

# Interakce jílových materiálů s organickými pojivy malířských děl

Vlasta Vašutová<sup>1,2</sup>, Petr Bezdička<sup>1,3</sup>, David Hradil<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Akademie výtvarných umění v Praze, laboratoř ALMA, Praha 7

<sup>2</sup> Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PŘF UK v Praze, Praha 2

<sup>3</sup> Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., laboratoř ALMA, Řež

## ABSTRACT

*The study of pigments in the painting artworks is to be viewed in more fields than from a purely artistic point of view. There is a linking of knowledges from the art and science. Very detailed informations in terms of chemistry and geology are often missing, even though the understanding of the patterns of these aspects, may lead to the determination of the origin of paintings (provenance) for example.*

*The pigments are main components of paintings which do not occur separately, but they always are mixed with organic binders for purposes of painting. Pigments are colored compounds which can be divided into organic and inorganic, and both of groups can be further subdivided into natural and synthetic. The earths are the largest group of natural raw materials of painting (earthy pigments). The earths belong to the group of (e.g. feldspars, micas, clay minerals), whose main elements of aluminum and silicon form the earth's crust. The earths always are the product of weathering of silicate rocks that enable creation just clay minerals.*

*Clay minerals are layered aluminosilicates (planar phyllosilicates) with the size of particles less than 2 micrometers. The other mineral phases may occur in the clay rocks - for example some iron oxides and hydroxides (goethite, hematite), or aluminum (gibbsite), the amorphous phases (alophane) and others. Following clay minerals are most commonly found in the earths: kaolinite, illite, celadonite, glauconite, montmorillonite, chlorite and clay minerals with mixed structure (mostly illite/smectite). The basic units of different sheets of phyllosilicates grow each other in direction perpendicular to the plane of the layers.*

*The powder X-ray microdiffraction (mXRD) is the main method for the identification of mineral phases in pigments of painting layers, which we use in our laboratory. Each mineral has its own characteristic X-ray diffraction lines and in most cases are invariant; some pigments may interact with organic binder. Clay minerals with expandable layers belong here, such as group of smectites, which include montmorillonite. These minerals with a high ion exchange capacity may receive the interlayers not only inorganic cations, as well as polar organic molecules, such as an organic binder component in painting artworks. This interaction causes the expansion of the interlayer space and the shift of the diffraction lines. Smectites react similarly with water molecules (so-called "swelling or drying up"), which may be a risk factor for painting layers by the fluctuations in humidity.*

*Four samples containing minerals of the smectite group have been selected for these interactions and two samples are mixed structure of type illite/smectite, which also contain*

expandable interlayer space. These samples were mixed with simple binders (oil, glue, egg yolk) and then with the mixtures (emulsion types of binders). The solution of skin glue was prepared with water which is heated in a bath, in order to completely dissolving of skin glue, that is in the form of small granules in the normal state. All resulting mixtures were applied with a brush to slide in order to imitate the real process of painting. Then the samples were allowed to dry on air, skin glue and egg yolk mixtures dried out within a few hours, while the oil mixtures dried up to several weeks.

By X-ray diffraction analysis it was found that after interaction of the sample with the skin glue, the smectite layers expand. It is caused by the water content causes in the skin glue solution, because smectites hydrate very quickly. Conversely, the smectites with egg yolk and linseed oil "dry up", because yolk and oil act repulsively to the water molecules and displace them from interlayer space of smectites, the interplanar spacing is then given by the size of organic molecule, and its spatial orientation in the interlayer space. Mixed layered structures behave as a mechanical mixture in these interactions, although they are mixed crystals. It is possible that this is a transient condition, the time factor - the kinetics of interactions, is still the subject of research.

The results were used to reconstruct the structure and to determine the initial mineral (before interaction) by analyzing of earthy ground layers of paintings. It is necessary to bear in mind that the diffraction pattern of some clay minerals is modified due to interaction and this factor should be taken into account by the identification. Correct determination of the original clay mineral is then very important to determine of provenance features of used material.

**Keywords:** earths, binders, provenance, microdiffraction

## ABSTRAKT

Na studium pigmentů v malířských dílech je v dnešní době nutné nahlížet z více oborů než čistě z hlediska uměleckého. Dochází k propojování znalostí z oblasti výtvarného umění a přírodních věd. A právě detailní informace z hlediska chemie a geologie velmi často chybí, přestože pochopení zákonitostí z těchto oborů může například vést k určování původu malířských děl (**provenience**).

