glazura - střep v průběhu výpalu ve fázi chlazení. Vznik **defektů odlupování glazury a trhlinkování** je znázorněn na Obr. 1A-1 a 1A-2. Po dosažení maximální teploty výpalu glazovaného výrobku má střep a vrstva glazury stejný rozměr (případný rozdíl velikostí může být vyrovnán viskózním tokem v glazuře). V průběhu chlazení výrobku v pecní atmosféře vrstva glazury tuhne až do teploty, kdy jsou obě fáze v pevném stavu pevně spojeny. Podle

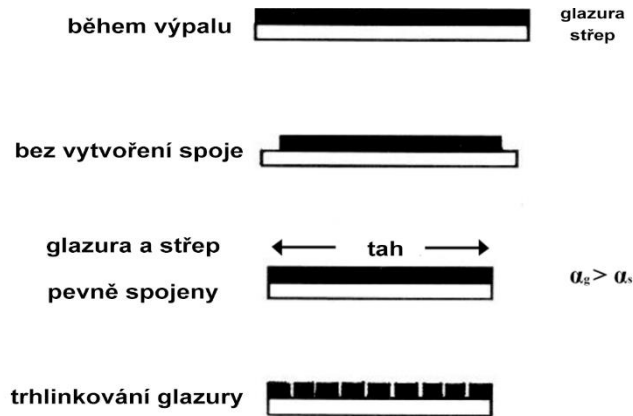
průběhu a konečných hodnot koeficientů délkové teplotní roztažnosti střepe a glazury mohou nastat tři případy:

- ✓ $\alpha_g = \alpha_s$, obě složky mají stejné hodnoty koeficientů délkové teplotní roztažnosti a žádné pnutí nevzniká, jde o teoretickou situaci.
- ✓ $\alpha_g < \alpha_s$, glazura má nižší hodnotu koeficientu α . Pokud je rozdíl v hodnotách střepe (α_s) a glazury (α_g) menší nebo roven $5-10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ($\alpha_s - \alpha_g \leq 5-10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) bude glazura jen pod mírným tlakovým napětím, což může v důsledku přispět ke zvýšení pevnosti celého výrobku. V případě, že koeficient teplotní roztažnosti glazury α_g je výrazně nižší než koeficient střepe α_s ($\alpha_g \ll \alpha_s$), dojde ke vzniku napětí v obou složkách. Tahové napětí ve střepe hmotě může být tak velké, že dojde k narušení soudržnosti i pokud je střepe glazován pouze z jedné strany. [8,35,38,111] Při vyšších hodnotách rozdílů koeficientů a překonání adhezní síly mezi glazurou a střepe tlakovým napětím vznikají ve vrstvě glazury praskliny, které vedou k uvolnění napětí na rozhraní. Tento defekt je označován jako odprýskávání či odlupování glazury, které se začíná projevovat nejdříve na okrajích keramického výrobku. [35] Podstatný je také poměr tloušťky střepe a vrstvy glazury. Pokud je výrazně vyšší a rozdíl koeficientech nízký, nemusí vznikající napětí vyvolat defekty ani v jedné části.



Obr. 1A-1. Grafické schéma pro případ, kdy je teplotní expanze glazury vyšší než střepe a dochází k vzniku tlakového pnutí

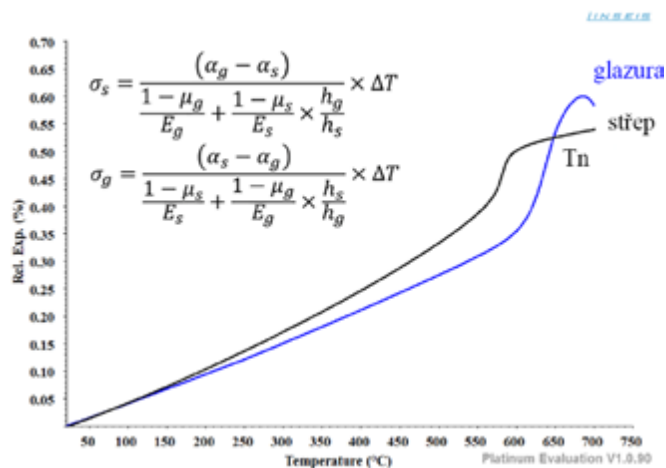
- ✓ $\alpha_g > \alpha_s$, glazura má vyšší hodnotu koeficientu, smršťuje se více než keramický střepe a dochází ke vzniku tahového napětí. To je příčinou vzniku defektu trhlinkování glazury a může vést až k porušení soudržnosti keramického výrobku, viz Obr. 1A-2. [8,35]



Obr. 1A-2. Grafické schéma pro případ, kdy je teplotní expanze glazury nižší než střepu a dochází k vzniku tahového pnutí a vzniku defektů ve formě trhlin

V případě **použití engob** se situace komplikuje a může nastat jedna ze čtyř variant namáhání: 1) smrštění glazury je větší než v engobě a střepu, 2) smrštění glazury je větší než v engobě, ale smrštění engoby je menší než ve střepu, 3) smrštění glazury je menší než v engobě, ale smrštění engoby je větší než ve střepu nebo 4) smrštění glazury je menší než v engobě, které je nižší než ve střepu.

Rozdíl koeficientů délkových teplotních roztažností je hlavním faktorem ovlivňujícím **napěťové stavy mezi glazurou a příslušnou střepovou hmotou**. Rozsah a typ napětí je rozhodující pro vznik defektů ve vrstvě povrchové úpravy. Vývoj napěťových stavů systému glazura - keramický střep se stal významným kritériem v oblasti charakterizace původu defektů archeologických keramických fragmentů a historické keramiky.



Obr. 1A-3. Grafické znázornění souladu systému glazura – střepová hmota pomocí dilatačních křivek s posunem do teploty nasazení T_n a vzorce pro výpočet napěťových stavů systému [107]

Ke stanovení koeficientů délkových teplotních roztažností glazury a střepu se používají dilatometrie (DIL) nebo termomechanická analýza (TMA). Hodnotu koeficientu teplotní

roztlačnosti lze vypočítat ze složení glazury výpočetními postupy na základě aditivních parametrů. Jednotlivá napětí složek systému jsou vyjádřena rovnicemi uvedených v Obr. 1A-3. Celkové napěťové stavy lze následně získat porovnáním teplotních závislostí jednotlivých napětí, viz Obr. 1A-3. Symboly σ_g a σ_s jsou napětí vyvolaná ve vrstvě glazury resp. střepu v MPa, α_g a α_s jsou koeficienty teplotních roztažností glazury resp. střepu v K^{-1} , ΔT je rozdíl teplot mezi pokojovou teplotou T a teplotou nasazení T_n , což je teplota, při níž dochází vlivem viskózního toku k uvolnění prnutí vyvolaného odlišnou teplotní roztažností glazury a střepu. Hodnota T_n se obvykle volí 20K nad T_g (transformační teplota skelné fáze glazury). Při poklesu teploty pod hodnotu T_n se doba potřebná k uvolnění napětí zvyšuje a v systému glazura-střep vzniká trvalé napětí. Dalšími parametry ve vzorcích pro výpočet napěťových stavů jsou Poissonova čísla μ_s a μ_g střepu a glazury, Youngovy moduly pružnosti střepu resp. glazury E_s resp. E_g v MPa a tloušťky obou vrstev h_s a h_g v mm.

1B Aplikace navrženého postupu studia souladu systémů glazura – střep a zjištění zdrojů defektů renesančních kachlů a reliéfů

Na řešení metodiky se podíleli: Alexandra Kloužková¹, Mária Kolářová¹, Jaroslav Kloužek¹, Pavla Dvořáková¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

ÚVOD

Pro identifikaci původu defektů archeologických kachlů byla použita optická mikroskopie a stereomikroskopie. Chemické a fázové složení střepových hmot a glazur bylo stanoveno metodami XRF (Rentgenová fluorescenční spektrometrie) a XRD (Rentgenová difrakční spektrometrie). Následně byla provedena hodnocení souladu systémů a stanovení napěťových stavů obou složek, která vycházela z výsledků dilatometrického měření střepových hmot, TMA analýzy glazur kachlů SPK 5GL a SPK 9GL a modelových výpočtů hodnot koeficientů teplotní roztažnosti glazur programem SciGlass 6.7, jehož použití bylo ověřeno na modelových olovnatých glazurách simulujících historická složení [112-113]. Naměřené a vypočtené hodnoty relativních roztažností a charakteristických teplot glazur byly vzájemně porovnány a použity k výpočtům vzniku napětí při chlazení systému glazura-střep.

Cílem práce bylo navržení vhodného hodnocení souladu systému glazura - střepová hmota včetně výpočtů průběhů napěťových stavů. Byla rovněž

provedena analýza defektů a identifikace příčin poškození glazur renesančních kachlů a reliéfů.

Použitý materiál

Z rozsáhlého množství keramických fragmentů byly vyhledány jednotlivé střepy kachlů a reliéfů z jímek hradčanských paláců. Část vyhledaných souborů byla po zhodnocení stavu poškození a defektoskopii zrestaurována. Jednotlivé soubory glazovaných fragmentů kachlů a reliéfů jsou uvedeny souhrnně včetně použitých metod uvedeny v tabulce 1A-I.

Tabulka 1A-I: Studované archeologické vzorky kachlů a reliéfů s uvedením provedených analýz

označení vzorku střep/glazura	popis nálezu	použité analytické metody	fotodokumentace
SPK 5 / SPK 5GL	úlomky kachle s dekorem na okrajích a tmavě hnědou glazurou	XRF, XRD, OM, DIL, SciGlass	
SPK 9 / SPK 9GL	velký soubor fragmentů kachle s hnědočernou glazurou	XRF, XRD, OM, DIL, SciGlass, TMA	
SCHK 3 / SCHK 3GL	část reliéfu lunety s motivem českého lva a rostlinou rozvalinou se zelenou glazurou	XRF, XRD, OM, DIL, SciGlass	
SCHK 4 / SCHK 4GL	část reliéfu lunety s motivem českého lva a rostlinou rozvalinou s glazurou, barevný dekor	XRF, XRD, OM, DIL, SciGlass	

Metody hodnocení střepevých hmot a glazur

Chemické složení vzorků střepevých hmot a glazur bylo stanoveno pomocí sekvenčního vlnově disperzního spektrometru ARL 9400 XP+, který je vybaven rentgenovou lampou s RH anodou. Intenzity spektrálních čar byly měřeny ve vakuu programem WinXRF. U střepevých hmot bylo stanoveno chemické složení z práškových vzorků jemně rozetřených v achátové misce a nalisovaných na kelímcích z kyseliny borité. Glazury byly měřeny pouze na kusových plošných vzorcích, za předpokladu zanedbatelného ovlivnění výsledků analýzy podkladovou vrstvou střepe. Naměřená spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru Uniquant 4. Výsledná semikvantitativní a kvalitativní analýza je vyjádřena v oxidové formě, ze které byly počítány vlastnosti glazur programem SciGlass 6.7.

Mineralogické složení bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy na difraktometru PANanalytical X'Pert³ Powder, kdy pro měření byly opět použity střepevé hmoty ve formě jemných prášků a glazury byly hodnoceny z kusových plošných vzorků. Měření probíhalo na θ - θ difraktometru v Bragg-Bretanově parafokusující geometrii s použitím vlnové délky $\text{CuK}\alpha$ záření v rozsahu úhlů $4\text{--}80^\circ 2\theta$ s krokem měření $0.02^\circ 2\theta$. Vyhodnocení jednotlivých krystalických fází bylo provedeno v softwaru Pananalytical High Score Plus 4.0 s databází referentních vzorků.

Ke studiu mikrostruktury archeologických fragmentů byla použita optická a elektronová mikroskopie. Dále byly obě metody použity pro sledování morfologie krystalických fází korozních produktů, homogenity studovaných glazur a důležitých charakteristik fragmentů po degradačním působení půdního prostředí jímek. Mikroskopická pozorování byla provedena pomocí polarizačního optického mikroskopu Olympus BX51 s digitální zrcadlovkou Canon 500D a stereomikroskopu Olympus SZ61 s digitální kamerou ProgRes CT3. Snímky byly zpracovány analyzátozem obrazu NIS Elements AR 4.60. K detailnímu hodnocení a bodové analýze vybraných vrstev byl použit skenovací elektronový mikroskop Tescan Vega 3 LMU s EDS mikro analyzátozem Oxford Instruments Aztec.

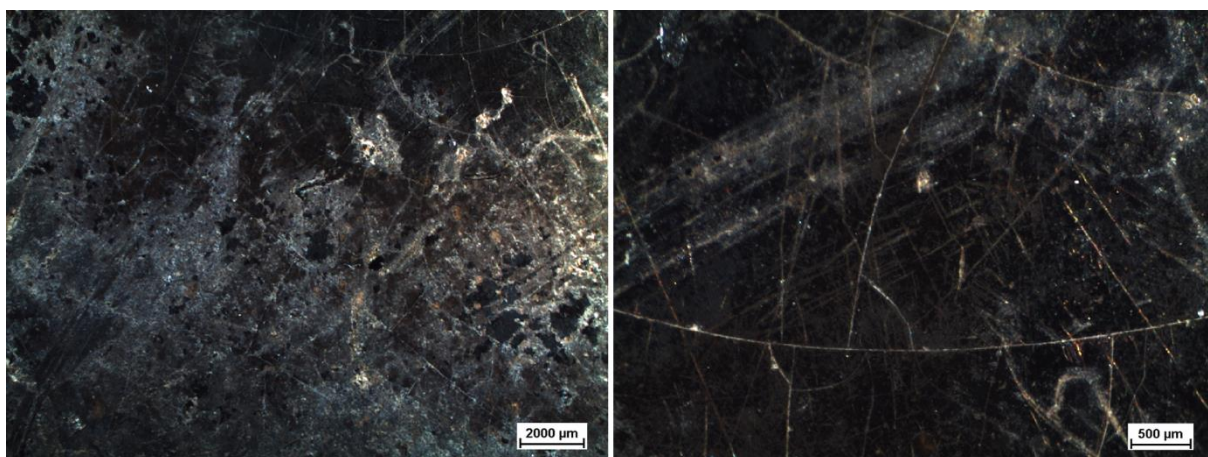
Hodnocení koeficientů délkových teplotních roztažností, relativních roztažností střepevých hmot a glazur a stanovení charakteristických teplot glazur (T_g a T_n) bylo provedeno pomocí dilatometrie (DIL) a termomechanické analýzy kusových vzorků střepevých hmot a glazur. Měření probíhalo s rychlostí ohřevu 5°Cmin^{-1} s přtlakem

300mN v atmosféře helia. Pro měření střepových hmot byl stanoven teplotní rozsah 25–700 °C a glazury byly měřeny v rozsah 25 °C – teplota deformace.

Výsledky a diskuze

Z výsledků analýz **chemického složení** střepových hmot bylo zjištěno, že z hlediska základního chemického složení byly střepy velmi podobné. Podobnosti byly potvrzeny mineralogickým složením, hlavními krystalickými fázemi byla ostřiva křemen a živce, dále byla zaznamenána příměs anatasu. Ve vzorku zelené lunety SCHK 3 bylo identifikováno stopové množství mullitu. Naměřená a vypočítaná **data koeficientů** i relativních roztažností glazur archeologických kachlů SPK 5GL a SPK 9GL se liší vzájemně o 3 – 8 rel. % při použití všech složek glazur pro výpočet v softwaru.

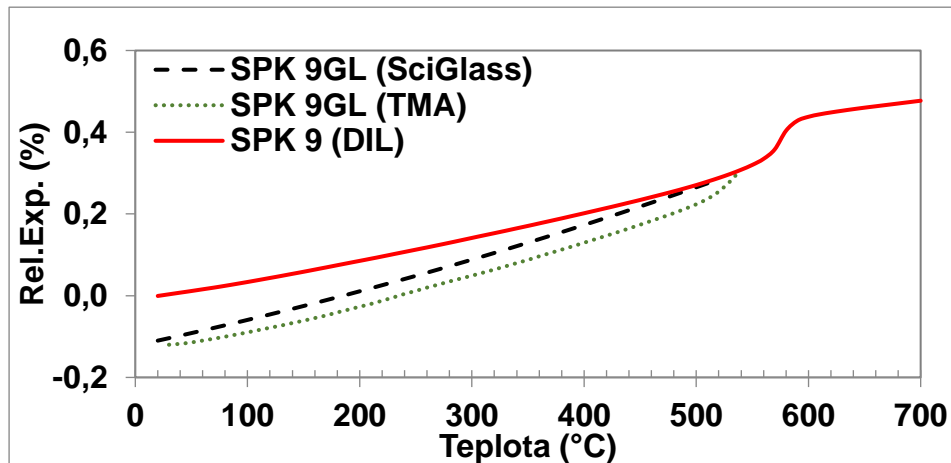
Z uvedených dat vyplývá, že použitý software SciGlass je vhodný pro určení charakteristických parametrů skelných glazur a vypočítaná data lze použít jako náhradu měření relativních roztažností při nedostatku materiálu pro zhotovení měřitelných vzorků. Na základě pozorovaných defektů optickým mikroskopem a výpočtů napěťových stavů byly identifikovány možné zdroje povrchových vad archeologických fragmentů kachlů a reliéfů. Při **charakterizaci povrchových vad fragmentů** dvou kachlů byly identifikovány tahové trhliny odpovídající napěťovému stavu systému spolu s korozními důlky, které byly vytvořeny na povrchu sekundárně vlivem působení korozních médií v jímce (Obr. 1B-1).



Obr. 1B-1: Degradovaný povrch glazur kachlů se sítí jemných trhlín a důlkovou korozi

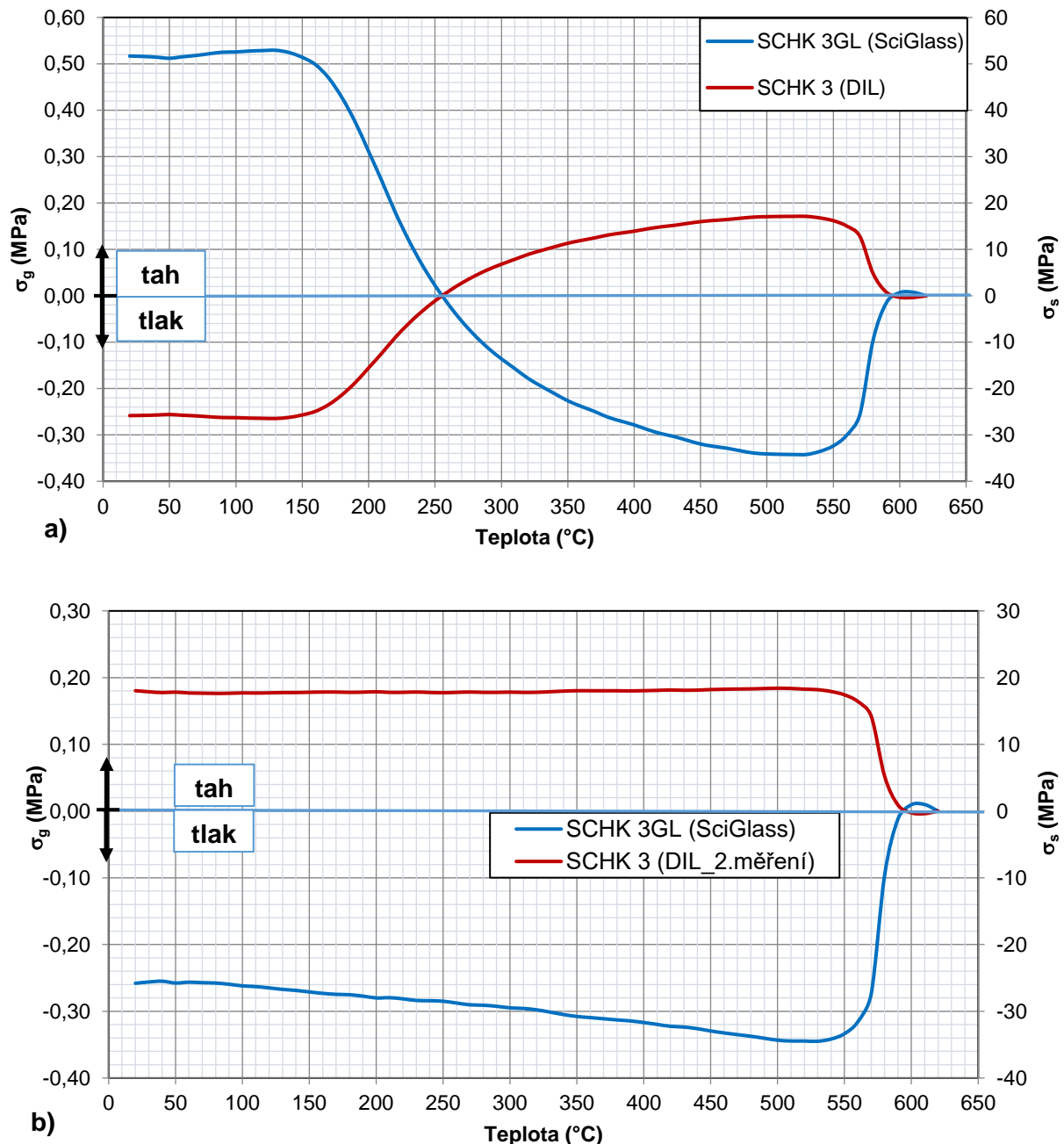
Dlouhé podélné trhliny mohou být projevem zbytkového tahového napětí, kolmé kratší praskliny mohou být výsledkem tlakového pnutí způsobeného růstem korozních produktů. Proces důlkové koroze způsobený vlivem dlouhodobého uložení v jímkovém prostředí vede k nárůstu tahového pnutí v povrchové vrstvě glazury obou kachlů, což

může negativně přispět k praskání glazur a v extrémním případě i k úplnému rozpadu. Z naměřených a vypočtených dat napěťových stavů systému glazura – střepevá hmota kachle SPK 5 a SPK 9 vyplynulo, že glazury jsou v tahovém pnutí a střepy v tlakovém a celkový rozdíl působícího napětí je tak velký, že vedl k popraskání glazur. Výsledky relativních roztažností střepevé hmoty naměřené dilatačně a glazury naměřené TMA analýzou a vypočtené softwarem jsou uvedeny na obrázku 1B-2.



Obr. 1B-2: Křivky relativní expanze systému glazura - střepevá hmota kachle SPK 9

V případě systémů glazura - střepevá hmota zeleného a barevného reliéfu SCHK 3 a 4 byly na povrchu zelených glazur identifikovány tahové trhliny. Sekundární trhlinkování glazur reliéfů je způsobeno vlhkostní roztažností střepů a liší se od primárního trhlinkování pozorovaného u fragmentů kachlů charakterem prostupu přes vrstvu glazury i větší šířkou jednotlivých trhlin. Vlhkostní roztažnost snižuje tlakové napětí v glazuře až do okamžiku, kdy je glazura vystavena namáhání v tahu, což vede k vzniku trhlin. Sekundární, opožděný typ trhlinkování se může projevit v průběhu několika dní až desítek let po výrobě daného výrobku a tento typu defektu vykazují glazury nanesené na pórovitou střepevou hmotu. Vzdušná vlhkost způsobuje rehydroxylaci, která nastává okamžitě po výpalu keramického výrobku (viz kap. 2. 1. 3. str. 24). Rozsah expanze střepu závisí na ploše systému pórů a především na obsahu metajílů. Střepevé hmoty se stejnou hodnotou pórovitosti, ale odlišným složením mohou reagovat na vzdušnou vlhkost odlišným způsobem. Přítomnost sekundárních defektů byla potvrzena opakovaným měřením vzorků střepevých hmot, kdy dilatační křivka 1. měření odpovídá aktuálnímu stavu střepu a 2. měření se blíží stavu střepevé hmoty krátce po výpalu. Průběhy napěťových stavů systému glazura - střepevá hmota zeleného reliéfu SCHK 3 jsou uvedeny na obrázku 1B-3. Z napěťových stavů vypočtených z 2. dilatačního měření vyplývá, že systém je v souladu.



Obr. 1B-3: Průběh napěťových stavů systému glazura - střeptová hmota reliéfu SCHK 3: a) první měření a b) druhé měření

Zelené glazury obou reliéfů byly krátce po výpalu v mírném tlakovém předpětí. Mírné tlakové pnutí v glazuře vedlo k zvýšení stability povrchových dekorů obou systémů vůči vzniku nežádoucích defektů. Dlouhodobé uložení v prostředí s půdní vlhkostí však vedlo k počátečnímu projevu sekundárních trhlin, které byly zachyceny mikroskopem.

Závěr

K identifikaci možných zdrojů defektů a poškození glazovaných povrchů souboru kachlů a velkoformátových reliéfů z hradčanských paláců byla použita kombinace

termických analýz (DIL a TMA) spolu s výpočtem aditivních vlastností pomocí softwaru z chemického složení glazur. Bylo prokázáno, že hlavním zdrojem primárních tahových trhlin u kachlů bylo pnutí v glazurách způsobené nesouladem koeficientů délkové teplotní roztažnosti systémů glazura - střepevá hmota. Nesoulad byl prohlouben vlhkostní roztažností střepeových hmot v jímkovém prostředí, což vedlo k rehydroxylaci zbytků jílové složky a objemovému nárůstu střepeů. Vzhledem k tomu, že povrchy s primárními defekty jsou náchylné k dalšímu poškození vlivem okolního prostředí, byla u takto degradovaných povrchů identifikována také důlková koroze. U dekoračních vrstev reliéfů byly zaznamenány sekundární trhliny, které byly způsobeny vlhkostní roztažností střepeů. Z napěťových průběhů vyplynulo, že zelené glazury byly vyrobeny se znalostí kvalitní výroby glazovaných předmětů, protože po jejich výpalu byly v souladu se střepeovou hmotou resp. v mírném tlakovém pnutí.

1C Defektoskopie glazovaných povrchů různých typů keramiky – působení korozního prostředí (VOC, anorganické kyseliny, biodegradace)

Na řešení metodiky se podíleli: Mária Kolářová¹, Alexandra Kloužková¹, Jaroslav Kloužek¹, Pavla Dvořáková¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Úvod

V rámci projektu bylo studium defektoskopie provázáno s hodnocením projevů degradace na modelových systémech, které byly vystaveny korozním médiím v plynné i kapalně formě v extrémních podmínkách urychlujících vznik a vývoj degradačních procesů až po vznik defektů. Na historických glazurách byly pozorovány defekty optickými metodami a hodnoceny kombinací analytických metod XRD, AAS, XRF, SEM/EDS, IČ, RS a TA (viz Tabulka IV). Zdrojem těchto vad může být vliv interakce glazury se substrátem (střepe), viz předchozí část. Druhý typ povrchových vad může být způsoben pouze vlastnostmi vrstvy glazury a okolního prostředí, na jejichž vzniku se nepodílí vzájemná interakce glazura - střepe. V jímkovém nebo nevhodně zvoleném depozitním prostředí, kde jsou glazury dlouhodobě vystaveny korozním činitelům, jako jsou např. těkavé organické látky (VOC), roztoky anorganických kyselin různé koncentrace aj. (viz kap. 2.1.3), dochází ke koroznímu působení a nevratnému poškození povrchových úprav glazovaných předmětů. Většinou se na kontaminovaném povrchu utváří směsi korozních produktů, jejichž krystalizace

a hydratace se může projevit různými defekty. **Cílem studia korozního působení různých typů korozních médií byla identifikace příčin poškození a defektoskopie archeologické glazované keramiky různého typu.**


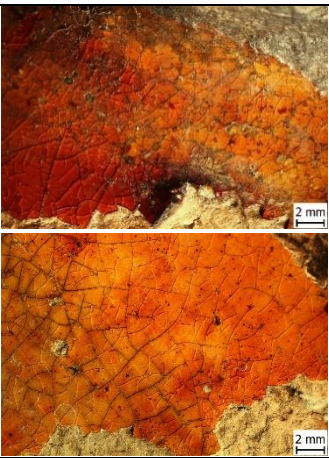



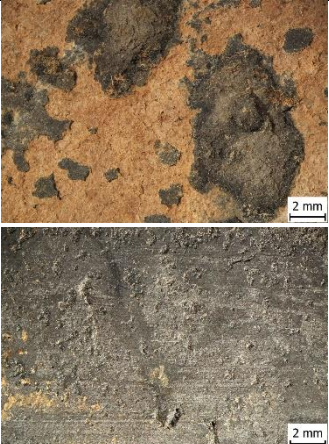
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST


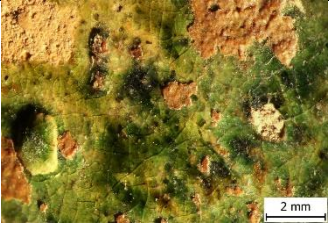










První část experimentální práce byla soustředěna na stanovení stavu povrchu vybraných fragmentů archeologické glazované keramiky. Glazované povrchy a korozní produkty na povrchu byly charakterizovány z hlediska chemického a mineralogického složení a na základě výsledků analýz byly vytvořeny modelové systémy olovnato-křemičitých glazur, které byly vystaveny koroznímu zatížení. Na základě rozborů půd z jímkového prostředí a výsledků analýz korozních produktů archeologických vzorků byly navrženy korozní testy v kyselém vodném prostředí urychleného stárnutí za zvýšené teploty v autoklávu a v prostředí nasycených par plynných kyselých polutantů v prostředích s regulovanou vzdušnou vlhkostí $50 \pm 5 \%$ (simulace prostředí kontaminovaného ovzduší např. depozitárních či výstavních prostor apod.) a $80 \pm 3 \%$ (simulace půdního prostředí). V regulovaných prostředích simulujících možné zdroje kontaminace a následné koroze byly sledovány změny na povrchu a projevy degradace na modelových systémech. Na základě vyhodnocení typu a stádia poškození modelových glazur byly identifikovány příčiny a zdroje defektů archeologických glazovaných předmětů v součinnosti se studiem souladu systémů glazura - střep (viz Příloha 1A a 1B).


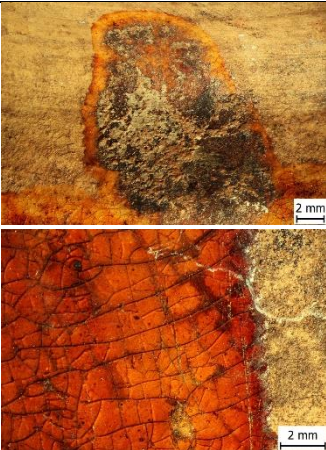

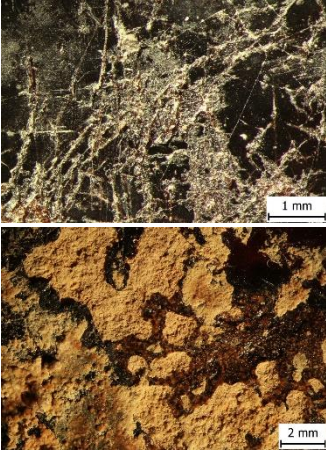

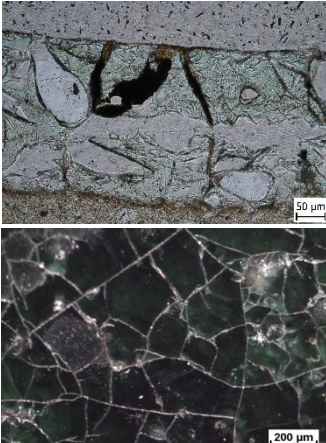
Následně byla provedena defektoskopie archeologických fragmentů různých typů keramického zboží z hradčanských paláců a výsledky nejčastěji zjištěných defektů jsou shrnuty v tabulce 1C-I. Na většině fragmentů byly zaznamenány projevy koroze a značné poškození glazur způsobené součinností několika různých procesů, působících již v průběhu užívání předmětů nebo následně během dlouhodobého uložení v nevhodných podmínkách popř. po jejich vyzdvižení (tj. soulad glazura - střep, korozní působení prostředí, kontaminace povrchu, dlouhodobé vystavení korozním médiím, mechanická abraze, nevhodná manipulace aj.). To vedlo k vzniku kombinací defektů na povrchu včetně krystalizace a růstu korozních produktů. Hodnocením jejich chemického složení bylo prokázáno, že nejčastějšími typy oxidů jsou CaO, SiO₂ a P₂O₅ dále byla zaznamenána menší množství MgO, PbO a Fe₂O₃. Identifikace mineralogického složení a konkrétních typů korozních produktů bylo problematické vzhledem k vysoké hygroskopicitě studovaných produktů a vysoké křehkosti

ať už samotného poškozeného povrchu či samotných projevů degradačních procesů. V korozních produktech (tabulka 1C-I) byla identifikována chemickou mikroanalýzou (hmotn. %) zvýšená koncentrace síry (2,35–3,93), chloru (2,85–10,79), fosforu (3,5–11,67 hmotn. %), případně jejich kombinace. Lze předpokládat, že se jedná o korozní produkty ve formě síranů, chloridů a fosforečnanů, a to především fosforečnanů vápenatých, síranů a chloridů olovnatých, měďnatých. Přítomnost korozních produktů ve formě solí anorganických kyselin byla potvrzena měřením chemického složení povrchu glazury.

Tabulka 1C-I: Výsledky studia defektoskopie archeologické keramiky [114]

Fotodokumentace	Optická mikroskopie	Identifikované defekty	Hlavní oxidy v defektu	Identifikovaná mineralogická složení defektů
		skvrnitost, důlkování, trhlínkování, drsnost	korozní produkty nebyly zaznamenány	
		rozsáhlé depozity křehkých krust	CaO 62 hmotn.% SiO ₂ 26 hmotn.% MgO 7 hmotn.%	kalцит CaCO ₃ , křemen SiO ₂
		neglazovaný, kompaktní korozní křusta	CaO 49 hmotn.% P ₂ O ₅ 44 hmotn.%	hydroxyapatit Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)

	 	<p>odlupování, trhlínkování, kráterkovitost, důlková koroze</p>	<p>CaO 36 hmotn.% P₂O₅ 35 hmotn.% PbO 11 hmotn.%</p>	<p>fosforečnan vápenatý Ca₃(PO₄)₂</p>
	 	<p>trhlínkování, odlupování glazury způsobené krystalizací solí pod vrstvou glazury</p>	<p>P₂O₅ 48 hmotn.% CaO 43 hmotn.%</p>	<p>fosforečnan vápenatý Ca₃(PO₄)₂</p>
	 	<p>trhlínkování, odlupování, krystalizace korozních produktů pod vrstvou glazury, drsnost</p>	<p>nebylo možné korozní produkt analyzovat</p>	
	 	<p>neglazovaný, krystalizace solí, iridiscence, drsnost</p>	<p>P₂O₅ 45 hmotn.% Fe₂O₃ 17 hmotn.% SiO₂ 15 hmotn.% MgO 12 hmotn.%</p>	<p>hydratovaný fosforečnan hořečnato železnatý Mg.7Fe.3(PO₄)₃(H₂O)₈</p>

		trhlinkování, kráterkovitost, skvrnitost, důlková koroze	nebylo možné analyzovat	fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
		trhlinkování, odlupování, důlková koroze, kráterkovitost	CaO 84 hmotn.% SiO ₂ 6 hmotn.% PbO 5 hmotn.%	kalcit CaCO_3
		trhlinkování, důlková koroze, skvrnitost, krystalizace korozních produktů pod vrstvou glazury	nebylo možné analyzovat	síran olovnatý PbSO_4 , chlorid fosforečnan vápenato olovnatý $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$

Závěr

Na základě pozorovaných defektů a výpočtů napěťových stavů byly identifikovány možné zdroje povrchových vad archeologických předmětů. Kolísání podmínek mimo laboratorní experimentální podmínky (muzejní depozit, odpadní jímka během roku) může mít na proces degradace a kinetiku procesu významný vliv a zhoršovat (zrychlovat) celkový korozní proces. Identifikace korozních produktů je klíčová k určení zdrojů kontaminace a jejich omezení či úplné odstranění, k vyhodnocení rizika dalších

degradačních procesů, ke správné volbě postupu čištění v průběhu restaurátorského zásahu a následně k zajištění vhodných podmínek uložení.

