

Zpráva o materiálovém průzkumu

Sv. Anna Samotřetí

RNDr. Janka Hradilová

*Akademická laboratoř materiálového průzkumu malířských děl
- společné pracoviště*

*Akademie výtvarných umění v Praze a
Ústavu anorganické chemie AV ČR, v. v. i. v Řeži*

*červen - září 2018
doplněno leden 2019*



Číslo zprávy: *J1841*

Zadavatel: *Ústecký kraj zastoupený PhDr. Adamem Šrejberem Ph.D.*

Dodané informace od zadavatele:

Autor: *Mistr mosteckého svorníku*

Datace: *před 1530*

Technika: *polychromovaná dřevořezba*

Rozměry: *44,5 x 46 x 6,5 cm*

Inv. č.: *UP 0393*

Majitel: *Oblastní muzeum v Mostě*

Výsledky tohoto průzkumu je možné zveřejňovat jen s vědomím autorů a s uvedením této zprávy jako původního zdroje informací.

1. Neinvazivní RTG fluorescence (XRF)

Vybraná místa malby byla změřena přenosným ED-XRF spektrometrem DELTA PREMIUM (Rh rentgenka, napětí 40kV, budicí proud 200uA, s chlazeným SD detektorem s Be okénkem a speciální geometrií) od firmy Innov-X, USA, na vzduchu, s měřicím časem 60 s. Povrch díla byl pokryt při měření speciální ochrannou fólií. Měření XRF na vzduchu neumožňuje detekci lehkých prvků.

Měření a vyhodnocení: RNDr. Janka Hradilová a Dr. David Hradil

2. Odběr a příprava vzorků

Jedenáct odebraných vzorků barevných a podkladových vrstev bylo odevzdáno do laboratoře ALMA a bylo pozorováno stereoskopem Leica S8 APO Stereozoom, vzorky byly následně zality do polyesterové pryskyřice Polylite 32032-20. Po vytvrzení byly na brusce LaboPol-5 od firmy Struers připraveny leštěné nábrusy.

Stereoskop: RNDr. Janka Hradilová, **příprava nábrusu:** Mgr. Kateřina Šídová

3. Optická mikroskopie

Nábrusy byly pozorovány v mikroskopu Axio Imager A.2 od firmy Zeiss s digitální kamerou od firmy Olympus DP 73 s CS-ST + EFI modulem. Mikroskop je vybaven fluorescencí Colibri 2 s UV - 365 nm a led modulem 470 nm. Nábrusy byly fotograficky zdokumentovány při zvětšení 100x, 160x, 200x a 320x v odraženém bílém světle v kombinaci s bočním osvětlením. Fluorescence byla snímána s UV-365 nm, UV filtrem Fs 01 HE.

Fotografie: RNDr. Janka Hradilová a Mgr. Kateřina Šídová

4. Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Nábrusy byly analyzovány v SEM Jeol JSM 6510 opatřeným detektorem zpětně odražených elektronů, pracující za nízkého vakua, umožňující analýzu vzorků bez pokovení. Měření bylo provedeno při tlaku 50 Pa a urychlovacím napětí 20 kV. Prvkové složení bylo zjištěno pomocí EDS detektoru INCA Oxford Instruments, který umožňuje detekci prvků od B po U, s rozlišením ca 135 eV. Výsledkem jsou černobílé fotografie, kde stupnice šedi vychází z průměrných atomových čísel detekovaných chemických látek a topologie povrchu, a semi-quantitativní analýzy prvkového složení v bodech dopadu elektronového svazku (hloubkový dosah analýzy je při zvoleném pracovním napětí cca 5 mikrometrů).

