Hodnocení korozního poškození středověkých vitrají z území Čech

Evaluation of corrosion on Czech medieval window panes

Cílová Z.¹, Kučerová I.², Knížová M.²

¹ Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha,

² Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha

E-mail: cilovaz@vscht.cz

Předmětem práce je studium vzorků okenního skla datovaných do 13.-15. století se zaměřením na zhodnocení jejich korozního poškození. Výrazné rozdíly mezi vzhledem vzorků byly pozorovány již vizuálně a jsou diskutovány v souvislosti s chemickým složením skla, což je jeden z klíčových faktorů mající vliv na jeho chemickou odolnost. Kromě tloušťky, složení a struktury korozní vrstvy byly charakterizovány i korozní produkty metodou FTIR, SEM/EDS a XRD. V neposlední řadě bylo studováno i složení malby na skle a soudržnost barevné vrstvy se sklem. Získané poznatky mohou vhodně doplňovat již publikované informace o korozi archeologického skla.

The goal of the study is the research of specimens of window glass dating back to 13 to 15th century, focusing on the evaluation of their corrosion. Significant visual differences among the specimens were observed and are discussed in association with chemical composition of the glass, which is one of the key factors affecting its corrosion resistance. Aside from the thickness, composition and structure of the corrosion layer, corrosion products were characterised using FTIR, SEM/EDS and XRD methods. Last but not least, the paint on the glass and the paint-glass coherence were studied as well. The knowledge gained may appropriately complement the already published information

ÚVOD

Vzhledem k nedostatku historických pramenů si lze dnes jen těžko učinit představu o četnosti a formě zasklívání oken v období středověku. Důvodem je i fakt, že většina románských staveb se dodnes zachovala pouze v přestavěné podobě či úplně zanikly [1]. První zmínka o skleněných oknech v našich zemích je v kronice Mnicha sázavského, kde se píše o opatu Sázavského kláštera, který umí „sesazovat skleněná okna“. Další zprávy pocházející až z 2. pol. 13. století se zmiňují o oknech v kostele sv. Víta. Mezi nejstarší doklady gotické sklomalby v Čechách patří část okna kaple sv. Kateřiny na Karlštejně (datováno okolo roku 1360), dále čtyři tabule z děkanského kostela sv. Bartoloměje v Kolíně a vitraje z kostela sv. Jakuba Většího v Žebnici [1].

Poškození historických chrámových oken můžeme rozdělit na: (a) degradaci spojovacích prvků (olověných profilů), (b) poškození skla v důsledku vyvrácení či drčení, ke kterému dochází především působením hmotnosti samotné vitraje, a (c) degradaci skla či barevné vrstvy vlivem okolního prostředí.

Působením vody na povrch skla dochází obecně k výměně alkalických iontů (především Na^+ , K^+ a

Obr. 1. Snímek vitraje z kostela sv. Jakuba Většího v Žebnici; konkrétně se jedná o vitraj „Kristus kralující“

Fig. 1. Stained-glass from church of St. Jacob the Bigger in Žebnice, specifically "Christ reigning"

částečně i Ca^{2+} , Mg^{2+}) přítomných ve skle za vodíkové ionty z vodného prostředí. Výsledkem tohoto děje je tvorba vrstvy relativně obohacené o SiO_2 ; někdy označované jako *gel kyseliny křemičité* s vazbami Si-OH [2]. V případě, kdy je sklo v kontaktu s atmosferickou vlhkostí, dochází k tzv. zvětrávání povrchu skla. Opět probíhá uvolňování alkálií z povrchu skla a jejich následnou reakcí s CO_2 či SO_3 dochází často k tvorbě korozních produktů. Na povrchu vitrají je pak možné stanovit následující fáze: dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), syngenit [$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], thenardit [$(\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4)$], uhličitán vápenatý (CaCO_3) a křemen (SiO_2) [3-5]. Specifickým typem koroze, který je také v souvislosti s korozi vitrají uváděn, je tzv. biokoroze [6-7].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Studované vzorky

Pro studium korozního poškození vitrají byly vybrány 4 vzorky středověkých okenních výplní nalezených na našem území.