Seznam použité související literatury:

- [107] Kloužková, A., Kavanová, M., Šefců, R., Randáková, S., Kohoutková, M., Msallamová, Š., Blažková, B. Charakterizace povrchových úprav kachlů a reliéfů z hradčanských paláců a identifikace zdrojů poškození glazur. Fórum pro konzervátory-restaurátory. 2019, 9(2), 89-93. ISSN 1805-0050.
- [108] Kolářová, M., Kloužková, A., Kloužek, J., Schwarz, J. Thermal behaviour of glazed ceramic bodies. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020, 142, 217-229. ISSN 13886150.
- [109] Özcatal, M., Yaygingöl, M., İssi, A., Kara, A., Turan, S., Okyar, F., Pfeiffer-Tas, S., Nastova, I., Grupce, O., Minčeva-Šukarova, B. Characterization of lead glazed potteries from Smyrna (Izmir/Turkey) using multiple analytical techniques; Part I: Glaze and engobe. Ceramics International. 2014, 40(1), 2143-2151. ISSN 0272-8842.
- [110] Harman, C. G. Suggestions for solution of difficult glaze-fit problems. Journal of American Ceramics Society. 1944, 27(8), 231-233. ISSN 1551-2916.
- [111] Hanykýř, V., Maryška, M. Příprava, vlastnosti a vady glazur keramických obkladových materiálů, Vady, chemická odolnost a hodnocení glazur. 2004.
- [112] Kavanová, M., Kloužková, A., Kloužek, J. Characterization of the interaction between glazes and ceramic bodies. Ceramics – Silikaty. 2017, 61(3), 267 - 275. ISSN 0862-5468.
- [113] Kavanová, M. 2018. Degradation of glazes. Disertační práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Školitel doc. Alexandra Kloužková.
- [114] Kolářová, M., Kloužková, A., Stodolová, K., Dvořáková, P., Kohoutková, M., Kloužek, J. Interaction of historical lead glazes with corrosive media. Ceramics – Silikaty. 2021, 65(4), 417 – 426. ISSN 1804-5847.

Příloha 2 Metodiky konzervování-restaurování glazované keramiky

Modelová studie experimentálních měření užití pomocných materiálů (adheziv a výplní) na modelových systémech simulující restaurátorské zásahy

2A - Hodnocení pevnosti systémů stabilní keramika-pojivo-stabilní keramika pro aplikace v restaurátorské praxi

2B - Hodnocení výplňových materiálů a systémů stabilní keramika-výplň-stabilní keramika pro aplikace v restaurátorské praxi

Program Národní kulturní identity (NAKI II)

projekt s identifikačním číslem č. DG18P02OVV028 řešeného v letech 2018-2022. „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu“

A - Hodnocení pevnosti systémů stabilní (pórovitá, slinutá) keramika-pojivo- stabilní (pórovitá, slinutá) keramika pro aplikace v restaurátorské praxi

Na řešení této části metodiky se podíleli: Alexandra Kloužková¹, Pavla Dvořáková¹, Mária Kolářová¹, Miroslav Vokáč², Ljuba Svobodová³, Jiří Kubásek¹ a Jan Růžička¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

² České vysoké učení technické v Praze - Kloknerův ústav, Šolínova 1903/7, 160 00 Praha

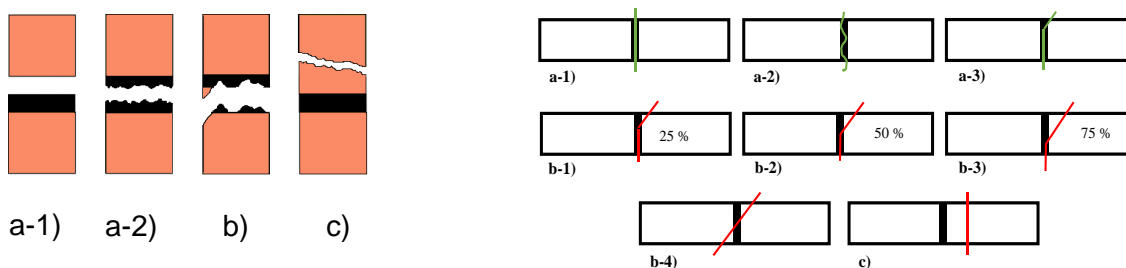
³ Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 00 Praha 1

Úvod

Jedním ze stěžejních kroků konzervátorsko-restaurátorského zásahu u keramických předmětů je po očištění a vyhledání lepení. V současné době je na trhu mnoho adheziv a výběr vhodného pojiva souvisí především se stabilitou keramického materiálu a s podmínkami reverzibility restaurátorského zásahu. Od vybraného adheziva je pak požadováno vytvoření spoje, jehož pevnost nepřesahuje pevnost restaurovaného materiálu, aby při jeho mechanickém namáhání nedošlo k poškození střepové hmoty, ale primárně k rozlomení spoje. Současně musí být spoj dostatečně pevný, aby udržel celý exponát i v případě velkých těžkých předmětů. Hodnocení takových spojů bývá

poměrně subjektivní záležitostí. **Cílem testování bylo především vytvořit postup hodnocení pevnosti spojů stabilní keramiky a vybraných poživ, tak aby mohl být použit k hodnocení vhodnosti poživ pro restaurátorskou praxi.** [84,115,116]

Princip lepení spočívá v působení sil mezi lepeným materiálem-adherentem a pojivem-adhezivem. Souhrnně jsou tyto síly označovány jako adheze a koheze. Mezi parametry ovlivňující pevnost samotného lepeného spoje patří: přilnavost adheziva k lepenému povrchu (adheze), vnitřní pevnost adheziva (koheze), smáčivost lepeného povrchu kapalným adhezivem, chemické složení, struktura a čistota lepeného povrchu, teplota a vlhkost prostředí i lepeného materiálu, použitý tlak a doba zatížení lepeného spoje, geometrie uspořádání spoje a pevnost lepeného materiálu.



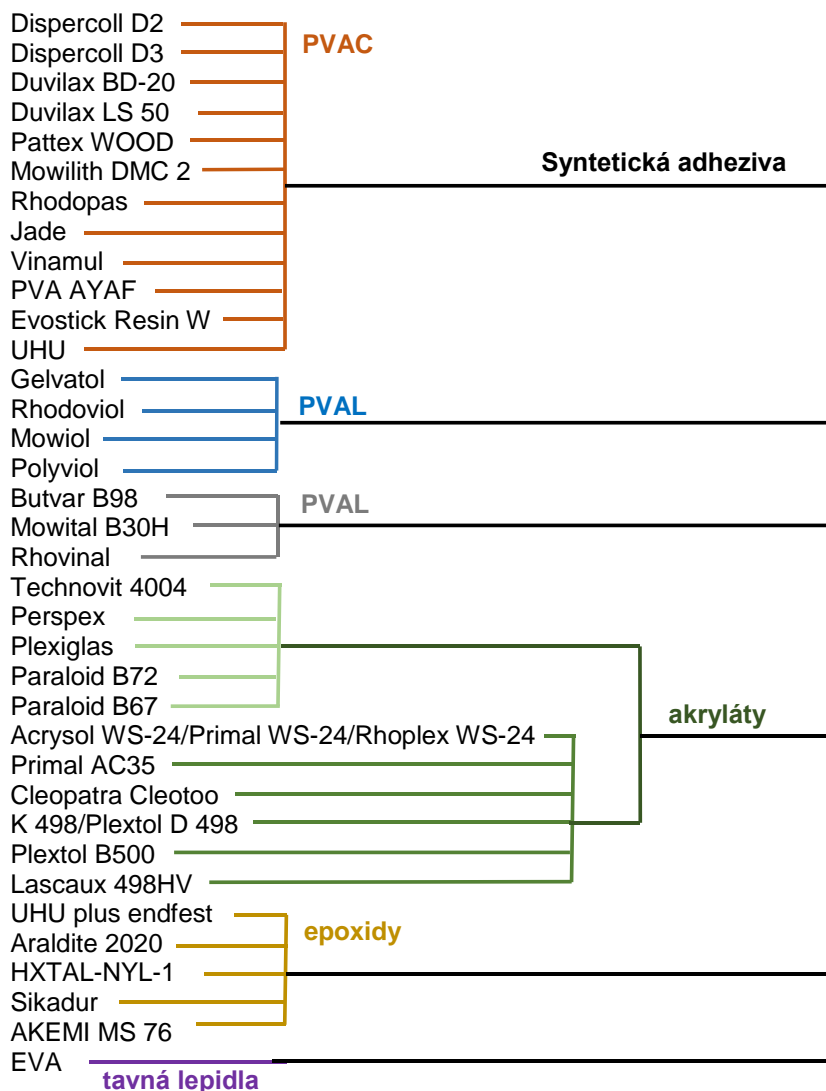
Obr. 2A-1. Schématické znázornění čtyř základních variant lomů systému adherent (oranžová barva)-adhezivum (černá barva)-adherent: a-1) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; a-2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu), včetně znázornění různých variant lomů systému adherent-adhezivum-adherent [84]

Pro **vznik pevného spoje** je nezbytné, aby adhezivum v kapalné formě co nejlépe smáčelo povrch adherentu a jeho smáčecí úhel byl menší než 90° . Úhel smáčení závisí na struktuře a čistotě povrchu adherentu, a také na chemickém složení adheziva a adherentu a viskozitě adheziva. [84,117] Pevnost lepeného spoje ovlivňuje i uspořádání a směr namáhání spoje. Proto je nutná správná volba geometrického uspořádání spoje, aby spoj dokázal co nejefektivněji odolávat namáhání. Většinou je největší namáhání soustředěno do místa spoje, což vede například k lokálnímu či celkovému poškození adheziva nebo adherentu. Při zatížení spoje může dojít až k jeho destrukci (Obr. 2A-1), z restaurátorského hlediska je žádoucí, aby porušení proběhlo čistými lomy buďto adhezním (a-1) nebo kohezním v adhezivu (a-2).

Adheziva používaná k restaurování stabilní keramiky

U adheziv pro restaurování jsou sledovány především: reverzibilita, stabilita (chemická i fyzikální) a vhodná pevnost a adheze k podkladu. Mezi další požadavky patří estetický vzhled případně bezbarevnost, dále musí být šetrné vůči restaurovanému materiálu a odolné vůči stárnutí (za definovaných podmínek působení tepla a světla)

včetně stability optických vlastností. Stále řešenou problematikou je uvolňování těkavých látek (VOC) z některých PVAC adheziv v souvislosti s případnou chemickou nestabilitou restaurovaných nebo pomocných materiálů. Mezi **historická adheziva**, s kterými se lze setkat při rekonstrukci keramiky patří: polysacharidy (škroby, dextriny), proteiny (kliš, želatina, kasein) a přírodní pryskyřice (šelak).



Obr. 2A-2. Dendrogram adheziv používaných k lepení pórovité keramiky [84]

V současné době se používají syntetická adheziva a dělí především podle chemického složení (Kap. 2. 4. 4.). Ke konzervátorsko-restaurátorskému zásahu na keramických nálezích vykazující dobrou stabilitu se používají především (Obr. 2A-2): polyvinylacetáty (PVAC), polyvinylalkoholy (PVAL), polyvinylbutyraly (PVB), akryláty a epoxidy [47,76,84-85,92,115,117-118]. Další specifickou skupinou lepidel využívaných při restaurování keramiky (např. k lepení dočasných spojů, které se

následovně odstraní nebo k lepení pórovitého střepu tlustostěnných nádob) jsou tavná adheziva [76,87,94].

Pro **hodnocení pevností spojů** keramický střep-pojivo-keramický střep je poměrně problematické zvolit vhodné zatížení a uspořádání. Keramické materiály bývají testovány v ohybu, v případě pojiv to bývají zkoušky tahové a smykové. Pro restaurátorskou praxi je zásadní, aby pevnost spoje nepřesáhla pevnost keramiky a při mechanickém zatížení nedošlo k poškození ve střepu. Proto je důležité zabývat se hodnocením pojiv pro definované modelové systémy keramika-pojivo s provedením simulujícím restaurátorský zásah příslušného typu keramiky a zvolit takové provedení, které bude v souladu s předpokládaným následným zatížením a současně umožní porovnání získaných pevností. [84]

Experimentální část

Cílem bylo vytvoření metodiky pro měření pevnosti lepeného spoje keramika-pojivo-keramika, která by umožnila hodnocení vhodnosti navržených pojiv a z hlediska vlastností spoje byla v souladu s restaurátorskou etikou.

Charakterizace vybraných adheziv

Adheziva pro hodnocení stability spojů byla vybrána na základě literární rešerše a konzultace s odborníky z restaurátorské praxe v rámci projektu pořádaného Workshopu v r. 2020 na VŠCHT (pojivový systém Lascaux 498HV a Lascaux 303HV v poměru 3:1 byl vytvořen na základě doporučení kolegyň z restaurátorské laboratoře Muzea města Prahy). Jejich parametry deklarované výrobcem v technických listech jsou stručně shrnuty v následující tabulce (Tab.2A-I).

Pro **simulaci restaurátorských spojů** pro stabilní pórovitý střep byla vybrána tři v restaurátorské praxi nejčastěji používaná PVAC disperzní adheziva (Dispercoll D3, Duvilax BD-20, Pattex WOOD). Dále byla použita velmi často používaná adheziva: roztok 50 hmotn. % Paraloidu B72 (kopolymer ethylmethakrylátu s methylakrylátem 70:30) v acetonu, akrylátové disperze Lascaux 498HV, Lascaux 303HV, K498, Cleotoo. Tavné lepidlo EVA bylo vybráno s ohledem na restaurátorskou praxi, kdy bývá používáno k lepení pórovitého střepu tlustostěnných nádob nebo dočasných spojů. K simulaci restaurátorských spojů slinuté keramiky byla vybrána akrylátová adheziva: roztok 20 hmotn. % Paraloidu B72 (kopolymer ethylmethakrylátu s methylakrylátem 70:30) v acetonu, akrylátová disperze Cleotoo a dvousložkové

epoxidové pryskyřice HXTAL NYL-1, Araldite 2020. Při měření epoxidových systémů byla použita metoda separace střepevé hmoty 10 hmotn. % roztokem Paraloidu B72.

Tab. 2A-I. Základní parametry vybraných adheziv [119-128]

	Disperco II D3	Duvilax BD-20	Pattex WOOD	K498	Plextol B500	Tavné lepidlo EVA	Paraloid B72	Lascaux 498HV/3 03HV	Cleotoo	HXTAL NYL-1	Araldite 2020
složení	polyvinyl acetátová disperze	polyvinyl acetátová disperze	polyvinyl acetátová disperze	vodná disperze termoplastického akrylového	vodná disperze neiontového stabilizovaného	kopolymer stabilizovaného termoplastického	akrylátová pryskyřice na bázi	butylmetha krylátová disperze,	polymer akrylátová emulze	dvousložková epoxidová pryskyřice	dvousložková epoxidová pryskyřice
množství tvrdidla [obj. %]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30 % hmotn. nebo 35 % obj.
sušina [%]	52	min. 53,5	-	-	50	-	-	-	-	-	-
spotřeba [g/m ²]	150–300	-	150	-	-	-	200–1500	-	-	-	-
MFT * [°C]	5	2	5	5–35	7	-	-	5 / 0	15	10	10
hustota [g/cm ³]	-	-	1,1	0,9 – 1,1	1,07	0,97	-	1,0	-	-	1,1 g/cm ³ (2020 A 1,12; 2020 B 0,95)
Viskozita [dPa.s]	20	30–80	-	> 5	25	170 při 180 °C	-	50–100	-	80	150
pH	3	3–6	3	9	9,5	-	-	8–9 / 8-9	-	12,3	-
otevřená doba [min]	7	-	max. 12	-	-	0,25	-	-	-	-	2–5 min
doba zasychání [s]	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-
doba vytvrzení [hod]	3 ruční 24 strojní	-	24	-	-	-	-	-	2	-	16–25 hod (23 °C – 16hod)
zatížení (tlak) [kPa]	0,5	-	2- 200	-	-	-	-	-	-	-	-
doba zatížení [min]	-	-	15–20	-	-	-	-	-	-	-	-
šířka spoje [mm]	-	-	max. 0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Tg [°C]	-	-	30	-	-	-	40	13 / -31	-	-	-

*MFT - minimální filmtvorná teplota

Metody a přístroje použité pro hodnocení vybraných adheziv

U vybraných adheziv byly hodnoceny následující parametry:

Obsah sušiny - stanovení probíhalo podle normy (ČSN EN 827 – Stanovení obsahu sušiny za smluvních podmínek a do konstantní hmotnosti). [129]

Viskozita - viskozita disperzních lepidel (Dispercoll D3, Duvilax BD-20, Pattex WOOD) a Paraloidu B72 (20 hmotn. % v acetonu) byla měřena pomocí vibračního viskozimetru Vibro Viscometr SV-10 (AND Company, Japonsko). Měření je založeno na studiu

šíření nízkofrekvenčního vlnění s poměrně vysokou amplitudou v kapalině. Dynamická viskozita past byla měřena přístrojem HAAKE MARS III v uspořádání deska-deska.

pH - orientační stanovení pH adheziv bylo provedeno pomocí indikátorových papírků (univerzální indikátorové papírky pH 0–12, Lach-Ner, s. r. o.). Podle normy ČSN EN 1245 bylo pH adheziv měřeno pomocí pH metru inoLab pH 720. [130] Dále bylo měřeno pH adheziv pomocí titrační metody s použitím vhodných indikátorů z důvodu různorodosti jednotlivých adheziv. Indikátory testované pro měření hodnoty pH disperzních adheziv (Tab. 2A-II), byly vybrány na základě nejprůkaznější změny barevnosti během zkušebních měření (měřeno 3x). Vodné roztoky disperzních adheziv byly titrovány roztokem NaOH ($c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$).

Tab. 2A-II. Souhrn testovaných indikátorů pro měření pH

indikátor	indikované rozmezí pH	barevná změna
methylová oranž	3,2 – 4,4	červená – žlutá
bromkresolová zeleň	3,8 – 5,4	žlutá – modrá
methylová červeň	4,8 – 6,0	žlutá – červená
bromthymolová modř	6,0 – 7,6	žlutá – modrá
fenolová červeň	6,8 – 8,4	žlutá – červená
thymolová modř	8,0 – 9,6	žlutá – modrá
fenolftalein	8,2 – 10,0	bezbarvé – růžová

Kontaktní úhel - měření probíhalo dle obecné metodiky v rovnovážném stavu. Kapka adheziva byla vytvořena samovolným odkápnutím ze skleněné tyčinky na vzorek střepu modelových směsí. Vybraný keramický vzorek byl umístěn na temperované kovové desce ($23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$), která byla vyhřívána pomocí cirkulačního termostatu HL F32 (Julabo, Německo). Snímek kontaktního úhlu byl získán digitálním fotoaparátem propojeným s mikroskopem SZ51 (Olympus, Japonsko). K vyhodnocení výsledků byl použit program QuickPhoto INDUSTRIAL 3.0.

Výběr a příprava střepových hmot

Na základě hodnocení střepových hmot archeologických nálezů byly vytvořeny 4 typy modelových střepových hmot: barevná typu terakoty, vápenatá, kamenina a porcelán (Tab. 2A-III.). Vzorky těchto modelových hmot byly vybrány tak, aby co nejlépe simulovaly pórovitý střep stabilní, barevný s teplotou výpalu $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a stabilní, vápenatý s teplotou výpalu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Příprava střepových hmot, jejich mletí, homogenizace, lisování, sušení a výpal probíhaly reprodukovatelně standardní cestou přípravy tradičních keramických výrobků. Ze střepových hmot byly připraveny přesně definované vzorky s mikrostrukturou obsahující velké množství otevřených pórů. Rozměry vzorků byly pro barevný pórovitý střep $10 \times 2 \times 1 \text{ cm}$, pro vápenatou hmotu

10 x 2 x 0,6 cm, pro kamenina 1 cm x 0,6 cm x 1 cm a pro porcelán 0,6 mm x 0,3 cm x 0,9 cm. Vzorky byly nařezány shodným způsobem na pile CutLam 1.1, po nařezání byly vzorky omyty v destilované vodě a vysušeny (105 °C, 24 h.).

Metody a přístroje použité pro hodnocení vzorků střepových hmot a modelových systémů

U připravených modelových vzorků stabilních střepových hmot a různě kombinovaných systémů střep-pojivo byly hodnoceny parametry a vlastnosti pomocí níže uvedených metod:

Stanovení základních parametrů keramických střepových hmot - hodnoty objemové hmotnosti OH, hmotnostní nasákavosti E, zdánlivé pórovitosti P_{ap} a zdánlivé hustota d_{ap} byly stanoveny pomocí Archimedovy metody a měření probíhalo podle evropské normy EN ISO 10545-3 (Kap. 2. 3. 3).

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) - chemické složení ve formě oxidů archeologických i modelových vzorků bylo měřeno sekvenčním XRF spektrometrem ARL 9400 XP (Thermo ARL, Švýcarsko). Vzorky byly analyzovány ve formě prášků. Lze analyzovat i kompaktní vzorky, tenké vrstvy a kapaliny. Přístroj je vybaven Rh lampou, 4kW generátorem, 4 kolimátory, 6 krystaly (AX 20, TLAP, PET, Ge 111, LiF 200, LiF 220) plně automatickým goniometrem a dvěma detektory (proporcionální a scintilační). Získané údaje byly vyhodnoceny pomocí softwaru Winxrf.

Rentgenová difrakční analýza (XRD) - mineralogické složení všech vzorků ve formě prášků bylo určeno pomocí XRD difraktometru PANalytical X'Pert PRO (PANalytical, Nizozemí) s Cu rentgenovou lampou a 1D detektorem XCellerator s variabilní divergenční a detekovanou clonou. Vyhodnocení difraktogramů bylo provedeno programem X'Pert HighScore Plus 3.0 pomocí databáze referenčních vzorků. Kvantitativní složení vzorků proběhlo pomocí metody vnitřního standardu (ZnO).

Měření pevnosti (σ) - měření pevností spojů bylo prováděno na zařízení FPZ 100/1 s řízenou počítačovou kontrolní jednotkou s digitalizovaným záznamem.

Optická mikroskopie (OM) - k popisu struktury povrchu keramických materiálů a následných lomů byla použita světelná optická mikroskopie. Hodnocení bylo provedeno stereomikroskopem Olympus SZX9 s fotoaparátém Canon EOS 1100D a vyhodnocovacím programem QuickPhoto INDUSTRIAL 3.0.

Infračervená spektrometrie (ATR) - u vybraných adheziv byla použita infračervená spektrometrie s reflexní technikou ATR. Byl použit spektrometr FTIR Nicolet iS50 s víceodrazovým diamantovým krystalem (rozlišení 4, počet skenů 64).

Postup hodnocení měření pevnosti lepeného spoje keramika-pojivo-keramika

Metody vyvinuté k hodnocení technických materiálů bývají s různými úpravami aplikovány na historické materiály. V případě měření pevnosti lepeného spoje byla jako nejvhodnější vybrána metoda čtyřbodého ohybu. Nejlépe simuluje tahové pnutí, ke kterému dochází ve střepové hmotě historické keramiky při uložení v depozitářích.

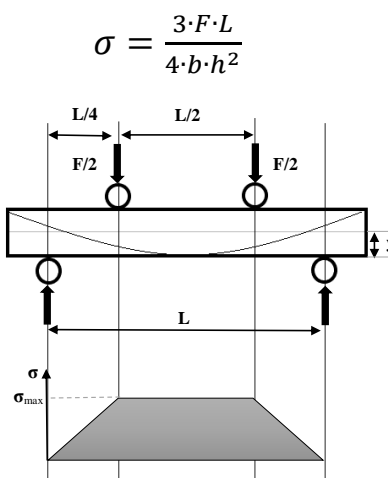
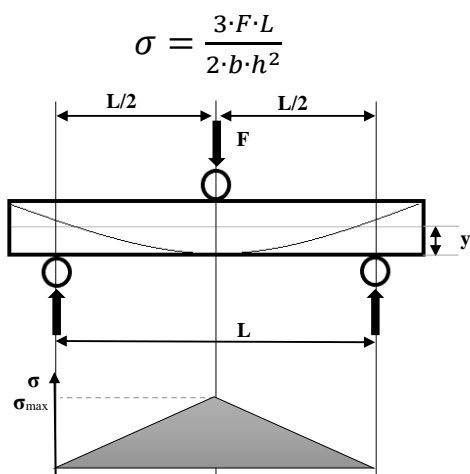
Příprava modelových vzorků - vzorky systémů keramika-pojivo-keramika byly vytvořeny slepením dvou půlek (předem zlomeného) keramického trámečku.

Optimalizace rychlosti zatěžování - nejdříve bylo nutné určit vhodnou rychlost zatěžování lepeného spoje ze čtyř možností (0,1; 0,5; 1; a 2 mm/min). Vzorky použité pro tento test byly zhotoveny slepením dvou půlek téhož trámečku pojivem Dispercoll D3. Plocha lepeného spoje byla vytvořena řezem na pile CUTLAM 1. 1. LAM PLAN diamantovým kotoučem, resp. přeříznutím vypáleného výlisku tak, aby se jednalo o rovný spoj s přesně definovanou plochou. Na základě vyhodnocených výsledků byla vybrána vhodná zatěžovací rychlost pro měření pevnosti lepeného spoje.

Kontrola vybrané rychlosti a proměření pevnosti lepidel - pro kontrolu správnosti vybrané rychlosti zatěžování byla touto rychlostí proměřena všechna adheziva a opět byly použity modelové vzorky s přesně definovaným průřezem lomu.

Měření pevností vzorků s reálným lomem - měření pevnosti spojů probíhalo na modelových vzorcích se spoji vytvořenými lepením simulovaných reálných lomů. Ty byly vyvolané pomocí tříbodého ohybu (Obr. 2A-3, vlevo). Spoje vybraných adheziv a keramických modelových vzorků byly zatíženy čtyřbodým ohybem (Obr. 2A-3, vpravo). Pevnost keramiky je často vyjadřována **Weibullovým rozdělením**, které pracuje s nezápornými náhodnými veličinami a patří mezi rozdělení extrémních hodnot [131], používá při posuzování spolehlivosti (ČSN EN 843-5). Hodnoty získané v experimentu byly seřazeny vzestupně a byla stanovena jejich pravděpodobnost porušení dle vzorce: $P_{fi} = \frac{i-0,5}{N}$, kde i je pořadí hodnot od nejnižší k nejvyšší, N je počet hodnot. Interval spolehlivosti byl zvolen 90 %. Ve Weibullově diagramu byly hodnoty napětí vyneseny na ose x v logaritmované formě ($x = \ln \sigma_{fi}$; σ_{fi} – naměřená pevnost). Na ose y byla vynesena pravděpodobnost ($y = \ln[\ln(1/(1 - P_{fi}))]$).

Parametry statistiky byly získány pomocí metody maxima pravděpodobnosti dle zmíněné normy.



Obr. 2A-3: Schéma zatížení vzorků: vlevo - tříbodý ohyb, vpravo - čtyřbodý ohyb (F je odečtená zatěžující síla při destrukci vzorku [N], L vzdálenost podpěr [mm], b je šířka tělíska [mm] a h je výška tělíska [mm])

Výsledky

Charakterizace modelových pórovitých střepeových hmot

Na základě chemických (XRF) a mineralogických analýz (XRD) střepeových hmot archeologických nálezů byly vytvořeny dva typy modelových pórovitých střepeových hmot (vápenatá a nevápenatá) s teplotou výpalu 900 resp. 1000 °C simulující stabilní keramický materiál. Hlavními krystalickými fázemi keramických nálezů se stabilním pórovitým střepeem je ostřívo ve formě křemene, živců a popř. zbytků slídy, stejně tak je tomu u modelových barevných vzorků S900 (Tab. 2A-III). U těchto hmot vypálených při 900 °C jsou zbytky jílových minerálů v amorfní fázi tzn. vykazují vysoký obsah amorfu. V takových hmotách bývají identifikovány zbytky slídy bez nebo se stopami mullitové fáze. Proto byl vzorek S900 připraven tak, aby obsahoval zbytky muskovitu (1 hmotn. %) a velký podíl amorfní fáze (43 hmotn. %). U vápenaté hmoty byl její obsah výrazně nižší, protože metakaolinit zreagoval s produkty rozkladu kalcitu a ve střepeové

hmotě je již přítomen vápenatý živec (19 hmotn. %). V této střepevé hmotě jsou již identifikovány nízké obsahy mullitické fáze (2 hmotn. %). Slinuté materiály kamenina a porcelán obsahují minimálně 50 hmotn. % amorfni resp. skelné fáze a hlavní krystalickou fází je mullit.

Tab. 2A-III. Mineralogické složení střepeových hmot [hmotn. %]

vzorek	křemen	K-živec	Na-živec	Ca-živec	mullit	muskovit	amorf
S900	44	1	9	-	-	1	43
Ca1000	50	-	-	19	2	-	29
kamenina	32	-	-	-	3	-	55
porcelán	9	-	-	-	24	-	57

Charakterizace střepeových hmot pomocí základních parametrů prokázala hodnoty typické pro tento typ keramiky (Tab. 2A-IV). Vysoká hodnota pórovitosti barevné hmoty S900 je spojena se vznikem pórů v důsledku vyhořívání organických zbytků ze surovin a uvolňující se páry při dehydroxylaci. V případě vápenaté hmoty je vysoká pórovitost důsledkem rozkladu kalcitu resp. uvolňováním CO₂ při výpalu.

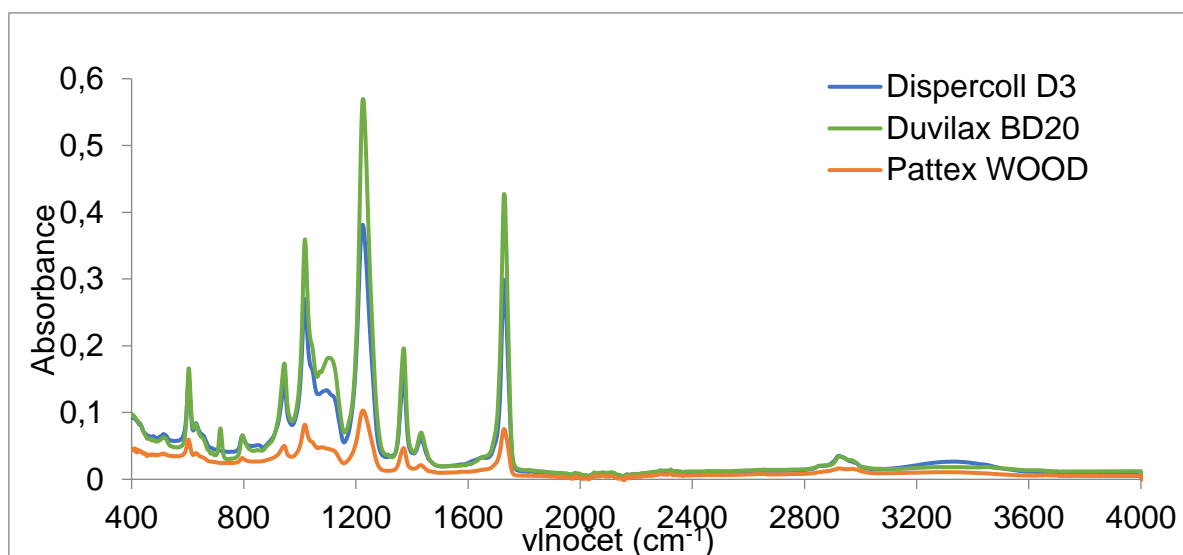
Tab. 2A-IV. Charakterizace střepeových hmot - hmotnostní nasákovost E, objemová hmotnost OH, zdánlivá pórovitost P_{ap}, a zdánlivá hustota d_{ap}

vzorek	E [hmotn. %]	OH [g.cm ⁻³]	P _{ap} [hmotn%]	d _{ap} [g.cm ⁻³]
S900	12,57 ± 0,54	1,98 ± 0,01	24,94 ± 0,90	2,64 ± 0,02
Ca1000	17,30 ± 0,36	1,81 ± 0,01	31,33 ± 0,52	2,63 ± 0,01
kamenina	0,49 ± 0,12	2,30 ± 0,01	1,12 ± 0,28	2,33 ± 0,01
porcelán	0,04 ± 0,02	2,37 ± 0,02	0,08 ± 0,06	2,38 ± 0,01

Charakterizace adheziv

K analýze adheziv byla použita infračervená spektrometrie. Při vyhodnocení naměřených spekter byl u PVAC disperzí identifikován polyvinylacetát, polyvinylalkohol a voda (Obr. 2A-4). Žádné další složky nebyly identifikovány, výrobci Duvilaxu BD-20 a Pattexu WOOD uvádí další složky (např. emulgátory), jejichž obsahy jsou pravděpodobně pod mezí detekce přístroje. U vybraného PVAC pojiva - Duvilaxu BD-20 bylo provedeno sledování uvolňování VOC. Do expoziční cely s kondicionovaným silikagelem (V = 10 dm³, t = 23,0 ± 0,5, RH = 25,0 ± 5 %) byla umístěna miska s 2 g pojiva. Pasivní detekční sonda indikující kyselinu octovou prokázala přítomnost jejích par během vysychání (tj. v intervalu 0-2 hodiny od nanesení) o koncentraci 4 ppm v parách cely. V týdenním intervalu (tj. 0-7 dní) byla celková koncentrace VOC v cele 4,9 ppm. Okamžitá koncentrace 7. den (přenesení vzorku po 7 dnech do nové cely) byla 0 ppm. Lze tedy předpokládat, že pokud je předmět z restaurátorské laboratoře

přenesen do depozitáře splňující podmínky uložení pro keramické předměty nejméně týden po lepení, že uvolnění VOC z PVAC pojiv je minimální.



Obr. 2A-4. Naměřené IR spektrum polyvinylacetátových (PVAC) disperzí

Stanovení obsahu sušiny je zásadním parametrem kapalných adheziv (Tab. 2A-V), u disperzních adheziv obsahuje nejmenší podíl sušiny Duvilax BD-20 a K498, naopak nejvíce sušiny má Cleotoo a Dispercoll D3. U disperzí zahrnuje stanovený podíl sušiny jak samotný polymer, tak i všechna aditiva. Oproti tomu u roztoků Paraloidu B72 naměřená hodnota sušiny udává podíl samotného polymeru v roztoku.

Při měření viskozity pomocí vibračního viskozimetru vykazoval Dispercoll D3 největší viskozitu z polyvinylacetátových disperzních adheziv, což souvisí s výše uvedeným nejvyšším podílem sušiny ve hmotě. Naopak nejmenší viskozitu vykazoval Duvilax BD-20. U akrylátových disperzí byla největší viskozita u adheziva Cleotoo, která má opět nejvyšší podíl sušiny ve hmotě. U roztoku Paraloidu B72 o vyšších koncentracích než 20 hmotn. % nebylo možné touto metodou viskozitu změřit. Totéž platí o adhezivech Lascaux (498HV a 303HV), která jsou vyráběna ve formě lepících past. Následně byla měřena dynamická viskozita na přístroji HAAKE MARS III s použitím systému deska-deska. Všechna vybraná adheziva se chovají jako neneutonské kapaliny (pseudoplastické kapaliny), u polyvinylacetátových disperzí (Dispercoll D3, Pattex WOOD) je výrazné reopektické chování, Lascaux HV498 vykazuje chování tixotropní.

Z výsledků měření pH různými metodami vyplývá, že všechny polyvinylacetátové disperze mají nízké pH, nejnižší má disperze Pattex WOOD, jejíž hodnota pH se pohybovala v rozmezí 2,5–3,5 podle metody měření. Oproti tomu u akrylátové disperze Lascaux 498HV byla naměřena hodnota pH 9,8, která se výrazněji liší








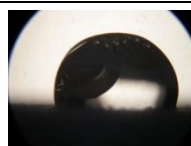
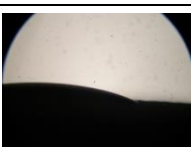

od hodnoty uvedené v technickém listu (pH 8,5). Rozdíly naměřených a uvedených hodnot pH v technických listech mohou být způsobeny jinou metodou měření či nehomogenitou jednotlivých adheziv po dlouhodobém uskladnění.