Hlavní součástí malířských děl jsou pigmenty, které se nevyskytují samostatně, ale pro účely malby vždy ve směsi s organickým pojivem. Pigmenty jsou barevné sloučeniny, které lze dělit na organické a anorganické a obě skupiny můžeme rozdělit ještě na přírodní a umělé. Největší skupinou přírodních těžených malířských surovin jsou tzv. **hlinky** (zemité pigmenty). Hlinky patří do skupiny hlinitokřemičitanů – alumosilikátů (např. živce, slídy, jílové minerály), jejichž hlavní prvky hliník a křemík představují nejběžnější prvky zemské kůry. Hlinka je vždy produktem zvětrávání silikátových hornin, které umožňuje vzniku právě jílovým minerálům.

Jílové minerály jsou vrstevnaté alumosilikáty (planární fylosilikáty) o velikosti částic menší než 2 μm. V jílových horninách se ale také mohou vyskytovat další minerální fáze – např. některé oxidy a hydroxidy železa (goethit, hematit), příp. hliníku (gibbsit), amorfni fáze (alofán) a další. V hlinkách se nejčastěji vyskytují tyto jílové minerály: kaolinit, illit, seladonit, glaukonit, montmorillonit, chlorit a jílové minerály se smíšenou strukturou (nejčastěji illit/smektit). U nich dochází k prorůstání základních stavebních jednotek různých fylosilikátů ve směru kolmém na rovinu vrstev.

Hlavní metodou pro identifikaci minerálních fází v pigmentech malířských vrstev, kterou v naší

laboratoři používáme, je prášková rentgenová mikrodifrakce (**mXRD**). Každý minerál má na rentgenovém záznamu své charakteristické difrakční linie a ve většině případů jsou neměnné; některé pigmenty však mohou interagovat s pojivem. To je případ jílových minerálů s expandabilními vrstvami, například minerálů skupiny smektitů, kam patří i montmorillonit. Tyto minerály s vysokou ionto-výměnnou kapacitou mohou do mezivrstev přijímat nejen anorganické kationty, ale i polární organické molekuly, např. složky organických pojiv v malířských dílech. To pak způsobí rozšíření mezivrstev a posun difrakčních linií. Podobně reagují i s obyčejnou vodou (tzv. „**bobtnají či vysychají**“), což může být pro malířské vrstvy rizikovým faktorem při kolísání vlhkosti.

Pro studium těchto interakcí byly v této práci vybrány 4 vzorky obsahující minerály ze skupiny smektitů a dva vzorky se smíšenou strukturou typu illit/smektit, které rovněž obsahují expandabilní mezivrstev. Tyto vzorky byly smíchány s jednoduchými pojivy (olej, klíh, žloutek) a následně i s jejich směsmi (emulzní typ pojiv). Pro interakci s kliehem byl připraven roztok kliehu s vodou, který se zahřívá v lázni, aby došlo k úplnému rozpuštění kliehu, který je jinak v běžném stavu ve formě drobných granulí. Všechny výsledné směsi byly nanášeny štětcem na sklíčko, aby se napodobil postup reálné malby. Poté se vzorky nechaly přirozeně uschnout, kliehové a žloutkové směsi vysychají řádově během několika hodin, zatímco olejové schnou až několik týdnů.

Analýzou rentgenové difrakce bylo zjištěno, že při interakci vzorku s kliehem dochází k rozšíření smektitových vrstev. To způsobuje zejména obsah vody v kliehovém roztoku, neboť smektity hydratují velmi rychle. Naopak se žloutkem a olejem vzorky „vysychají“, neboť žloutek a olej působí odpudivě vůči vodě a vytěsňují ji z mezivrstevního prostoru smektitů, mezirovinná vzdálenost je pak dána jen velikostí organické molekuly a její prostorovou orientací v mezivrstev. Smíšené struktury se při těchto interakcích chovají jako mechanické směsi, přestože se jedná o směsné krystaly. Je ale možné, že jde o stav přechodný, faktor času – kinetiky interakcí je stále předmětem výzkumu.

Získané výsledky byly využity k rekonstrukci struktury a určení původního minerálu (před interakcí) při analýze hlinkových podkladových vrstev obrazů. Je třeba vždy totiž počítat s tím, že vlivem interakce je difrakční obraz některých jílových minerálů pozměněn a tento faktor je třeba při identifikaci zohlednit. Správné určení původního jílového minerálu je pak velmi důležité pro určení provenienčních znaků použitého materiálu.