Prvním hodnoceným vzorkem je zlomek malovaného okenního skla nalezeného v Praze (konkrétně při rekonstrukci Richtrova domu čp. 459/I na Malém náměstí) [8]. Zlomek je datován do 13. století a tloušťka fragmentu je cca 4 mm. U vzorku zůstalo zachováno skleněné jádro, přestože došlo ke značnému prokorodování střepe (síla korozní vrstvy až 1 mm; viz Obr. 6). Na lícové straně je částečně zachována malba a v práci [8] je zmíněn následující popis ploch nepokrytých malbou: *plochy vytvářejí úponkový ornament zakončený symetrickým sedmilistým motivem, ten je tvořen centrálním úzkým mandorlovitým listem.*

Obr. 2. Vzorek 1 - zlomek malovaného skleněného fragmentu z výzkumu Richtrova domu čp. 459/I; v nejdelším rozměru zlomek dosahuje 42 mm

Fig. 2. Sample 1 - painted glass fragment from research of Richt's House No. 459 / I; the size of fragment is in the longest dimension 42 mm

Druhý skleněný segment byl odebrán při restaurátorském zásahu provedeném na vitrajích z kostela sv. Jakuba Většího v Žebnici (průměrná tloušťka skel 2-2,3 mm) [9]. Studovaný vzorek byl opatřen poměrně dobře dochovanou tmavou malbou a celkově nevykazoval větší známky korozního poškození. Pouze na rubové straně byl pozorován ve středové části pruh hnědé barvy.

Další dva zlomky plochého skla byly vybrány ze skupiny vzorků nalezených při průzkumu kostela sv. Jakuba na Zbraslavi. Na vzorku s označením 3 bylo možné pozorovat značné výkvěty solí (Obr. 4 a Obr. 10), ty byly u vzorku 4 zastoupeny v menší míře a i tloušťka střepe byla menší (2 mm) oproti vzorku 3 (3,8 mm; měřeno mimo korozní produkty). U obou vzorků byly patrné zbytky malby a na povrchu vzorku 4 byly zaznamenány úseky červené barvy (Obr. 12).

Obr. 3. Vzorek 2 - skleněný segment vitraje pocházející z kostela v Žebnici; délka 80 mm

Fig. 3. Sample 2 - fragment of stained glass from church of St. Jacob the Bigger in Žebnice; the size is in the longest dimension 80 mm

Obr. 4. Skupina vzorků ze Zbraslavi; vzorky (3 a 4), velikost vzorků cca 20 mm

Fig. 4. Group of samples from Zbraslav; samples (3 and 4), sample sizes of about 20 mm

Tab. 1. Přehled analyzovaných vzorků, označení, místo nálezu a datace / Summary of analyzed samples, locality of excavation and date of origin

Označení vzorku	Místo nálezu	Datace
1	Richtrův dům čp. 459/I na Malém náměstí, Praha 1	13. století
2	kostel sv. Jakuba Většího v Žebnici	14. století
3	kostel sv. Jakuba, Praha - Zbraslav	14. - 15. století
4	kostel sv. Jakuba, Praha- Zbraslav	14. - 15. století

Použité metody

Základní hodnocení povrchu fragmentů bylo provedeno optickým mikroskopem Olympus BX60, fotoaparát Olympus E520; snímky zpracovány programem QuickPHOTO Industrial 2.3.

Chemické složení skla i barevné vrstvy bylo stanoveno pomocí elektronového mikroskopu (Hitachi S-4700) doplněného SDD detektorem fotonů. Získaná spektra byla vyhodnocena a převedena na koncentrace pomocí bezstandardového korekčního programu ZAF. Přesnost a správnost použitého korekčního programu a samotného měření byla průběžně ověřována pomocí analýz vzorků standardních skel. Standardy pro měření historických skel byly získány z muzea The Corning Museum of Glass, New York.

Metodou infračervené mikrospektroskopie byly studovány hnědé mapy na povrchu skla ze Žebnice (FTIR spektrometr Nicolet 6700 ve spojení s mikroskopem Continuum, spektra zpracována programem Omnic 8.1; Centrální laboratoře VŠCHT Praha).