Tab. 2A-V. Stanovení sušiny, dynamické viskozity a pH adheziv

adhezivum	S _{sušina} [%]	viskozita η [mPa·s]	hodnota pH		
			(pH papírky)	(pH metr)	titrace
Dispercoll D3	50	2620	4–5	4,00	4,24 ± 0,04
Duvilax BD-20	44	146	5–6	4,15	3,89 ± 0,03
Pattex WOOD	50	1945	4	2,49	3,47 ± 0,10
Paraloid B72 (20 hmotn. % roztok v acetonu)	26	3675	-	-	-
Paraloid B72 (50 hmotn % roztok v acetonu)	55	-	-	-	-
Lascaux 498HV*	42	-	6–7	9,23	9,79 ± 0,04
K498	41	623	6–7	8,71	8,98 ± 0,06
Cleotoo	51	4300	5–6	7,99	8,23 ± 0,09
Plextol B500	49	146	6–7	9,11	9,86 ± 0,07

*T_g=13

Tab. 2A-VI. Naměřené úhly smáčení u systému keramika-pojivo-keramika

adhezivum	S900		Ca1000	
	úhel smáčení [°]	obrazová dokumentace	úhel smáčení [°]	obrazová dokumentace
Dispercoll D3	138,61 ± 7,7		125,94 ± 10,2	
Duvilax BD-20	64,77 ± 17,4		56,03 ± 4,6	
Pattex WOOD	144,47 ± 6,1		125,36 ± 3,7	
Paraloid B72 20 hmotn. % roztok v acetonu	96,86 ± 12,8		108,17 ± 11,1	
Araldite 2020	24,48 ± 1,5		43,50 ± 9,6	

Měření kontaktních úhlů systému keramika-adhezivum probíhalo dle obecné metodiky v rovnovážném stavu a pořízení snímku pro následné vyhodnocení smáčecího úhlu (Tab. 2A-VI) proběhlo, až po ustálení rovnováhy tzn., že snímky byly pořízeny v delším časovém intervalu v závislosti na adhezivech. U disperzí byl pořizovací čas stejný, proto bylo možné hodnoty kontaktních úhlů mezi sebou porovnávat. V případě Paraloidu B72 (20 hmotn. % roztok v acetonu) docházelo k vytvoření velkého množství bublin uvnitř kapky, z tohoto důvodu trvalo delší dobu, než došlo k ustálení rovnováhy. Odchytky v naměřených hodnotách byly způsobeny časovou prodlevou, strukturou povrchu a vysokou pórovitostí jednotlivých střepevých hmot i odparem rozpouštědla. U adheziv Lascaux 498HV a Paraloid B72 (50 hmotn. % roztok v acetonu) nebylo možné změřit úhel smáčení z důvodu vysoké viskozity. Výsledky měření jasně ukázaly, že standardní metodika měření úhlu smáčení, tedy měření po ustálení rovnováhy, není pro pórovitý keramický materiál zcela vhodná. Nicméně i přesto tyto výsledky dávají v souvislosti s dalším měření informaci o chování adheziv na povrchu keramického střepu.

Zpracovatelnost a reverzibilita pojiv v restaurátorské praxi

Vybraná adheziva byla hodnocena i z hlediska zpracovatelnosti a reverzibility:

- **polyvinylacetáty (PVAC)** – jsou oblíbená v restaurátorské praxi především z důvodu snadné aplikace - snadno se nanáší a přetoky se odstraňují ve vodě namočenou houbičkou. Doba zpracovatelnosti se pohybuje v řádech minut 15–60 min podle tloušťky střepů (jsou vhodná především pro střepy do tloušťky 1 cm). Vyžadují delší časový interval k vytvoření dostatečně pevného spoje a lepení objektů musí být prováděno postupně. Vytvořený spoj u stabilní pórovité keramiky dosahuje vyhovujících estetických vlastností, resp. nedochází k zabarvení střepové hmoty. Jsou rozpustná v acetonu nebo toluenu (obecně v esterech, ketonech atd.). Jsou nerozpustná ve vodě, ale lze je nabotnat a odstranit mechanicky.
- **akryláty – akrylátové polymery a kopolymery** jsou velmi stabilní a za normálních podmínek (20 ± 2 °C, relativní vlhkost 40-60 %) mají jen malou tendenci podléhat barevné změně. Akrylátové disperze se dodávají v různých aplikačních formách od roztoků s nízkou viskozitou s vyšší „lepivostí“ oproti PVAC (K498, Plextol B 500) přes viskóznější (Cleotoo) po pasty (Lascaux 498HV, Lascaux 303HV), které bývají pro některé zásahy problematické. Po zaschnutí se spoje oproti PVAC více lesknou, proto je nutná přesnost při aplikaci. Dekompozici lze provést

provlhčením spoje resp. nabotnáním a pak oddělením jednotlivých částí nebo zahřátím lepeného spoje, který se tak stane pružným a rozebíratelným. V obou případech následuje mechanické očištění pomocí vhodné instrumentace. Z roztokových lepidel je pro konzervátorsko restaurátorský zásah pro pórovitý i slinutý střep nejpoužívanější roztok Paraloidu B72® v acetonu (popř. toluenu, xylenu). Má vynikající odolnost vůči stárnutí a výbornou chemickou a mechanickou stabilitu, je dobře odstranitelný aromatickými rozpouštědly (nejvhodnější jsou ta, která byla použita pro aplikaci pojiv).

- **epoxydy** – používané především pro velké slinuté předměty nebo na spoje, kde se nepředpokládá dekompozice, zachytí se i na nejmenších nerovnostech lomu slinutého střepu. Nevýhodou při zpracování je nízká viskozita a časově náročné „tuhnutí“ spoje, které může probíhat až týden. Proto je nutné zajištění stability spoje. Přímo pro aplikaci v restaurování byl vyvinut dvousložkový epoxid HXTAL NYL-1, který je jedním z nejstabilnějších současných epoxidů. Dle výrobce by při vytvrzování při teplotě cca 15–40 °C nemělo docházet k jeho barevným změnám min. po dobu 100 let. Po vytvrzení není rozpustný, ale pouze botná v některých rozpouštědlech, takže se odstraňuje ve zbotnalém stavu mechanicky. Plné reverzibility tohoto typu adheziva je možné dosáhnout pouze vytvořením separační vrstvy mezi střepovou hmotou a adhezivem. Je stabilní, odolává vnějším klimatickým vlivům, mikrobiologickému ohrožení, je chemicky inertní, jak k ošetřenému materiálu, tak k objektům nacházejícím se v jeho okolí.

Hodnocení pevnosti lepeného spoje stabilní pórovitý střep-pojivo-stabilní pórovitý střep

Při vytváření metody pro měření pevnosti lepeného spoje byla nejdříve určena vhodná rychlost zatěžování tohoto systému. Pro modelové systémy tvořené lepením vzorků s rovnými přesně definovanými plochami PVAC disperzí – Dispercoll D3 byly vybrány čtyři rychlosti zatěžování (0,1; 0,5; 1 a 2 mm/min). Na základě vyhodnocených výsledů (Tab. 2A-VII) byla vybrána vhodná zatěžovací rychlost 1 mm/min (vhodné průběhy zatěžování a nejnižší odchylka).

Tab. 2A-VII. Naměřené pevnosti lepeného spoje pomocí čtyřbodého ohybu při různých rychlostech zatěžování s rovnou plochou

rychlost [mm/min]	pevnost [MPa]	odchylka [MPa]
0,1	3,36	0,63
0,5	5,03	0,97
1	5,27	0,31
2	5,54	0,35

Pro ověření vhodnosti vybrané rychlosti zatěžování 1 mm/min byla proměřena všechna testovaná adheziva. Opět pro možnost objektivního porovnání byly k vytvoření modelových systémů použity vzorky s přesně definovaným průřezem lomu - rovné plochy spoje (Tab. 2A-VIII).

Tab. 2A-VIII: Hodnoty pevností střepových hmot a systému stabilní střep S900 s definovaným průřezem a všech vybraných adheziv s rychlostí měření 1 mm/min metodou čtyřbodého ohybu

samotná keramická část		pevnost σ [MPa]	odchylka [MPa]
střepová hmota	S900	10,01	0,80
systém pojivo-střepová hmota S900			
typ pojiva	Dispercoll D3	5,19	0,85
	Duvilax BD-20	2,81	0,22
	Pattex WOOD	2,12	0,16
	Paraloid B72	6,43	0,38
	Tavné lepidlo EVA	1,57	0,46

Následné měření už probíhalo na vzorcích se spoji, simulující slepení reálného lomu vyvolaného zatížením vzorku třibodým ohybem. Vzorky byly slepeny vybranými adhezivy a spoje byly zatíženy pomocí čtyřbodého ohybu. Všechny systémy s různými kombinacemi keramiky nevápenaté S900 a vápenaté Ca1000 a pojiva byly lámány 7 dnů po slepení a druhá sada vzorků po 120denním uložení v klimaboxu ($55 \pm 3 \% RH$ a $21 \pm 2 ^\circ C$).

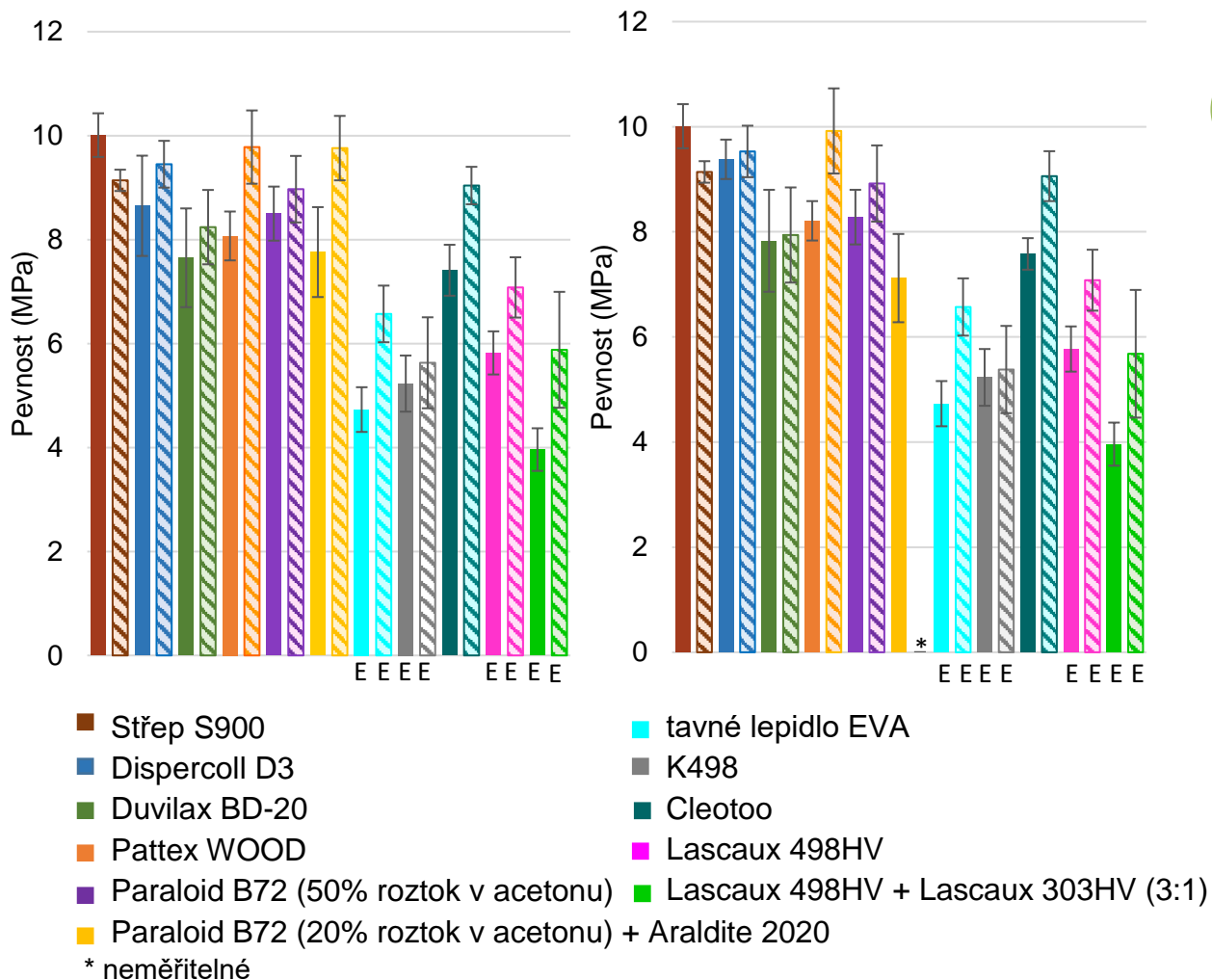
Vypočtené hodnoty pevností lepených spojů jsou uvedeny ve sloupcovém grafu (Obr. 2A-5 pro S900 resp. Obr. 2A-7 pro Ca1000), první sada má sloupce plné, druhá (měřená po 120 dnech) šrafované. Zvýšené hodnoty pevností druhé sady vzorků lze vysvětlit v určitých mezích interdifúzí řetězců adheziva a adherentu, případně i odtékáním zadržené vody nebo rozpouštědla. Následně byly vyloučeny hodnoty pevností vzorků s lomy mimo lepenou plochu spoje (jednalo se o čistý kohezní lom v adherentu) a smíšené lomy také. Hodnoty pevností bez vyloučených vzorků jsou uvedeny v dalších částech příslušných grafů (pro S900 Obr. 2A-5, vlevo resp. Obr. 2A-7, vlevo pro Ca1000). Označení E na patě sloupů značí elastické chování spoje, kdy nedošlo v systému ke křehkému lomu, ale pouze k průhybu modelového vzorku ve spoji. Další graf (Obr. 2A-6 pro S900 resp. Obr. 2A-8 pro Ca1000) znázorňuje vyhodnocení typologie lomů včetně vybraných snímků lomových ploch.

Postup hodnocení vhodnosti pojiva pro příslušný typ střepu probíhal v těchto krocích:

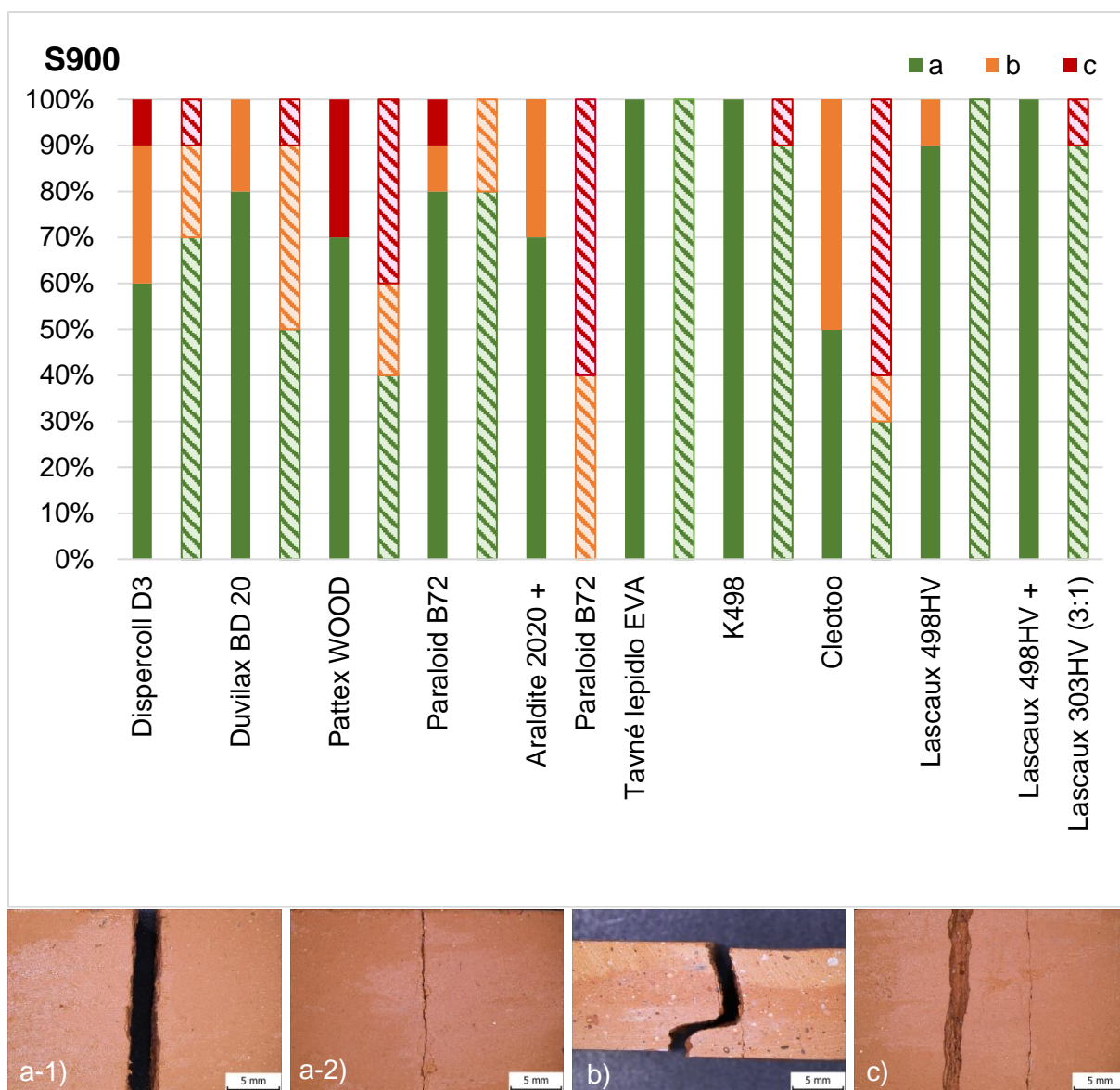
1) hodnocení lomů resp. vyloučení všech „nesprávných“ lomů dle Obr. 2A-1 (Obr. 2A-6 resp. Obr. 2A-8),

2) výpočet průměrné pevnosti ze všech vzorků (Obr. 2A-5, vlevo resp. Obr. 2A-7, vlevo),

3) výpočet průměrné pevnosti s vyloučením vzorků dle prvního bodu (Obr. 2A-5, vpravo resp. Obr. 2A-7, vpravo).



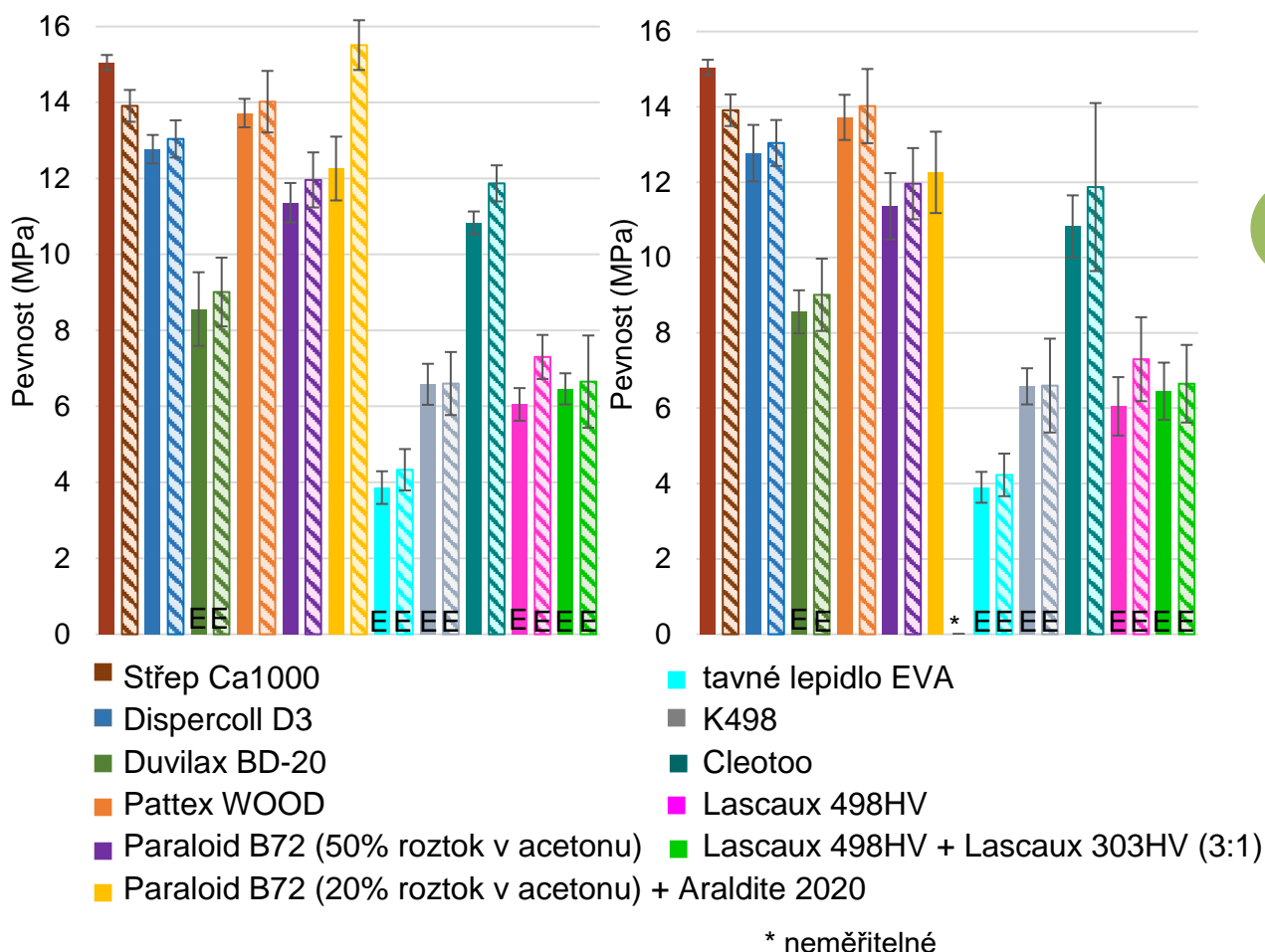
Obr. 2A-5. Grafy vypočtených pevností systému středně pálené barevné střepové hmoty (S900) se všemi testovanými adhezivy, šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu, vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomem viz typologie lomu, označení E na patě sloupců značí elastické chování spoje, kdy nedošlo v systému ke křehkému lomu, ale pouze k průhybu modelového vzorku ve spoji



Obr. 2A-6. Graf srovnání zastoupení typů lomů systému stabilní pórovitý barevný střepek (S900) - testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafovány), ve spodní liště jsou znázorněny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu na obr. 2A-1, tj.: a-1) čistý adhezivní lom, tzv. nepravý spoj; a-2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu

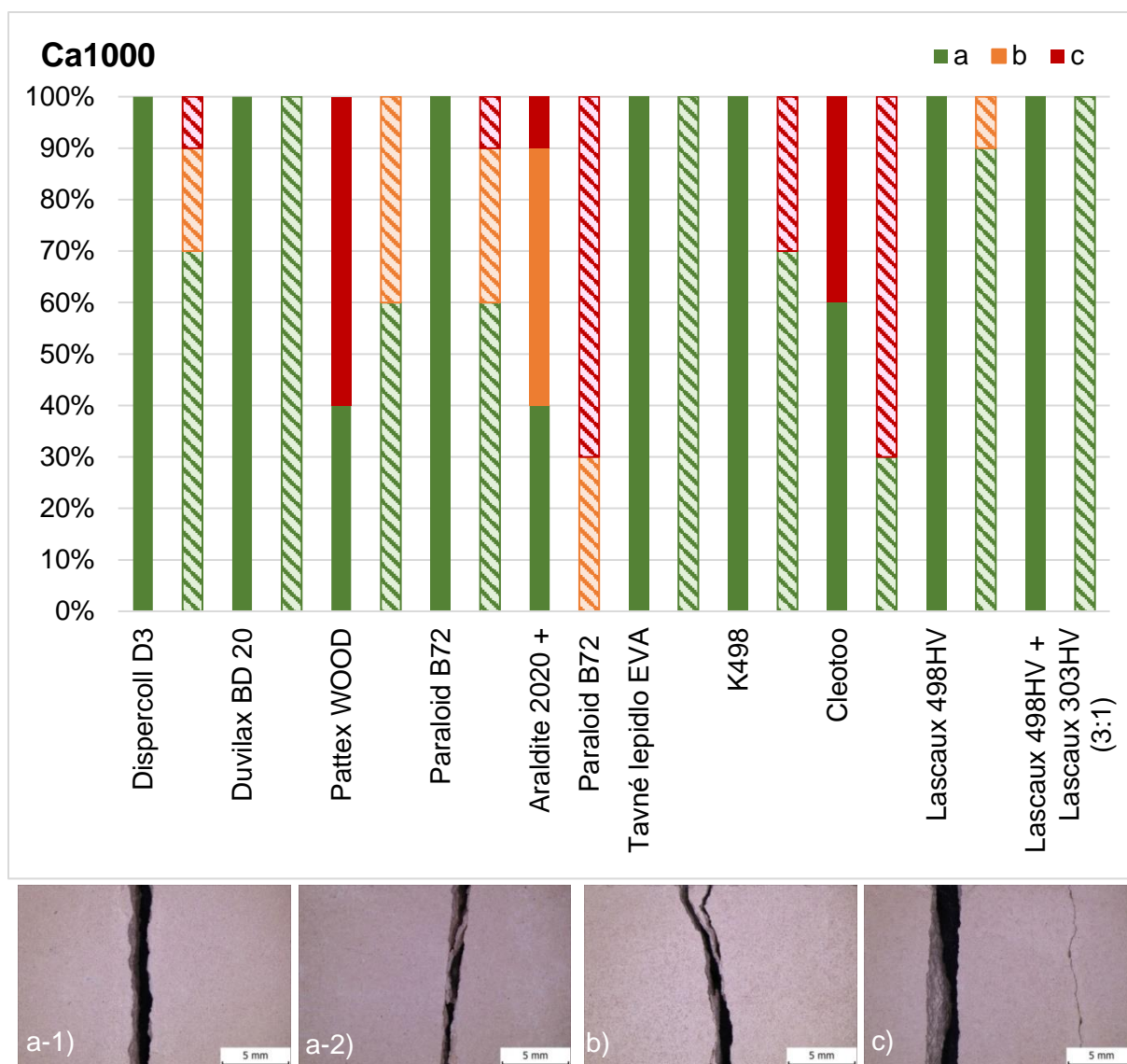
Jako vhodná pojiva pro daný typ střepevé hmoty byla navržena ta, která vytváří spoje chovající se „správně“ z restaurátorského hlediska tzn., že pevnost spoje nepřesahuje pevnost střepevé hmoty a porušení spojů probíhá správným způsobem. Z naměřených dat pro uvedené modelové systémy a hodnocení lomových ploch vyplývá, že nejvhodnější adheziva pro lepení stabilního střepevé hmoty i z hlediska pevností spoje jsou adheziva K498 a Lascaux 498HV (akrylátové disperze), dalšími vhodnými jsou popř. Dispercoll D3, Paraloid B72 - 50hmotn. % roztok v acetonu a kombinace Lascaux 498HV + Lascaux 303HV. Pro vápenaté střepevé hmoty modelových vzorků lze ještě uvést jako vhodné adhezivum Duvilax BD-20. Nevhodnými pojivy s příliš

vysokou pevností spojů pro tento typ modelových vzorků Ca1000 jsou Pattex WOOD, Cleotoo včetně kombinace Araldite 2020 + Paraloid B72, který se ukázal nevhodný z hlediska charakteru lomu i pro systém se střepem S900.



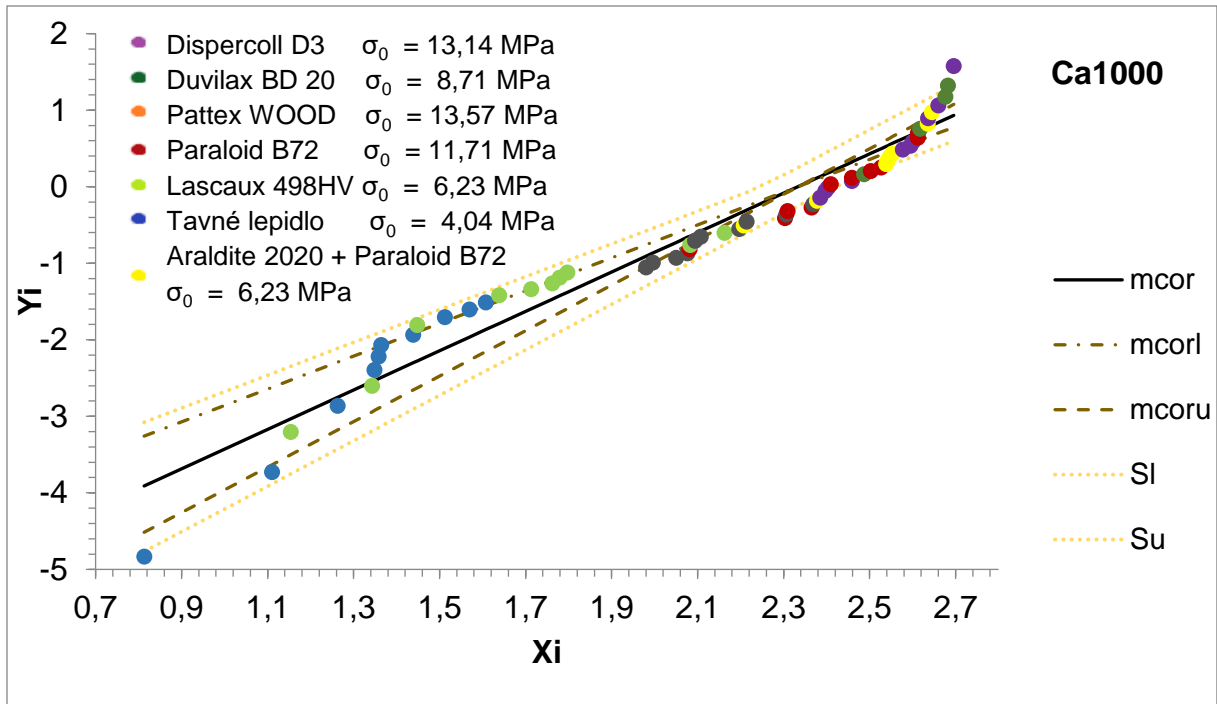
Obr. 2A-7. Grafy vypočtených pevností systému stabilní vápenaté střepové hmoty (Ca1000) se všemi testovanými adhezivy, šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu, vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomem viz typologie lomu, označení E na patě sloupů značí elastické chování spoje, kdy nedošlo v systému ke křehkému lomu, ale pouze k průhybu modelového vzorku ve spoji

Hodnoty pevností pro všechny pojené systémy byly také vyhodnoceny Weibullovou statistikou. Pro názorné zjednodušení je zde uveden (Obr. 2A-9) společný diagram zobrazující rozdělení hodnot pevnosti 7denních spojů vzorků Ca1000. Je patrné, že nejnižší míru spolehlivosti pro tento typ střepů vykazovaly vzorky s tavným lepidlem a Lascaux 498HV.

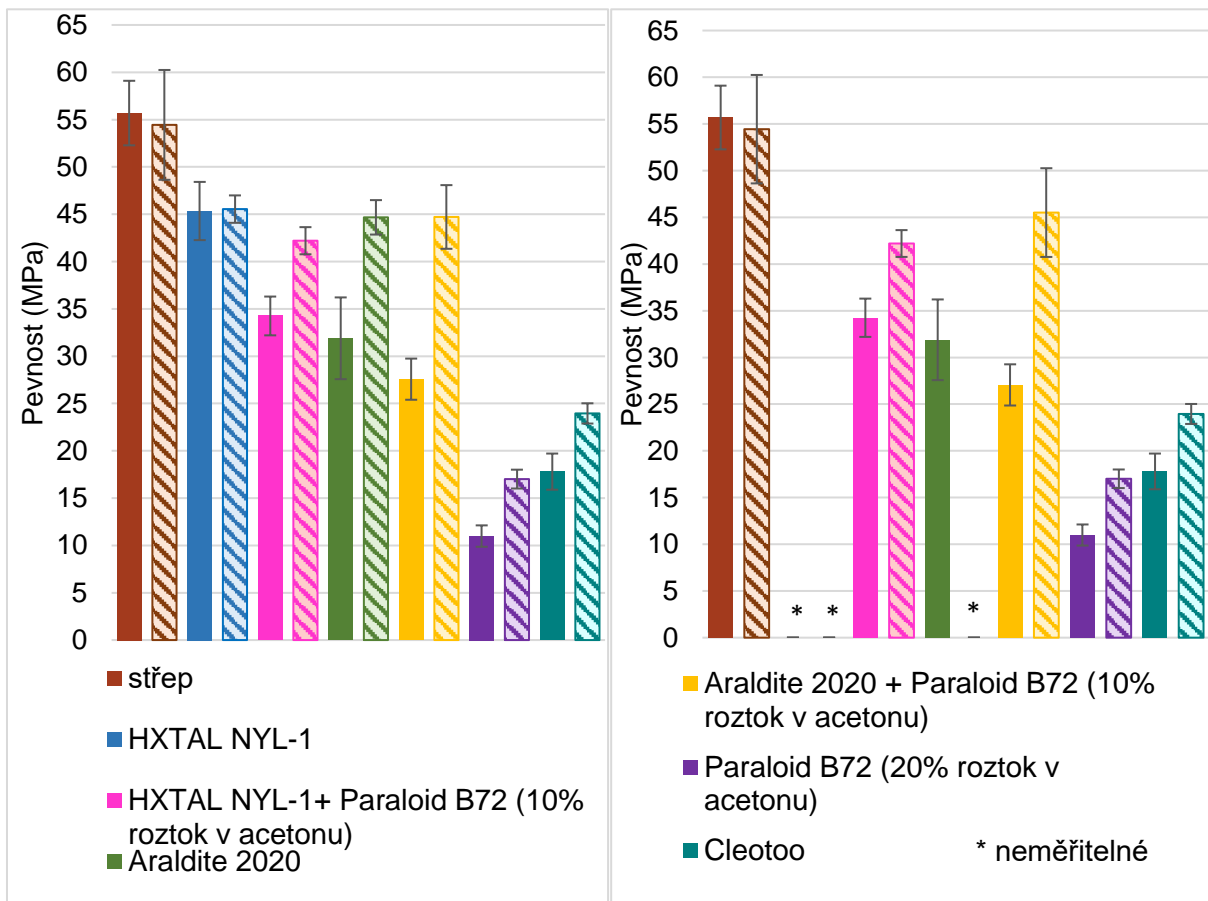


Obr. 2A-8. Graf srovnání zastoupení typů lomů systému stabilní pórovitý vápenatý střep (Ca1000) - testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafované), ve spodní liště jsou znázorněny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu na obr. 2A-1, tj.: a-1) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; a-2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu

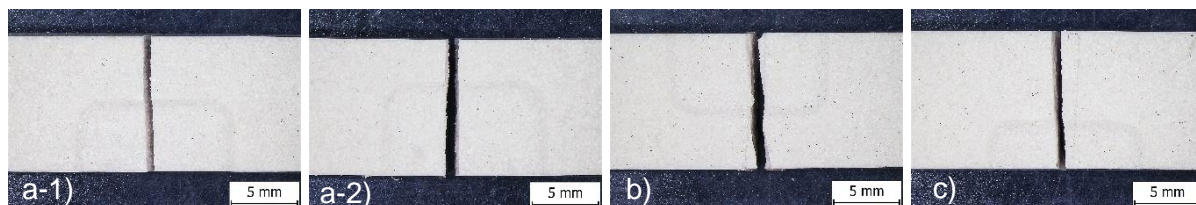
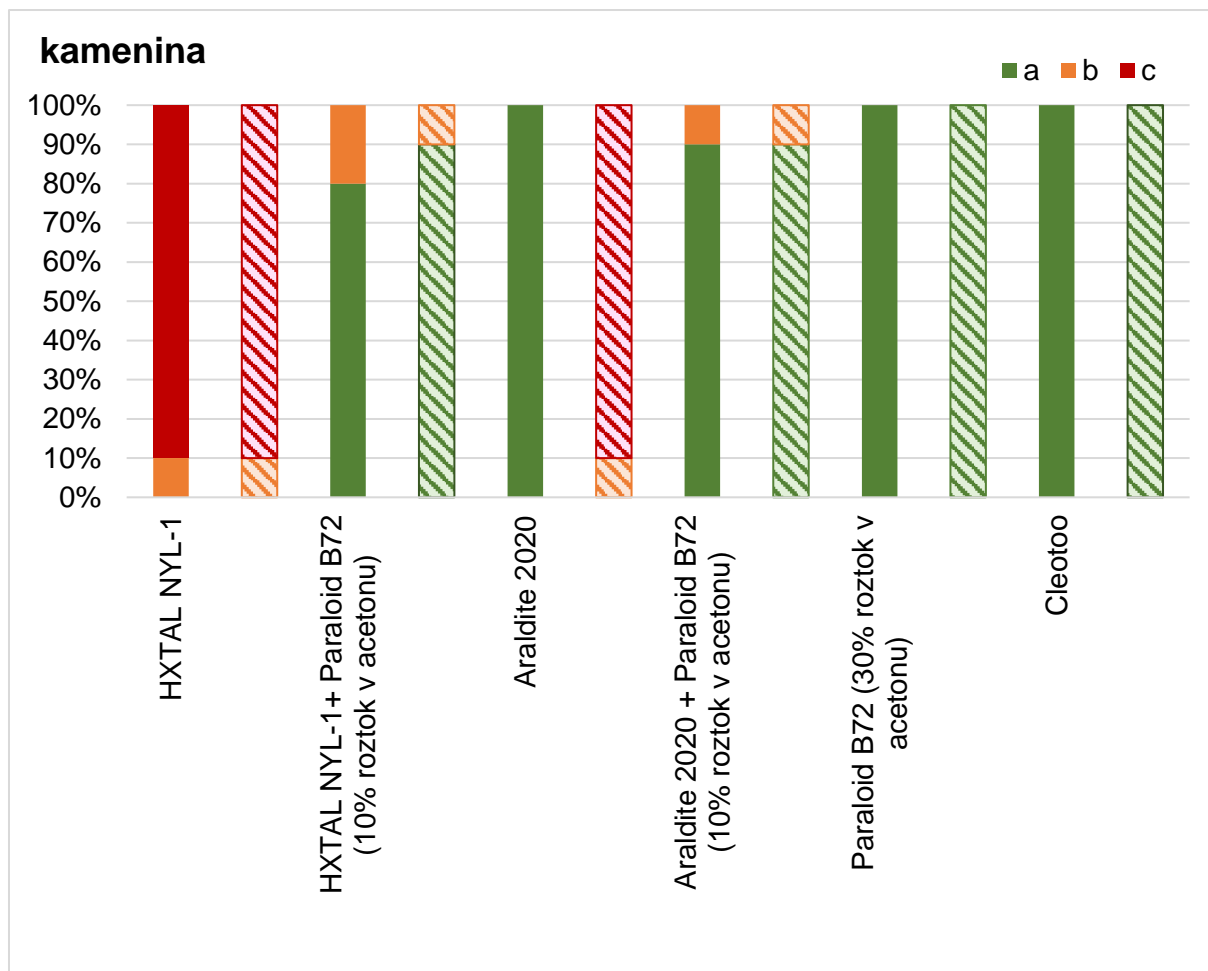
U slinuté keramiky (kamenina, porcelán) probíhalo měření pevnosti spojů stejným způsobem jako u pórovité keramiky. Vzorky byly slepeny vybranými adhezivy a spoje byly zatíženy pomocí čtyřbodého ohybu. Všechny systémy s různými kombinacemi keramiky (kamenina, porcelán) a pojiva byly lámány 7 dnů po slepení a druhá sada vzorků po 120denním uložení v klimaboxu (55 ± 3 % RH a 21 ± 2 °C). Vypočtené hodnoty pevností lepených spojů jsou uvedeny ve sloupcovém grafu (Obr. 2A-10 pro kameninu resp. Obr. 2A-12 pro porcelán), první sada má sloupce plné, druhá (měřená po 120 dnech) šrafované.