**Klíčová slova:** hlinky, pojiva, provenience, mikrodifrakce

## ÚVOD

Materiálový průzkum malířských děl je zahrnuje především identifikaci pigmentů a pojiv a popis stratigrafie malířských vrstev, což následně vede k odlišení originálu a druhotných zásahů. Cíleným komparativním průzkumem lze také vyhledávat materiálové znaky, které vedou k určování místa a období vzniku malířského díla (tzv. provenienční analýza) nebo i k určení autorství díla (autentizační analýza) (Hradil a kol., 2013). Průběh takového průzkumu je značně komplikovaný, zejména při určování původního zdrojového materiálu ať už samotné podložky, podkladových i barevných vrstev, ze kterých se malířské dílo skládá. Tato práce se

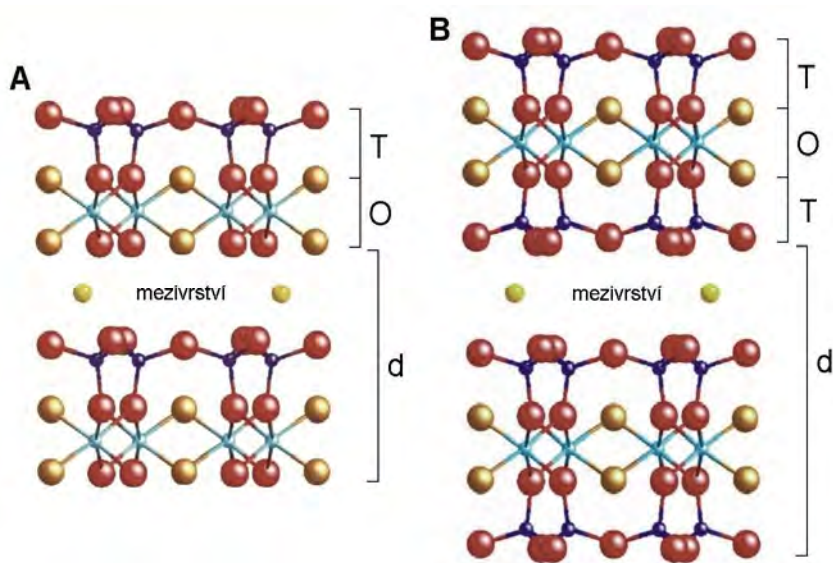
více zaměřuje na studium materiálů podkladových vrstev na bázi hlinkových (jílových) pigmentů, neboť se předpokládá, že tyto pigmenty pocházely většinou z blízkých lokalit. Jde totiž o suroviny v přírodě velmi hojné a při požadavku na větší množství (typicky pro použití v podkladech) často o volbě rozhodovala cena, která byla přirozeně ovlivněna délkou dovozu. U podkladových vrstev lze navíc předpokládat, že byly zhotovovány v místních dílnách, malíř sám si často kupoval plátna již „našepsovaná“ právě tam, kde aktuálně působil (Hradil a kol., 2010).

Hlinky se v podkladových vrstvách závěsných obrazů objevují zejména od konce 16. do začátku 19. století. V přírodě jsou hlinky produktem zvětrávání silikátových hornin a jsou složeny převážně z jílových minerálů, které při těchto procesech vznikají. Komplikujícím faktorem při určování obsahu některých jílových minerálů je fakt, že ve směsi s organickými pojivy interagují a mění své strukturní parametry, a tedy i projev na difrakčním záznamu. V současné době existují studia zabývající se procesy degradace pojiv a pigmentů a vlivy okolního prostředí na tyto procesy, nicméně vzájemnými interakcemi jílových pigmentů a pojiv v barevných a podkladových vrstvách se téměř nikdo nezabývá.

## JÍLOVÉ MINERÁLY A JEJICH INTERAKCE

Jílové minerály jsou vrstevnaté silikáty s velikostí částic pod 2  $\mu\text{m}$ , jejichž jednotlivé vrstvy jsou tvořeny spojitými tetraedrickými a oktaedrickými sítěmi (Weiss a Kužvart, 2005). Centrálním atomem tetraedrů je křemík ( $\text{SiO}_4$ ) a oktaedrů hliník ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), nebo hořčík ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), které mohou být nahrazovány dvojmocným nebo trojmocným železem. Jednotlivé sítě planárních fylosilikátů jsou vzájemně spojeny prostřednictvím roviny kyslíků a vytváří tak vrstvy **typu 1:1** (jedna oktaedrická a jedna tetraedrická síť) nebo vrstvy **typu 2:1** (dvě tetraedrické kolem jedné oktaedrické sítě) (Obr. 1). Prostor mezi těmito vrstvami se nazývá mezivrstvi, které může být prázdné nebo může obsahovat různé kationty a polární molekuly (nejčastěji vodu), které kompenzují negativní náboj vrstvy, pokud díky nestechiometrickým substitucím ve struktuře vzniká (Obr. 1).