Měření: Mgr. Kateřina Šídová, **vyhodnocení:** RNDr. Janka Hradilová

5. Prášková RTG difrakce a mikrodifrakce

Prášková RTG mikrodifrakce byla použita k přímé detekci krystalických fází v polimentu pod stříbřením. Nezálité fragmenty (J1841-1 a 3) byly analyzovány na difraktometru PANalytical X'Pert PRO s použitím monokapiláry zužující primární svazek rentgenového záření do stopy o průměru cca 150 μm. Použité záření: CoKα proud 45mA, napětí 30kV, solid-state X'Celerator detektor.

Měření a vyhodnocení: RNDr. Dr. Petr Bezdička, Dr. David Hradil

6. Identifikace organických látek

a) Specifikace proteinových poživ

Vzorky byly dvě hodiny štěpeny trypsinem, následně přečištěny a zahuštěny na reversní fázi C18. Poté byly analyzovány pomocí nanokapalinové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem ESI-Q-TOF Maxis Impact. Peaklisty byly ze změřených dat extrahovány programem Data Analysis 4.1. Proteiny byly identifikovány za pomoci softwaru Mascot verze 2.2.04 vyhledáváním v proteinové databázi Uniprot verze 2010-12 a MS/MS přesností přiřazení hmotností peptidových štěpů 0,05 Da. Měření bylo provedeno na VŠCHT v Praze.

Měření a vyhodnocení: Doc. Ing. Mgr. Š. Kučková, PhD.

b) Infračervená mikro-spektroskopie

Měření vrstev v nábrsech J1845 - 1 až 8 bylo provedeno na FTIR mikroskopu se spektrometrem Bruker Hyperion 3000 technikou zeslabeného úplného odrazu (ATR). Počet scanů na spektrum bylo 64 s rozlišením 4 cm⁻¹, rozsah měřené spektrální oblasti byl 4000-500 cm⁻¹. Vyhodnocení spekter bylo provedeno pomocí programu Opus 8.0.

Měření: Silvia Garrappa, MSc., Mgr. Lenka Rydlová, vyhodnocení: Dr. David Hradil

c) Metody histochemické

K určení přítomnosti bílkovin v nábrusech byl použit Fuchsin S a methylenová modř. Pro důkaz polysacharidů byl použit Lugolův roztok.

Identifikace: RNDr. Janka Hradilová

7. Identifikace mikrofosílií

Rozpuštěný podklad (suspenze horninového materiálu v alkoholu) byl zakápnut kápnutím na krycí sklíčko. Po vysušení byl preparát fixován kanadským balzámem. Pozorováno při zvětšení 1000 x pod imerzním objektivem v procházejícím světle.

Příprava preparátu: RNDr. Janka Hradilová, vyhodnocení: Doc. RNDr. Katarína Holcová, CSc



1. polštář
2. červený rukáv Panny Marie, brokát?
3. poliment a zlacení
4. trůn - opěradlo
5. hrud' sv. Anny
6. zlatá drapérie Panny Marie
7. inkarnát, tvář Panny Marie
8. zlacení - lem
9. bílá rouška sv. Anny

10. červený lem, rub pláště sv. Anny
11. červený šat Panny Marie
12. modré pozadí
13. modré pozadí, klín
14. modré pozadí
15. botička
16. lem
17. okraj, červená a modrá
18. vlasy Panny Marie

*Tab. 1. Výsledky neinvazivních měření metodou mobilní RTG fluorescence
svorník Sv. Anna Samotřetí*