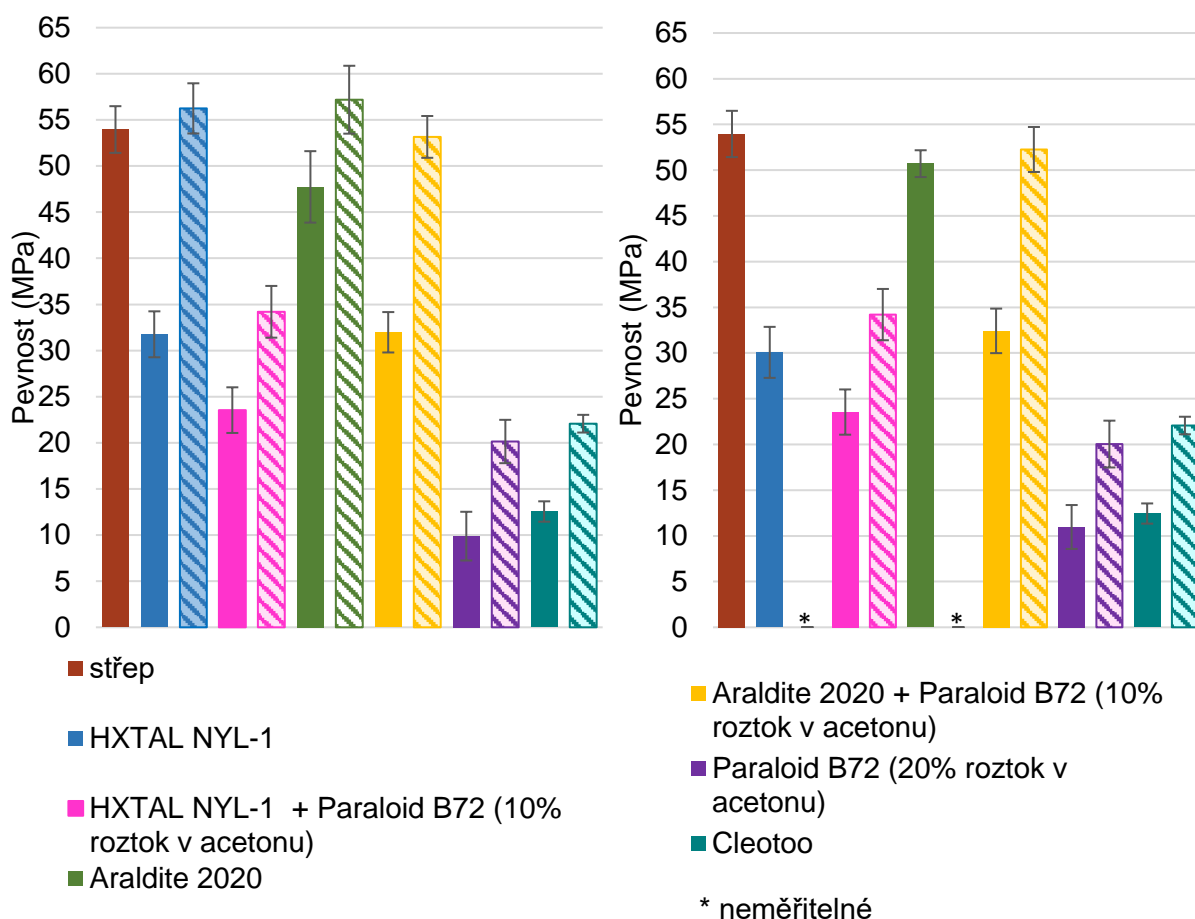
Obr. 2A-9. Weibullovo rozdělení pro stabilní vápenaté hmoty



Obr. 2A-10. Grafy vypočtených pevností systému stabilní střepevé hmoty - kamenina se všemi testovanými adhezivy, šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu, vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomem viz typologie lomu.

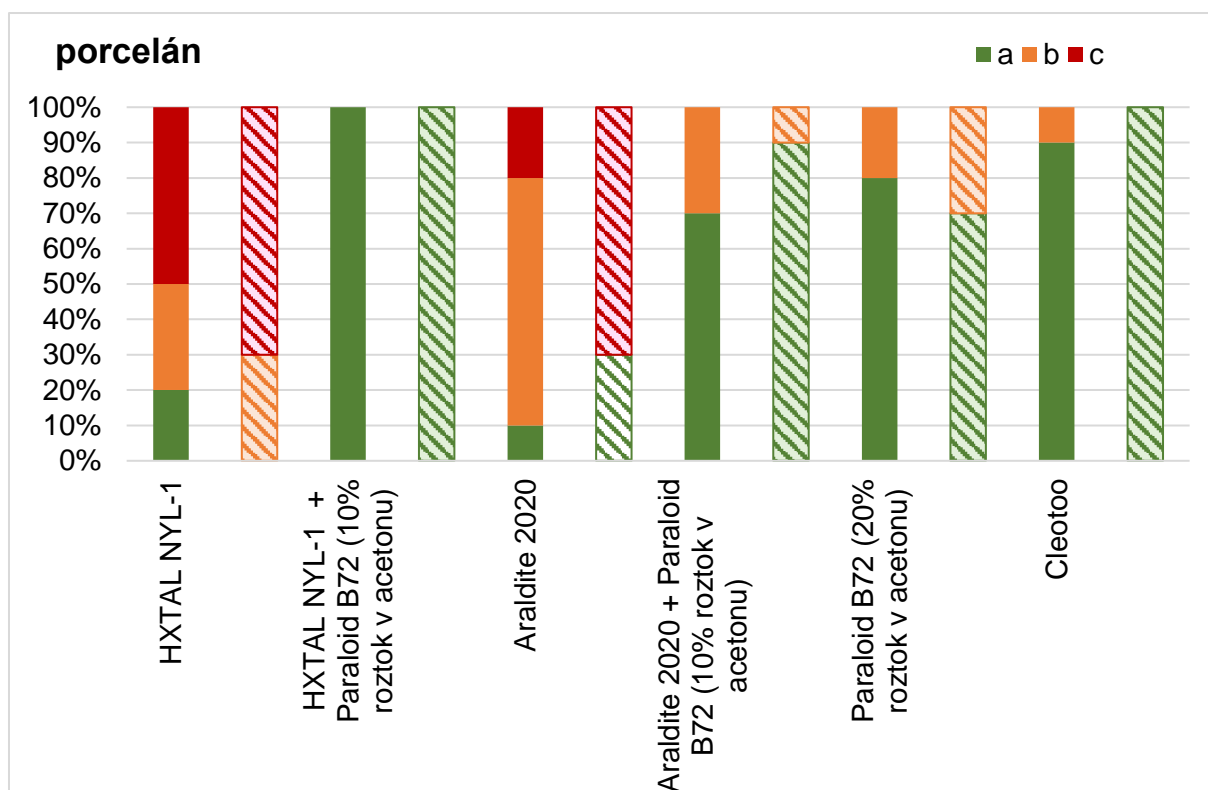


Obr. 2A-11. Graf srovnání zastoupení typů lomů systému slinutý střep (kamenina) - testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafované), ve spodní liště jsou znázorněny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu na obr. 2A-1, tj.: a-1) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; a-2) čistý kohezní lom v adhezivu; b) smíšený lom; c) čistý kohezní lom v adherentu



Obr. 2A-12. Grafy vypočtených pevností systému stabilní střepekové hmoty - porcelán se všemi testovanými adhezivy, šrafované sloupce značí vzorky po 120denním uložení v klimaboxu, vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro všechny vzorky bez ohledu na typ lomu, v pravém grafu byly do výpočtu pevností zahrnuty pouze vzorky s čistým lomem viz typologie lomu

Testovaná adheziva na bázi epoxidových pryskyřic: HXTAL NYL-1 a Araldite 2020 poskytují velmi pevné spoje, při kterých docházelo ve většině případů k lomu mimo lepené spoje, či částečně v lomu. Lepený spoj vytvořený kombinací Aralditu 2020 a Paraloidu B72 (použitý jako separátor mezi střepekovou hmotou a epoxidovou pryskyřicí) vykazoval cca poloviční pevnost samotné střepekové hmoty a k lomu docházelo pouze v oblasti lepeného spoje. Z tohoto důvodu se tato kombinace jeví jako nejvhodnější systém pro lepení slinutého střepe. Při použití adheziva na bázi akrylátové pryskyřice Paraloid B72 byly vytvořeny velmi pružné spoje s cca 20% pevností při porovnání s pevností samotné střepekové hmoty. Při použití 30 hmotn. % roztoku Paraloidu B72 v acetonu, byla zaznamenána výrazně lepší zpracovatelnost a i pevnost lepeného spoje.



Obr. 2A-13. Graf srovnání zastoupení typů lomů systému slinutý střep (porcelán) - testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafované)

Aplikace vybraných pojiv pro tři typy střepových hmot odpovídajících modelovým vzorkům byla následně provedena na keramických archeologických nálezech (Obr. 2A-14 – 2A-16), které jsou uvedené v komentovaných příkladech:

- ✓ Příloha 3A: Restaurování keramických reliéfů ze Schwarzenberského paláce na Hradčanském náměstí V Praze – pojivo Lascaux 498HV (Obr. 2A-14),



Obr. 2A-14. Reliéfy ze Schwarzenberského paláce na Hradčanském náměstí V Praze

- ✓ Příloha 3B: Rekonzervace kameninové lékárenské nádoby – pojivo roztok 30 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu, (Obr. 2A-15),



Obr. 2A-15. Kameninové lékárenské nádoby

- ✓ Příloha 3C: Restaurování porcelánové konvičky na mléko – pojivo HXTAL NYL-1 se separací roztokem 10 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu (Obr. 2A-16).



Obr. 2A-16. Porcelánová konvička na mléko

2B Hodnocení výplňových materiálů a systémů stabilní (pórovitá/slinutá) keramika-výplň pro aplikace v restaurátorské praxi

Na řešení metodiky se podílely: Alexandra Kloužková¹, Pavla Dvořáková¹, Mária Kolářová¹, Ljuba Svobodová², Eliška Špotová¹, Pavla Náhunková¹ a Marie Pelikánová¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

² Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 00 Praha 1

Úvod

Doplňování ztrát představuje jeden z možných kroků restaurátorského zásahu, které na doporučení restaurátora schvaluje zadavatel. K doplňování mohou být použity různé materiály, a jejich volba je dána především stavem archeologického nálezu

a zvážení stability spoje mezi keramikou a výplní. Doplňující materiály jsou voleny na základě průzkumu předmětu a hlavní požadavky na tyto materiály jsou [77,88,132]:

- **reverzibilita** – možnost odstranění přidaných materiálů a obnovení původního stavu, aniž by došlo k poškození předmětu,
- „**vhodná**“ **pevnost spoje** – výplň musí vykazovat nižší pevnost než střepová hmota, aby k mechanickému porušení došlo přednostně uvnitř samotné výplně,
- **zpracovatelnost** – dobrá opracovatelnost a tvorba reliéfu,
- **vhodná přilnavost** – adheze ke spojovanému materiálu a také koheze (soudržnost) v rámci vlastní hmoty výplně,
- **stabilita** – odolnost proti působení tepla, UV, vlhkosti, chemická stálost,
- **nezávadnost** – fyziologicky nezávadné, nehořlavé.

Souhrnně, doplňující materiál nesmí narušovat střepovou hmotu, vnášet do ní nevhodné látky a způsobit tak trvalé poškození předmětu (viz kap. 2. 4. 5.). Vhodný výplňový materiál má stárnout společně s historickým předmětem s minimální změnou svých vlastností. [93]. V současné době existuje mnoho druhů výplní, pro použití v restaurátorské praxi jsou však vhodné pouze některé. Pro doplňování stabilních (pórovitých i slinutých) střepů bývají používány:

1. sádry,
2. systémy obsahující adhezivum a výplň,
3. tmely /hmoty.

Cílem bylo vytvoření výplňového systému pro stabilní keramický materiál, slinutý nebo pórovitý, který bude vhodný pro použití v restaurátorské praxi.

Experimentální část

Sádrové výplně

V rámci projektu byla hodnocena vhodnost použití sádrových doplňků z produktů nabízených na trhu (Tab. 2B-I) pro použití v restaurátorské praxi [133-135]. Sádrové kaše byly připraveny s vodním součinitelem doporučeným výrobcem (Tab. 2B-I). Vzhledem k tomu, že Alabaster Plaster má jako jediná z dentálních sáder vyšší vodní součinitel, byly v tomto případě připraveny také kaše o vodním součiniteli 0,5 pro srovnání vlastností. Celkem byly hodnoceny vlastnosti 7 sádrových kaší, především stanovení počátku a doby tuhnutí (pro stavební sádry se provádí na Vicatově zařízení s normovaným kuželem, v případě dentálních sáder se používá

jehla, proto se stanovené hodnoty mohou lišit). Další testovanou „sádrovou hmotou“ byl Efkoer, výrobce uvádí, že se jedná o keramicko-laminátovou modelářskou hmotu.

Tab. 2B-I. Vlastnosti sádrových kaší [136-139]

Název	Výrobce	Doporučený vodní součinitel	Doba zpracovatelnosti [min]	Doba tuhnutí /experiment [min]	Pevnost v tlaku [MPa]
Alabaster Plaster*	SpofaDental	0,60	-	5-15/4-5,5	min. 5,4
Alamo S*	Ernst Hinrichs	0,50	5-6	12-14/6-9	17
Velox*	Ernst Hinrichs	0,50	5-6	10-12/8-12,5	20
Non Plus Ultra*	Ernst Hinrichs	0,50	10-12	18-22/10,5-14	17
Resin Plaster	Gédéo	0,35	-	8-15/33-44,5	-
Artestone	Creartec	0,25	8-10	8-10/12,5-16,5	50**
Efkoer	Efkoart	0,25	40-100	120-150	-

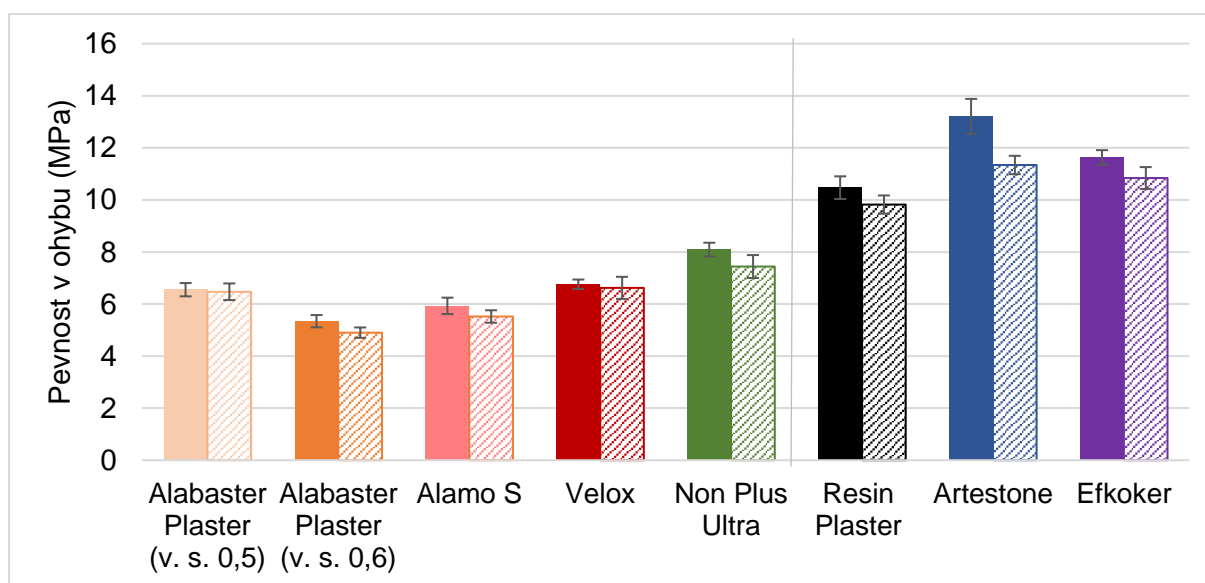
* podle EN ISO 6873 Dentistry – Gypsum products

** podle DIN EN 13 279 Gipsbinder und Gips-Trockenmörtel – Teil 2: Prüfverfahren

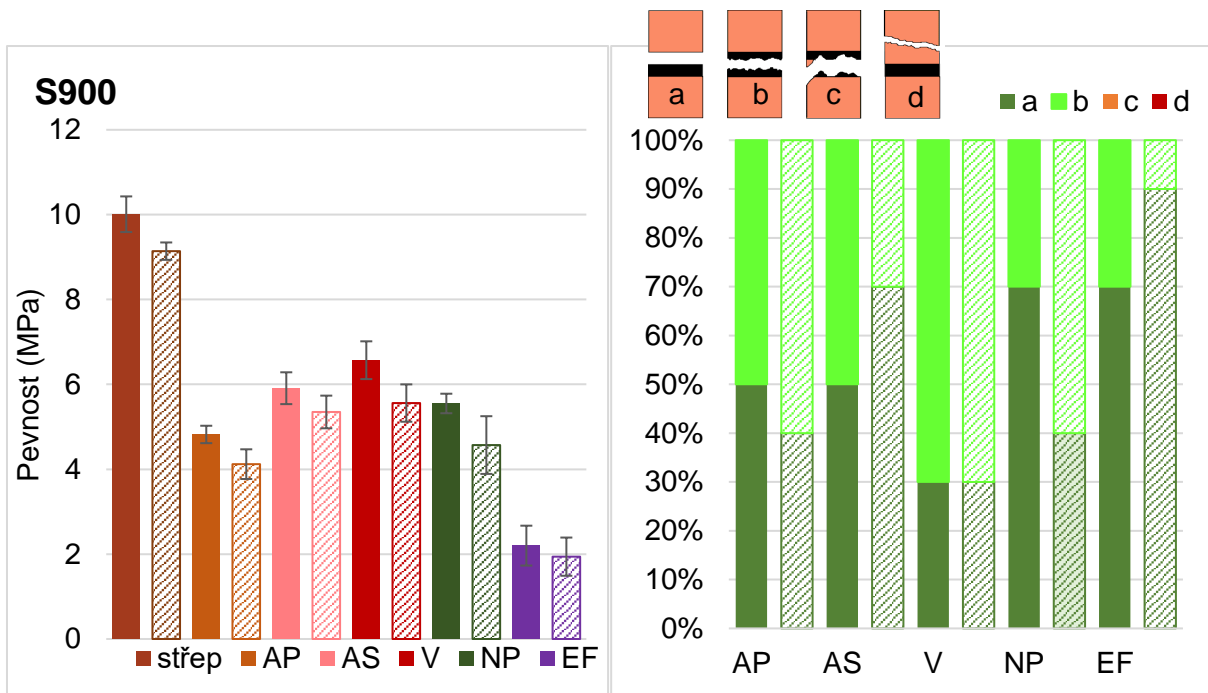
Měření pevností sáder probíhalo tříbodovým ohybem (Obr. 2B-1), u systémů stabilní střepe S900-sádrová výplň bylo zatížení provedeno jako u systémů s pojivy (Obr. 2A-3).

Výsledky a diskuze

Měření prokázala, že u systémů stabilní pórovité keramiky se sádrovými výplněmi docházelo vždy ke vhodným lomům (a) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; b) čistý kohezní lom v sádře) viz Obr. 2B-2. Při použití separační vrstvy (roztok 20 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu) došlo ke snížení pevnosti spojů cca o 1 MPa, (Obr. 2B-3).

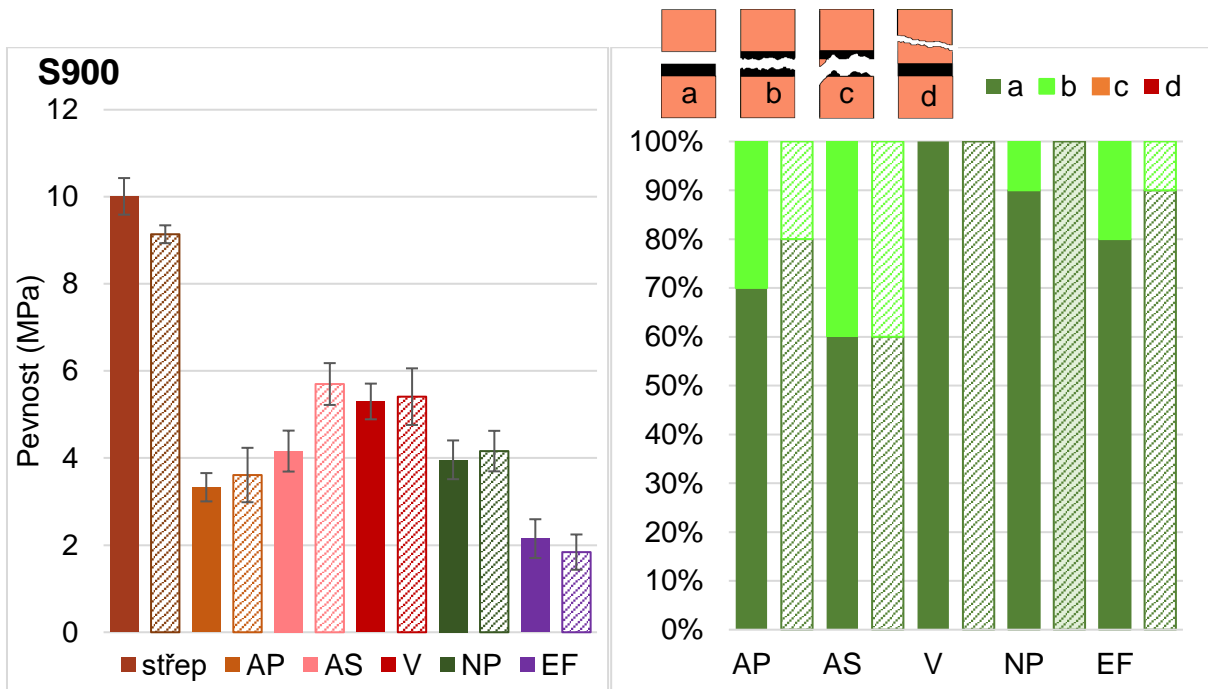


Obr. 2B-1: Pevnost v tříbodém ohybu sáder, 7 a 150 dní, v. s. – vodní součinitel, zkušební těleso 100 × 20 × 20 mm

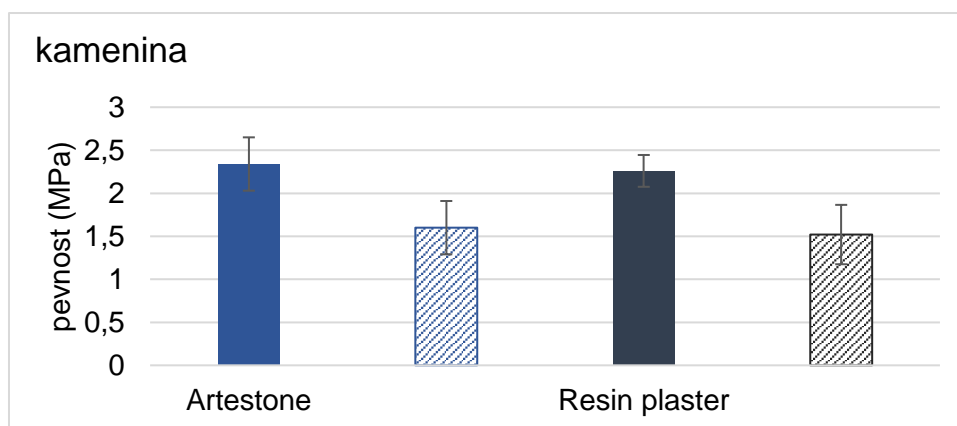


Obr. 2B-2: Graf pevností a zastoupení typů lomů systému pórovitý středně pálený barevný střep (S900 bez separace střepové hmoty) – testované sádrové výplně (120denní vzorky jsou šrafované), ve vrchní části jsou označeny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu, tj.: a) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; b) čistý kohezní lom v sádře; c) smíšený lom; d) čistý kohezní lom v adherentu

U systému slinutý střep – výplň – slinutý střep byla výplň vytvořena komerčně dostupnými sádrami z uměleckých potřeb - Artestone, Resin Plaster (Obr. 2B-4).



Obr. 2B-3: Graf srovnání zastoupení typů lomů systému pórovitý středně pálený barevný střep (S900 se separací střepové hmoty 20 hmotn. % Paraloidem B72) – testované sádrové výplně (120denní vzorky jsou šrafované), ve vrchní části jsou označeny jednotlivé typy lomů na modelových vzorcích dle schématu, tj.: a) čistý adhezní lom, tzv. nepravý spoj; b) čistý kohezní lom v sádře; c) smíšený lom; d) čistý kohezní lom v adherentu



Obr. 2B-4: Graf pevností spojů kamenina-sádra-kamenina (120denní vzorky jsou šrafované), pevnost kameninového střepeu $55,69 \pm 6,82$ MPa

Tento systém se ukázal jako mnohem křehčí (Obr. 2B-4), než jak je tomu u pórovité keramiky, především z důvodu velmi malé pórovitosti střepeu a menší lomové plochy střepeu. U porcelánu docházelo k destrukci spoje již při odformování.

Výplňové hmoty z pojiva a plniva

Pro doplňování tohoto typu keramiky se běžně používá sádra a komerčně dostupné výplňové hmoty na bázi epoxidových pryskyřic. Vedle možnosti separace výplně od střepevé hmoty byly navrženy systémy obsahující adhezivum a plnivo, anorganické nebo organické. Výhodou je použití adheziva, kterým byl předmět slepen. V důsledku přidavku plniva k adhezivu dochází ke změně vlastností vytvořené směsi oproti samotnému adhezivu. Je dosaženo vyšší viskozity a odporu proti tečení – tyto vlastnosti činí ze směsi materiál vhodný pro doplňování. Zásadní podmínkou je homogenní dispergace částice plniva v adhezivu. Mezi anorganická plniva používaná při doplňování ztrát patří např. mramorová moučka, kaolin, pigmenty, mikrobalotina či křída. [85] Organická plniva (např.: různé deriváty celulózy, obilné mouky) se používají převážně pro doplňování dřevěných předmětů, protože citlivěji reagují na změny RV, výrazně dilatují a vyrovnávají pnutí mezi materiálem a výplní. [140-142]

Pro vytváření systémů stabilní střepe-výplň byla použita modelová barevná střepeová hmota C900. Pro přípravu výplně byla vybrána tři různá adheziva: K498 (Kremer Pigmente, GmbH & Co. KG, Německo), Lascaux 498HV (Artprotect spol. s.r.o., Česká republika) a Duvilax BD-20 (Duslo, a.s., Slovenská republika). Specifikace vybraných adheziv je uvedena v předchozí části (Tab. 2A-I). V rámci projektu bylo navrženo a ověřeno šest anorganických a čtyři organická plniva. Všechny použité materiály (Tab. 2B-II) byly charakterizovány pomocí instrumentálních analýz: chemické

a mineralogické složení rentgenovými analýzami (XRD, XRF) a infračervenou spektroskopií (FTIR) technikou ATR s diamantovým krystalem.

Tab. 2B-II: Charakterizace a značení plniv

anorganická plniva		organická plniva	
MM	mramorová moučka	• celulózová vlákna	
Al₂O₃	oxid hlinitý	A1	Arbocell BC 1000
Z	K – živec (75K20)	A2	Arbocell BC 200
K	křemičitý písek - Korest silikat	• deriváty celulózy - metylhydroxyethylcelulóza	
GP	skleněné vločky - Glasplättchen fein	T3	Tylose MH 300
G	sodnohlinitá glazura G0806	T6	Tylose MH 6000


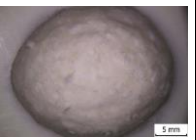
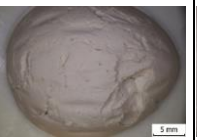
Vybraná adheziva a plniva byla míchána v různém poměru, u směsí byly hodnoceny:

- ✓ mechanické vlastnosti (čtyřbodý ohyb, stroj MTS Exceed model E43 (MTS Systems Corporation, USA),
- ✓ zpracovatelnost, smrštění a barevnost.

Výsledky a diskuse

Hodnocení vlastností výplňových směsí bylo rozděleno do dvou fází. V první byly hodnoceny samotné výplně. Byla hodnocena jejich celková konzistence, lepidivost, tvarovatelnost a, zpracovatelnost. Po proschnutí bylo měřeno smrštění výplní, změna barevnosti a schopnost kopírovat reliéf (Tab. 2B-III). Největší smrštění (40-50 obj. %) vykazovaly kombinace adheziv s organickými plnivými (tylosou). U anorganických výplní docházelo k smrštění 30-35 obj. %. Z hlediska změny barevnosti vykazovaly největší posun vzorky s tylosou. Hodnocením schopnosti kopírovat reliéf od 1 (nejlepší) do 6 (nejhorší) byla anorganická plniva zařazena do kategorie 1-3 (Tab. 2B-III). Adheziva plněná organickými plnivými byla zařazena převážně do kategorií 4 až 6. Po vyhodnocení všech kritérií, byly vybrány vyhovující kombinace adheziv a plniv (Tab. 2B-IV).

Tab. 2B-III: Rozdělení výplní na základě schopnosti kopírovat reliéf

Kategorie					
1	2	3	4	5	6
čistý otisk reliéfu, < 5 defektů, drobné defekty	čistý otisk reliéfu, > 5 defektů nebo více výrazné defekty	čistý otisk reliéfu poškození vzniklé při vyjmutí z formy	méně čitelný otisk reliéfu, < 5 defektů nebo drobné defekty	méně čitelný otisk reliéfu, > 5 defektů nebo více výrazné defekty	nečitelný otisk reliéfu
					

Tab. 2B-IV: Vybrané koncentrace plniv (hmotn.%) pro přípravu výplní pro stabilní pórovitý střep

plnivo	K498 (K)	Lascaux HV498 (L)	Duvilax BD 20 (D)
mramorová moučka (MM)	-	-	65 %
oxid hlinitý (Al ₂ O ₃)	45 %	52 %	52 %
korest Silikat (KS)	66 %	-	-
skleněné vločky (GP)	75 %	75 %	64 %
glazura (G)	65 %	-	-
živec (Z)	75 %	75 %	72 %
Arbocel 1000 (A1)	15 %	15 %	24 %
Tylose MH 300 (T3)	12 %	-	-
Tylose MH 6000 (T6)	12 %	-	16 %

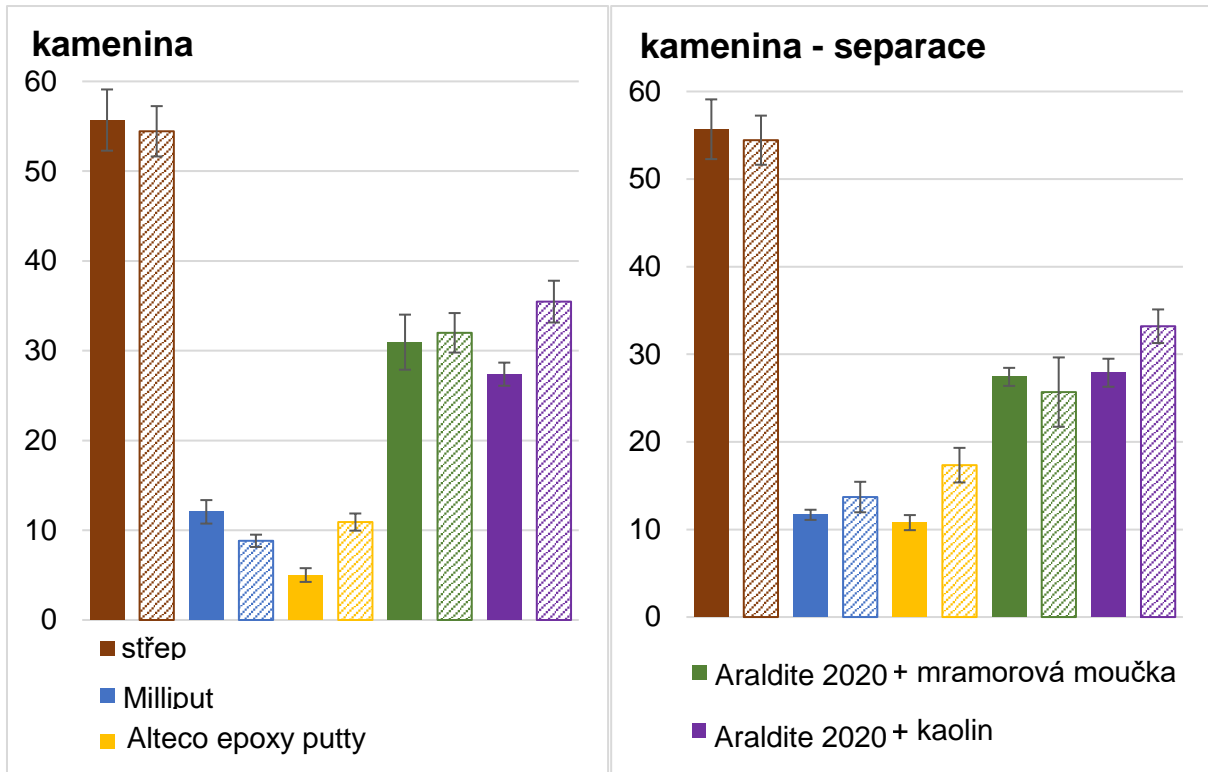
V druhé fázi byla měřena pevnost systému pórovitá keramika-výplň. Byly vytvořeny modelové vzorky S900 o rozměrech 90 x 20 x 10 mm. K simulaci reálného lomu keramických střepů byla opět použita metoda tříbodého ohybu. Následně byla pomocí forem vytvořena výplň o délce 10 mm. Pevnost systému pórovitá keramika - výplň byla měřena čtyřbodým ohybem. Výplně tvořené adhezivem s anorganickými plnivy vykazovaly malou adhezi ke střepové hmotě, proto byly zpětně vlepeny. Pevnost systému pórovitá keramika-výplň tvořená adhezivem a organickou výplní dosahovala hodnot cca 8 MPa a po 120 dnech byl zjištěn pokles cca o 0,5 MPa.