Planární fylosilikáty se dělí do sedmi skupin (Tab. 1), které se vzájemně liší typem vrstvy (1:1, 2:1), chemickým složením, nábojem vrstev a látkami v mezivrstvi (Martin a kol., 1991). Z hlediska interakcí s jinými molekulami má náboj vrstev stěžejní význam – ovlivňuje reaktivitu mezivrstvi. Ionto-výměnné reakce probíhají v největším rozsahu v intervalu negativního náboje od 0.2 do 0.6 (vztaženo na vzorcovou jednotku), což je zároveň definiční rozsah, ve kterém se pohybují minerály skupiny smektitů. V tomto intervalu je mezivrstvi nejvíce dynamické, může interagovat s okolím, přijímat i polární organické



**Obrázek 1.** Struktura fylosilikátů. A- vrstvy typu 1:1, B- vrstvy typu 2:1, T- síť tetraedrů, O- síť oktaedrů, d- mezirovinná vzdálenost udávaná nejčastěji v Angströmech (Å) nebo v nanometrech (nm)

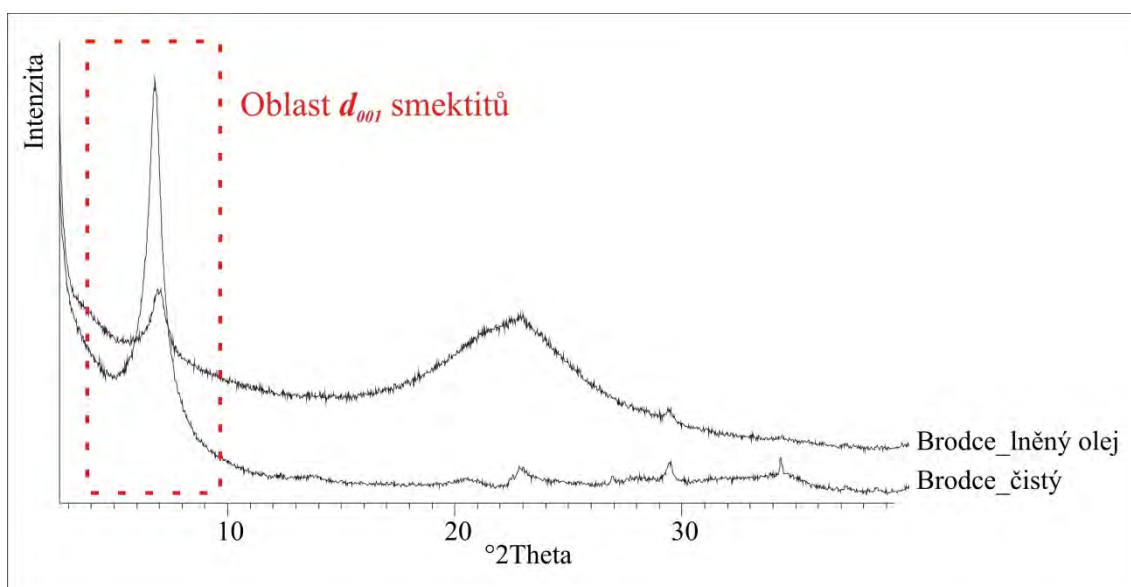
**Tabulka 1.** Přehled planárních fylosilikátů (upraveno podle Weisse a Kužvarta, 2005)

Skupina	Typ vrstvy	Náboj vrstvy	Látky v meziivrství
Serpentin-kaolinu	1:1	0	žádné nebo voda
Mastku-pyrofylitu	2:1	0	žádné
Slíd	2:1	0,6 – 1	nehydratované jednomocné kationty
Křehkých slíd	2:1	1,8 – 2	nehydratované dvojmocné kationty
Smektitů	2:1	0,2 – 0,6	hydratované vyměnitelné kationty
Vermikulitů	2:1	0,6 – 0,9	hydratované vyměnitelné kationty
Chloritů	2:1	variabilní	oktaedrická síť