Metoda RTG – difrakční analýzy byla použita pro určení krystalických fází přítomných v korozních produktech; použit difraktometr XPert PRO (firma Panalytical) a vyhodnocovací software Panalytical High-Score Plus (Centrální laboratoře VŠCHT Praha).

VÝSLEDKY A DISKUZE

Chemické složení skla

Jedním z klíčových faktorů ovlivňující chemickou odolnost skla je samotné složení skla. Z tabulky níže (Tab. 2) vyplývá, že všechna studovaná skla lze označit

jako draselno-vápenatá s obsahem SiO_2 do 52 hm. %. Tato hodnota je poměrně nízká (dnešní sklo typu float obsahuje 72 hm. % SiO_2). Proto tato skla vykazují menší odolnost vůči okolnímu prostředí. Lze však konstatovat, že se jedná o typickou produkci daného období a vzorky je možné zařadit do skupiny skel označované v zahraniční literatuře jako *wood ash glass* [10]. Pro výrobu těchto skel byl ve střední a západní Evropě používán většinou stromový popel, který byl zdrojem potřebných alkálií; udává se spotřeba 250 t dřeva na výrobu 1 t skla.

Vzorek 4 ze Zbraslavi byl vytvořen z vrstveného skla, což bylo i pozorováno pomocí optického mikroskopu (Obr. 13). Jednotlivé vrstvy byly proměřeny metodou SEM/EDS. Ve vrstvě červeného skla byly kromě běžné zastoupených oxidů nalezeny i oxidy mědi a olova. Oxidy mědi jednoznačně ovlivnily zabarvení skla a oxid olovnatý výrazně snižuje viskozitu skla, což zřejmě i usnadnilo techniku vrstvení skla. Červené barvy může být dosaženo dvojím způsobem - pomocí nanočástic koloidní mědi nebo krystaly Cu_2O rozptýlenými ve skle [11]. Složení sklářského kmene i podmínky tavení (udržováno silné redukční prostředí) jsou klíčovými parametry pro dosažení správného oxidačního stavu mědi [1]. Toto sklo vykazuje omezenou propustnost světla - střepe o tloušťce 3 mm (pravděpodobně nejmenší možná síla střepe použitelná jako okenní sklo) by se jevil jako černý namísto červený [12-13]. V literatuře [12] jsou popisovány dvě techniky, které řeší tento problém. Pro období 12. a 13. století je známo transparentní červené sklo, kdy se střepe skládá ze série mnoha velmi tenkých červených vrstev; přesná výrobní technologie není pro tato skla známa. Druhou technikou, datovanou do 14. století, je tzv. flashing, kdy je vrstva červeného skla aplikována na základní bezbarvé či barvené sklo.

Tab. 2. Chemické složení studovaných skel; SEM/EDS (hm.%) / Chemical composition of studied glasses (wt. %)

Vzorek	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	Cl	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Cu_2O	PbO
1	51,2	0,4	16,8	21,6	3,8	3,0	1,3	0,3	0,1	0,5	0,8	0,2	–	–
2	46,7	0,2	23,6	20,8	3,5	2,0	1,0	0,3	0,03	0,1	0,6	0,5	–	0,1
3	50,8	0,3	23,1	18,5	3,3	0,6	1,4	0,4	0,1	0,4	0,9	0,2	–	–
4	47,9	0,3	25,0	18,6	2,9	1,7	1,4	0,4	–	0,5	0,9	0,3	–	–
4 č	47,3	0,5	20,3	16,7	3,0	1,0	1,2	0,2	0,1	0,5	1,0	0,3	0,8	7,1

Degradace skla

Hodnocení skleněného segmentu z Richtrova domu (Praha)