Č.M.	Lokalizace/barva	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ag	Sn	Ba	Au	Hg	Pb	LE
1	polštář	3,69	6,89	0,13	3,05	0,19	14,11	0,37	?	?	1,23			0,02	0,02	0,038	0,009		?		0,03	0,25	69,92
2	rukáv Panny Marie, brokát?	0,99	3,04	0,15	5,05	0,48	5,50		0,04	?	0,18			?	1,47	0,029	0,01	0,09	0,07		0,14	0,40	82,3
11	šat P. Marie, brokát?	0,7	3,26	0,08	3,87	0,44	7,13	?	?		0,36	?		0,02	0,71	0,044	0,03	0,54	0,07	?	0,16	0,51	81,93
10	červený lem pláště	0,62	3,10		4,67	0,14	4,12	?	0,02		0,13			0,04	0,03	ano	?	0,02	ano		3,51	0,99	81,87
15	červená botička	0,72	2,61	?	4,16	0,11	14,03	?			0,09			0,04	0,08	0,014	?		?		0,01	0,11	77,85
17	okraj: červená a modrá	0,5	1,50	?	4,31	0,16	8,86	?			0,25			1,25	0,14	0,007	?		?		0,88	1,06	80,51
3	poliment a zlacení	1,25	4,18	?	3,08	0,18	11,15	0,32			1,24				?	0,034	?			0,11		0,05	77,52
6	Au draperie Panny Marie	1,7	4,90	?	2,59	0,19	9,09	0,38	?		1,64			0,01		0,037				0,21	?	0,12	77,58
8	zlacení lem	1,74	4,91		4,87	0,12	10,74	0,20			0,86			0,01	0,24	0,034			ano	0,09	0,08	1,80	73,26
16	lem (poliment)	1,54	3,95	?	4,48	0,24	14,72	0,30			1,20			0,76	0,13	0,054	0,04		?		0,01	0,09	72,3
4	trůn, opěradlo	0,52	3,39	?	2,77	0,12	10,02	?			0,45			4,16	0,51	0,042	?		0,11	0,07	?	0,09	77,47
18	Masy Panny Marie	1,53	4,96	0,20	4,40	0,35	5,83	0,16			0,79			0,05	0,27	0,015	0,07		?	0,03	0,02	2,31	78,61
5	hruď sv. Anny	1,28	4,72		6,40	0,36	6,49	?			0,56			1,06	0,32	0,031	0,06	0,45	0,09		0,02	0,82	77,11
7	ikamát Panny Marie	1,65	5,59	0,17	7,69	0,63	3,49				0,13	ano	?	?	4,54	0,212	?		0,66		0,09	9,09	65,89
9	rouška sv. Anny	0,22	2,25	?	6,26	0,36	7,83				0,08			0,02	1,20	0,023			0,02			10,77	69,94
12	modré pozadí,	0,63	4,57	0,07	3,21	0,14	9,70				0,16			3,82	0,54	0,03			0,02			0,05	77,03
13	modré pozadí, klín	0,34	1,52	?	1,43	0,11	8,35	?			0,16	ano	0,01	3,68	0,53	0,017			?			0,03	83,76
14	modré pozadí	0,82	2,51	0,12	3,65	0,14	12,23	?			0,15			5,17	0,87	0,048			0,03			0,04	74,19
	Legenda																						
LE	lehké prvky																						
50-75	obsah prvků v %																						
?	sporná přítomnost																						
ano	průkazné, ale nekvantifikovatelné																						

Z polychromované dřevorezby „Sv. Anna Samotřetí“, Mistr mosteckého svorníku, před 1530, bylo změřeno celkem 18 bodů. Z bodových analýz je možné vyvodit následující závěry:

Ve všech měřeních byl ve značném množství zjištěn **vápník (Ca)**, **síra (S)** a **křemík (Si)**. Vysoké obsahy **Ca** souvisejí zejména s použitím křídý (uhličitanu vápenatého), **Si** indikuje četnou přítomnost hlinek. Variabilní, ale celkově vysoký podíl síry prakticky ve všech místech měření musí nutně souviset s příměsemi síranů, zejména sádry (síranu vápenatého) a také barytu (síranu barnatého). **Baryum (Ba)** indikující baryt se však nevyskytuje plošně, ale jen v některých částech malby. Většinou tento výskyt souvisí s použitím barytové běloby v retuších a přemalbách (např. v místech měření 5 - hrud' Panny Marie) nebo 7- inkarnát Panny Marie, a také 2 a 11 - její červený šat), v modré malbě pozadí (měření 12,13,14) se ale může jednat i o přírodní příměs **Ba** v minerálním azuritu. V některých místech **síra (S)** dále koreluje se **rtutí (Hg)**, což indikuje použití rumělky (HgS) v malbě (měření 1,2,11,10,15 a 17). Ve všech měřeních bylo identifikováno také stroncium (**Sr**), které je běžným doprovodným prvkem jak vápníku, tak barya, protože kontaminuje strukturu jak uhličitanu vápenatého, tak síranu barnatého (barytu) nebo i sádry. **Olovo (Pb)** indikující použití olovnaté běloby (uhličitanu olovnatého) je zastoupeno poměrně málo, zvýšené obsahy byly naměřeny jen v místě roušky sv. Anny (měření 9) a v inkarnátu a ve vlasech Panny Marie (měření 7 a 18). V inkarnátu byla identifikována i rumělka (HgS). Malba na dřevorezbě obsahuje dále **hlinky (Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe)**, a dále pak kovové fólie s obsahem **ryzího zlata (Au)**, **stříbra (Ag)** nebo i **Zwischgoldu (Au, Ag)**.

Výskyt hlinek lze vymapovat zejména dle zvýšených obsahů **Ti**, protože běžné prvky silikátů (např. **Si, Al, Fe**) se hojně vyskytují i v prašných nečistotách. Hlinky se vyskytují např. v polimentech pod kovovými fóliemi (měření 1,2,3,6,8,16,4 a 18). V měření 18 je možné, že se pod žlutými vlasy nachází plátková fólie nízko karátového zlata nebo i Zwischgold. **Stříbrná fólie (Ag)** společně s **cínovou fólií (Sn)** na polimentu byla identifikována v místě červeného šatu Panny Marie (měření 2,11). Je možné předpokládat brokát. Pouze **stříbrná fólie (Ag)** pak byla nalezena v polštáři (měření 1), v zelených šatech Sv. Anny (měření 5) a na ztmavlém lemu (měření 16). **Zlato (Au)** bylo identifikováno v měřeních 3,6, 8 a pravděpodobně i na trůnu - opěradle (měření 4). Výskyt **mědi (Cu)** souvisí s přítomností měďnatého pigmentu (azurit nebo měděnka). Smalt je indikován přítomností **kobaltu (Co)** a **niklu (Ni)**, zejména v měření 13. Výrazněji zvýšené obsahy **zinku (Zn)** indikují použití zinkové běloby, která, podobně jako již zmíněná barytová běloba souvisí s pozdějšími úpravami (přemalby či retuše). Lokální výskyt **chromu (Cr)** v červeném šatu může také poukazovat na retuše, např. chromová oranží nebo červení.



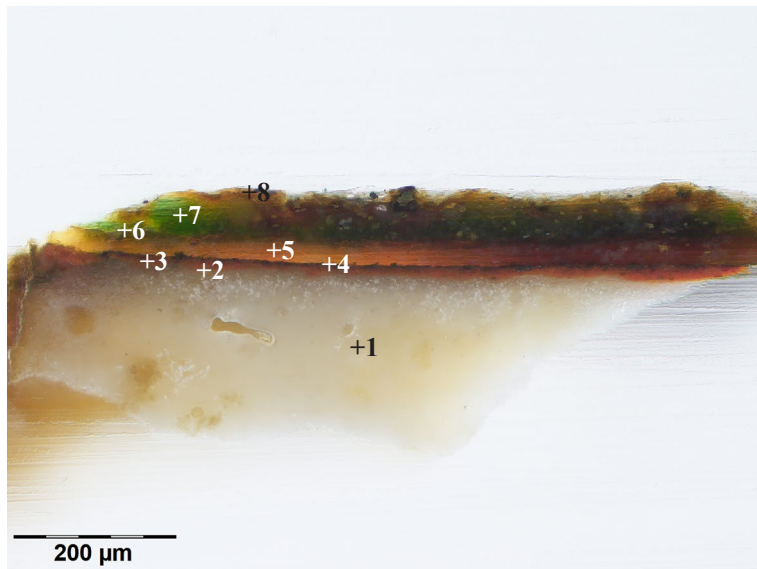
(Foto J. Hradilová)