Tab. 2B-V: Vybrané koncentrace plniv pro přípravu výplní v hmotn. % pro slinutý střep

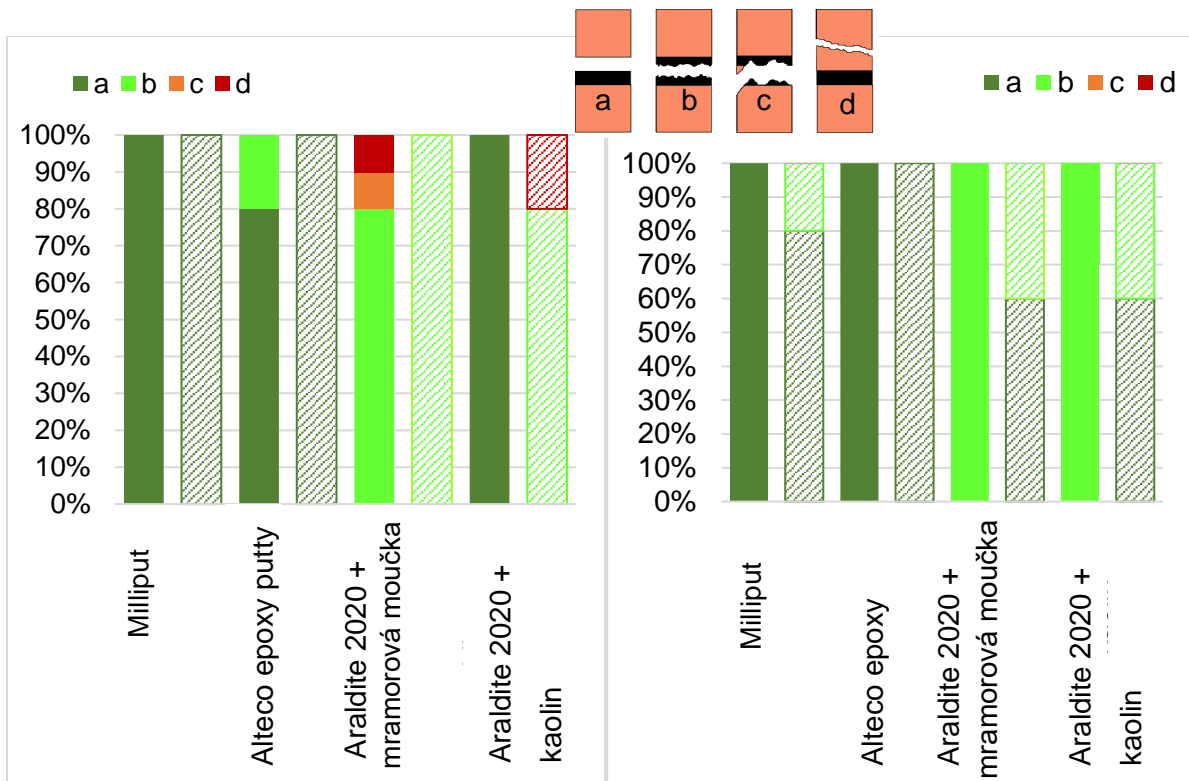
kamenina		
plnivo	HXTAL NYL-1	Araldite 2020
mramorová moučka	-	30 %
kaolin	-	20 %
porcelán		
plnivo	HXTAL NYL-1	Araldite 2020
mramorová moučka	30 %	-
ZnO	30 %	-
kaolin	20 %	-

Slinuté vzorky o rozměrech 90 x 10 x 6 mm (kamenina) a 90 x 6 x 3 mm (porcelán) byly po zlomení doplněny připravenou hmotou tak, aby délka výplně byla 5 mm.

U výplní tvořených adhezivem a plnivem byla u kameninových vzorků pozorována více než dvojnásobná pevnost oproti systémům s epoxidovými tmely. Vzorky měřené po 120 dnech vykazovaly ve většině případů (s výjimkou výplní Araldite 2020 – mramorová moučka) vyšší pevnost, Obr. 2B-5. Za příčinu nárůstu pevnosti spoje lze považovat interdifúzi řetězců adheziva a adherentu.



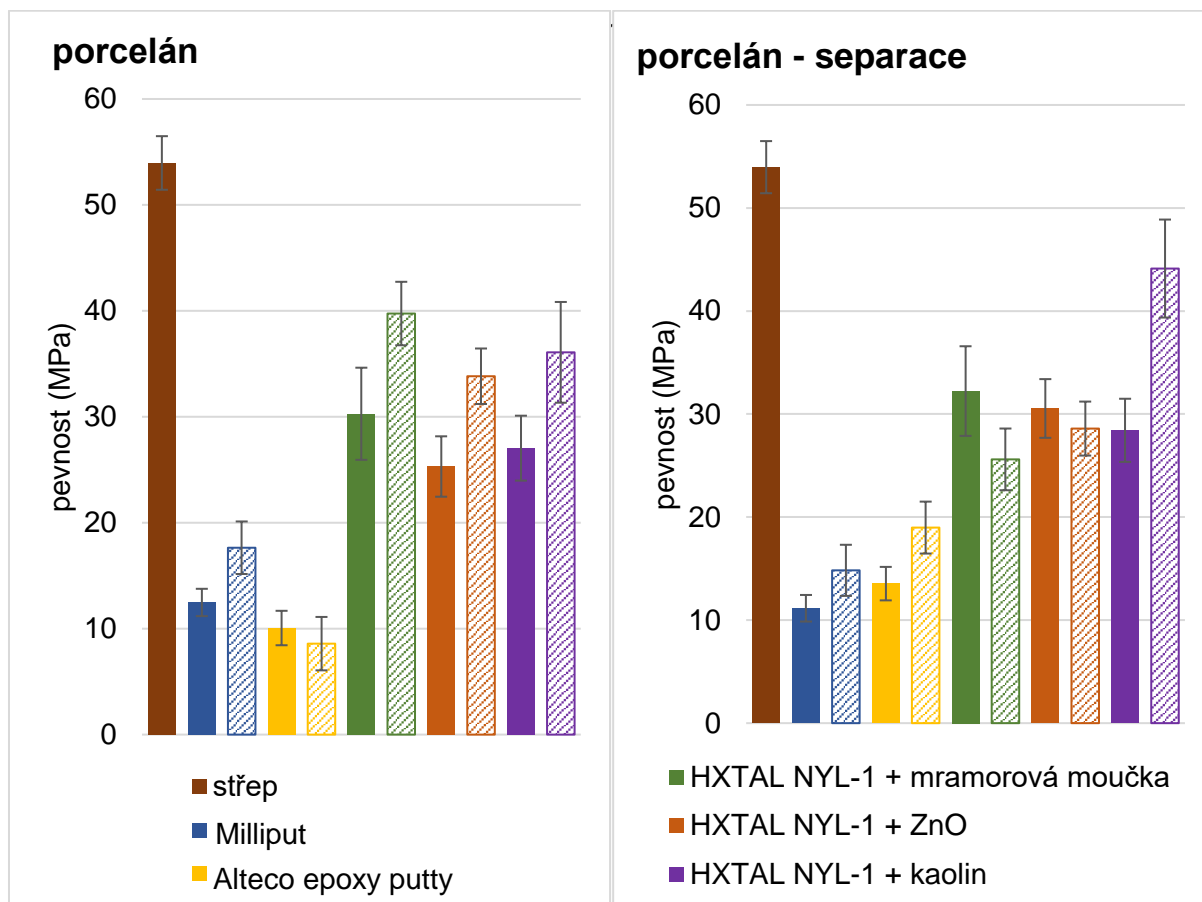
Obr. 2B-5: Pevnosti systémů experimentálních výplní a střepové hmoty. Vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro kameninu bez separace střepové hmoty, v pravém grafu jsou uvedeny výpočty pevností se separací střepové hmoty roztokem 10 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu



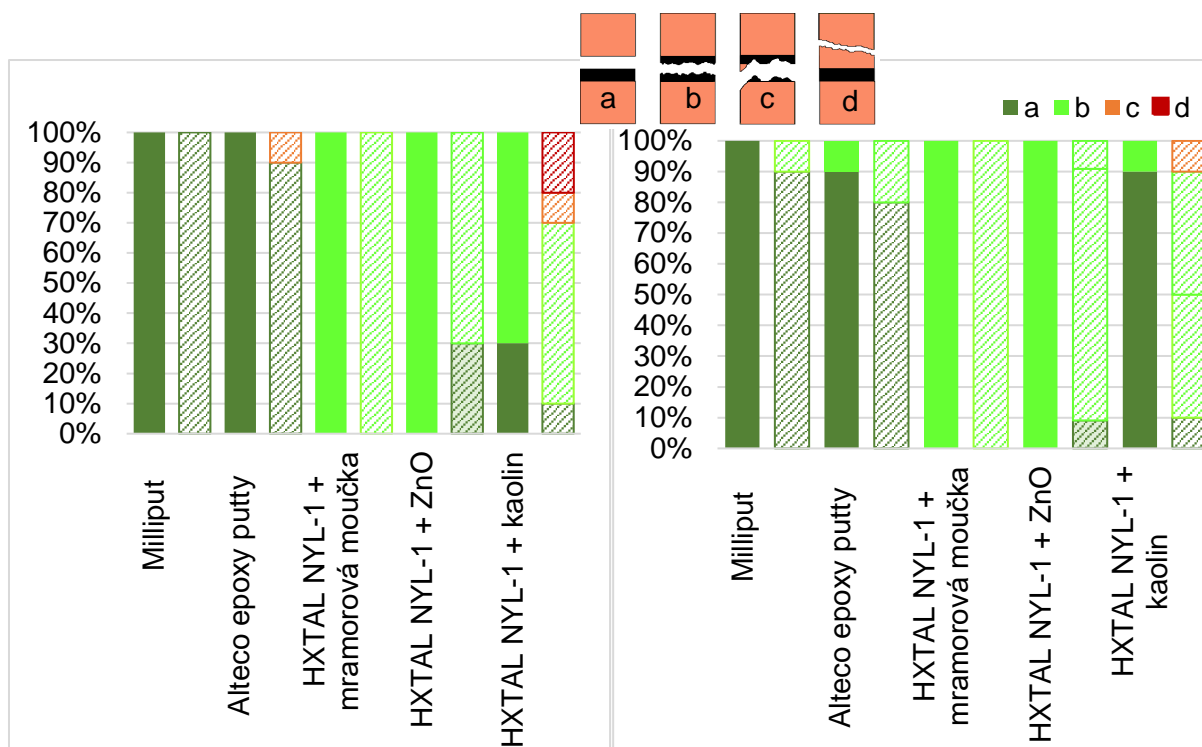
Obr. 2B-6: Graf srovnání zastoupení typů lomů systému slinutý střep (kamenina) - testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafovány). Vlevo jsou uvedeny hodnoty pro kameninu bez separace střepové hmoty, v pravém grafu jsou uvedeny hodnoty se separací střepové hmoty roztokem 10 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu.

Vzorky doplněné epoxidovými tmely vykazovaly zejména čisté adhezní lomy. U vzorků doplňovaných kombinací adhezivum – plnivo docházelo převážně k lomům ve hmotě výplně a na rozhraní mezi střepem a výplní (a, b), výjimečně docházelo k smíšenému lomu a čistě koheznímu lomu v adherentu. Poslední dva typy lomů byly potlačeny při separaci střepové hmoty roztokem 10 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu (Obr. 2B-6).

Velmi podobné trendy byly pozorovány i u porcelánu. Výplně tvořené adhezivem a plnivem vykazovaly více než dvojnásobnou pevnost oproti systémům s epoxidovými tmely. Vzorky měřené po 120 dnech vykazovaly ve většině případů (s výjimkou výplní HXTAL NYL - 1– ZnO) vyšší pevnost (Obr. 2B-7). U vzorků doplněných epoxidovými tmely nastávaly zejména čisté adhezní lomy. U vzorků doplňovaných kombinací adhezivum – plnivo docházelo převážně k lomům ve hmotě výplně a na rozhraní mezi střepem a výplní (a, b), výjimečně docházelo k smíšenému lomu a čistě koheznímu lomu v adherentu. Poslední dva typy lomů byly potlačeny při separaci



Obr. 2B-7: Pevnosti systémů experimentálních výplní a střepové hmoty. Vlevo jsou uvedeny výpočty pevností pro porcelán bez separace střepové hmoty, v pravém grafu jsou uvedeny výpočty pevností se separací střepové hmoty roztokem 10 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu.



Obr. 2B-8: Graf srovnání zastoupení typů lomů systému slinutý střepek (porcelán) - testovaná adheziva (120denní vzorky jsou šrafované), vlevo jsou uvedeny hodnoty pro kameninu bez separace střepekové hmoty vlevo, v pravém grafu jsou uvedeny hodnoty se separací střepekové hmoty roztokem 10 hmotn. % Paraloidu B72 v acetonu

Z hlediska zpracovatelnosti a reprodukčních schopností je pro stabilní pórovitý střepek nejlépe hodnocena trojice sáder Alabaster Plaster, Alamo S a Velox. Pro slinutou keramiku je to hmota Artestone, Resin Plaster je nutné velmi dobře odlít, protože následná opracovatelnost je problematická. Ze systémů disperzní pojivo-plnivo je dobrá zpracovatelnost ve všech hmotách obsahujících Arbocel, reprodukční vlastnosti jsou však výrazně lepší u anorganických plniv (např. živec). Z epoxidových komerčních systémů dosahuje vynikající zpracovatelnosti Milliput, u navržených plněných pojiv je zpracovatelnost nejlépe hodnocena u směsi HXTAL NYL-1 a ZnO.

Závěr

V rámci modelové studie experimentálních měření užití pomocných materiálů (adheziv a výplní) na laboratorních systémech simulující restaurátorské zásahy byl vytvořen postup měření stability systémů keramika - pomocná látka - keramika. To následně umožnilo porovnat stabilitu systémů vytvořených z různých střepekových hmot s vybranými adhezivy/výplněmi.

Seznam použité související literatury:

- [115] Dvořáková, P., 2019. Hodnocení stability systému keramika-pojivo-keramika. Praha. Diplomová práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková.
- [116] Růžička, J., 2020. Hodnocení stability systému slinutá keramika-pojivo. Praha. Laboratorní projekt I. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková.
- [117] Moutinho, S., Costo, C., Cerqueira, Â., Rocha, R., Velosa, A. Geopolymers and polymers in the conservation of tile facades. *Construction and Building Materials*. 2018, 197, 175-184. ISSN. 09500618.
- [118] Kubička, R., Zelinger, J., 2004. Výkladový slovník malířství, grafika, restaurátorství. Praha: Grada. ISBN: 80-247-9046-7.
- [119] Technický list Dispercoll D3. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z <https://www.druchema.cz/z145-dispercoll-d3-s-aplikatorem>.
- [120] Technický list Duvilax. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z <https://www.denbraven.cz/download/duvilax-bd-20-technicky-list/?wpdmdl=18771&refresh=5cd5624d010b31557488205>.
- [121] Technický list Pattex WOOD. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z http://www.pattex.cz/content/uac/pattex-responsive/czech-republic/www/cs/products/wood/wood-waterproof/_jcr_content/par/productdetails/step_by_step/par/download_fc3e/file.res/tl-pattex-wood-super-3.pdf
- [122] Technický list Paraloid B72. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z http://www.krustashop.cz/fotky27369/fotov/_ps_1598Technicky-list---Paraloid-B72.pdf.
- [123] Technický list Lascaux 498HV. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z <https://shop.kremerpigments.com/media/pdf/81002e.pdf>
- [124] Technický list tavné lepidlo Lascaux 303HV. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/mediums-binders-glues/81000-lascaux-acrylic-glue-303-hv.html>
- [125] Technický list Araldite 2020. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z <https://polyestershoppen.nl/download/araldite-2020-epoxylijm/araldite-2020-datasheet-183.pdf>
- [126] Technický list tavné lepidlo EVA. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z https://sklep.semicon.com.pl/shop2/klej-a22075-300-eva-termotopliwy-w-sztyfcie-%C3%B812mm-dlugosc-20cm-przezroczysty-o-krotkim-czasie-wiazania,p3317,c1005?lang_id=3
- [127] Technický list K498. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z <https://shop.kremerpigments.com/us/shop/mediums-binders-glues/76000-dispersion-k-498.html>

- [128] Technický list Cleotoo. [online]. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupný z <http://www.colles-cleopatre.com/en/212-cleotoo-500-gr.html>
- [129] ČSN EN 827. Lepidla – Stanovení obsahu sušiny za smluvních podmínek a do konstantní hmotnosti. Praha: Český normalizační institut, 2006. 8 s.
- [130] ČSN EN 1245. Lepidla – Stanovení pH. Praha: Český normalizační institut, 2011. 12 s.
- [131] ČSN EN 843-5: Speciální technická keramika – Mechanické vlastnosti monolitické keramiky při pokojové teplotě – Část 5: Statistická analýza. Praha: Český normalizační institut, 2007. 40 s
- [132] Svobodová L.: Zásady restaurování slinuté keramiky - Rekonzervační zákroky, Zpravodaj STOP 12(4) (2010).
- [133] Náhunková, P., 2020. Hodnocení stability systému keramika-pojivo-keramika. Praha. Diplomová práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková
- [134] Pelikánová, M., 2021. Separace systémů keramika – výplňový materiál. Praha. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková
- [135] Špotová, E., 2020. Plněná adheziva pro doplňování nestabilní keramiky. Praha. Laboratorní projekt I. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce doc. Alexandra Kloužková
- [136] Technický list Alabastrová sádra – specifikace výrobku. [online]. Praha: Spofadental, [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: https://embed.widencdn.net/download/kavokerr/mvsfou5nu0/SPC_Alabastrova_sadra_11052018_04_cz.docx?u=18sth1.
- [137] Dentální sádry firmy Hinrichs. [online]. Praha: PKZM, [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: https://issuu.com/agnestolak/docs/hinrichs_tszech.
- [138] Technický list Gedeo Plasters. [online]. Gedeo, [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: [http://en.pebeo.com/content/download/88737/1288753/file/\(eng\)#763_Fiche_Produit_Platres_Divers%2017-07-2017_spa_eng_rus_deu.pdf](http://en.pebeo.com/content/download/88737/1288753/file/(eng)#763_Fiche_Produit_Platres_Divers%2017-07-2017_spa_eng_rus_deu.pdf).
- [139] Technický list Artestone Figurengießmasse (Artestone figure casting compound). [online]. Creartec. [cit. 5. 9. 2021]. Dostupné z: <https://www.selva.de/media/security-data-sheets/337573-sicherheitsdatenblatt.DE.pdf>
- [140] Fulcher, K. An investigation of the use of cellulose-based materials to gap-fill wooden objects. *Studies in Conservation*. 2017, 62(4). ISSN 2047-0584.
- [141] Fox, M. Searching for the filler of my dreams - and Odyssey in gaps and glues. [online] Dostupné z: <http://preparation.paleo.amnh.org/assets/Fox-gapfillerpaper.pdf>

- [142] Young C., Ackroyd P., Hibberd R., Gritt S. The Mechanical Behaviour of Adhesives and Gap Fillers for re-joining Panel Paintings. London: National Gallery Technical Bulletin. 2002, 23. [online] Dostupné z: https://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/young_ackroyd_hibberd_gritt2002

Příloha 3 Metodiky konzervování-restaurování glazované keramiky

Komentované příklady restaurátorských zásahů s použitím inovativních pomocných materiálů

3A - Restaurování keramických nástěnných reliéfů ze Schwarzenberského paláce na Hradčanském náměstí V Praze

3B - Rekonzervace kameninové lékařenské nádoby

3C - Restaurování porcelánové konvičky na mléko

Program Národní kulturní identity (NAKI II)

projekt s identifikačním číslem č. DG18P02OVV028 řešeného v letech 2018-2022. „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu“

3A - Restaurování keramických nástěnných reliéfů ze Schwarzenberského paláce na Hradčanském náměstí V Praze

Na řešení této části metodiky v části restaurátorského průzkumu se podílely:

Alexandra Kloužková¹, Pavla Dvořáková¹, Mária Kolářová¹, Martina Kohoutková¹, Simona Randáková¹, Šárka Msallamová¹ a Radka Šefců²

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

část restaurátorského zásahu - Ljuba Svobodová³ (restaurátorka s licencií MK), Ondřej Vejsada (student)¹ [143]

² Národní galerie v Praze, Staroměstské nám. 11, Praha

³ Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 00 Praha 1

Úvod

Obsahem komentovaného příspěvku je rekonstrukce dvojice torz tvarově totožných keramických reliéfů s lunetovým cimbuřím. Kompletnější polychromní reliéf se stal předlohou pro doplnění náročnějších ztrát u druhého monochromního reliéfu (př. č. 614). Tento postup je v souladu s etickým kodexem restaurování, protože se zachovala předloha všech chybějících ploch. Spoje sádra – keramika jsou přesně zdokumentovány a v případě nutnosti se dají snadno, kompletně a šetrně z původních keramických střepech odstranit.

Předběžný restaurátorský průzkum

Stav monochromního reliéfu před konzervováním a restaurováním

Přibližně polovina spodní pravé části reliéfu (př. č. 886) byla při předcházejícím zákroku slepena z šesti střepech (Obr. 3A-1). Není o něm žádný záznam, byl proveden pravděpodobně

na začátku 21. st. Povrch byl zaprášený pevnými polutanty, uvnitř žebrových výztuží byly nánosy prachu a jiných nečistot. Na rubové straně stěpů byly popisky černou tuší: PHY 185/614 resp. PHY 185/886. Identifikují jímku, v níž byly stěpy nalezeny (v letech 2003–2004 v rámci archeologického výzkumu v místě Schwarzenberského paláce na Hradčanském náměstí v Praze, č. p. 185/IV byly vyzdviženy z jámy v severní části paláce u nosného pilíře.).



Obr. 3A-1: Stav monochromního nástěnného reliéfu při převzetí ke zpracování

Stav polychromního reliéfu před konzervováním a restaurováním

Polychromní reliéf (př. č. 886) byl v minulosti také restaurován, resp. jeho pravá polovina byla slepena z 18 stěpů. Původní zásah byl proveden pravděpodobně též na začátku 21. st.



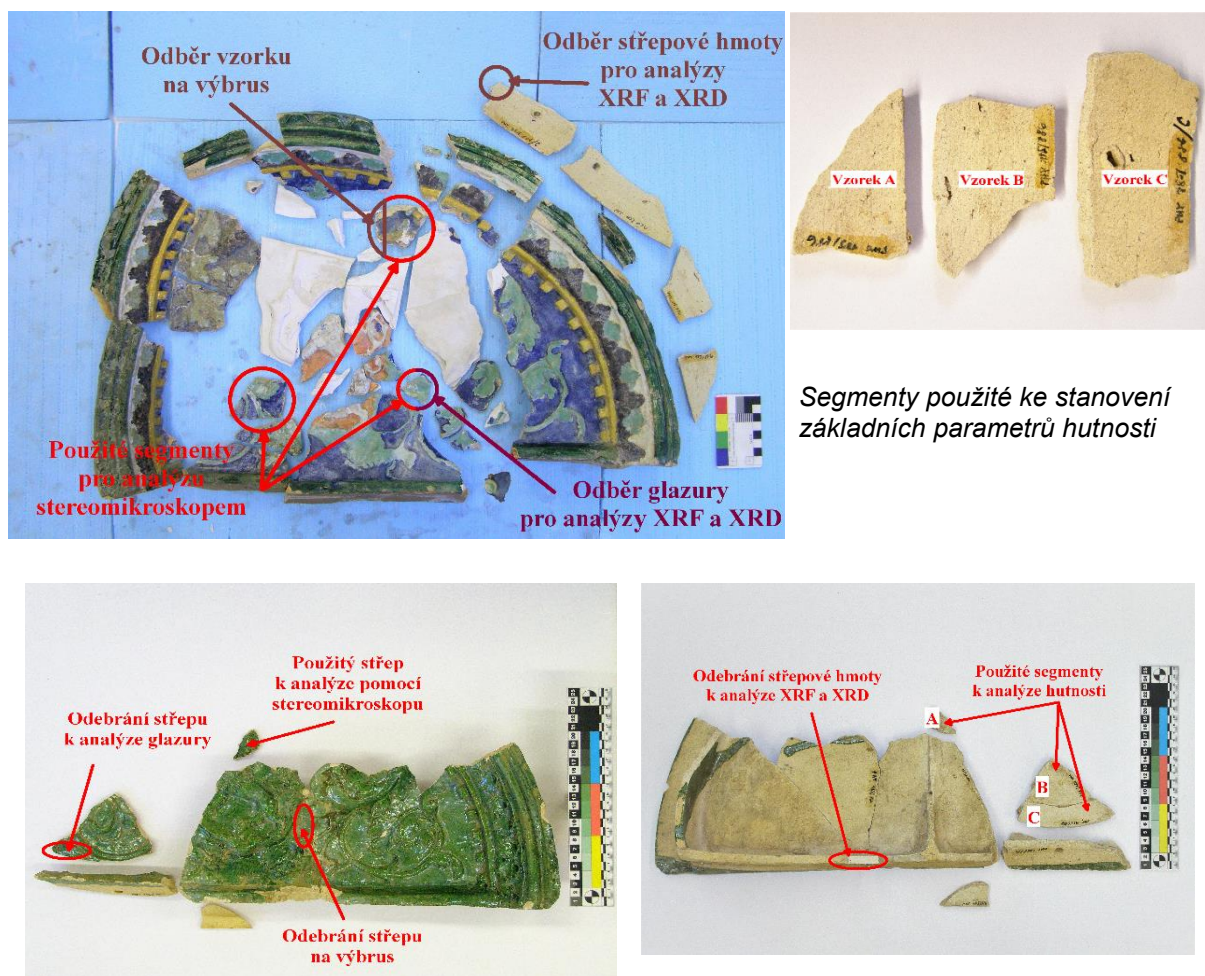
Obr. 3A-2: Stav polychromního nástěnného reliéfu při převzetí ke zpracování

Povrch byl zaprášený pevnými polutanty a uvnitř žeber se nacházely nánosy napadaného prachu, omítkoviny a jiných nečistot. Ztráty byly v minulosti doplněny sádrou, nabarvenou na světle modrý odstín, lesk glazury nebyl imitován. Sádrové doplňky nebyly na rubu reliéfu dobarveny (Obr. 3A-2). O předchozích zákrocích nebyl nalezen žádný záznam, proto nebylo zřejmé, jaké pomocné materiály byly použity (adhezivum, typ sádry, barvy). Na rubu stěpů se nacházely popisky, napsané černou tuší: PHY 185/506, PHY 185/858, PHY 185/886.

Restaurátorský průzkum

V rámci restaurátorského průzkumu bylo provedeno hodnocení stability stěpových hmot a glazur pomocí kombinací metod (kap. 2. 3. str. 33):

- **Odběr vzorků** - k průzkumu byly odebrány uvedené vzorky (Obr. 3A- 3.)



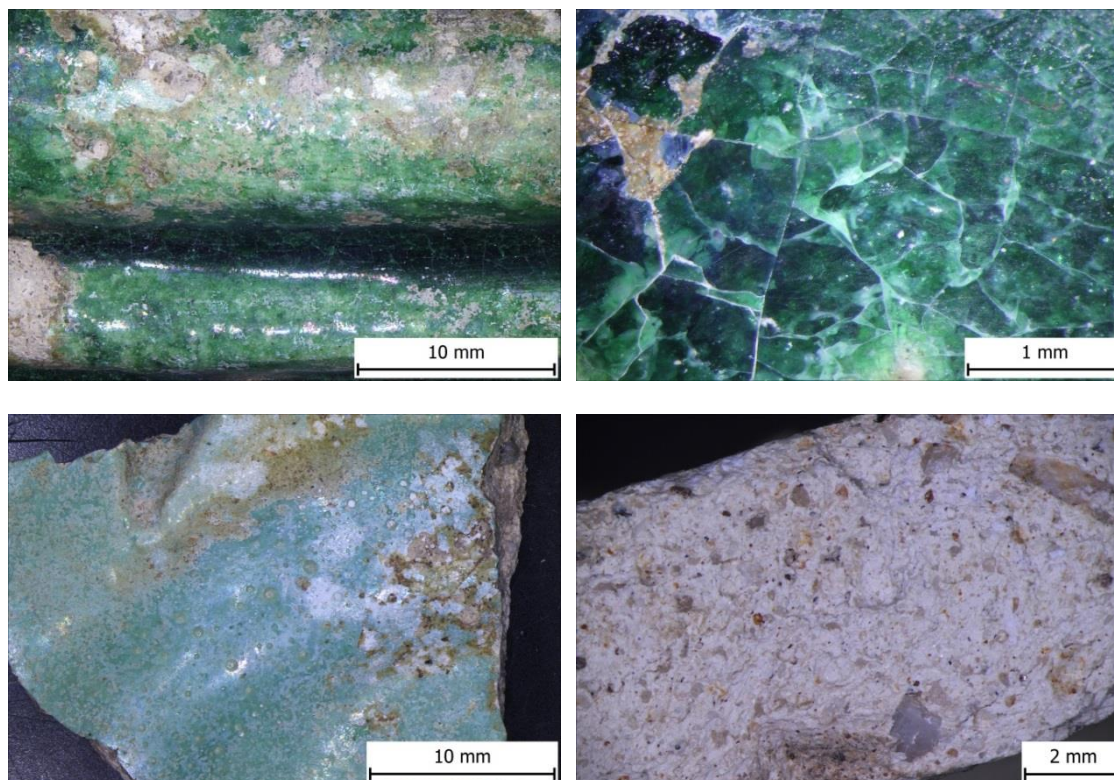
Obr. 3A-3: Specifikace vzorků odebraných z obou reliéfů

- **Parametry střepeových hmot** (kap. 2. 3. 3. str. 37) byly hodnoceny na 4 vzorcích (Tab. 3A-I), které byly po měření vráceny do souboru.

Tabulka 3A-I: Parametry střepeových hmot

Předmět	skladovací vlhkost W [hmotn. %]	nasákavost E [hmotn. %]	objemová hmotnost OH [gcm^{-3}]	zdánlivá pórovitost P_{ap} [hmotn. %]
Barevná luneta č. I.	$0,39 \pm 0,04$	$17,28 \pm 0,51$	$1,815 \pm 0,015$	$31,41 \pm 0,67$
Zelená luneta č. II.	$0,66 \pm 0,26$	$17,29 \pm 0,58$	$1,848 \pm 0,036$	$32,00 \pm 0,53$

- **Stereomikroskopie** byla použita k pozorování degradace glazur a homogenity střepeových hmot (stereomikroskop Olympus SZX9 s fotoaparátém CANON – DS126291). Obrazový záznam byl zpracován programem QuickPHOTO Industrial 3.1. Na povrchových vrstvách reliéfů byly defekty ve formě trhlin, iridiscence a ojediněle i důlková koroze (Obr. 3A-4). Místy byla patrná vrstvička pravděpodobně sekundárních korozních produktů.
- **Chemická složení** byla identifikována metodou rentgenové fluorescenční analýzy (kap. 2. 3. 5., str. 38) spektrometrem ARL 9400. Výsledky zaokrouhlené podle chyb měření jsou uvedeny v oxidických vzorcích ve formě tabulky (Tab. 3A-II resp. Tab. 3A-III).



Obr. 3A-4: Detaily glazuru a střepové hmoty barevné lunety (stereomikroskop)

Tabulka 3A-II: Základní oxidy ve střepových hmotách [hmotn. %]

Předmět	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Barevný reliéf	0,5	0,6	29	63	1,8	0,5	2,7	2
Zelený reliéf	0,6	0,5	29	63	1,9	0,5	2,5	1,9

Tabulka 3A-II: Vedlejší oxidy ve střepových hmotách [hmotn. %]

Předmět	P ₂ O ₅	SO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	NiO	ZnO	Ga ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	PbO
Barevný reliéf	0,1	0,006	0,03	0,02	0,014	0,005	0,008	0,005	0,010	0,007	0,006	0,08	0,05	0,03
Zelený reliéf	0,1	-	0,03	0,01	0,02	-	-	-	-	-	-	0,1	0,04	0,1

Tabulka 3A-III: Základní oxidy v zelené glazuře [hmotn. %]

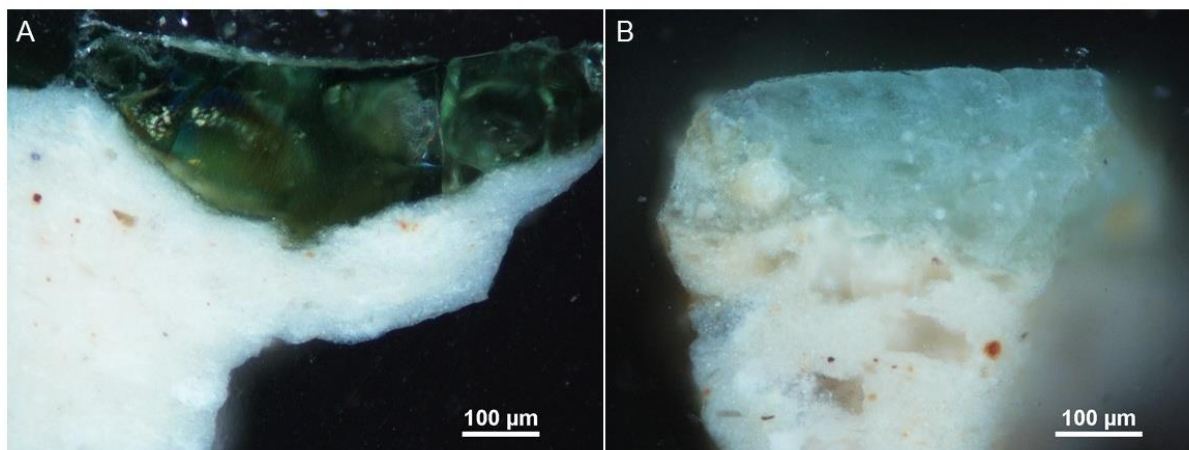
Vzorek	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO
Barevný reliéf (světle zelená Obr. 3A-4)	1	0,2	2	28	0	5	-	1	45
Zelený reliéf (tmavě zelená)	0,2	0,1	5	55	0,4	1,0	0,3	0,3	35

Tabulka 3A-III: Vedlejší oxidy v zelené glazuře [hmotn. %]

Vzorek	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	V ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	SeO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃
Barevný reliéf	5	1	1	-	-	2	-	-	-	8	-
Zelený reliéf	0,2	0,1	0,1	0,02	0,1	2,5	0,01	0,1	0,01	0,1	0,1

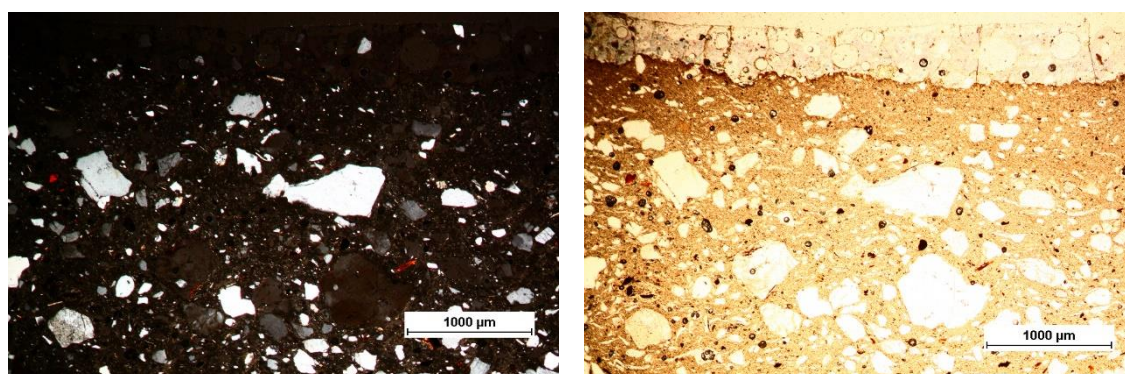
Barvící složky byly hodnoceny také pomocí SEM/EDS a pXRF (pro XRF nebyly k dispozici vhodné vzorky). V jednotlivých barevných vrstvách byly identifikovány následující prvky způsobující dosažené zbarvení: Fe+Ti+As v červené vrstvě na štítu, což by mohlo ukazovat na užití železitých pigmentů a pigmentů na bázi arsenu jako je např. realgar.