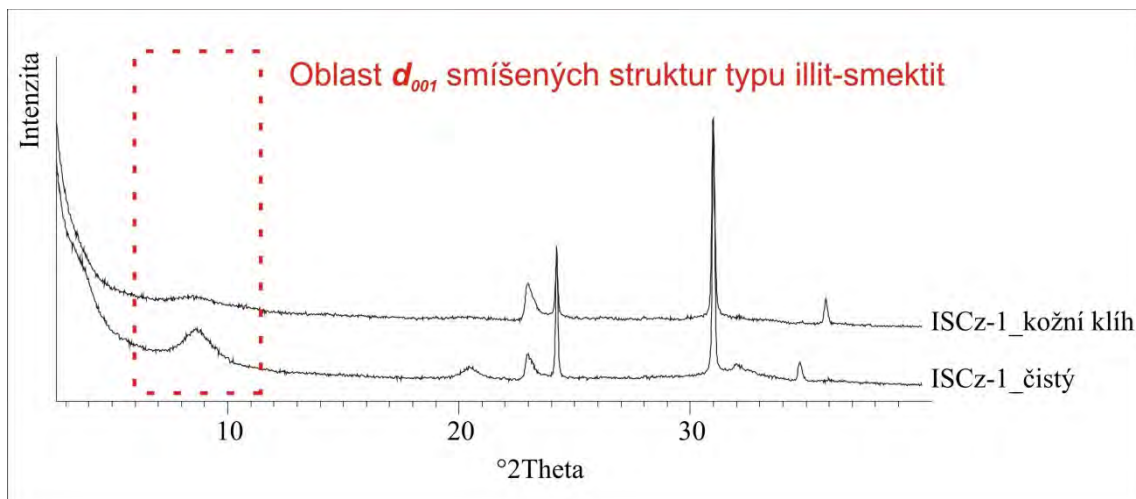
molekuly, včetně různých komponent malířských pojiv. Mezirovinná vzdálenost se tímto mění a struktury označujeme jako „expandabilní“. Příliš velká expanze, například v důsledku přijetí více vrstev vody z okolního prostředí, nebo cyklické vlhnutí a vysychání mohou v konečném důsledku způsobit i mechanickou nestabilitu barevných či podkladových vrstev. Pokud je náboj nulový, meziivrství je prázdné a nereaktivní. Pokud je příliš vysoký, kationty kompenzující náboj jsou vázány fixně silnějšími vazbami a rovněž s okolím nereagují. Expandabilní jílové struktury se vyskytují buď jako samostatné minerály (čisté smektity) nebo jsou součástí směsných krystalů – tzv. pravidelně či nepravidelně uspořádaných smíšených jílových struktur (Bailey a kol., 1982). Tyto smíšené struktury pak interagují v rozsahu úměrné podílu expandabilní (smektitové) komponenty.

Identifikace jílových minerálů a jejich smíšených struktur probíhá metodou práškové rentgenové difrakce (X-ray diffraction, **XRD**) a v případě mikrovzorků odebraných z reálných malířských děl metodou rentgenové mikrodifrakce (X-ray microdiffraction, **μXRD**) (Švarcová a kol., 2011). Určující jsou přitom zejména polohy bazálních difrakcí  $00l$ , které jsou odvozeny od hodnot mezivrstevních vzdáleností  $d$ . Například minerál kaolinit ze skupiny serpentinkaolinu má hodnotu první bazální difrakce  $d_{001}$  7,1 Å a Ca-montmorillonit ze skupiny smektitů má hodnotu  $d_{001}$  15,2 Å. V případě nepravidelně uspořádaných smíšených struktur leží hodnota bazální difrakce  $d_{001}$  mezi hodnotami obou členů, ze kterých je struktura složená v závislosti na jejich relativním poměru. Například smíšená struktura illit/smektit v poměru 50:50, kde  $d_{001}$  illitu je 10 Å a smektitu 15 Å, bude mít mezivinnou vzdálenost  $d_{001}$  12,5 Å.

Z výše uvedeného vyplývá, že mezi jílové minerály, které interagují s okolním prostředím, patří zejména skupina smektitů a smíšené struktury s určitým podílem smektitů (Obr. 2, 3). Smektity jsou častou složkou malířských hlinek. V reálných vzorcích malířských děl shromážděných v našem archivu jsme nejčastěji naměřili v hlinkových podkladech pomocí  $\mu$ XRD hodnoty mezivinných vzdáleností minerálů s expandabilními strukturami  $d_{001}$  okolo 13 Å a 16 Å. Předpokládáme přitom, že se jedná o čisté smektity (16 Å) nebo smíšené struktury (13 Å), v obou případech však až po interakci s pojivem. Jaká byla však hodnota mezivinné vzdálenosti před touto interakcí? Právě to by mohly objasnit modelové experimenty, které jsme v rámci tohoto výzkumu provedli.