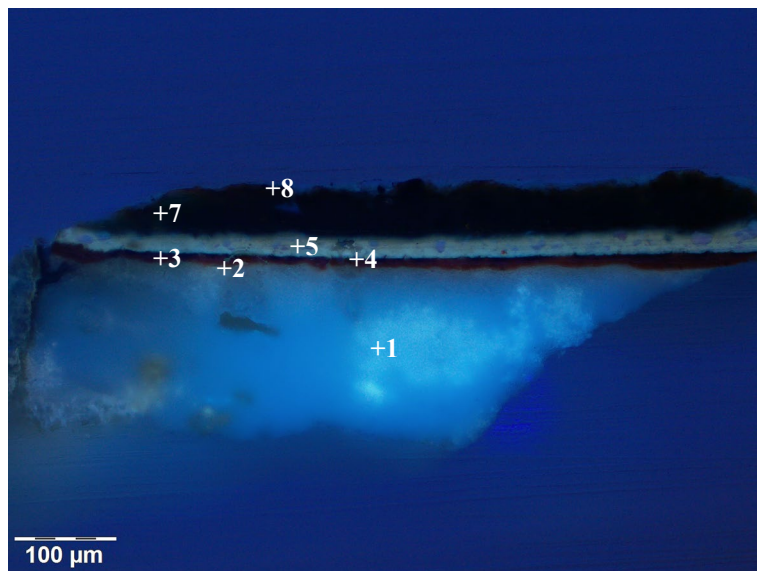
- J1841 - 1 červený polštář
- J1841 - 2 zlatá drapérie sv. Anny, defekt
- J1841 - 3 modré pozadí
- J1841 - 4 okraj, pás
- J1841 - 5 rub pláště Panny Marie
- J1841 - 6 trůn, část stříbrná
- J1841 - 8 pravá ruka sv. Anny
- J1841 - 9 zlacení pod kolenem Panny Marie
- J1841 - 10 nad hlavou sv. Anny, klín
- J1841 - 11 nad hlavou Ježíška

(J1841-1) Sv. Anna Samotřetí

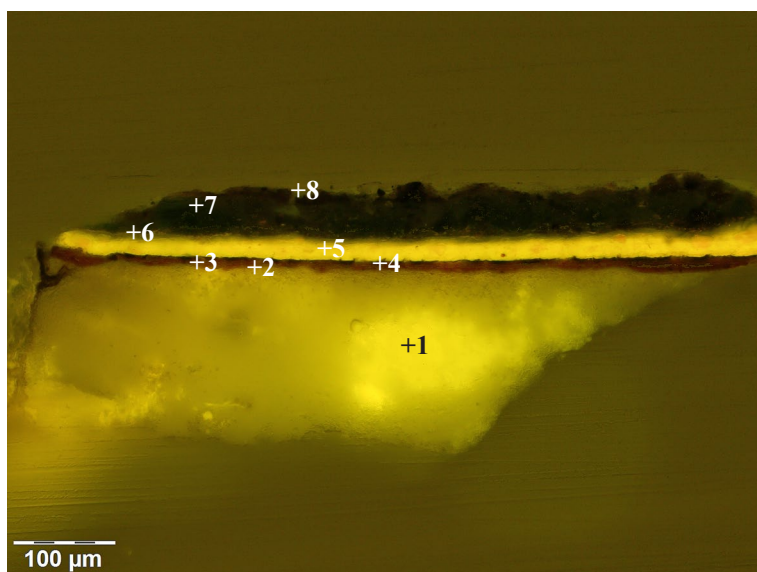
Lokalizace: červený polštář, spodní část vzorku



bílé odražené světlo, zvětšení 200x, spodní část vzorku



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 200x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 200x

Popis a interpretace vrstev

1. světlý křivo-křídový podklad - vrstva přírodní křídý (CaCO_3) s velmi malou příměsí silikátů (Si, Al) a možná i sádry, pojivo je proteinové; v podkladu byly identifikovány rozsivky a foraminifery (rozsivky mohou pocházet z příměsí jílové horniny s obsahem rozsivek).