Kombinace Cu+Ni+Fe+Sb+Bi byla potvrzena v zelené glazuře na okraji lunety, Sn+Cu+Fe ve světle zelené na lístku vinné révy, Co+Cu+Sn+Fe+Sb v modrém podkladě, dále Sn+Sb+Fe+Ti+Cu ve žluté barvě a v bílé engobě Ca+Ti. Všechny glazury byly olovnaté, bílá glazura krycí olovnatocínčitá. Z prvkových analýz XRF a EDS je zřejmé, že zelené glazury jsou barveny mědí. V tmavých odstínech (Obr. 3A-5a) se uplatňuje malé množství antimonu, ve světlém odstínu glazury (Obr. 3A-5b) na lístku vinné révy byl identifikován cín.



Obr. 3A-5: Lunetový reliéf s plastickým dekorem českého Iva: stratigrafie vzorků z tmavě zelené (a) a světle zelené glazury (b)

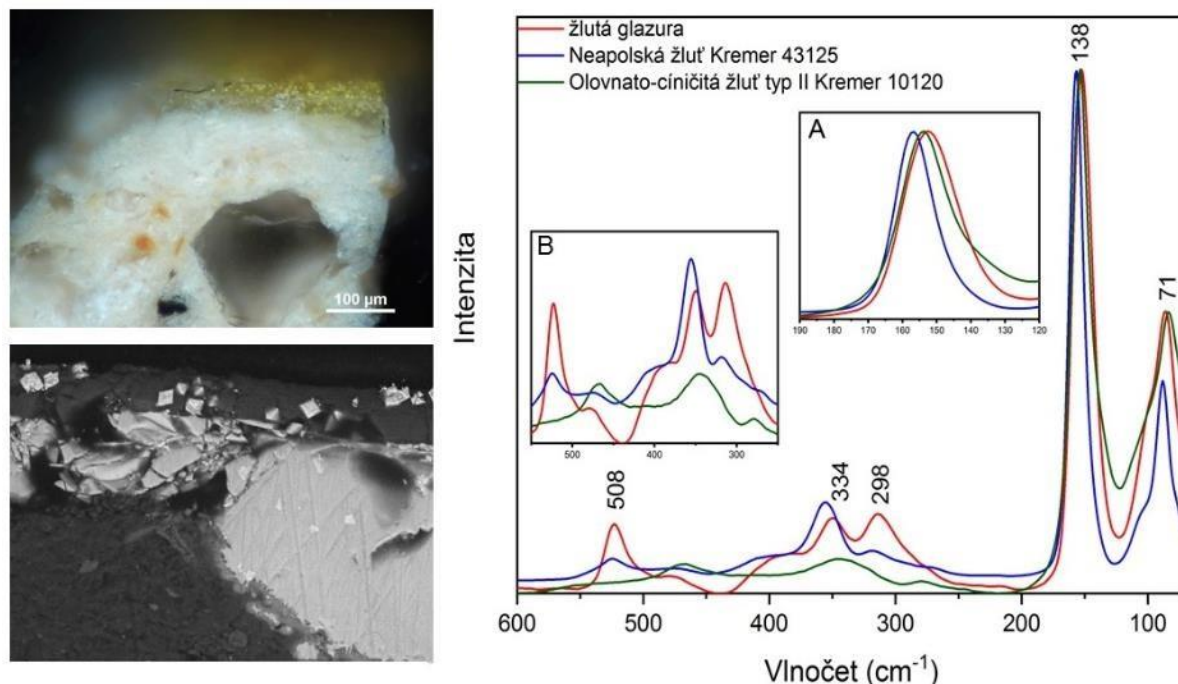
- **Mineralogická složení** byla hodnocena rentgenovou difrakční analýzou (kap. 2. 3. 5., 40) difraktometrem PANanalytical XPERT-3 (záření CuK α v rozsahu 5 – 80 °2 Theta (ADS 20)). Metodou vnitřního standardu (ZnO) bylo identifikováno 44 hmotn. % amorfní fáze a tyto krystalické složky fáze: křemen (56 hmotn. %), K-živec ortoklas (5 hmotn. %) a Na-živec albit (3 hmotn. %), sekundární minerál mullit (4 hmotn. %) a dále byla zachycena přítomnost illitu/muskovitu a stopy anatasu. Pozorování výbrusů polarizačním mikroskopem potvrdilo ojedinělou přítomnost destiček slídy a výskyt ostríva ve formě živců a křemene dosahujících velikosti až cca 3000 μ m. Ve středu výbrusů byly patrné podélné póry dokumentující metodu vytváření (vtlačování hmoty do forem).



Obr. 3A-6: Optická mikroskopie (vlevo XPL, vpravo PPL) vzorku zelené lunety

Analýzou XRD z plochy glazur byl identifikován křemen, u barevné lunety byla navíc zjištěna přítomnost kasiteritu. Ramanova spektra glazur prokázala přítomnost kombinace dvou žlutých barviv na bázi Sn-Sb-Pb. Mikroskopické pozorování a analýzy SEM-EDS

identifikovaly povrchu glazur zrna Neapolské žlutě. V hmotě glazury jsou bílé částice olovnato-cíníčitě žlutě (Obr. 3A-7, snímek BSE).



Obr. 3A-7: Lunetový reliéf s plastickým dekorem českého lva: stratigrafie vzorku ve VIS a BSE, vpravo Ramanova spektra ze žluté glazury a standardů

- **Stabilita střepových hmot a systému glazura-střepová hmota** byla hodnocena kombinací metod a bylo zjištěno, že střepové hmoty jsou stabilní s poměrně vysokou hodnotou otevřené pórovitosti.

Restaurátorský průzkum prokázal, že olovnaté glazury s obsahem 28-63 hmotn. % PbO byly barveny iontovými barvivy (ionty Cu, Fe, Co, Sb, Mn). U zelených glazur to byla kombinace Cu-Fe-Sb-Sn s přísadkou kassiteritu vytvářejícího světlejší zelenou. V modrých glazurách bylo prokázáno kobaltové barvivo. Pomocí mikro-Ramanovy spektroskopie byly žluté pigmenty identifikovány jako neapolská žlut a olovnato-cíníčitá žlutá struktura typu II nebo Pb-Sb-Sn. Centrální fragment se lvem byl použit k identifikaci sekundárních vrstev polychromie, červená vrstva se skládala z červené olovnaté složky (minia) a dvou vrstev bílých retuší – první, spodní vrstva byla tvořena síranem vápenatým (gesso) a druhá vrstva obsahovala titanovou bělobu s rutilovou strukturou kombinovanou s ftalocyaninem - tento **vrchní nátěr byl přidán po r. 1940**. **Výzkum příčin a původu vad glazur** byl zaměřen na degradaci zelených a žlutých glazur. V případě žluté glazury byl mapováním SEM-EDS detekován vyšší obsah olovnaté složky ve vrstvě blíže rozhraní glazura-keramické těleso. Naopak ve vrchní vrstvě glazury bylo identifikováno více křemičité složky a pigmentových složek ve formě krystalů pyrochloru. Vada označovaná jako korozní otvory nebo důlky byla způsobena selektivním vyluhováním olovnaté složky z povrchu glazury vlivem korozního prostředí v odpadní jímce. Lokální korozní vrstvičky obsahovaly zbytky korozních produktů neodstraněných v průběhu předchozího zásahu, ve formě fosforečnanů, síranů popř. chloridů

(především fosforečnanů vápenatých). Větší plochy zelené glazury byly popraskané působením vlhkostní roztažnosti keramického střepu, které vyvolalo tahové napětí uvnitř glazury, viz část Přílohy 1C. [144]

Konzervátorský a restaurátorský záměr byl zaměřen na základní požadavky zadavatele: 1) provést revizi původních zásahů, 2) dohledat příslušné, umístitelné fragmenty ze souboru střepů z jímky, z níž pocházejí restaurované reliéfy (časová nouze při prvním zákroku mohla vést k přehlédnutí střepů patřících k reliéfům), 3) uvést reliéfy do stavu vhodného pro vystavení tzn. provést barevnou retuši doplňků. Na základě restaurátorského průzkumu byl vypracován restaurátorský záměr (kap. 2.4.1, str. 44) s návrhem pomocných materiálů (složení a vlastnosti použitých materiálů jsou uvedeny v textu vlastní metodiky). Byl schválen zadavatelem, s možností modifikace podle nových zjištění během prováděných zásahů, a vycházely z něj následující úkony celého zásahu.

Postup konzervačně-restaurátorských prací

1/ Fotodokumentace. Zachycení stavu materiálu před/během/po zásahu (kap. 2.1.4.).

2/ Revize střepového materiálu z jímky IV. K monochromnímu reliéfu byly dohledány 3 střepy. K polychromnímu bylo dohledáno 13 střepů.

3a/ Dekomponování původních spojů. Rozložení reliéfů na jednotlivé střepy proběhlo krátkodobým ponorem v lázni s teplou vodou (cca 40 °C) v kombinaci s lokálním nahřátím horkovzdušnou pistolí. Zbytky adheziv byly dočištěny mechanicky za mokra.

3b/ Odstranění původních sádrových doplňků. Polychromní reliéf byl rozložen na jednotlivé střepy keramické i sádrové působením obkladu s teplou vodou. Zbytky sádry byly dočištěny mechanicky za sucha štětcem se skelnými vlákny i jemnými chirurgickými nástroji.

4a/ Mechanické čištění keramických střepů za mokra. Vstupním restaurátorským průzkumem bylo zjištěno, že keramické střepy mohou absolvovat základní mokré očištění v detergentu a následný oplach pod tekoucí vlažnou vodou. Střepy byly zbaveny nečistot několikanásobným čištěním pěnou z detergentu (zn. Tween 20), přibližně 1% ☉ ve vodě, nejjemnějším zubním kartáčkem (Obr. 3A-8). Jednosvazkovým kartáčkem byla čištěna těžko přístupná a profilovaná místa na povrchu reliéfů, v nichž uvízly nečistoty (zejména oblasti plastické výzdoby rostlinných prvků a rohy). Po čištění byl zajištěn dokonalý několikanásobný oplach čistou vodou.



Obr. 3A-8: Čištění za mokra

4b/ Chemické čištění keramických střepů. Mokré čištění bylo nedostačující, proto bylo provedeno chemické čištění pomocí přímé aplikace 3% roztoku kyseliny chlorovodíkové na střepy, předem namočené ve vodě. Vhodnost použití kyseliny chlorovodíkové a její

koncentrace byla nejprve prověřena zkouškou na plošce kapkovou metodou. Vodou neodstranitelné nánosy (monochromní kachel) se pod aplikovaným obkladem (Obr. 3A-9) během 120 sekund rozpustily. Poté bylo přistoupeno promývání střeptů pod tekoucí vodou v kombinaci lázní. Výluh byl testován tužkovým pH metrem (pH: 7).



Obr.3A- 9: Střeptový materiál během očištění za sucha a chemického čištění

4c/ Chemické dočištění ethanolem. Na závěr čištění byly střepty lokálně dočištěny ethanolem na tamponku (Obr. 3A-9). Čištění bylo zkontrolováno optickou mikroskopií.

5/ Vyhledávání. Očištěné, při laboratorní teplotě volnoprostorově usušené keramické střepty byly vyhledány podle logických návazností (Obr. 3A-10).



Obr.3A-10: Střeptový materiál monochromního i polychromního reliéfu po očištění a dohledání

6a/ Lepení střeptového materiálu. Volba adheziva proběhla na základě testů (Příloha 2A) pro ověření správného výběru adheziva a technologie vlastního lepení proběhlo u střeptů z obou reliéfů testování způsobu nanášení a množství adheziva, zatékavosti a doby dosažení konstrukční pevnosti. Zkoumány byly i případné optické projevy po zaschnutí. Z testů vyplynulo, že adhezivum Lascaux 498HV se nejlépe nanáší školním štětcem č. 10 s kulatým hrotem z kozích štětín, v jedné vrstvě. Díky kozím štětínám je štětec velmi měkký, ale zároveň pružný a husté lepidlo se dá přesně nanášet na lepené plochy (Obr. 3A-11).



Obr. 3A-11: Nános lepidla

Vyhledané střepty byly postupně slepeny tenkou vrstvou Lascaux 498HV. Přetoky adheziva byly průběžně odstraňovány vlhkou mořskou houbou. Po slepení každého spoje byly části reliéfů ponechány minimálně 2,5 hodiny v tzv. „mrtvé“ poloze pro zajištění pevnosti a přesnosti spoje. Proti nechtěnému posunu lepených spojů během vysychání adheziva byly střepty

fixovány dřevěnými kolíčky na prádlo, minikolíčky, silnými gumičkami i plastovými pružinovými svorkami zn. Wolfcraft (Obr. 3A-12). Slepány byly všechny dohledané keramické střepy.



Obr. 3A-12: Stav lepených střepů obou reliéfů během postupného lepení vyhledaných fragmentů

6b/ Kombinované lepení keramického i sádrového střepového materiálu.

U polychromního reliéfu byly zpět vráceny sádrové doplňky znázorňující lva ve štítu (2 ks) z předchozího restaurování, po předchozí úpravě na míru nově slepeného kachle. Sádrové doplňky byly v první řadě ztenčeny v ploše na požadovanou tloušťku reliéfu plochou rašplí a smirkovým papírem. Pro přesné usazení zpět do střepového pláště byly jejich rozměry mechanicky ořezány ostrým skalpelem a jemným, jehlovým pilníkem, aby odpovídaly prolukám reliéfu. U lepení sádrových doplňků se střepy bylo využito tzv. kapilární lepení, spočívající v namočení sádrových střepů, před vlastním lepením, do demineralizované vody.

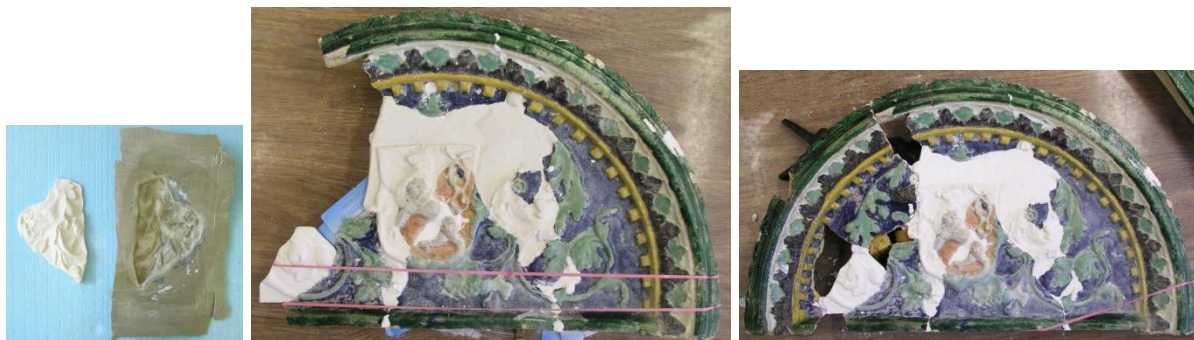
7/ Doplnění původního tvaru sádrováním. Ztráty, velké spáry a nerovnosti byly doplněny sádrováním s respektováním předmětu a autentické hmoty. Plastický otisk z neporušené oblasti předmětu umožnil přesnou reprodukci původního tvaru restaurovaného předmětu.

7a/ Krátkodobá separace dochovaného střepového materiálu byla provedena před vlastním sádrováním oboustranným natřením hranice doplňovaných keramických ploch vrstvou separátoru (zn. Lukopren®), viz kap 2.4.5, str. 54.

7b/ Doplnování ztrát v ploše přímo na reliéfech bylo uskutečněno lokálním litím sádrové suspenze na hladinu. Způsob doplnění všech chybějících částí byl proveden s maximálním respektováním předmětu a autentické hmoty. Byly připraveny jednorázové otevřené formy z modelářské plastelíny (zn. KOH-I-NOOR), které po přiložení na vnitřní plochu originální předlohy vytvoří lůžko, šablonu kopírující původní tvar chybějícího místa. Na podkladovou formu, připevněnou k originálu, byla modelářskou špachtlí nanášena vrstvením, standardním způsobem rozdělaná sádrová kaše (zn. Velox®), povrch byl okamžitě dohlazen do požadovaného tvaru pomocí hladítek a zubolékařských špachtlí.

7c/ Doplnování ztrát plastických motivů odléváním „naklonovaných“ otisků mimo ošetřované reliéfy. Chybějící rostlinný motiv polychromního reliéfu byl nahrazen přenesením otisku tohoto motivu z levé části prostřednictvím termoplastické modelovací desky zn. THIBRA

(Obr. 3A-13 vlevo). Rostlinný motiv z monochromního reliéfu vlevo dole posloužil jako předloha pro doplnění ztráty u polychromního reliéfu, byl přenesen pomocí dentálního vosku zn. Ceradent®. Odlité sádrové motivy byly oretušovány, skalpelem, jemným dentálním náradím i flexibilními brusivy zn. SIASOFT zrnitost P800. Dokonale sladěné odlitky byly přilepeny (adhezivum Lascaux 498HV) na předtím nalitou a čerstvě namočenou zatuhlou sádrovou plochu upravenou na potřebnou výšku. Spoje byly zahlazeny řídkou sádrovou kaší štětcem, do ideálního vzhledu (Obr. 3A-13).



Obr. 3A-13: Otevřená forma z modelovací desky zn. THIBRA a odlitý rostlinný motiv, postupné vkládání naklonovaných částí do polychromního reliéfu, vpravo kombinování lepení a doplňování ztrát u polychromního reliéfu, celkový pohled

7d/ Doplnování ztrát na okrajích litím do uzavřené voskové formy. Na každou ztrátu v okrajové oblasti byla připravena jednorázová, uzavřená forma z dentálního vosku zn. Ceradent®. Nahřátá, rozměrově odpovídající vosková deska byla přiložena a vtlačena okolo originálního okraje a posléze vyhlazena tak, aby dokonale okopírovala tvar z obou stran. Na strategicky výhodných místech byl vyříznut nalévací i odvodušňovací otvor. Po ztuhnutí byla vosková deska odloupena, vložena do oblasti ztráty a upevněna (plastovými pružinovými svorkami zn. Wolcraft, plastelínou), licím otvorem byla nalita rozdělaná sádrová břečka (zn. Velox®). Po ztuhnutí sádry byla forma sejmuta (Obr. 3A-14). Chybějící plochy rubové manžetové stěny, tzv. ležmého žebra, polychromního reliéfu byly dolity do otevřených forem z dentálního vosku zn. Ceradent®, vytvořených otiskem z neporušených oblastí. Oblasti, kde chyběla předloha, byly vylity sádrovou kaší do roviny. Pro zpevnění předmětu byla zadní část lunety doplněna o chybějící žebro. Otevřená forma byla vyrobena z parafinových plátů, vyříznutých na míru a upevněných na pozici plastelínou (Obr. 3A-15).



Obr. 3A-14: Postupné doplňování ztrát doléváním sádrové suspenze do uzavřených forem, celkový pohled

U monochromního reliéfu, kde se spodní části dotýkaly pouze na malých ploškách, bylo přistoupeno pro zpevnění tvaru k doplnění ztrát sádrou (zn. Velox®). Okraj byl dolit standardně pomocí uzavřené formy z dentálního vosku zn. Ceradent®.



Obr. 3A-15: Otevřená forma z parafínu pro dolití žebra z vnitřní části polychromního reliéfu, celkový pohled

8a/ Mechanické retušování za sucha byla provedena mechanickým zabroušením flexibilním jemným brusivem (zn. SIASOFT, zrnitost P120 až P400) a brusným rounem (fialové, firmy Sia Abrasives Industries, Switzerland. K odstranění zbytků po sádrování, i sádrového prachu zaneseného v pórech povrchu byly použity zubolékařské nástroje, jehly a dočišťovací tužka se skleněným vláknem. Předmět byl celoplošně očištěn od veškeré sádry zanesené v pórech.

8b/ Mechanické retušování za mokra. Etapovitým mokrým čištěním (Obr. 3A-16-17) byly sádrové zbytky odstraněny z povrchu i mechanickým čištěním piezoelektrickou ultrazvukovou jehlou (zn. Guilin Woodpecker Medical Instrument Co., typ UDS – E LED), v kombinaci s ručním mechanickým čištěním deionizovanou vodou, krouživým stíravým pohybem kartáčky, mořskou houbou i jemným retušovacím štětcem. Přebytečná voda byla odsávána mořskou houbičkou i mulovými kompresy.



Obr. 3A-16 Stav polychromního reliéfu po doplnění všech chybějících částí



Obr. 3A-17: Stav monochromního reliéfu po částečném doplnění chybějících částí

9/ Vytvoření kopie polychromního reliéfu pro doplnění ztráty monochromního reliéfu.

Po slepení všech dohledaných fragmentů a doplnění ztrát byl zkompletován celý polychromní reliéf. Oba reliéfy jsou tvarově shodné a lze předpokládat užití stejné formy při jejich výrobě, proto byly doplňky lunet vzájemně kopírovány. Zrekonstruovaný polychromní reliéf se stal předlohou pro „doklonování“ rozměrově náročnější ztráty druhého reliéfu. Z vytvořené formy bude odlita přesná sádrová kopie, z níž budou vyřezány chybějící části polychromního reliéfu.

9a/ Vytvoření otevřené formy polychromního reliéfu.

Vzhledem k plochému tvaru reliéfu byla vytvořena otevřená, jednodílná forma pro lití na volnou hladinu, ze silikonové hmoty zn. Lukopren® N Super.

9b/ Zaformování polychromního reliéfu.

Polychromní reliéf byl zaformován na míru vyrobenými hradítky z desek zn. Styrofoam® o tloušťce 10 mm. Škvíry byly zatmeleny jednosložkovým silikonovým tmelem zn. Lukopren® T 1990 (Obr. 3A-18).



Obr. 3A-18: Zaformovaný polychromní reliéf

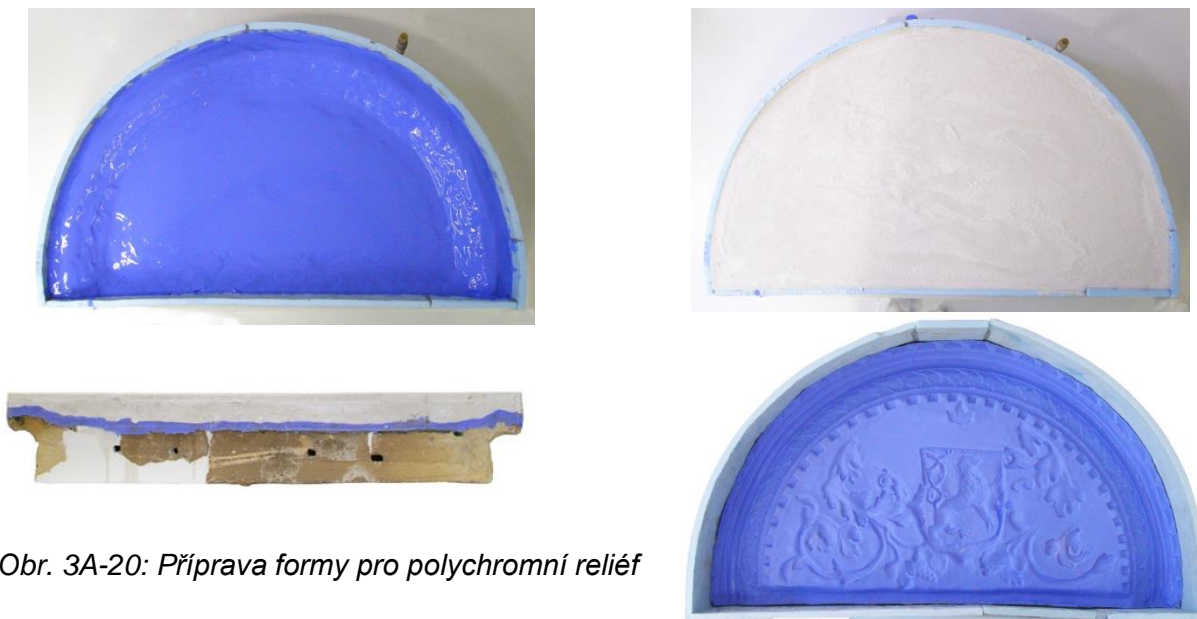
9c/ Odlití formy polychromního reliéfu formovacím materiálem.

Na zaformovaný reliéf byl z výšky naléván formovací materiál zn. Lukopren® N Super až do postupného vyplnění formy (Obr. 3A-19). Pak byl ponechán v klidu do proběhnutí vulkanizace v celém objemu. Vynikající separační vlastnosti Lukopren® N Super umožňují nepoužití dočasné separace. Po zvulkanizování byla forma snadno sejmuta.



Obr. 3A-19: Postupné lití silikonové hmoty na zaformovaný polychromní reliéf

Na hladinu zvulkanizované formy (Obr. 3A-20) byla pro zpevnění nalita podkladová vrstva sádry, jako krunýř chránící a stabilizující pružnou silikonovou formu. Forma bude archivována pro případné další použití, např. výrobu kopií reliéfů.



Obr. 3A-20: Příprava formy pro polychromní reliéf

9d/ Odlítí sádrové kopie polychromního reliéfu.

Druhý den bylo provedeno odformování originálu a vyráběn odlitek technikou lití obdobně jako při vytváření formy. V první fázi se do silikonové formy, kterou bylo pohybováno, nalilo malé množství rozmíchané sádry (zn. Velox®), aby se zalily všechny prohloubeniny, detaily, členité výstupky atp. Poté byla zbylá sádra z co největší výšky krouživým pohybem nalévána až k okraji formy a po doliť bylo formou třeseno, aby se hladina sádry srovnala a aby v rozích formy nezůstaly vzduchové kapsy (Obr. 3A-21).



Obr. 3A-21: První sádrový odlitek polychromního reliéfu

9e/ Mechanická retuš sádrové kopie polychromního reliéfu.

Po odformování odlítka byla provedena jeho korekce mechanickou retuší do ideálního vzhledu. Ještě vlhký odlitek byl opracován mechanickými skulptivními způsoby - obloučkové okraje byly dohlazeny jemným pilníkem, flexibilním brusným papírem a fialovým brusným rounem. Rovné hrany byly zarovnány cidlinkou, smirkovým papírem, skalpelem a nožičkem.

10/ Vytvoření doplňku chybějící plochy monochromního reliéfu.

Byla vytvořena šablona pro vyznačení linie mezi dochovanou spodní částí a chybějící horní částí monochromního reliéfu (Obr. 3A-22).



Obr. 3A-22: Výroba papírové šablony



Obr. 3A-23: Papírová šablona přiložená na kopii polychromního reliéfu, sádrový odlitek polychromního reliéfu s vyznačenou linií pro vyříznutí, celkový pohled

141

Pomocí papírové šablony byla na odlitku tužkou vyznačena linie pro vyříznutí nedochované části monochromního reliéfu (Obr. 3A-23). Části byly vyřezány pilkou (Obr. 3A-24).



Obr. 3A-24: Kopie polychromního reliéfu během vyřezávání pilkou, vyřezaný sádrový odlitek polychromního reliéfu po přiložení ke spodní části monochromního reliéfu, celkový pohled

Horní část odlitku byla k dochované spodní části přilepena adhezivem značky Lascaux 498HV. Drobné ztráty v ploše byly dotmeleny sádrovou kaší zn. Velox®. Návaznosti plastických reliéfů byly doplněny a dohlazeny řídkou sádrovou kaší nanesenou štětcem. Z rubu byla sádra s ohledem na hraniční části přesně nanášena nanášečkou a roztažena zubolékařskou špachtlí do nerovných chybějících okrajových poloh. Pro lepší soudržnost byla zhotovena tři nosná pomocná žebra, litím do otevřených forem z parafínu (Obr. 3A-25).



Obr. 3A-25: Lití pomocných žebor z rubu monochromního reliéfu



Obr.3A-26: Stav monochromního reliéfu po doplnění všech chybějících částí

Po ztuhnutí sádrových modelací proběhla finální oboustranná tvarová korekce doplněné sádry mechanickým zabroušením jemným flexibilním brusivem a brusným rounem, aby co nejvíce odpovídala zdrojovému materiálu – polychromnímu reliéfu. Následně byl celý reliéf očištěn od stop po sádrování kombinováním mechanického mokrého a suchého čištění (Obr. 3A-26).

11/ Barevná retuš doplněných míst. Před barvením reliéfů byly analyzovány barevné složky, odstíny, tóny, intenzity barev, valéry (odstín tónu v hranicích jedné barvy), nacházející se na originálu. Byly namíchány požadované odstíny, odzkoušené na sádrových těliscích. Jednotlivé odstíny byly vytvářeny smícháním nosiče barvicího prostředku a příslušné barvy v poměru 5:1. Hustota směsi byla upravována přidáním demineralizované vody. Odstíny zkušebních vzorků na odlitcích byly po zaschnutí porovnávány s restaurovaným předmětem. Bylo namícháno několik odstínů vzájemně se prolínajících, aby se podařilo získat ideální barevný soulad studených sádrových míst s originální reliéfní keramikou. Po otestování a schválení barev byla provedena barevná retuš tak, aby byl zákrok v souladu s etikou restaurování (kap. 2. 4. 6). Záměrem retuše byl i průnik barvy do sádry, aby při drobném otluku povrchu nedošlo k vizuálně nevhodnému projevu bílé sádry. Barvilo se postupně od nejsvětějšího odstínu k nejtmašímu štětci vhodných tloušťek, houbičkou i vatovými tyčinkami (Obr. 3A-27). Rovné plochy byly natírány plochým štětcem. Pro krytí velkých ztrát u monochromního reliéfu byly nanášeny 2-3 barevné vrstvy s hodinovým interval, aby došlo k dokonalému zaschnutí barvy. Na sádrových výplních byly použity barvicí techniky tupování houbou i štětci (Obr. 3A-28), stínování barevného spektra, šumrování, kartáčkem byla nasimulována struktura režné střepové hmoty reliéfů v oblasti manžet.



Obr. 3A-27: Postupná barevná retuš sádrových „implantátů“ u obou reliéfů



Obr. 3A-28: Tupování sádrových „implantátů“ polychromního reliéfu různými štětci, vpravo-natupované plastické reliéfy sádrových implantátů monochromního reliéfu

12/ Vypracování restaurátorské zprávy. Po dokončení restaurátorských prací byla vyhotovena restaurátorská zpráva s fotografickou dokumentací ve smyslu vyhlášky MK ČR č. 66/1988 Sb s navrženými podmínky uložení a manipulace s předmětem. Kopie restaurátorské zprávy je v souladu se zákonem ČNR č. 106/1999 Sb., o svobodném přístupu k informacím, umístěna v Archeologickém ústavu AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 3/4, 118 01 Praha 1 – Malá Strana, v Oddělení informačních zdrojů - Archivu nálezových zpráv.

Stav předmětů po konzervování a restaurování

Tabulka 3A-IV: Stav předmětů, Přibližné hlavní rozměry reliéfů

Reliéf	Délka [mm]	Nejvyšší bod (poloměr) [mm]	Výška [mm]
Monochromní	530	360	75
Polychromní	530	355	72

Tloušťka střepů: v rozmezí ~ 9–10 mm ± 2 mm (silnostěnná keramika).

Počet umístěných keramických střepů:

Reliéf	∑ [ks]
Monochromní	9
Polychromní	31

Hmotnost reliéfů:

Reliéf	Hmotnost [g]
Monochromní	4 740
Polychromní	4 760

Popis dekorů na reliéfech uvádí, že celý reliéf s motivem českého lva v erbu je vytvořen dle heraldických požadavků. Dvojocasý lev ve štítu je znázorněn při skoku. Centrálně umístěný štít je tvarován do špičky. Ve volné ploše kolem štítu jsou umístěny rostlinné rozviliny. Obloučkový okraj tvoří květinový plastický pás lemovaný lunetovým cimbuřím.

Cílem restaurátorského záměru a zásahu byla kompletní rekonstrukce keramických velkoformátových lunet – nástěnných reliéfů ze Schwarzenberského paláce na Hradčanském náměstí v Praze, což se podařilo. U reliéfů se lišila míra ztrát, a s tím i spojená metodika doplňování absentujících částí. Nejdřív byla u obou provedena kompenzace drobných lokálních ztrát sádrováním na otevřenou formu z dentálního vosku. Kompletnější polychromní reliéf (Obr. 3A-29) se stal předlohou pro doplnění náročnějších ztrát u druhého, monochromního reliéfu (Obr. 3A-30).



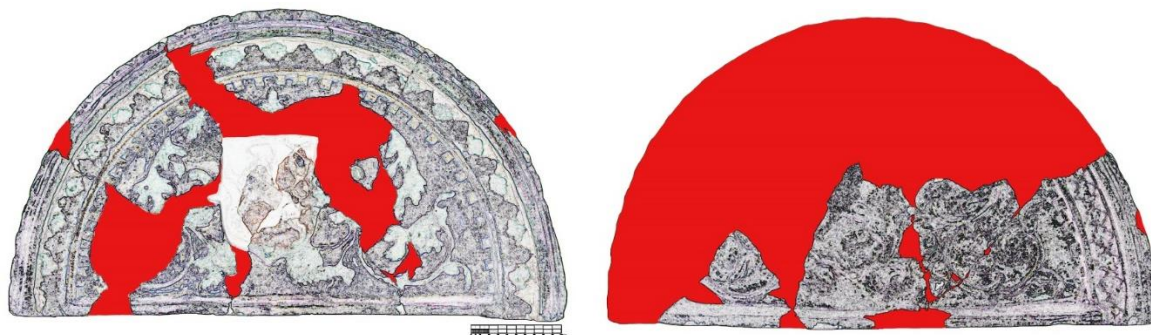
Obr.3A-29: Stav polychromního reliéfu po rekonstrukci



Obr. 3A-30: Stav monochromního reliéfu po rekonstrukci

Ze silikonové hmoty byla vytvořena otevřená forma celého polychromního reliéfu pro odlití sádrové kopie, z níž byly vyřezány plochy chybějící v doplňovaném monochromním reliéfu. Sádrové implantáty byly vlepeny a případné nerovnosti oboustranně dotmeleny sádrou. Odstranitelnost materiálů je uvedena v kap. *Seznam použitých materiálů a dodavatelů*. Vzhledem k dohledání originálních střepů byly zpět do reliéfu vráceny pouze dva sádrové střepty, jako respekt k práci předchůdce-restaurátora. Dobové sádrové střepty „Iva ve štítu“ splňují veškeré řemeslné i kvalitativní atributy, a proto je není nutné nahrazovat nově vytvořenými odlitky, což by bylo zbytečně traumatizující pro originální materiál. Ostatní nepoužité sádrové střepty byly zabaleny do zdvojených PE sáčků a přiloženy k polychromnímu reliéfu jako doplněk. Barevná retuš byla provedena tak, aby byl zákrok v souladu s etikou

restaurování. Lesk glazury nebyl simulován pro zvýšení rozpoznatelnosti dochovaného materiálu od novodobých výplní. Na reliéfech se v současnosti nacházejí tři druhy materiálů: původní keramický střepový fond, sádrové doplňky z prvotního restaurování a nově vytvořené sádrové doplňky (Obr. 3A-31). Použité postupy, nástroje a nově vnesené materiály podle dostupných informací nepoškozují keramický materiál.