**Obrázek 2.** Difrakční záznam zelené hlíny z lokality Brodce před a po interakci s polymerovaným Iněným olejem. Po interakci se  $d_{001}$  smektitu snižuje

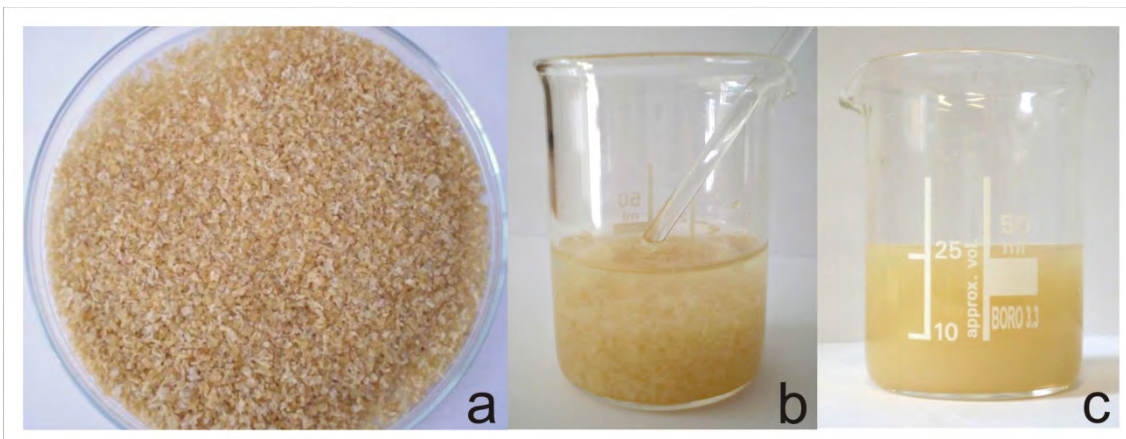


**Obrázek 3.** Difrakční záznam vzorku smíšené struktury ISCz-1 před a po interakci s vodným roztokem kožního kliču. Po interakci se  $d_{001}$  smíšené struktury zvyšuje