V případě tohoto vzorku bylo zjištěno, že vytvořené korozní vrstvy obsahují značné množství SiO_2 (přes 80 hm. %) a Al_2O_3 (průměrně 8 hm. %). Zatímco vysoký obsah SiO_2 jednoznačně souvisí s korozí skla, kdy dochází k přednostnímu vyluhování alkálií a na povrchu vzorku zůstává relativně obohacená vrstva oxidu křemičitého, oxid hlinitý se mohl navázat do struktury vzorku během jeho uložení v zemi. Obdobný děj je popsán v pracích [14-15] zabývajících se korozí historických skel barvených uranem. Hlinítokřemičitá fáze zde byla ve formě nano-agregátů potvrzena metodou HRTEM (*High-resolution transmission electron microscopy*) v kombinaci s EDS analýzou a metodou SAED (*Selected area electron diffraction*). Konkrétně byly určeny následující fáze: gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ a kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Při průzkumu korozní vrstvy, resp. inkluzí tmavé barvy (Obr. 6 a 7) metodou elektronové mikroskopie byly dále nalezeny oblasti obsahující až 7 hm. % MnO , zatímco ve studovaných vzorcích skel je maximálně 1 hm. %. Tento jev byl již předmětem řady prací [16-17] a v zahraniční literatuře je označován jako *browning phenomenon* či *brown staining*. Ve spojení s tímto jevem je uváděn výskyt fáze pyroluzitu (MnO_2) a/nebo hausmanitu ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$) [18], v některých případech je popisován i zvýšený výskyt železa [19]. Autoři práce [20] studovali metodou XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) oxidační stavy manganu v korozní vrstvě a zachovalém skleněném jádře a zjistili, že v obou případech je mangan přítomen jako Mn^{2+} (což znamená, že během korozního děje nedochází k oxidaci manganu), zatímco v inkluzích je ve formě Mn^{4+} . Autoři na základě těchto výsledků předpokládají migraci mobilních iontů

Mn^{2+} jak ze skla, resp. korozní vrstvy, tak z okolního prostředí a jejich následnou oxidaci na Mn^{4+} (reakční mechanismus je naznačen dále). Akumulaci těchto iontů dochází k precipitaci Mn^{4+} sloučenin v mikropórech korozní vrstvy a vzniku tmavých inkluzí.

V literatuře [21] je také diskutováno použití roztoku hydrátu hydrazinu pro navrácení iontů manganu a železa do nižších oxidačních stavů. Nicméně vysoké hodnoty pH této látky její použití spíše vylučuje, protože by mohlo dojít k nevratným změnám/poškozením skleněného povrchu.

Obr. 6. Snímek popraskané korozní vrstvy s tmavými inkluzemi a zachovalým skleněným jádrem (nalevo ve středu snímku), vzorek z Richtrova domu; mikroskop Olympus BX60

Fig. 6. Image of cracked corrosion layer with dark inclusions and preserved glass core (on the left in the middle of image), a sample from Richtr's House; Olympus BX60 microscope

Obr. 5. Detail povrchu vzorku z Richtrova domu - ztráty materiálu barevné vrstvy; stereomikroskop Olympus SZX9
Fig. 5. Detail of the surface of sample coming from Richtr's House - losses of material from colour layer; SZX9 Olympus stereomicroscope

Obr. 7. Detail tmavé inkluze obsahující ve zvýšené míře mangan, vzorek z Richtrova domu; mikroskop Olympus BX60
Fig. 7. Detail of dark inclusion containing in increased rate manganese, sample from Richtr's House; Olympus BX60 microscope

Hodnocení skleněného segmentu z kostela sv. Jakuba Většího (Žebnice)

Další skleněný segment byl na rozdíl od ostatních hodnocených vzorků vystaven působení venkovního prostředí (nebyl uložen v půdě) a na první pohled je zřejmé, že došlo k poškození v menší míře v porovnání s ostatními fragmenty. Pouhým okem i metodou optické mikroskopie byla na jeho povrchu pozorována bílá místa (Obr. 8), dalo se předpokládat, že se jedná o lokální *zasolení* předmětu. Metodou SEM/EDS byly u prášků odebraných z těchto míst nalezeny jako majoritně zastoupené oxidy CaO a SO_3 , lze tedy předpokládat přítomnost síranu vápenatého.