□ Původní sádrové doplňky

■ Nově vytvořené sádrové doplňky

Obr. 3A-31: Grafické znázornění ztrát ve hmotě polychromního reliéfu (vlevo) a monochromního reliéfu po rekonstrukci

Seznam použitých materiálů a dodavatelů

Materiálová báze použitých pomocných materiálů byla zvolena tak, aby plně vycházela ze současných standardů a vyhovovala požadavkům kladeným na restaurátorské materiály.

Čištění:

Pitná vlažná voda o teplotě 37 °C. Vodovodní řád Letenská 123/4, 118 01 Praha 1 – Malá Strana, ČR, www.arup.cas.cz.

Detergent: Tween 20 – polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurát. Neutrální neiontové povrchově aktivní činidlo odvozené od ethylenoxidu. Výrobce: C.T.S. S.R.L. Via Piave 20/22, 36077 Altavila Vicentina (IV.), Italy, www.ctseurope.com.

Demineralizovaná voda z demineralizační jednotky AQUAL® 29 S, keramická laboratoř ArÚ AV ČR, Praha, v. v. i. Hodnota vodivosti pod 1,1 μS/cm. Výrobce: AQUAL s.r.o., třída Gen. Píky 1993/9, 613 00 Brno, www.agual.cz.

Chemické čištění povrchů: 3% © kyseliny chlorovodíkové (HCl). Dodavatel: Laboratorní technika FISHER Scientific, spol. s r.o., Kosmonautů 324, 530 09 Pardubice, ČR, www.thermofisher.cz. Chemické dočištění povrchů: Ethanol – ethylalkohol p.a. (C₂H₅OH). Dodavatel: VWR s.r.o., Pražská 442, 281 67 Stříbrná Skalice, ČR, <https://cz.vwr.com>.

Lepení:

Lascaux 498HV. Výrobce: Lascaux Farbenfabrik Zürichstrasse 42, CH-8306 Brüttsellen, Swiss, www.lascaux.ch. Dodavatel: Deffner & Johann spol. s r.o. Absolonova 73, 624 00 Brno, ČR, www.web.iol.cz/deffner-johan/.

Reverzibilita: 1) lepený spoj je po nahřátí teplým vzduchem pružný, rozebíratelný, po oddělení střepů jemným tahem se lepidlo odstraní mechanicky pomocí vhodné instrumentace, 2) za použití vodní metody - dostatečným provlhčením spoje dojde k nabobtnání a oddělení jednotlivých částí spoje, po oddělení střepů se adhezivum z hran jemně mechanicky dočistí, 3) film je dobře rozpustný v acetonu ev. etanolu, injekční stříkačkou naplnit např. acetonem a injektovat spoj, mírným tahem oddalovat fragmenty od sebe.

Doplnění ztrát sádrováním:

Krátkodobá separace dochovaného střepového materiálu separátorem PND 47–325–96 Lukopren®. Je vodou ředitelný, vytváří po odpaření vody mechanicky odolný film, jenž lze po odseparování omýt vodou. Výrobce: Lučební závody a.s. Kolín, Pražská 54, 280 24 Kolín, ČR, www.lucebni.cz.

Podkladová forma otevřená: Modelářská plastelína značky KOH-I-NOOR Hardtmuth®. Výrobce: KOH-I-NOOR Hardtmuth a.s., F. A. Gerstnera 21/3, 371 30 České Budějovice, ČR, www.koh-i-noor.cz. Parafín – zásoby Keramické laboratoře, Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 01 Praha 1 – Malá Strana, ČR, www.arup.cas.cz. THIBRA-termoplastická hladká, modelovací deska o tloušťce 1 mm. Výrobce: Dutch Cast BV, St-Elisabethstraat 86, 5261 VŠ Vught – Nederland, www.thibra.com. Dodavatel: Silikony s.r.o., Klatovská 2/239, 321 00 Plzeň - Litice, www.silikonysro.cz.

Podkladová forma uzavřená: Dentální vosk značky Ceradent®. Rozměry destičky: 170 x 90 x 1,2 – 1,4 mm. Výrobce: SpofaDental a.s., Markova 238, 506 46 Jičín, ČR. Dodavatel: Hu-Fa DENTAL a.s., Moravní 909, 765 02 Otrokovice, ČR, www.hufa.cz.

Reprodukční materiál: sádra Velox®. Výrobce: Ernst Hinrichs Dental GmbH Borsigstr. 1, 38644 Goslar, D. Dodavatel: FLAVA s.r.o., Lanškrounská 31, 568 02 Svitavy, ČR, www.flava.cz.

Odstranitelnost: 1) suché mechanické čištění, v případě nutnosti lze výplně snadno odstranit mechanicky, 2) výplně lze uvolnit přiložením mokrého obkladu, lomové plochy střepů se dle potřeby mechanicky dočistí od stop po sádrové výplni za pomoci vhodné např. zubní instrumentace.

Formovací materiál:

Lukopren N Super. Výrobce: Lučební závody a.s. Kolín, Pražská 54, 280 24 Kolín, ČR. www.lucebni.cz.

Barevná retuš:

Nosič barvicích prostředků: Vnitřní Latex V 2011, bílý, matný, je vodou ředitelný, krycí, výborný nosič barvicích prostředků, otěruvzdorný. Výrobce: HET, spol. s r.o., výrobní závod, 417 65, Ohnič u Teplíc, ČR, www.het.cz. Mistrovské tempery Umton® (ČR). Výrobce: UMTON Barvy, Slovanská 34, 405 02 Děčín 6, ČR, www.umton.cz. Použité odstíny barev jsou uvedeny v tabulce Tab. 3A-V.

Reverzibilita 1) okamžitě po nanesení se nanesená barva dá odstranit navlhčenou houbičkou, 2) po zaschnutí lze barevnou vrstvu sloupnout nebo mokrou houbičkou změkčit a dočistit pomoci vhodné chirurgické, zubolékařské instrumentace.

Tabulka 3A-V: *Použité odstíny mistrovských temperových barev Umton®*

Číslo	Odstín	Číslo	Odstín
1005	Neapolská žluť světlá	1043	Umbra pálená
1007	Tělový odstín	1054	Kobalt tmavý
1010	Kadmium žluté střední	1056	Pařížská modř
1013	Okr tmavý	1060	Ultramarin tmavý
1015	Okr zlatý	1068	Kadmiová zeleň střední
1016	Okr světlý	1078	Chromoxid tupý
1021	Kadmium oranžové tmavé	1086	Čerň kostní
1030	Permanentní modř	1087	Kaselská hněď
1032	Kraplak tmavý	1090	Permanentní žluť světlá
1041	Siena pálená	1096	Bělloba titanová

Doporučené klimatické parametry a kontrola stavu předmětu (viz kap. 2. 4. 7., str. 58)

Předmět by měl být uložen v prostředí, které vyhovuje **podmínkám pro dlouhodobé uložení:**

- Zamezení přístupu prachových a plyných polutantů (SO₂, H₂S, CO₂, NO_x, O₃).
- Předměty uložit v čistém, neagresivním ovzduší, v němž maximální koncentrace všech pevných polutantů nepřesáhne 75 µg/m³ a chemických polutantů nepřesáhne 10 ppb [102-103].
- Relativní vlhkost vzduchu: 50 % ± 5 % RH se zajištěním minimálních výkyvů. [101]
- Teplotní podmínky: v rozmezí 15–25 °C, ideálem je 20 °C s maximálním kolísáním v rozmezí ± 5 °C za 24 hodin.
- Standardní úroveň intenzity světelného záření: 50–250 luxů a dlouhodobě by neměla přesáhnout úroveň 300 luxů [101]. Množství UV záření má být co nejnižší (pod 30 µW/lm), v žádném případě by ale nemělo přesáhnout hodnotu 75 µW/lm [91].
- Minimalizovat manipulaci s restaurovanými keramickými předměty. Je nutné vyvarovat se poškození nárazem a eliminovat neopatrné zacházení. Artefakty nesmí být atakovány tlakem, teplem, vodou nebo rozpouštědly.
- Při manipulaci používat bavlněné či latexové rukavice.
- Uložení v uzavřené protiprachové skříni, z materiálu bez těkavých látek. Zabránit možnosti pádu a poškození.
- Umístění v bezpečné vzdálenosti od jiných exponátů.
- Usazený prach je nutné nasucho opatrně mechanicky odstranit měkkou prachovkou nebo peřím. Doplněné části čistit jemně, aby nedošlo k mechanickému poškození. V žádném případě nelze doporučit otírání povrchu vlhkým hadříkem. Mohlo by dojít k poškození a k barevné změně povrchu.
- Nejméně jednou za dva roky je třeba provést revizi stavu předmětů, s případnými rekonzervačními zásahy drobného charakteru tak, aby se jejich životnost nezkracovala a nedocházelo k snižování komplexní hodnoty. Při výrazných nebo dlouhodobých výkyvech mimo výše doporučené hodnoty uložení je nutné revize stavu provádět častěji, nejlépe každé tři měsíce.

Podmínky pro krátkodobé expozice

Pro výstavní účely byly navrženy podmínky ochranného režimu [145]:

- teplota 20 ± 2 °C, kolísání teploty nesmí přesáhnout 1 °C za 24 hodin,
- relativní vlhkost 45–55 %, kolísání relativní vlhkosti nesmí přesáhnout 5 % za 24 hodin,
- max. osvětlení 300 lx, UV záření maximálně 30 µW/lm,
- při úpravách teploty a relativní vlhkosti je nutné sledovat nasycenost vzduchu vodní párou, aby nedocházelo ke kondenzaci vody na chladných částech interiéru.

3B - Rekonzervace kameninové lékárenské nádoby

Na řešení této části metodiky v části restaurátorského průzkumu se podílely:

Alexandra Kloužková¹, Pavla Dvořáková¹, Mária Kolářová¹, Martina Kohoutková¹, Simona Randáková¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

část restaurátorského zásahu - Ljuba Svobodová² (restaurátorka s licencií MK),

² Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 00 Praha 1

Úvod

Komentovaný příspěvek obsahuje rekonzervaci kameninové nádoby s použitím vhodného pojivového a doplňujícího materiálu vzhledem k velmi tenkostěnné a hutné střepové hmotě.

148

Stav předmětu před konzervováním a restaurováním

Lékárenská nádoba byla zrestaurovaná pravděpodobně ve 30. letech 20. století. Povrch byl zaprášený pevnými polutanty, uvnitř byly napadeny prach a jiné nečistoty. Ztráty po celém těle byly v minulosti doplněny obarvenou a nalakovanou sádrou. O zákrocích nebyl žádný záznam, proto není k dispozici informace o použitých materiálech. U dna se nacházela signatura, napsaná bílou tuší: „p.č. 13.460/20“ a „PRAŽSK. HRAD. VIKÁŘSKÁ ul.“ Měla poškozené dosádrované plochy, byly oprýskané se škrábanci, na mnoha místech došlo k setření či odloupenutí barvy až na sádrový podklad. Další poškození ani koroze nebyly zaznamenány.



Obr. 3B-1: Stav kameninové lékárenské dózičky při převzetí ke zpracování

Restaurátorský průzkum

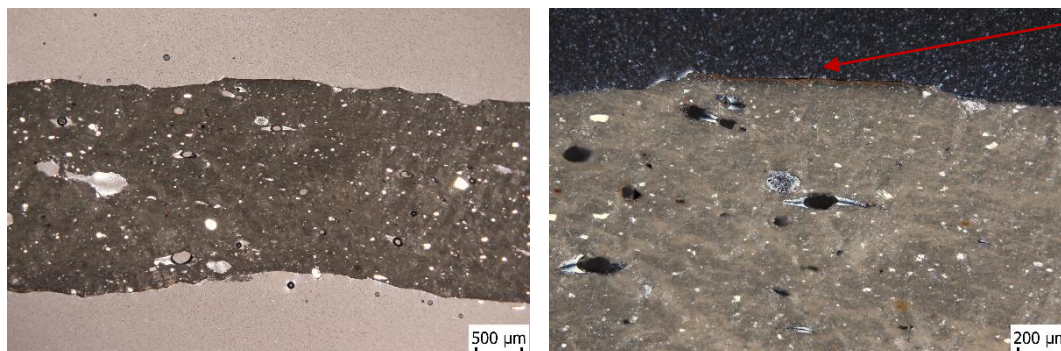
V rámci restaurátorského průzkumu bylo provedeno hodnocení střepových hmot a glazur pomocí kombinace metod (kap. 2. 3., str. 37):

- **Parametry střepových hmot** (kap. 2. 3. 3., str. 30) byly hodnoceny na 4 vzorcích (Tab. 3B-I), které byly po měření vráceny do souboru.

Tabulka 3B-I: Parametry střepových hmot

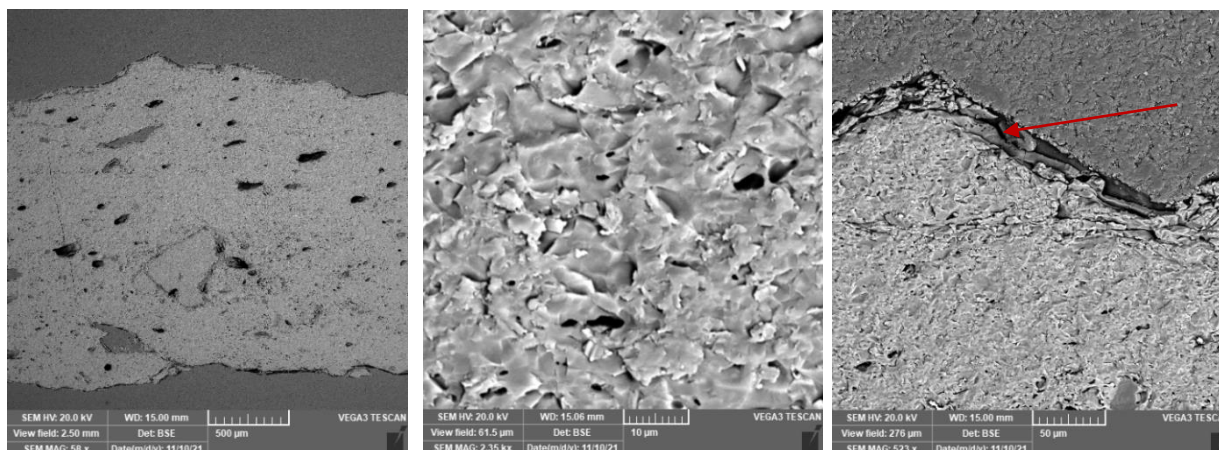
předmět	skladovací vlhkost W [hmotn. %]	nasákavost E [hmotn. %]	objemová hmotnost OH [gcm^{-3}]	zdánlivá pórovitost P_{ap} [hmotn. %]
průměrná hodnota	0,49±0,09	0,49±0,09	2,40±0,02	1,18±0,20

- **Stereomikroskopie** byla použita při průzkumu stavu povrchu a nebyla pozorována degradace glazur. **Polarizační mikroskopii** byla prokázána poměrně dobrá homogenita jemnozrné střepevé hmoty s nízkým podílem uzavřených pórů (Obr. 3B-2).



Obr. 3B-2: Mikrostruktura střepevé hmoty nádoby, vlevo PPL, vpravo XPL

- **Elektronovou mikroskopii** byly identifikovány původní restaurátorské zásahy ve formě povrchové vrstvy (označené červenou šipkou) a byl získán bližší náhled na mikrostrukturu hutného střepu (Obr. 3B-3), v kterém byla identifikována zrna ostřiva a elipsovitě póry orientované s povrchem. Tloušťka střepu se pohybovala o v rozmezí cca 2-4mm.



Obr. 3B-3: Mikrostruktura střepevé hmoty (SEM) a vpravo detail s povrchovou vrstvou

- **Chemické složení** hmot a glazur bylo určeno rentgenovou fluorescenční analýzou (kap. 2., str. 38) spektrometrem ARL 9400:

Tabulka 3B-II: Základní oxidy ve střepevé hmotě [hmotn. %]

Předmět	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO
lékovka	0,31 ±0,015	0,429 ±0,021	32,55 ±0,23	59,51 ±0,054	2,43 ±0,08	0,359 ±0,027	2,39 ±0,08	1,57 ±0,08	0,0078 ±0,0005

Tabulka 3B-II: Vedlejší oxidy ve střepevé hmotě [hmotn. %]

Předmět	P ₂ O ₅	SO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	PbO
lékovka	0,104 ±0,0052	0,0085 ±0,001	0,0387 ±0,0019	0,0272 ±0,0024	0,0084 ±0,0004	0,0163 ±0,0008	0,219 ±0,0006	0,0063 ±0,0009	0,0631 ±0,007	0,0751 ±0,0038	0,0069 ±0,0011

Tabulka 3B-III: Základní oxidy v glazuře [hmotn. %]

Předmět	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	PbO
lékovka	1,38 ±0,06	0,989 ±0,021	31,52 ±0,23	53,66 ±0,25	5,24 ±0,11	1,44 ±0,06	2,37 ±0,08	1,88 ±0,07	0,0398 ±0,002	0,0079 ±0,0009

Tabulka 3B-III: Vedlejší oxidy v glazuře [hmotn. %]

Předmět	P ₂ O ₅	SO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	PbO
lékovka	0,422 ±0,021	0,448 ±0,022	0,0387 ±0,0019	0,027 ±0,0014	0,0084 ±0,0004	0,0163 ±0,0008	0,219 ±0,0006	0,0063 ±0,0009	0,0631 ±0,007	0,0751 ±0,004	0,0069 ±0,001

- **Mineralogické složení** bylo hodnoceno rentgenovou difrakční analýzou (kap. 2. 3. 4., str. 40) difraktometrem PANanalytical XPERT-3 (záření CuK α v rozsahu 5 – 80 °2 Theta (ADS 20)). Vyhodnocením difraktogramů byly ve střepové hmotě identifikovány mullit a křemen. **Složení a parametry střepové hmoty odpovídají historické kamenině s neolovnatou glazurou a nízkou otevřenou a uzavřenou pórovitostí, jedná se o stabilní keramický materiál bez patrného poškození střepu i glazury.**

Na základě předběžného restaurátorského průzkumu byl vypracován **restaurátorský záměr** (kap. 2.4.1, str. 44) s nástinem navržených postupů a materiálů (složení a vlastnosti použitých materiálů jsou uvedeny v textu vlastní metodiky). Základním požadavkem zadavatele byla rekonzervace exponátu s revizí zásahů provedených v minulosti tak, aby exponát vyhovoval prezentačním účelům a kritériím. Na základě záměru schváleného zadavatelem byly provedeny následující úkony.

Postup konzervačně-restaurátorských prací

1/ Fotodokumentace. Zachycení stavu materiálu před/během/po restaurátorském zásahu.

2/ Dekomponování původních spojů. Historické spoje byly poškozené, rozložení na tři kameninové střepy a pět sádrových doplňků proběhlo krátkodobým ponorem v lázni s teplou vodou v kombinaci s působením tekoucí teplé vody (cca 40 °C). Nádobka byla bez problémů rozložena z původního zákroku (Obr. 3B-4).



Obr.3B-4: Nádobka rozlepená na jednotlivé kameninové a sádrové střepy, vpravo střepy po očištění a vyhledání

3/ Mechanické čištění keramických i sádrových střepů za mokra bylo provedeno na základě průzkumu (část analýzy střepové hmoty a v rámci předběžného průzkumu - kapkové zkoušky, průzkum tvrdosti a rozpadavosti dle kap. 2. 3. a 2.4.2). Kameninové střepy byly zbaveny nečistot několikanásobným čištěním pěnou z tenzidu (1% © Spolapon AOS 146 ve vodě) jemnými kartáčky. Jednosvazkovým kartáčkem byla čištěna těžko přístupná a profilovaná místa na povrchu (v nichž uvízly nečistoty), včetně dokonalého očištění lomových

ploch od zbytků adheziva z předchozího zákroku. Po dekomponování se na spodní části nádoby vytvořil bílý povlak (pravděpodobně se konsolidační nátěr provedený v minulosti, viz Obr 3B-2-3, červená šipka), který byl postupně odmyván. Po čištění byl zajištěn několikanásobný oplach čistou vodou.

4/ Vyhledávání. Očištěné, při laboratorní teplotě volnoprostorově a samovolně usušené kameninové střepy, byly velmi snadno vyhledány (Obr.3B-4, vpravo).

5/ Lepení. Na základě restaurátorského průzkumu (Kap. 2. 3) a provedených testů (Příloha 2B) byly střepy postupně slepeny tenkou vrstvou 30% Paraloidu B72® (Kap. 2. 4. 4, str. 51 a Příloha 2A) v acetonu a následně „slícovány“ do původního tvaru nádoby (Obr. 3B-5).



151

Obr.3B-5: Stav předmětu během lepení



Obr. 3B-6: Stav kameninové dózičky po slepení vyhledaných fragmentů, celkový pohled

Přetoky adheziva byly průběžně odstraňovány tamponem namočeným v acetonu a po slepení každého spoje byla nádoba ponechána minimálně 1 hodinu v tzv. „mrtvé“ poloze pro zajištění pevnosti a přesnosti spoje. Po dolepení všech střepů byl zjištěn rozsah ztrát (Obr.3B-6).

6/ Doplnění původního tvaru sádrováním ztrát, velkých spár a nerovností.

6a/ Krátkodobá separace dochovaného střepového materiálu byla provedena před vlastním sádrováním, hranice doplňovaných keramických ploch oboustranně natřeny vrstvou separátoru (zn. Lukopren®) z důvodů ochrany původních střepů před znečištěním sádrou.



Obr. 3B-7: Jednorázová otevřená forma pro řešení ztráty v oblasti těla a dna, celkový pohled, postupné doplňování ztrát doléváním sádrové suspenze, celkový pohled

6b/ Doplnění ztrát v ploše litím na hladinu, pro které byly připravené jednorázové, otevřené formy z formely (zn. Münchner Künstler Plastilin), kdy po přiložení na vnitřní plochu originální nádoby vytvořily lůžko/šablonu kopírující původní tvar ztráty (Obr. 3B-7).

Na podkladovou formu byla modelářskou špachtlí vrstvena rozdělaná sádrová kaše (zn. Resin Plaster®), navržená na základě studie doplňujících materiálů, viz Příloha 2 str. 119) až do jejího úplného vyplnění. Sádrový povrch byl hned dohlazen do okolního tvaru pomocí hladítek a zubolékařských špachtlí. Sádrová modelace a korekce hranic a povrchu doplňovaných míst byly provedeny před ztvrdnutím sádry (Obr. 3B-7).

6c/ Využití sádrového okraje z předchozího restaurátorského zákroku bylo provedeno, proto, že původní dosádrovaný okraj přesně zapadal do rozpracované nádoby a nebylo nutné střep znovu zatěžovat. Sádrový okraj byl lehce mechanicky za sucha upraven jemným obroušením a následně byl 30% Paraloidem B72® v acetonu vlepen na hranice původního materiálu (Obr. 3B-8). Prostor mezi spodní částí okraje a hrdla byl dosádrován pomocí otevřené formy.



152

Obr.3B-8: Vlepení původního sádrového okraje

7a/ Mechanické retušování za sucha. Po zaschnutí sádry bylo přistoupeno k finální oboustranné tvarové korekci doplněné sádrové plochy mechanickým zabroušením jemným flexibilním brusivem (zn. SIASOFT, zrnitost P120 až P400) a brusným rounem (fialové, firmy Sia Abrasives Industries, Switzerland) do ideálního vzhledu nádoby tak, aby co nejvíce odpovídala zdrojovému materiálu. K odstranění zbytků po sádrování, i sádrového prachu zaneseného v pórech keramického povrchu, byly použity zubolékařské nástroje, jehly a dočišťovací tužka se skleněným vláknem.

7b/ Mechanické retušování za mokra bylo provedeno po suchém čištění. Sádrový balast byl odstraněn mechanickým čištěním piezoelektrickou ultrazvukovou jehlou (zn. Guilin Woodpecker Medical Instrument, typ UDS – E LED), v kombinaci s ručním mechanickým čištěním deionizovanou vodou, krouživým stíravým pohybem kartáčky, houbou i jemným retušovacím štětcem. Voda byla odsávána mořskou houbičkou i mulovými kompresy.

7c/ Imitace plastické rýhy. Pomocí gumičky (Obr. 3B-9) byla tužkou načrtnuta rýha obíhající tělo nádoby. Jemným sochařským dlátem byla rýha zvýrazněna, zabroušena a oretušována fialovým brusným rounem do finální podoby. Dózička byla lehce mechanicky za sucha dočištěna od stop po sádrovém prachu a připravena k barevné retuši (Obr. 3B-10).



Obr. 3B-9: Gumička určující pozici budoucí rýhy a tužkou načrtnutá pozice budoucí rýhy



Obr. 3B-10: Stav po plastické rekonstrukci chybějících částí, celkový pohled

8/ Barevná retuš doplněných míst. Před barvením akrylátovými barvami za studena (Basics acrylic color set, zn. Liquitex Artist Materials) byly analyzovány barevné složky, odstíny, tóny, intenzity barev, valéry originálu. Bylo namícháno několik zkušebních vzorků na sádrových odlitcích, aby doplněná místa co nejvíce odpovídala původní barevné škále zpracovávané nádoby. Jemným štětečkem byla individuálně zabarvena bílá místa tak, aby nedošlo k průniku barvy mimo sádrové plomby, k zbarvení originálu (Obr. 3B-11). Na sádrových výplních byla použita barvicí technika tupování štětcem a mořskou houbou.



Obr. 3B-11: Pracovní zátiší barevného retušování sádrových implantátů

9/ Vypracování restaurátorské zprávy. Po dokončení restaurátorských prací byla vyhotovena restaurátorská zpráva s fotografickou dokumentací ve smyslu vyhlášky MK ČR č. 66/1988 Sb. včetně uvedení podmínek uložení a manipulace s předmětem. Kopie restaurátorské zprávy je v souladu se zákonem ČNR č. 106/1999 Sb., o svobodném přístupu k informacím, umístěna v Archeologickém ústavu AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 01 Praha 1 – Malá Strana, v Oddělení informačních zdrojů - Archivu nálezových zpráv.

Stav předmětu po konzervování a restaurování (Obr. 3B-12)

Přibližné hlavní rozměry: výška nádoby: 60 mm, \varnothing okraje: 50 mm, \varnothing dna: 40 mm.

Tloušťka střepů: v rozmezí cca 2–5 mm (tenkostěnná až středně silná kamenina).

Hmotnost nádoby: 64 g.

Cílem restaurátorského záměru/zásahu byla kompletní rekonzervace kameninové lékárenské nádoby č. 16¹, což bylo provedeno. Nádobka je slepená z 3 keramických střepů a 5 sádrových střepů. Lepené spoje jsou viditelné. Lomy jsou přesně ohraničené. Nádobka není kompletní. Největší ztráty jsou převážně v oblasti břicha a dna. Chybí i menší část z okraje. Chybějící

¹ Přesná lokalizace výzkumu je Pražský hrad, jímka Vikářská ul. čp. 37/IV, okres Hradčany. Nádobka byla vykopána v roce 1957 při výzkumu vedeném Ivanem Borkovským. Přibližná datace nálezu: 2/2 16. – 18. století.

Projekt MK DG18P02OVV028 financovaný Ministerstvem kultury ČR

Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu

části narušovaly fyzickou stabilitu nádoby, proto bylo nutné doplnění vhodným kompenzačním materiálem. Pro zvýšení stability byly chybějící střepy nahrazeny sádrovými vložkami. Tvar lékárenské nádobky byl dobře čitelný. Dochovalo se dostatečné množství původního materiálu a ideální profil → proto se daly ztráty lokálně doplnit „naklonováním“ dle zachovalých částí. Tento postup je v souladu s etickým kodexem restaurování, protože se zachovala předloha a jasné superpozice chybějících ploch. Ztráty byly dolity z reverzibilního materiálu, sádry, a v případě nutnosti se dají snadno, z keramického střepu odstranit, viz kap. *Seznam použitých materiálů a dodavatelů*. Minulé zásahy se staly součástí historie keramického artefaktu a podávají svědectví o pracovních postupech, dobovém uvažování a prioritách. Použité materiály (adheziva i výplně) lze rovněž považovat za součást historie předmětu a tím i určitý diagnostický znak. Je proto vhodné respektovat rukopis předchůdce-konzervátora, původní filozofii restaurování, než opětovně namáhat artefakt a zvyšovat riziko jeho poškození či riskovat zničení originálního materiálu při odstraňování starých zákroků. Dobový sádrový okraj splňuje veškeré řemeslné i kvalitativní atributy, a proto není nutné nahrazovat jej nově vytvořeným odlítkem, což by bylo zbytečně traumatizující pro originální materiál. Dosádrované plochy byly barevně sjednoceny lokální retuší. Původní barevný nátěr sádrových výplní byl penetrován želatinou nebo kličem, proto byl tmavší a výraznější. Lesk glazury nebyl simulován pro zvýšení rozpoznatelnosti dochovaného materiálu od novodobých výplní. Na dózičce se v současnosti nacházejí tři druhy materiálů: původní keramický střepový fond, sádrový doplněk z prvotního restaurování a nově vytvořené sádrové doplňky.



Obr. 3B-12: Celkový pohled na stav nádobky po rekonstrukci

Seznam použitých materiálů a dodavatelů

Materiálová báze použitých pomocných materiálů byla zvolena tak, aby plně vycházela ze současných standardů a vyhovovala požadavkům kladeným na restaurátorské materiály. Složení materiálů a zdůvodnění jejich použití obsahuje text samotné metodiky.

Čištění: Tween 20. Výrobce: C.T.S. S.R.L. Via Piave 20/22, 36077 Altavila Vicentina (IV.), Italy, www.ctseurope.com. Oplach: Voda o teplotě 37 °C. Vodovodní řád Letenská 123/4, 118 01 Praha 1 – Malá Strana, ČR, www.arup.cas.cz. Demineralizovaná voda z demineralizační jednotky AQUAL® 29 S, keramická laboratoř ArÚ AV ČR, Praha, v. v. i. Hodnota vodivosti pod 1,1 µS/cm. Výrobce: AQUAL s.r.o., třída Generála Píky 1993/9, 613 00 Brno, www.agual.cz.

Lepení: Paraloid B72® v acetonu (30 % pevné složky v ⊙). Výrobce: Rohm & Haas, GmbH, D, www.rohmhaas.com. Dodavatel: ARTPROTECT® ex Deffner & Johann, Absolonova 73, 624 00 Brno 24, ČR, www.art-protect.cz. Aceton čistý C₃H₆O. Dodavatel: MERCI s.r.o., Hviezdoslavova 55 b, 627 00 Brno, www.merci.cz.

Reverzibilita: 1) chemickým čištěním za pomoci acetonu, etanolu (do 15 minut se spoj rozpustí), lze naplnit injekční stříkačku rozpouštědlem a injektovat spoj a mírným tahem oddalovat fragmenty od sebe, 2) mechanicky, zahřátím fénem podél spoje. [145]

Doplnění ztrát sádrováním: krátkodobá separace střepového materiálu: separátor neředitelný Lukopren® PND 47–325–96., výrobce: Lučební závody a.s. Kolín, Pražská 54, 280 24 Kolín, ČR, www.lucebni.cz. Podkladová forma: formela značky Münchner Künstler Plastilin. Výrobce: Franz KOLB Nacht, Mnichov, D. Dodavatel: Výtvarné potřeby Zlatá Loď s. r. o., Národní 37 – Platýz, 110 00 Praha 1, ČR, www.zlatalod.cz.

Reprodukční materiál: Resin Plaster®. Pryskyřičná α sádra. Výrobce: Pébeo, 305 Avenue du Pic de Bertagne, 13420 GEMENOS Cedex– France, www.pebeo.com. Dodavatel: Altamira, Spálená 27, Praha 1, <https://vytvarnepotreby.cz/>

Odstranitelnost: 1) suché mechanické čištění, v případě nutnosti lze výplně snadno odstranit mechanicky za sucha, 2) tvrdá sádra je do jisté míry rozpustná v teplé vodě 20 °C, 3) výplně lze vyjmout přiložením mokrého obkladu, lomové plochy kameninový střep téměř neznečistí.

Barevná retuš: Basics acrylic color set, zn. Liquitex Artist Materials. Odstíny: Unbleached Titanium, Siena Natural, Burnt Siena, Bronze Yellow, Red Oxide, Primary Yellow, Titanium White. Výrobce: Liquitex Artist Materials, P. O. Box 246, Piscataway, NJ 08855, USA, www.liquitex.com. Dodavatel: Výtvarné potřeby Zlatá Loď s. r. o., Národní 37 – Platýz, 110 00 Praha 1, ČR, www.zlatalod.cz.

Reverzibilita: 1) okamžitě po nanesení se nanosená barva dá odstranit navlhčenou houbičkou, 2) po zaschnutí se barevná vrstva dá sloupnout nebo mokrou houbičkou změkčit a dočistit pomoci vhodné chirurgické, zubolékařské instrumentace.

Doporučené klimatické parametry a kontrola stavu předmětu (kap. 2. 4. 7. str. 58)

Předmět by měl být uložen v prostředí, které vyhovuje dále uvedeným podmínkám.

Podmínky pro dlouhodobé uložení

Zamezení přístupu prachových a plynných polutantů (SO₂, H₂S, CO₂, NO_x, O₃). Předměty uložit v čistém, neagresivním ovzduší, v němž maximální koncentrace všech pevných polutantů nepřesáhne 75 µg/m³ a chemických polutantů nepřesáhne 10 ppb [102-103]. Relativní vlhkost vzduchu: 50 ± 5 % RH se zajištěním minimálních výkyvů [101]. Teplotní podmínky: v rozmezí 15–25 °C, ideálem je 20 °C s maximálním kolísáním v rozmezí ± 5 °C za 24 hodin. Vzhledem k použitému pojivu musí být vyloučena možnost zvýšení teploty nad 40 °C (např. při vystavení), kdy vzniká riziko poškození/rozvolnění lepených spojů [145]. Standardní úroveň intenzity světelného záření: 50–250 luxů, dlouhodobě by neměla přesáhnout úroveň 300 luxů [145]. Artefakt lepený rozpouštědlovým akrylátovým adhezivem Paraloid B72® by neměl být vystaven UV záření nad 30 µW/lm. Uložit v uzavřené protiprachové

Projekt MK DG18P02OVV028 financovaný Ministerstvem kultury ČR

Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu

skříní, z materiálu bez těkavých látek. Zamezit možnosti pádu a poškození. Umístit v bezpečné vzdálenosti od jiných exponátů. Při manipulaci používat bavlněné či latexové rukavice. Pravidelně provádět kontrolu objektu. Podle potřeby nádobu jemně oprášit. Povrch předmětu je citlivý na abrazi.

Podmínky pro krátkodobé expozice

Pro výstavní účely byly navrženy podmínky ochranného režimu [145]: teplota $20 \pm 2^\circ \text{C}$ (kolísání teploty nesmí přesáhnout 1°C za 24 hodin), - relativní vlhkost 45–55 % (kolísání relativní vlhkosti nesmí přesáhnout 5 % za 24 hodin),- max. osvětlení 300 lx, UV záření maximálně $30 \mu\text{W}/\text{lm}$.