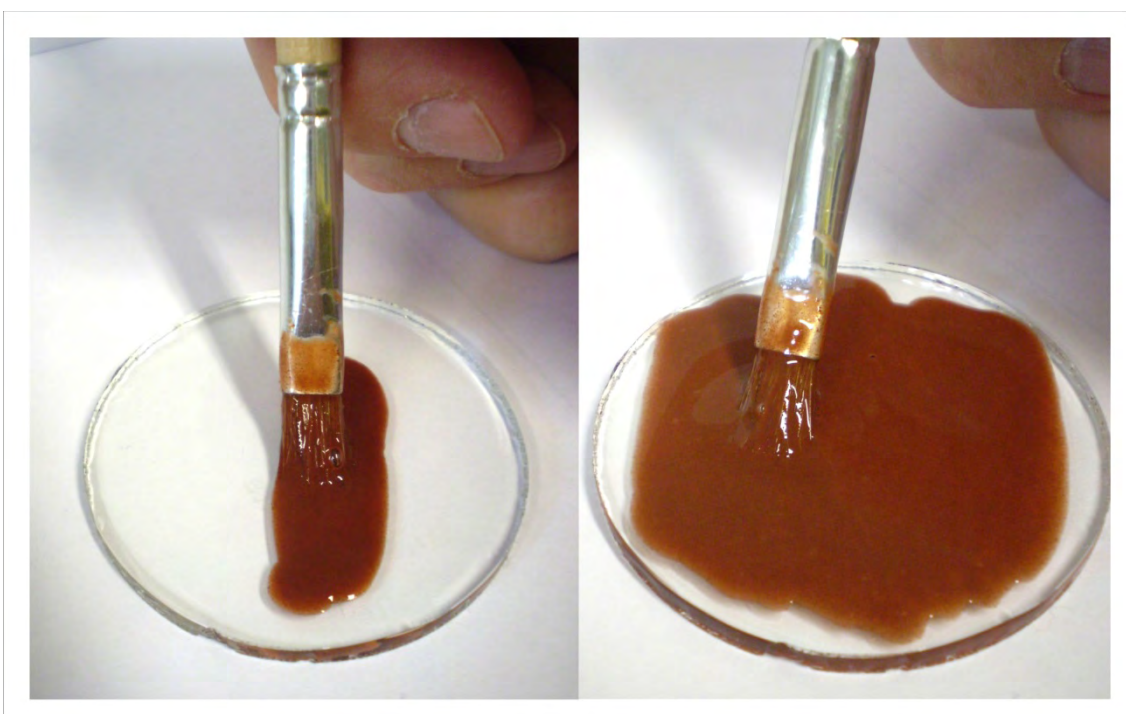
## METODIKA

Pro první řadu experimentů byly vybrány dva vzorky čistého smektitu s převážně dvojmocnými (SAz) nebo jednomocnými (NaSAz) kationty v mezivrstvích, červená (Rosso Sartorius) a zelená (Brodce) hlinka, obsahující smektit ve směsi s dalšími minerály, a dva vzorky se smíšenou strukturou illitu a smektitu (ISCz-1, Fuzzeradvany). Vzorek NaSAz je sodnou formou vzorku SAz. Vzorek ISCz-1 má pravidelnou smíšenou strukturu typu illit/smektit v poměru 70% illitu a 30% smektitu. Vzorek Fuzzeradvany je složený převážně z illitu s malým množstvím smektitových vrstev. Z pojiv byly zvoleny polymerovaný lněný olej standoil, kožní klič a žloutek – všechny tyto komponenty se v období 17. - 18. století běžně v podkladech používali jako složky nejrůznějších typů emulzí.

Z jílových vzorků a pojiv byly vytvořeny jednoduché směsi. Vzorky s lněným olejem a žloutkem byly smíchány přímo. Pro vzorky s kožním kličem se nejprve musel připravit 5% roztok kličové vody. Kožní klič je za normálních podmínek ve formě granulek. Tyto granulky jsme nechali ve studené vodě cca 4 hodiny nabobtnat do konstantní barevnosti a poté v teplé lázni do 60°C rozpustily (Obr. 4). Poměr vzorku a pojiva byl pro interakci s roztokem kliču 1:3 (vzorek:klič, pouze u vzorků SAz a NaSAz byl poměr 1:10, neboť tyto vzorky mají vysoké sorpční vlastnosti). Pro interakci s lněným olejem byl použit poměr 1:1,5 (vzorek:lněný olej) a pro interakci se žloutkem byl poměr 1:1. Jednotlivé směsi byly nanášeny štětcem na sklíčko (Obr. 5) a nechaly se přirozeně uschnout za laboratorních podmínek. Nanášení štětcem bylo zvoleno proto, aby byl napodoben postup reálné malby. Suché vzorky byly analyzovány metodou práškové rentgenové difrakce (XRD).



**Obrázek 4.** Příprava roztoku kožního klišu, granulovaná forma klišu (a), bobtnání klišu (b), rozpuštěný kliš v teplé lázni (c)



**Obrázek 5.** Nanášení směsi štětcem na sklíčko

## VÝSLEDKY

Hodnoty mezivinné vzdálenosti smektitů zjištěné pomocí XRD před a po interakci s organickými pojivy jsou uvedeny v Tabulce 2. Všechny vzorky kromě vzorku z lokality Fuzzeradvany po interakci s klišovou vodou nabobtnaly a jejich mezivinná vzdálenost vzrostla. Nejvíce je to patrné u vzorků čistých smektitů SAz a NaSAz, které mají velmi vysokou sorpční schopnost a snadno uvolňují mezivrstevné kationy. Kliš ve studené vodě bobtná a při zahřívání se v klišu tvoří glutin, který během chlazení rosolovává. Během usychání vzorků po interakci s klišovou vodou se velká část vody vypaří, ale přesto voda obsažená v klišu zůstane v mezivrstvi smektitů. To způsobuje zvětšení mezivinné vzdálenosti smektitů. Expanze a bobtnání je výrazně dramatičtější u sodné formy smektitu.



**Tabulka 2.** Hodnoty bazální mezirovinné vzdálenosti  $d_{001}$  [Å] smektitů a smíšených struktur před a po interakci s organickým pojivem (změřeno pomocí XRD)

Vzorek	Před interakcí	S klišovou vodou	S lněným olejem	Se žloutkem
Brodce	15,04	15,22	14,70	14,37
Rosso Sartorius	15,44	15,69	14,89	17,91 a 13,58
SAz	15,41	17,05	14,95	14,56
NaSAz	12,81	31,27	14,77 a 12,76	13,14
ISCz-1	11,88	12,05	14,68 a 11,58	14,47 a 11,29
Fuzzeradvany	10,73	10,37	10,62	10,15

Mezirovinná vzdálenost naopak klesá po interakci smektitů s lněným olejem a žloutkem. Oba typy pojiv obsahují olejovou složku, která může vnikat do mezivrstev smektitů a působit odpudivě vůči molekulám vody obsažených v mezivrstev smektitů, které vytěsňuje. Dochází pak k poklesu mezirovinné vzdálenosti. Určité odlišnosti od tohoto trendu vykazují vzorky z lokality Fuzzeradvany po interakci s klišovou vodou, kde došlo ke snížení mezirovinné vzdálenosti, a vzorky NaSAz a ISCz-1 po interakci se lněným olejem, kde proces probíhá ve struktuře nerovnoměrně a dokumentujeme dvě hodnoty mezirovinné vzdálenosti.