Obr. 8. Detail povrchu vzorku ze Žebnice- zasolení povrchu – světlé mapy; mikroskop Olympus BX60

Fig. 8. Detail of the surface of sample coming from Žebnice- salinisation of the surface - light maps; Olympus BX60 microscope

Obr. 9. Detail lomové plochy vzorku ze Žebnice; pravděpodobně důsledky působení biokoroze; elektronový mikroskop Hitachi – S4700

Fig. 9. Detail of the cross section of the sample coming from Žebnice; probably consequences of biocorrosion; electron microscope Hitachi - S4700

Jako další fáze byly metodou FTIR stanoveny na rubové straně segmentu šťavelan a uhličitán vápenatý. Přítomnost šťavelanu indikují charakteristické absorpční pásy s maximem při 1634 cm^{-1} , 1318 cm^{-1} a 780 cm^{-1} [21]. Přítomnost šťavelanu na povrchu vitrají bývá vysvětlována působením mikroorganismů vylučujících kyselinu šťavelovou, která reaguje s již vytvořeným uhličitánem vápenatým na šťavelan vápenatý. Vlivem tohoto děje může dále docházet k lokální změně hodnoty pH a urychlení korozních procesů [21]. Při studiu degradace středověkých okenních skel z katalánských kostelů pomocí elektronové mikroskopie byla v souvislosti s tímto dějem, tzv. biokorozi, popsána poškození projevující se jako kanálky penetrující z povrchu skla do jádra střepu [4]. Obdobný snímek byl získán u vzorku žebnické vitraje, viz Obr. 9. Lze tedy konstatovat, že skleněný segment ze žebnické vitraje je poškozen také v důsledku biokoroze.

Hodnocení skleněných segmentů z kostela sv. Jakuba (Praha - Zbraslav)

Značný nános korozních produktů byl identifikován na segmentu s označením 3. Přítomnost nánosů byla pozorována v místech, kde nebyla na vitraj nanášena malba, viz Obr. 10 (bílá-žluté plochy představují korozní produkty, tmavé linky/ohraničení jsou zbytky malby). Na lomu vzorku skla byla pomocí optické mikroskopie pozorována lamelovitá struktura korozní vrstvy o značné tloušťce (přes $500\text{ }\mu\text{m}$) a již diskutované tmavé inkluze (Obr. 11), u kterých byl opět potvrzen vyšší obsah manganu.

RTG difrakční analýzou byl jako majoritní fáze v odebraném nánosu korozních produktů stanoven uhličitán vápenatý, v menší míře pak síran vápenatý. Jak

Obr. 10. Detail povrchu vzorku ze Zbraslavi (3) - přítomnost solí žluté a bílé barvy; stereomikroskop Olympus SZX9

Fig. 10. Detail of the surface of sample coming from Zbraslav (3) - presence of salts yellow and white colours; SZX9 Olympus stereomicroscope

bylo zmíněno v úvodu textu, jedná se o typické korozní produkty vyskytující se na archeologickém/historickém skle.

Při studiu druhého vzorku ze Zbraslavi (4) bylo zjištěno, že v případě prosvítající červené barvy v povrchu vzorku (Obr. 12) se jedná o vrstvu červeného skla, která byla ještě dále převrstvena dalším pravděpodobně bezbarvým sklem (Obr. 13). Tato technika je u vzorku z českého nálezového prostředí poměrně překvapivá, setkáváme se s ní sice i v jiných dostupných zahraničních pracích [22], avšak analogie v Česku nalezena nebyla. Právě autoři práce [22] detailně studovali středověká skla s červenou vrstvou obsahující měď; skleněné segmenty pocházely z katedrály St Gatien v Tours. Již výše zmiňovaná *flushed glass* jsou zde řazena do 4 skupin lišících se makro-strukturou skla (např. počtem vrstev a jejich tloušťkou). Homogenní vrstva červeného skla

vložená mezi dvě bezbarvá skla je zde konkrétně označována jako “plaqué” (shodná struktura nalezena i u vzorku ze Zbraslavi (4)). Pouze tloušťka červené vrstvy je průměrně 0,1 mm zatímco u zbraslavského fragmentu dosahovala téměř 0,2 mm.