3C - Restaurování porcelánové konvičky na mléko

Na řešení této části metodiky v části restaurátorského průzkumu se podílely:

Alexandra Kloužková¹, Pavla Dvořáková¹, Mária Kolářová¹, Martina Kohoutková¹, Šárka Msallamová¹

¹ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

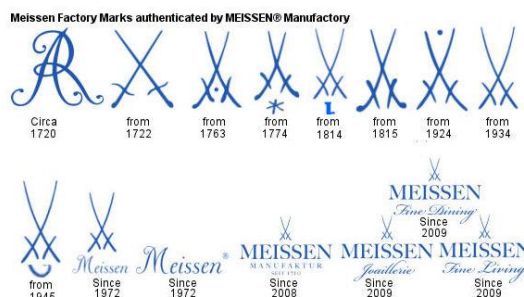
část restaurátorského zásahu - Ljuba Svobodová² (restaurátorka s licencií MK), Barbora Řípková (studentka)¹

² Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 00 Praha 1

ÚVOD

V komentovaném příspěvku je uveden popis **restaurování stabilní slinuté keramiky - porcelánové konvičky na mléko**. Zásadním krokem je separace ploch určených k lepení/doplnění ztrát epoxidovým adhezivem/epoxidovým tmelem 10% hmotn. Paraloidem B72® v acetonu. Separční vrstvu lze v případě rekonzervace rozpustit použitým rozpouštědlem. Vzhledem k tomu, že byl profil mlékovky zachován, byly doplněny všechny ztráty. Tento postup je v souladu s etickým kodexem restaurování, protože se zachovala předloha a jasné superpozice chybějících ploch.

Užitkový porcelán vždy souvisel s kulturou stolování, tzv. „mlékovka“, byla předmětem denní potřeby, zejména v měšťanských vrstvách. **Přibližnou dataci** lze odvodit od kobaltové značky a dekoru. V roce 1817 byla Henrichem Gottlobem Kühnem vynalezena tzv. „chromoxidová zeleň“ používaná především k malování podglazurního dekoru vinných listů. Mlékovka tvarem odpovídá modelu navrženému J. D. Schönem známému minimálně od roku 1814 [146]. Značka mečů doplněných pod čepelemi signaturou II. byla používána v období 1815–1860 (Obr. 3C-1). Na základě zjištěných indicií se dá předpokládat, že konvička byla vytvořena v období 1817–1860.



Obr. 3C-1: Přehled značek manufaktury Míšeň [147]

Stav předmětu před konzervováním a restaurováním

Předběžný průzkum proběhl v restaurátorské laboratoři makroskopicky, vizuálně a pohmatem. Stanovil základní typy poškození (Obr. 3C-2). Hrdlo s výrazným převýšením nalévacího profilu, zdobené při okraji zlatou linkou, je poškozeno v oblasti předpokládaného napojení ucha, z něhož se přímo na mlékovce zachoval v horní polovině vejcovitého těla dolní nálep. Okraj hubičky je odlámaný, ucho je rozlomené na tři fragmenty: rovný kus, obloukové zahnutí a malý střípek. Lomy fragmentů byly čerstvé, velmi dobře do sebe zapadající. Všechny části ucha jsou dekorovány zlatou linkou, u větší jsou pokryty i plasticky profilovaným dekorem. Střední vejcovitá část zůstala neporušena. Při přechodu k hrdlu i podstavě je tělo odděleno dvojicí zlatých linek, mezi nimiž leží barevně nezvýrazněná plastická rýha. Je zachována většina rovného dna u přechodu do kónické obvodové podstavy, s výjimkou drobné ztráty.

Projekt MK DG18P02OVV028 financovaný Ministerstvem kultury ČR

Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců - Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu

Z podstavy se zachovala pouze $\frac{1}{3}$ původní hmoty, jejíž spodní profilovaný okraj je oddělen opět zlatou linkou. V horní polovině, nad maximální výdutí, je umístěn tmavě zelený motiv listů vinné révy s černým žilkováním a stínováním. Dekor je ve výborném stavu, bez poškození. Naglazurní zlcení je lesklé, nesetřené. Na dnu je viditelně namalovaná podglazurní kobaltová ochranná značka v podobě překřížených mečů, typická pro produkci míšeňské porcelánky. Pod rukojetí mečů je ručně namalovaná nezřetelná doplňková značka, snad římská II. Na plášti nebyly žádné praskliny. Soudržnost střepu i glazury je dokonalá, bez oprýskání. Na povrchu se nenachází žádné korozní produkty, pouze mastný prach. Na hubičce a na dnu se nachází tmavé sedimenty. Pod okrajem je hnědé adhezivum, známky předcházejícího pokusu o přilepení rozbitého ucha. Ve spodní části těla je nalepen poškozený papírový lepicí pásek. Stav exponátu je neuspokojivý, není možné jej prezentovat, ani s ním bezpečně manipulovat a uchovávat. Ztráty ve hmotě brání jeho postavení do svislé polohy, exponát



Obr. 3C-2: Stav porcelánové mlékovky při převzetí (celkový pohled, rozbité ucho na tři části - detailní pohled, stav spodní části, usazené sedimenty uvnitř)

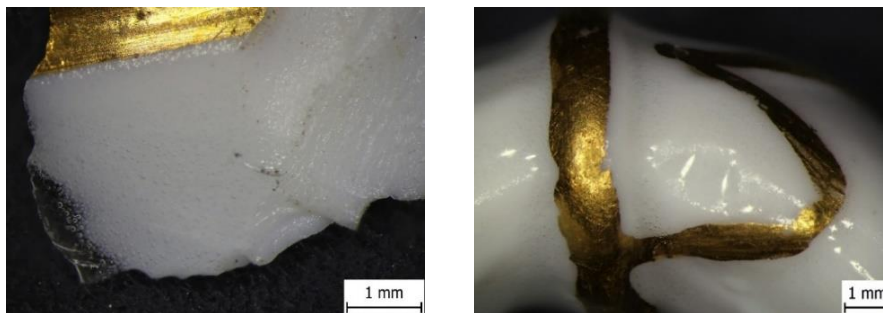
Restaurátorský průzkum - rámci restaurátorského průzkumu bylo provedeno hodnocení střepové hmoty, glazury a dekoru (kap. 2. 3. str. 37):

- **Parametry střepové hmoty** (kap. 2. 3. 3. Charakterizace a parametry střepových hmot, str. 30) byly hodnoceny na 4 vzorcích (Tab. 3C-I), které byly po měření vráceny do souboru.

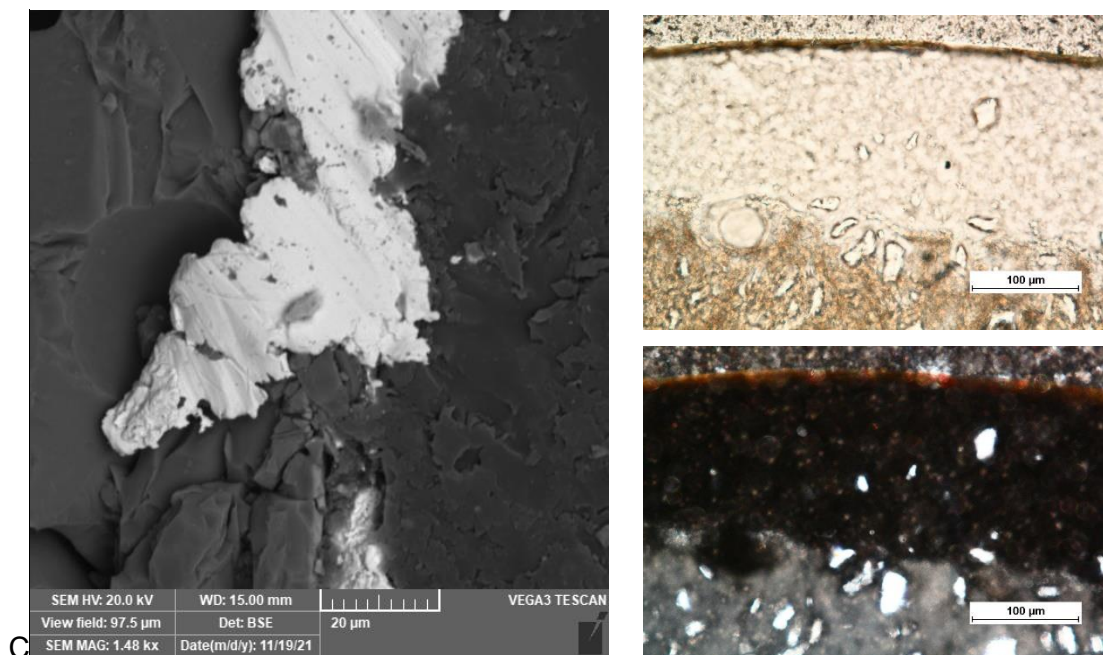
Tabulka 3C-I: Parametry střepových hmot

Předmět	skladovací vlhkost W [hmotn. %]	nasákavost E [hmotn. %]	objemová hmotnost OH [gcm^{-3}]	zdánlivá pórovitost P_{ap} [hmotn. %]
ucho	0	$0,22 \pm 0,05$	$2,32 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$

Stereomikroskopem byl hodnocen stav povrchu glazury a zlcení (Obr. 3C-3-4), mikroskopií (světelnou OM a elektronovou SEM) byla prokázána homogenita jemné střepové hmoty s nízkým podílem uzavřených pórů a zbytky křemene (Obr. 3C-4).



Obr. 3C-3: Detail zlcení a bublinek v glazuře, stereomikroskop



Obr. 3C-4: Detail zlatení (bílá), vlevo SEM/EDS, vpravo OM (nahore PPL, dole XPL)

- **Chemické složení** hmot a glazur bylo určeno rentgenovou fluorescenční analýzou (kap. 2. 3. 5., str. 38) spektrometrem ARL 9400:

Tabulka 3C-II: Základní oxidy ve střepové hmotě [hmotn. %]

vzorek	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
střep	0,726 ±0,026	0,278 ±0,014	27,55 ±0,22	66,08 ±0,24	2,69 ±0,08	1,77 ±0,07	0,145 ±0,0072	0,365 ±0,018

Tabulka 3C-II: Vedlejší oxidy ve střepové hmotě [hmotn. %]

vzorek	SO ₃	ZnO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	BaO	PbO
střep	0,0123 ±0,0023	0,0084 ±0,0004	0,012 ±0,001	0,0126 ±0,0012	0,0235 ±0,0023	0,0513 ±0,0028	0,0427 ±0,0021

Chemické složení transparentní a zelené glazury bylo analyzováno pomocí elektronového mikroskopu Hitachi S-4007 s SDD detektorem fotonů, viz tabulka 3C-III resp. 3C-IV.

Tabulka 3C-III: Základní oxidy v transparentní glazuře [hmotn. %]

vzorek	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
glazura	0,97	1,25	15,66	71,71	2,87	7,12	0,42

Tabulka 3C-IV: Základní oxidy v zelené glazuře [hmotn. %]

vzorek	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃
glazura	1,01	0,72	15,55	68,53	3,23	5,10	5,86

- **Mineralogické složení** bylo hodnoceno rentgenovou difrakční analýzou (kap. 2. 3. 4., str. 40) difraktometrem PANanalytical XPERT-3 (záření CuK α v rozsahu 5 – 80 °2 Theta (ADS 20)). Na základě vyhodnocení difraktogramů střepové hmoty byly ve střepu identifikovány tři krystalické fáze mullit (cca 99 hmotn. %), cristobalit (cca 1 hmotn. %) a stopy křemene. Převažovala amorfní (skelná) fáze. V transparentní glazuře byl identifikován pouze křemen. Metodami SEM/EDS a XRD bylo potvrzeno, že zlatá linka byla původní, jednalo se o naglazurní dekor tepelně zažíhaného zlata (viz Obr. 3C-4).

Složení a parametry střepové hmoty odpovídají historickému tvrdému porcelánu, tzn., že se jedná o jemnozrnný, stabilní, slinutý keramický materiál s minimální pórovitostí a hmotnostní nasákavostí. Pod neporušenou transparentní živcovou glazurou je chromoxidový dekor, na glazuře zlacení, které je poměrně stabilní, nesetřené. Na základě restaurátorského průzkumu byl vypracován **restaurátorský záměr** (kap. 2.4.1, str. 44) s nástinem navržených postupů a materiálů (složení a vlastnosti použitých materiálů jsou uvedeny v textu vlastní metodiky), který byl schválen zadavatelem, a vycházely z něj následující úkony celého zásahu.

Postup konzervačně-restaurátorských prací

1/ Fotodokumentace. Zachycení stavu materiálu před/během/po restaurátorského zásahu.

2/ Zkouška odolnosti zlacení byla provedena na vzorku zlacení u ucha jemným tupováním vatovou tyčinkou namočenou v teplé vodě s přísadkou detergentu. Na vatové tyčince byly pouze prachové nečistoty, žádné stopy po uvolňování zlacení nebyly zaznamenány

3/ Mechanické čištění porcelánových střepů za mokra. Vstupním restaurátorským průzkumem bylo zjištěno, že porcelánové střepy mohou absolvovat základní mokré očištění v detergentu a následný oplach pod tekoucí vlažnou kohoutkovou vodou (o teplotě cca 37 °C), aniž by došlo k jejich poškození. Porcelánové střepy byly s maximální opatrností zbaveny nečistot, několikanásobným čištěním pěnou z detergentu (zn. Tween 20, přibližně 1% ◉ ve vodě) mořskou houbou. Jednosvazkovým kartáčkem byla čištěna těžko přístupná, profilovaná místa na povrchu, v nichž uvízly nečistoty (zejména okolí okraje, podhrdlí a dna). Vnitřek mlékovky byl čištěn kulmíkem. Používány byly spíše mírný přítlak a jemné tahy, aby nedošlo k poškození zlacení (Obr. 3C-5). Po čištění v lázni s detergentem byl zajištěn dokonalý několikanásobný oplach čistou vodou (kombinace ponoru s oplachem pod tekoucí kohoutkovou vodou). **Odmaštění ploch** bylo provedeno mechanicky, ručně, stíráním tamponem namočeným v acetonu.



Obr.3C-5: Střepový materiál po očištění za mokra

4/ Vyhledávání očištěných, při laboratorní teplotě volno prostorově usušených střepů ucha a určení pozice přilepení ucha k tělu, které vycházelo z dochovaného spodního ukončení.

5/ Dlouhodobá separace styčných ploch byla provedena postupnou aplikací jemným štětečkem v jedné vrstvě 10 hmotn. % roztokem Paraloidu B72® v acetonu (Obr. 3C-6). Během schnutí (24 hod.) byla tenká vrstva nátěru každé lomové plochy, ponechána v klidové poloze (Obr. 3C-7), aby nedošlo k setření.



Obr. 3C-6: Střepový materiál během vlastní separace



Obr. 3C-7: Střepový materiál po nanesení separační vrstvy

6/ Lepení střepů ucha. Na základě restaurátorského průzkumu a části P2B a zdrojů [148-150] byly vyhledané střepy postupně slepeny tenkou vrstvou HXTALNYL-1 a následně slícovány do původního tvaru. Adhezivum bylo nanášeno na plochy střepů pomocí párátka. Slepené střepy byly ve vhodné poloze fixovány pomocí tenkých proužků, nastříhaných z pásky Scotch® Magic Invisible. V tzv. „mrtvé“ poloze pro zajištění přesnosti lepeného spoje byly vloženy do misky s balotinou (Obr. 3C-7-8). Případné větší přetoky adheziva byly průběžně odstraňovány tamponem namočeným v acetonu. Tamponování bylo prováděno velmi obezřetně, aby nedošlo k migraci do lepeného spoje, což by mohlo negativně ovlivnit jeho vlastnosti, zejména pevnost. Lepení ucha bylo prováděno postupně, protože vytvrzování HXTAL NYL-1 je při laboratorní teplotě časově náročné. Po vytvrzení adheziva došlo k odstranění pásky navlhčením deionizovanou vodou a jemným strhnutím špičkou skalpelu. Zbývající přetoky vytvrzeného adheziva byly mechanicky dočištěny skalpelem. Slepené ucho (Obr. 3C-8) bylo uloženo zvlášť a přilepeno k tělu nádoby až po částečném doplnění ztrát těla.



Obr.3C-8: Stav ucha během postupného lepení vyhledaných fragmentů a po slepení

8/ Doplnění původního tvaru, veškeré ztráty mlékovky byly doplněny dvousložkovým epoxidovým tmelem značky Milliput® Superfine White.

8a/ Doplnění původního tvaru tmelením přímo na exponátu. Drobné ztráty ouška u spodku podstavy a dna (Obr. 3C-9) byly tmeleny volně z ruky přímo na porcelánovém podkladu. Výplňový materiál byl pevně vtlačen plochým koncem špachtle přímo na exponát a dohlazen, aby vznikla hladká plocha. Ztráty nebyly doplňovány výplňovým materiálem až do výšky

původního střepu. Byla ponechána rezerva (cca desetina milimetru a více) na vrstvu novodobé imitace glazury.



Obr. 3C-9: Stav ucha a spodku podstavy dna po doplnění ztrát v ploše

8b/ Doplnění původního tvaru podstavy pomocí vnitřního kopyta z formely. Pro doplnění vnějšího obvodu podstavy mlékovky bylo na míru vymodelováno „kopyto“, z bílé formely (zn. Münchner Künstler Plastilin), kterým byl vypodložen volný prostor mezi dnem a spodní částí podstavy (Obr. 3C-10).



Obr. 3C-10: Doplnování ztrát spodku mlékovky pomocí „kopyta“, celkový a detailní pohled

Na „kopyto“ byl následně vrstven tmel k dorovnání tloušťky a profilu okolního obvodu podstavy. Horní prstenec byl ručně domodelován tak, aby odpovídal zachovanému plastickému profilu mlékovky. Po vyloupenutí formelového kopyta byl doplněný vnitřní profil podstavy mlékovky, mechanicky doretušován štětcem se silikonovou špičkou vhodné profilace, aby co nejpřesněji korespondoval s původním okolním tvarem (Obr. 3C-11).



Obr. 3C-11: Pohled na mlékovku odspodu po doplnění ztráty s vloženým „kopytem“, doplněk dna po vyloupenutí „kopyta“, během mechanického retušování

9/ Přilepení ucha k tělu mlékovky. V obou oblastech, kde se ucho napojuje na mlékovku (hrdlo a spodní část ucha sloučeného s tělem), byla předem vytvořena lůžka z tmelu, potřebná pro zajištění stability vloženého ucha. Zachovalé styčné plochy byly velmi malé, a proto spolu vytvářely nepatrný kontakt. Ucho by se na nich bezpečně neudrželo. Tmel zajistil vyhovující

fixaci střepů. Prostor mezi uchem a tělem nádoby byl během lepení adhezivem HXTAL NYL-1 podložen formelou, aby nedošlo k posunu během vytvrzování adheziva (Obr. 3C-12).



Obr. 3C-12: Stav částečně doplněné mlékovky a slepeného ucha před kompletací, vpravo vlepení ucha do těla mlékovky

10/ Finální doplnění ztrát mlékovky tmelením přímo na exponátu. Oštipané plochy okraje (Obr. 3C-12) a ucha byly dotmeleny. Ztráty v ploše okraje hubičky i konce ucha na tělu nádoby byly tmeleny přímo na dochovaném materiálu. Modelářskou špachtlí byl vrstven tmel do požadované tloušťky. Tmel byl okamžitě dohlazen do požadovaného okolního tvaru pomocí hladítek a zubolékařských špachtlí.

11a/ Mechanické retušování za sucha. Po zaschnutí tmelu bylo přistoupeno k finální oboustranné tvarové korekci doplněných ploch zabroušením jemným flexibilním brusivem (zn. SIASOFT, zrnitost P400 až P800) do ideálního vzhledu mlékovky tak, aby co nejvíce odpovídaly původnímu zdrojovému materiálu (Obr. 3C-13). K odstranění všech zbytků po tmelení byly použity zubolékařské nástroje. Broušení a mechanické retuše byly prováděny opatrně, aby nebyla poškozena původní glazura, malba či zlacení porcelánu.



Obr. 3C-13: Doplnění ztráty v místě spoje ucha s okrajem

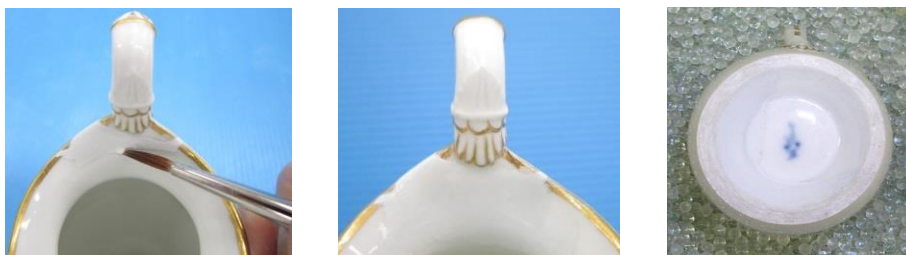
11b/ Mechanické retušování za mokra. Po suchém čištění následovalo etapovité mokré čištění deionizovanou vodou, krouživým stíravým pohybem mulovými kompresy. Na závěr byl povrch mlékovky dočištěn ethanolem (Obr. 3C-14).



Obr. 3C-14: Stav mlékovky po plastické rekonstrukci chybějících částí, celkový pohled

12/ Barevná retuš doplněných míst. Jedna z nejobtížnějších součástí procesu restaurování porcelánu je sladění barev, textury a lesku glazury. Cílem barevné retuše bylo sladit světle

modro-šedivý nádech epoxidových výplní se zářivě bílou barvou míšeňského porcelánu. Nejprve bylo namícháno několik zkušebních vzorků barevných odstínů vzájemně se prolínajících, tak aby se podařilo získat ideální barevný soulad s originálem. K barevné retuši byly zvoleny vodou ředitelné akrylové běloby značky FolkArt® Acrylic, doladěné práškovým pigmentem zn. Kremer. Po zaschnutí namíchaných odstínů, nanesených na testovacích vzorcích z použitého epoxidu, bylo provedeno optické vyhodnocení a nejvhodnější barevná kombinace byla použita k barevnému sjednocení. Jemnými štětci byla individuálně zabarvena doplněná místa tak, aby nedošlo k zasažení originálu (Obr. 3C-15).



Obr. 3C-15: Barevná retuš doplněné plochy okraje, okraj a dno po barevné retuši doplňků

13/ Imitace glazury. Na bílé dobarvené vrstvě epoxidových doplňků byl za studena nasimulován lesk glazury natřením tenké vrstvy neředěného adheziva HXTAL NYL-1.



Obr. 3C-16: Stav mlékovky po barevné retuši doplněných míst, celkový pohled

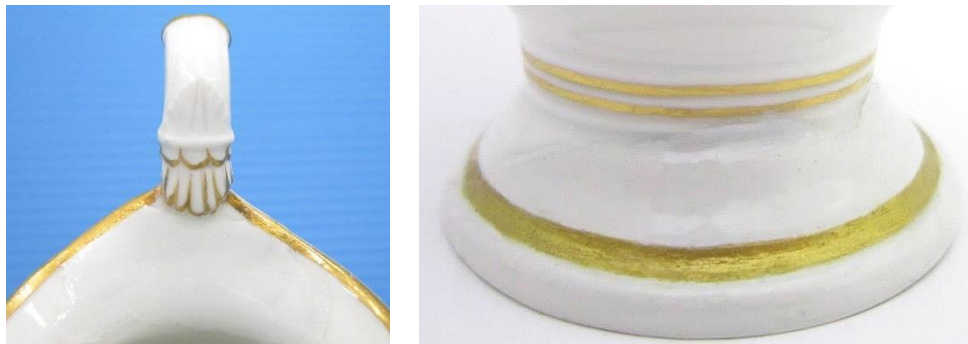
Nanášení na předem bíle obarvené doplněné plochy se provádělo v tenké vrstvě pomocí jemného štětce. Přetoky byly stírány tamponem namočeným v acetonu. Při schnutí byl předmět umístěn tak, aby imitace nestékala a vytvořila hladký lesklý povrch (Obr.3C-16-17).



Obr. 3C-17: Stav dna mlékovky po imitaci glazury doplněných míst-detailní a celkový pohled

14/ Imitace zlacení. Po zaschnutí HXTAL NYL-1, imitujícího glazuru, bylo přistoupeno k závěrečnému kroku povrchové úpravy, ke zlacení. Z výsledků testování se ukázalo,

že nejlepší vizuální parametry splňuje směs metalické akrylové barvy značky FolkArt® z kategorie MULTI-SURFACE a tekutého zlata značky KOKOLO S. A., v odstínu ORO LIQUIDO – ol 01. Namíchaný odstín byl nanášen jemným štětečkem. Během malování byla mlékovka umístěna na keramické točňě. Po zaschnutí byly případné nedokonalosti zlacených linek doretušovány jehlou, suchým štětcem, případně vatovou tyčinkou namočenou v ethanolu (Obr. 3C-18).



Obr. 3C-18: Stav okraje mlékovky po imitaci zlacení na doplněných místech, detailní pohled, stav dna mlékovky po imitaci zlacení na doplněných místech - detailní pohled

15/ Vypracování restaurátorské zprávy. Po dokončení restaurátorských prací byla vyhotovena restaurátorská zpráva s fotografickou dokumentací ve smyslu vyhlášky MK ČR č. 66/1988 Sb. Ve zprávě jsou navrženy vhodné podmínky uložení a manipulace s předmětem. Kopie restaurátorské zprávy je v souladu se zákonem ČNR č. 106/1999 Sb., o svobodném přístupu k informacím, umístěna v Archeologickém ústavu AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 01 Praha 1, v Oddělení informačních zdrojů - Archivu nálezových zpráv.

Stav předmětu po konzervování a restaurování (Obr. 3C-19)

Přibližné hlavní rozměry jsou: výška nádoby 110 mm, s převyšujícím uchem 120 mm, \varnothing okraje 49 mm, \varnothing dna 40 mm. Tloušťka stěpů je v rozmezí cca 2 až 5 mm (tenkostěnný porcelán). Hmotnost nádoby je 102 g.

Cílem restaurátorského záměru a zásahu byla kompletní rekonstrukce historizující konvičky na mléko, což bylo provedeno. Nádobka je slepená ze čtyř stěpů. Lepené spoje jsou viditelné. Lomy jsou přesně ohraničené. Nádobka není kompletní. Ztráty se nalézají v oblasti návaznosti ucho – okraj hubičky, ucho - ucho napojení ve spodní části nálepu na břicho. I v ploše vlastního ucha jsou drobné ztráty. Ze dna chybí cca $\frac{2}{3}$ část a drobný fragment. Chybějící části narušovaly fyzickou stabilitu nádoby, tudíž je bylo nutné doplnit vhodným kompenzačním materiálem značky Milliput® Superfine White (Obr. 3C-20). Tvar mlékovky byl dobře čitelný. Dochovalo se dostatečné množství původního materiálu a ideální profil → proto se daly ztráty lokálně doplnit „naklonováním“ dle zachovalých částí.

Tento postup je v souladu s etickým kodexem restaurování, protože se zachovala předloha a jasné superpozice chybějících ploch. Nově vytvořené doplňky byly barevně sjednoceny lokální retuší, nátěrem „falešné“ glazury a dozlacením. Na porcelánové mlékovce se v současnosti

nacházejí dva druhy materiálů: původní porcelánový střepový fond a nově vytvořené epoxidové doplňky. Použité postupy, nástroje a nově vnesené materiály podle dostupných informací nepoškozují keramický materiál.



Obr. 3C-19: Celkový pohled na stav mlékovky po rekonstrukci



(Obr. 3C-20): Grafické znázornění ztrát ve hmotě mlékovky. Červeně jsou zvýrazněné ztráty, doplněné epoxidem značky Milliput® Superfine White

Seznam použitých materiálů a dodavatelů

Složení materiálů a zdůvodnění jejich použití obsahuje text samotné metodiky a přílohy 2.

Čištění: Detergent: Tween 20. Výrobce: C.T.S. S.R.L. Via Piave 20/22, 36077 Altavila Vicentina (IV.), Italy, www.ctseurope.com. Dodavatel: C. T. S. France S. A. R. L., 26 Passage Thiéré – 75011 PARIS, France, <https://www.ctseurope.com/fr>. Oplach: voda o teplotě 37 °C, vodovodní řád Letenská 123/4, 118 01 Praha 1 – Malá Strana, demineralizovaná voda z demi jednotky AQUAL® 29 S, keramická laboratoř ArÚ AV ČR, Praha, v. v. i., hodnota vodivosti pod 1,1 µS/cm, výrobce: AQUAL s.r.o., třída Generála Píky 1993/9, 613 00 Brno, www.agual.cz.

Odmaštění: aceton čistý, dodavatel: MERCI s.r.o., Hvězdoslavova 55 b, 627 00 Brno, www.merci.cz. **Dlouhodobá separace styčných ploch:** Paraloid B72® v acetonu (10 % pevné složky v ©), výrobce: Rohm & Haas, GmbH, D, www.rohmmaas.com, dodavatel: ARTPROTECT® ex Deffner & Johann, Absolonova 73, 624 00 Brno 24, www.art-protect.cz.

Lepení, imitace glazury: HXTAL NYL-1, výrobce: HXTAL Corp, 904 Queensbury Circle, Durham, NC 27713-9732, www.hxtal.com, dodavatel: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Hauptstr. 41–47, 88317 Aichstetten, Germany, www.kremer-pigmente.com.

Reverzibilita spoje (dána aplikací separační vrstvy Paraloid B72®): 1) chemicky acetonem (do 15 minut se spoj rozpustí), injekční stříkačkou naplněnou acetonem injektovat spoj a mírným tahem oddalovat fragmenty od sebe, 2) mechanicky, zahřátím fénem podél spoje. [88]

Doplnění ztrát epoxidem: Podkladová forma – „kopyto“: Formela značky Münchner Künstler Plastilin. Výrobce: Franz KOLB Nacht, Mnichov, D. Dodavatel: Výtvarné potřeby Zlatá Loď s. r. o., Národní 37 – Platýz, 110 00 Praha 1, ČR, www.zlatalod.cz. Reprodukční materiál Milliput® Superfine White. Výrobce: The Milliput Company, Unit 8, Marian Mawr Industrial Estate, Dolgellau, Gwynedd, LL40 1UU www.milliput.com. Dodavatel: PECKA Modelář, Zlatnická 4, 110 00 Praha 1, <https://www.peckamodel.cz>.

Odstranitelnost: 1) svou podstatou jde téměř o nereverzibilní materiál, který lze zahřátím pod infralampou „naměkčit“ a pak mechanicky oddělit od střeptové hmoty, 3) dle výrobce kombinované mechanické a chemické čištění: Aceton. Epoxy Resin Dissolver. Dodavatel: www.museumsservicescorporation.com/scat/toc.html,

Mechanické retušování za mokra: Ethanol – ethylalkohol p.a. (C₂H₅OH). Dodavatel: VWR s.r.o., Pražská 442, 281 67 Stříbrná Skalice, ČR, <https://cz.vwr.com>.

Barevná retuš: Akrylové barvy: FolkArt® Acrylic, odstíny: 2938 Titanium White, 2939 Vintage White. FolkArt® MULTI-SURFACE, odstín: 4001 Wicker White. Výrobce: Plaid FA FolkArt, www.plaidonline.com.

Reverzibilita: 1) okamžitě po nanesení se barva dá odstranit navlhčenou houbičkou, 2) po zaschnutí se barevná vrstva dá sloupnout nebo mokrou houbičkou změkčit a dočistit pomocí vhodné chirurgické či zubolékařské instrumentace.

Práškový pigment: 46300 Zinkweiß. Výrobce: Kremer Pigmente GmbH & Co.

Imitace zlacení: Vícevrstvá akrylová barva: FolkArt® MULTI-SURFACE, odstín 2695 14 K Gold, tekuté zlato: KOKOLO S. A., v odstínu ORO LIQUIDO – ol 01. Výrobce: Manufacturas KOKOLO S. L., Polígono Industrial Roncesvalles, 9-10, 01320 Oyón-Oion (Álava-Araba), Španělsko, www.kokolo.es. Dodavatel: Prodejna uměleckých potřeb, Václavská 316/12, 120 00 Praha 2, ČR, www.marketart.cz.

Reverzibilita: 1) okamžitě po nanesení se nanosená barva dá odstranit navlhčenou houbičkou,

2) po zaschnutí se barevná vrstva dá sloupnout, event. dočistit pomocí vhodné chirurgické či zubolékařské instrumentace, 3) tekuté zlato se dá odstranit setřením tamponem namočeným v etanolu nebo acetonu.

Doporučené klimatické parametry a kontrola stavu předmětu (kap. 2. 4. 7. str. 58)**Podmínky pro dlouhodobé uložení**

Zamezení přístupu prachových a plyných polutantů (SO₂, H₂S, CO₂, NO_x, O₃). Předměty uložit v čistém, neagresivním ovzduší, v němž maximální koncentrace všech pevných polutantů nepřesáhne 75 µg/m³ a chemických polutantů nepřesáhne 10 ppb [102-103]. Relativní vlhkost vzduchu: 50 ± 5 % RH se zajištěním minimálních výkyvů [101]. Teplotní podmínky: v rozmezí 15–25 °C, ideálem je 20 °C s maximálním kolísáním v rozmezí ± 5 °C za 24 hodin. Vzhledem k použitému pojivu musí být vyloučena možnost zvýšení teploty nad 40 °C (např. při vystavení), kdy vzniká riziko poškození/ rozvolňování lepených spojů a poškození předmětu [145]. Ačkoli porcelán není materiálem citlivým na míru osvětlení, v případě lepených spojů epoxidovým adhezivem může docházet k žloutnutí vnesených materiálů. Maximální doporučená intenzita UV záření je 75 µW/lm (ideálně nižší), vhodná intenzita světelného záření by se měla pohybovat v rozsahu 50-250 luxů [102]. Uložit v uzavřené protiprachové skříni, z materiálu bez těkavých látek. Podle potřeby nádobu jemně oprášit, povrch předmětu je citlivý na abrazi. Zabránit možnosti pádu a poškození, umístit v bezpečné vzdálenosti od jiných exponátů. Při přenášení je třeba držet mlékovku za tělo a používat bavlněné či latexové rukavice. Pravidelně provádět kontrolu objektu.

Podmínky pro krátkodobé expozice

Pro výstavní účely byly navrženy podmínky ochranného režimu [145]:

- teplota 20 ± 2° C, kolísání teploty nesmí přesáhnout 1 °C za 24 hodin,
- relativní vlhkost 45–55 %, kolísání relativní vlhkosti nesmí přesáhnout 5 % za 24 hodin,
- max. osvětlení 300 lx, UV záření maximálně 30 µW/lm,
- při úpravách teploty a relativní vlhkosti je nutné sledovat nasycenost vzduchu vodní párou, aby nedocházelo ke kondenzaci vody na chladných částech interiéru.

Seznam použité související literatury:

- [143] Vejsada, O., 2018. Restaurování a rekonzervace renesančních kachlů z hradčanských paláců. Praha. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce Ing. Mária Kolářová
- [144] Kloužková, A., Šefců, R., Turková, I., Kolářová, M., Bajeux Kmoníčková, M., Dvořáková, P. Multi-instrumental characterization of decorative layers in glazed ceramic reliefs from the Schwarzenberg Palace in Prague. *Ceramics-Silikáty*. 2019, 93 (4), 449-459. ISSN 1804-5847. Dostupné z: https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2019_doi/Klouzkova_CS_2019_0041.pdf
- [145] Klimatické podmínky pro vystavování sbírkových předmětů Národní galerie v Praze, [online] [cit. 5. 9. 2021] Dostupné z: <http://www.mc-galerie.cz/admin/files/sluzby/c-klima-podminky-vypujcky-final.doc>
- [146] Šubrť, R., 2009. Míšeňský porcelán: Böttger, Höroldt, Kändler: vybraní modeléři, značky: 1710-2000. 1. vydání. Praha: Gallery. ISBN 978-80-86990-63-7.

- [147] Meissen Porcelain History and Factory Marks. Apple Tree Deals, [online]. [cit. 5. 9. 2021] Dostupné z: <http://appletreedeads.com/meissen-german-porcelain/meissen-porcelain-history-factory-marks>
- [148] Davison, S. Reversible Fills for Transparent and Translucent Materials. *Journal of American Institute for Conservation*. 1998, 37(1), 35–47. ISSN: 0197-1360
- [149] Rydlová, E. Historická a současná lepidla pro spojování skla. *Lepidla v památkové péči*. Společnost pro technologie ochrany památek. 2010, 12(3), 7-9. ISSN 1212-4168
- [150] Williams, N., 2002. *Porcelain: repair and restoration*. 2. vydání. Philadelphia: University of Pennsylvania Press. ISBN 0-8122-3703-X.