2. proteinová izolace

3. poliment - přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti a menším zastoupením křemene a slíd; $\text{K/Ti} < 1$; příměs křídý (CaCO_3)

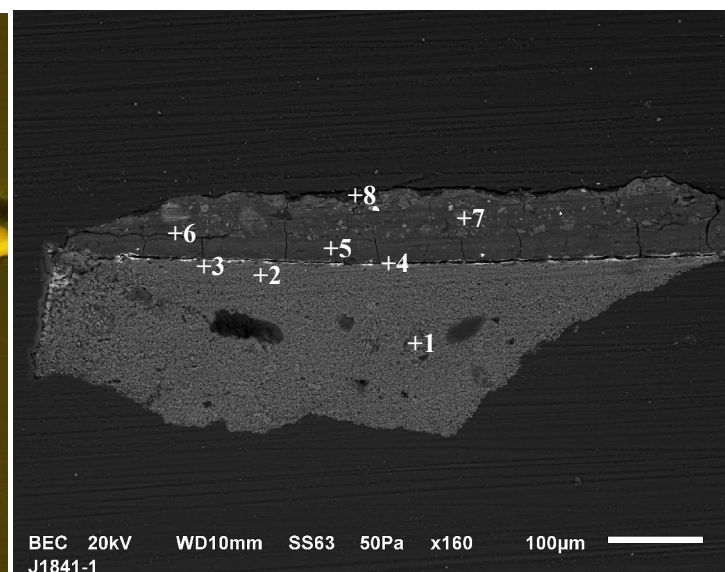
4. plátkové stříbření (Ag) s korozí na Ag_2S a AgCl

5. pryskyřičná lazura obarvená již degradovanými zrny červeného organického barviva sráženého s kamencem hlinito-draselným ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), s olovnatou bělobou ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), s malou příměsí křídý (CaCO_3) a drobnými zrnky rumělky (HgS); barvivem je nejspíše kraplak - mořena barvířská (*Rubia tinctorum* aj., rod Rubiceae - mořenový lak; identifikován byl především alizarin jako jeho hlavní složka

6. povrchové nečistoty

7. přemalba - zelená lazura - měděnka (octany Cu) s určitým podílem uhličitánů (malachit) a chloridů Cu (atakamit - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), příměs křídý