Tyto nerovnoměrnosti nasvědčují tomu, že nedošlo k úplnému promíchání jílových částic s lněným olejem; podobně se chová i vzorek Rosso Sartorius po interakci se žloutkem.

Z výsledků vyplývá, že pokud v reálných vzorcích podkladů z výtvarných děl zjišťujeme hodnoty kolem a vyšší než 16 Å, je pravděpodobné, že původně šlo o smektity, jejich mezirovinná vzdálenost byla zvýšena v důsledku převažující interakce s proteinovými – klišovými složkami pojiva. U hodnot kolem 13 Å je interpretace složitější. K prokázání toho, že šlo původně o smíšenou strukturu a případně k určení jejího typu je třeba provést experimenty s různými typy těchto struktur a s různými typy emulzí. Hodnot kolem 13 Å sice v modelových experimentech dosahuje i vzorek sodného smektitu NaSAz po interakci se žloutkem, nicméně sodné formy smektitů v daných materiálech nepředpokládáme (i s ohledem na dostupné prvkové analýzy).

## ZÁVĚR

Zjistili jsme, že hliníkové pigmenty v barevných i podkladových vrstvách často obsahují i expandabilní jílové struktury, které interagují se složkami pojiv, mění v důsledku toho své strukturní parametry. Tento faktor stěžuje identifikaci (důležitou při provenienční analýze podkladů) a může mít za následek i mechanickou nestabilitu vrstev.

Experimentálně jsme ověřili, že zatímco klišová voda způsobuje zvětšení mezirovinné vzdálenosti (expanzi, bobtnání), olejové složky pojiv mezirovinnou vzdálenost naopak snižují –

pravděpodobně v důsledku hydrofobicity olejů a dehydratace. Výsledky je třeba doplnit následnými experimenty s různými typy emulzí a při experimentech omezit či eliminovat projevy nerovnoměrné interakce ve směsi.

Z výsledků získaných mikrodifrakčním měřením hlinkových podkladů na obrazech vyplývá, že je strukturní obraz expandabilních minerálů v důsledku interakce s emulzními pojivy změněný. U čistých smektitů jednoznačně převážil efekt expanze - zvýšení mezivinné vzdálenosti, u smíšených struktur je to pravděpodobné a bude dále ověřováno.

### Poděkování

Děkujeme Jance Hradilové za konzultace a odbornou pomoc v oboru techniky malby. Tento výzkum je hrazen z projektu GAČR 14-22984S.

### Literatura

- [1] **Bailey S. W., Alietti A., Brindley G. W., Formoso M. L. L., Jasmund K., Konta J., Mackenzie R. C. Nagasawa K., Rausell-Colom R. A., Zvyagin B. B.**, 1982. *Nomenclature for regular interstratifications. Clay Minerals* 17, 243-248
- [2] **Hradil D., Hradilová J., Bezdička P.**, 2010. *Nová kritéria pro klasifikaci a rozlišení jílových a železitých pigmentů různého původu. Acta Artis Academia* (2010), 107-122
- [3] **Hradil D., Hradilová J., Fogaš I., Kučková-Hrdličková Š.**, 2013. *Přínos materiálových analýz pro interpretaci techniky malby a umělecko-historická bádání obecně. Akademie výtvarných umění v Praze* 2013
- [4] **Martin R.T., Bailey S.W., Eberl D.D., Fanning D.S., Guggenheim S., Kodama H., Pevear D.R., Šrodoň J., Wicks F.J.** (1991). *Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: revised classification of clay minerals. Clays and Clay Minerals* 39 (3), 333-335
- [5] **Švarcová S., Bezdička P., Hradil D., Hradilová J., Žižak I.**, 2011. *Clay pigment structure characterisation as a guide for provenance determination – a comparison between laboratory powder micro-XRD and synchrotron radiation XRD*
- [6] **Weiss Z., Kužvart M.**, 2005. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití. Karolinum Praha*, 2005, 281 stran