Metodou SEM/EDS byly na povrchu skla opět detekovány korozní krusty bohaté tentokrát na obsah P_2O_5 (24 hm. %) a CaO (36 hm. %). Z toho lze usuzovat na přítomnost fáze typu apatitu. Zajímavým zjištěním je i skutečnost, že u tohoto vzorku byly pozorovány výrazně odlišné tloušťky korozní vrstvy na straně s červenou vrstvou (70 μm) a na dolní straně vzorku (průměrně 500 μm ; viz Obr. 13.). Tuto rozdílnost v chemické odolnosti jednotlivých stran segmentu je možné vysvětlit právě přítomností vrstvy červeného skla, která zřejmě funguje jako částečný inhibitor korozního děje. Vzhledem k srovnatelným hodnotám SiO_2 u všech typů hodnocených skel lze lepší chemickou odolnost červeného skla spojovat s přítomností olova (téměř 6 hm. %); o příznivém vlivu PbO na chemickou odolnost se zmiňuje i autor publikace [2].

Obr. 11. Lamelovitá struktura korozní vrstvy a inkluze tmavé barvy; mikroskop Olympus BX60

Fig. 11. Lamellar structure of corrosion layer and dark inclusions; Olympus BX60 microscope

Obr. 12. Detail povrchu vzorku ze Zbraslavi (4) - patrná červená vrstva; stereomikroskop Olympus SZX9

Fig. 12. Detail of the surface of sample from Zbraslav (4) - visible red layer; SZX9 Olympus stereomicroscope

Barevná vrstva

S procesem degradace se setkáváme i v případě malby na skle, resp. barevné vrstvy aplikované na povrch skleněné tabule. Barvy pro malbu byly připravovány z prášku snadno tavitelného skla (především systému $PbO-SiO_2$) doplněného o barvicí přísady (oxidy kovů, často mědi či železa) a organického pojiva.

Takto připravená směs byla aplikována štětcem na skleněný segment a vypálena při teplotách 500-600 °C [1, 23-24]. Degradace malby je ovlivněna jednak jejím chemickým složením, resp. chemickou odolností mate-

Obr. 13. Příčný řez vzorkem ze Zbraslavi (4) – vrstvení skel a silná korozní vrstva (dolní část vzorku); mikroskop Olympus BX60

Fig. 13. Cross-section of a sample from Zbraslav (4) - layering of glass and strong corrosion layer (lower part of sample); Olympus BX60 microscope

riálu a jednak fyzikálními mechanismy souvisejícími s morfologií vrstvy, přítomnými prasklinami apod. [14]. Fyzikálním mechanismům bývá přisuzován vznik napětí, ke kterému dochází při spojení odlišných materiálů systému sklo-malba, které mají rozdílné koeficienty tepelné roztažnosti. Jako další faktory, které mohou ovlivňovat proces degradace malby, lze uvést přítomnost solí či mechanické zatížení, např. v podobě větru či jiných vibrací. Tyto nežádoucí vlivy mohou být částečně eliminovány vnějším ochranným zasklením [1, 23].

V případech námi studovaných vzorků bylo zjištěno, že stabilita barevné vrstvy není dobrá. Sklo pod barevnou vrstvou je již značně zkorodované, ztrácí původní mechanické vlastnosti a vzniklé praskliny prochází i barevnou vrstvou (Obr. 14a) - nelze tak vyloučit vydrolování materiálu vrstvy. Kromě vertikálních prasklin napříč povrchovou vrstvou vzorku byly pozorovány i

praskliny horizontální (Obr. 14d). Kromě stability malby byly hodnoceny i tloušťky jednotlivých vrstev a jejich složení. Tloušťky v řádu mikrometrů dosahuje barevná vrstva u zbraslavského vzorku s označením 4 (6 μm), naopak vrstva s největší tloušťkou byla stanovena u vzorku 3 (cca 60 μm). Jak bylo uvedeno výše, základní složky malby tvoří u většiny vzorků oxid křemičitý a olovnatý. Dále jsou zastoupeny oxidy mědi a železa (Tab. 3) - právě v obsahu těchto oxidů byly nalezeny značné rozdíly, např. malba u fragmentu z Richtrova domu a ze Žebnice obsahuje Fe_2O_3 v desítkách hmotnostních procent, zatímco oba vzorky ze Zbraslavi necelých 0,5 hm. %. Naopak hodnoty CuO u vzorků ze Zbraslavi byly kolem 50 hm. %.