8. zežloutlý lak a povrchové nečistoty

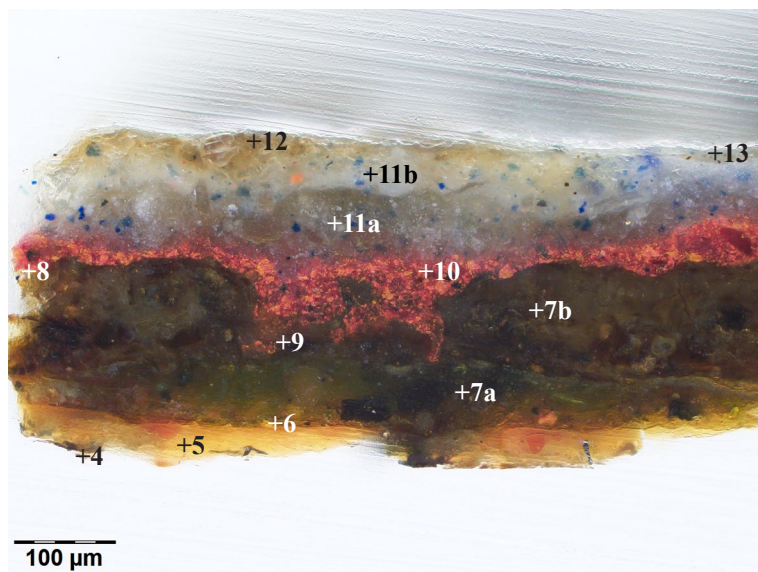


SEM snímek, obraz v odražených elektronech

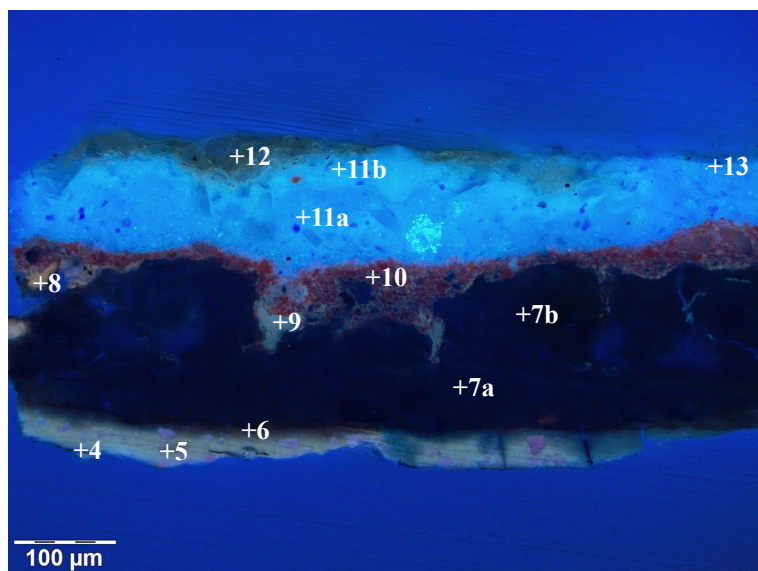
(J1841-1) Sv. Anna Samotřetí

Lokalizace: červený polštář, vrchní část vzorku

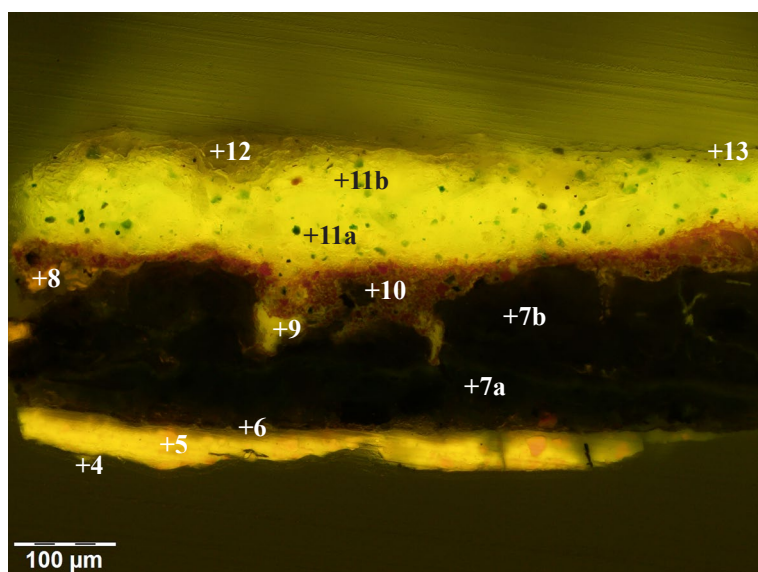
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 200x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 200x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 200x

4. **fragmenty plátkového stříbrění (Ag) s korozi na Ag_2S**

5. **pryskyřičná lazura** obarvená již degradovanými zrny červeného organického barviva sráženého s kamencem hlinito-draselným ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), s olovnatou bělobou ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), s malou příměsí křídly ($CaCO_3$) a drobnými zrnky rumělký (HgS); barvivem je nejspíše kraplak - mořena barvířská (*Rubia tinctorum* aj., rod *Rubiceae* - mořenový lak; identifikován byl především alizarin jako jeho hlavní složka