Nelze ani opomenout nízký obsah PbO v barevné vrstvě u vzorku z Richtrova domu. Vzhledem k vyššímu obsahu Al_2O_3 a současně SiO_2 lze však uvažovat o tom,

Obr. 14. Snímky barevných vrstev na hodnocených vzorcích: a) vzorek z Richtrova domu a tloušťka vrstvy 40 μm , b) vzorek ze Žebnice a tloušťka vrstvy 15 μm , c) vzorek ze Zbraslavi (3) a tloušťka vrstvy 60 μm a d) vzorek ze Zbraslavi (4) a tloušťka vrstvy 6 μm

Fig. 14. Images of coloured layers/grisaille on the assessed specimens: a) a sample of Richtrová house and thickness 40 micron, b) a sample of Žebnice and thickness 15 mm, c) a sample of Zbraslav (3) and thickness 60 micron, and d) sample of Zbraslav (4) and the thickness of 6 microns

Tab. 3. Chemické složení barevných vrstev; SEM/EDS (hm.%) - vrstvy jsou značně heterogenní, bylo měřeno průměrné složení z plochy vrstvy / Average composition of coloured layers (wt. %)

	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO
1	59,74	3,20	2,88	0,52	6,40	24,62	0,61	0,86
2	29,21	4,20	13,45	0,90	3,53	13,18	14,83	20,45
3	20,00	1,54	16,62	0,81	0,90	0,41	49,08	8,94
4	14,25	1,40	9,81	0,54	1,16	0,47	53,19	11,51

že zde došlo ke korozi substrátu malby, vyloučení iontů olova a k tvorbě hlinitokřemičitých fází, o kterých se zmiňujeme již výše v textu v souvislosti s korozní vrstvou právě u tohoto vzorku.

ZÁVĚR

Na základě chemického složení lze konstatovat, že všechny studované vzorky byly vyrobeny z jednoho typu skla, a to draselná-vápenatého. Především vzhledem k nízkému obsahu SiO₂ vykazují skleněné fragmenty značná poškození. Jako korozní produkty na povrchu studovaných skel byly zastoupeny převážně sírany a uhličitany vápenaté.

Získané poznatky o složení malby na skle a o soudržnosti barevné vrstvy se sklem mohou vhodně doplňovat již publikované informace o korozi archeologického skla a tak i přispět jako další podklad při zvažování vhodného konzervátorského-restaurátorského zásahu takto starých skel opatřených malbou.

Unikátním objevem našeho průzkumu je existence vrstveného skla (vzorek ze Zbraslavi s vrstvou červeného skla) tzv. „plaque glass“, které nebylo u středověkých vitrají v českém nálezovém prostředí zatím diskutováno.

Poděkování

Práce vznikla za podpory MK ČR v rámci projektu DF12P01OVV017. Rádi bychom také poděkovali PhDr. Františku Frýdovi (Západočeské muzeum v Plzni) a PhDr. Zdeňku Dragounovi (Národní památkový ústav, Praha) za zapůjčení vzorků a možnost jejich analýzy.

LITERATURA

- Losos, L. *Vitáže*, 1st ed.; Grada: Praha, 2006.
- Fanderlik, I. *Vlastnosti skel*; Informatorium: Praha, 1996.
- Munier, I.; Lefèvre, R.; Geotti-Bianchini, F.; Verità, M. Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses. *Glass Technology* **2002**, *43* (6), 225–237.
- Piñar, G.; Garcia-Valles, M.; Gimeno-Torrente, D.; et al.: Microscopic, chemical, and molecular-biological investigation of the decayed medieval stained window glasses of two Catalan churches. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2012**, in press.
- Schreiner, M. Deterioration of stained medieval glass by atmospheric attack. *Glastechnische Berichte* **1988**, *61* (7), 197–204.
- Marvasi, M.; Vedovato, E.; Balsamo, C.; Macherelli, A.; et al. Bacterial community analysis on the medieval stained glass window “Natività” in the Florence Cathedral. *Journal of Cultural Heritage* **2009**, *10* (1), 124–133.
- Carmona, N.; Laiz, L.; Gonzales, J.; et al. Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain). *International Biodeterioration & Biodegradation* **2006**, *58* (3-4), 155–161.
- Dragoun, Z. Zlomek malované okenního skla ze 13. století. In *Historické sklo 2*, 1st ed.; Černá, E., Frýda, F., Špaček, J., Eds.; Městské muzeum v Čelákovicih: Čelákovice, 2000; pp 13–15.
- Cílová, Z.; Frýda, F.; Beránková, M.; et al. Restaurátorský zásah na vitrajích z kostela sv. Jakuba Většího v Žebnici. *Sklář a keramik* **2012**, *62* (13-14), 348–352.
- Wedepohl, K.; Simon, K. The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde* **2010**, *70* (1), 89–97.
- Lima, A.; Medici, T.; Pires de Matos, A. Chemical analysis of 17th century Millefiori glasses excavated in the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Portugal: comparison with Venetian and facon-de-Venise production. *Journal of Archaeological Science* **2012**, *39* (5), 1238–1248.
- Davison, S. *Conservation and Restoration of Glass*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2003.
- English stained glass 1325–1520. Victoria and Albert Museum. <http://www.vam.ac.uk/content/articles/e/english-stained-glass-1325-1520/> (accessed March 28, 2013).
- Procházka, R. Natural corrosion of the uranium-colored historical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353* (18-21), 2052–2056.
- Procházka, R.; Ettler, V.; Goliáš, V.; et al. A comparison of natural and experimental long-term corrosion of uranium-colored glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (43-4), 2134–2142.
- Watkinson, D.; Weber, L.; Anheuser, K. Staining of archaeological glass from manganese-rich environments. *Archaeometry* **2005**, *47* (1), 69–82.
- Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.; Osete-Cortina, L. Identification of Manganese(IV) Centers in Archaeological Glass Using Microsample Coatings Attached to Polymer Film Electrodes. *Electroanalysis* **2001**, *13* (11), 927–935.

18. Doménech-Carbó, M. T.; Doménech-Carbó, A.; Osete-Cortina, L.; Saurí-Peris, M. C. A Study on Corrosion Processes of Archaeological Glass from the Valencian Region (Spain) and its Consolidation Treatment. *Microchimica Acta* **2006**, *154* (1-2), 123–142.
19. Weber, L.; Eggert, G.; Watkinson, D. A closer look at brown staining on archaeological glass. In *Glass and Ceramics Conservation 2007*, Interim Meeting of the ICOM-CC Working Group; Pilosi, L., Ed.; 2007; pp 35–45.
20. Schalm, O.; Proost, K.; De Vis, K.; et al. Manganese staining of archaeological glass: The characterization of Mn-rich inclusions in leached layers and a hypothesis of its formation. *Archaeometry* **2011**, *53* (1), 103–122.
21. Vilarigues, M.; Redol, P.; Machado, A.; et al. Corrosion of 15th and early 16th century stained glass from the monastery of Batalha studied with external ion beam. *Materials Characterization* **2011**, *62* (2), 211–217.
22. Farges, F.; Etcheverry, M.; Scheidegger, A.; Grolimund, D. Speciation and weathering of copper in “copper red ruby” medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Applied Geochemistry* **2006**, *21* (10), 1715–1731.
23. Becherini, F.; Bernardi, A. Thermal Stress as a Possible Cause of Paintwork Loss in Medieval Stained Glass Windows. *Studies in Conservation* **2008**, *53* (4), 238–251.
24. Carmona, N.; Villegas, M. Study of glasses with grisailles from historic stained glass windows of the cathedral of León (Spain). *Applied Surface Science* **2006**, *252* (16), 5936–5945.