6. **povrchové nečistoty**

7. **přemalba - zelená olejovo-pryskyřičná lazura** - místy dvojvrstvá měděnka (octany Cu) s určitým podílem uhličitanů (malachit) a chloridů Cu (atakamit - $Cu_2(OH)_3Cl$), příměs křídly; olejovo-pryskyřičná

8. **fragment zežloutlého laku a povrchové nečistoty**

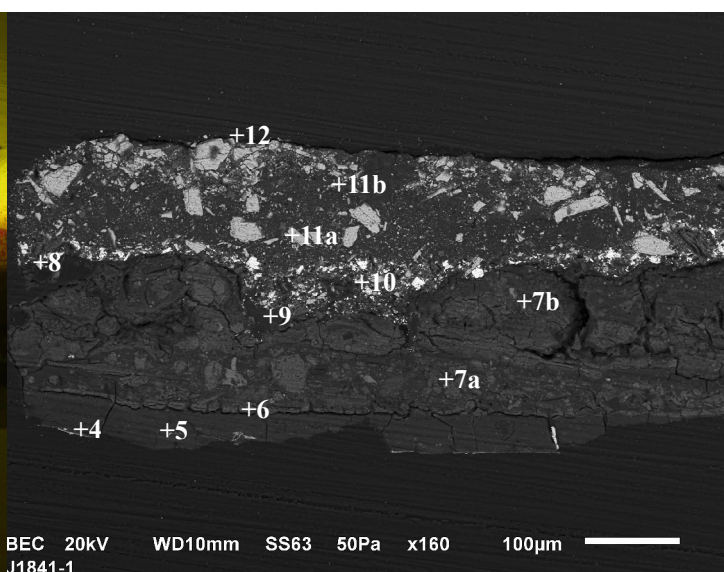
9. **izolace?**

10. **olejem pojená přemalba** - zateklá vrstva převážně rumělký (HgS) s příměsí minia (Pb_3O_4) a ultramarínu

11. **přemalba** - dvojvrství (11a,b) pravděpodobně litoponu ($BaSO_4 + ZnS$) s malou příměsí zinkové běloby (ZnO), pigmentované ultramarínem $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}[(SO_4)_2S,Cl,(OH)]_2$

12. **olejová patina**

13. **lak nebo izolace**



BEC 20kV
J1841-1

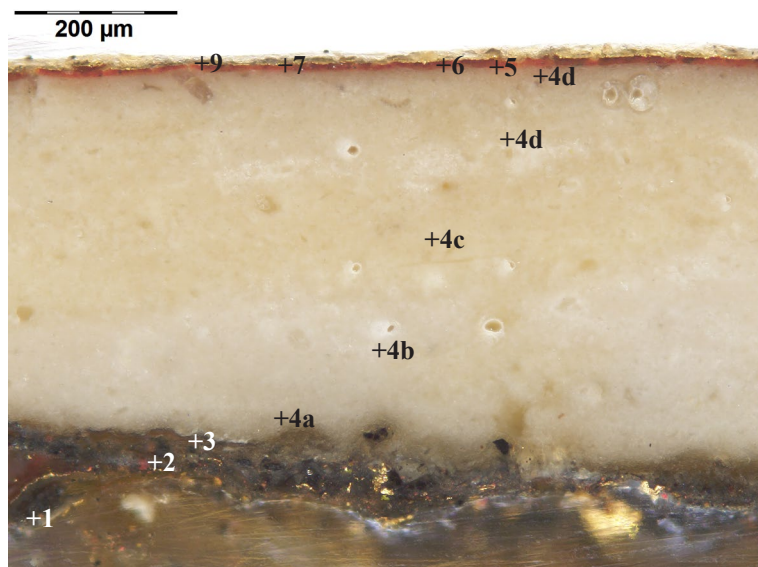
WD10mm SS63 50Pa x160 100μm

SEM snímek, obraz v odražených elektronech

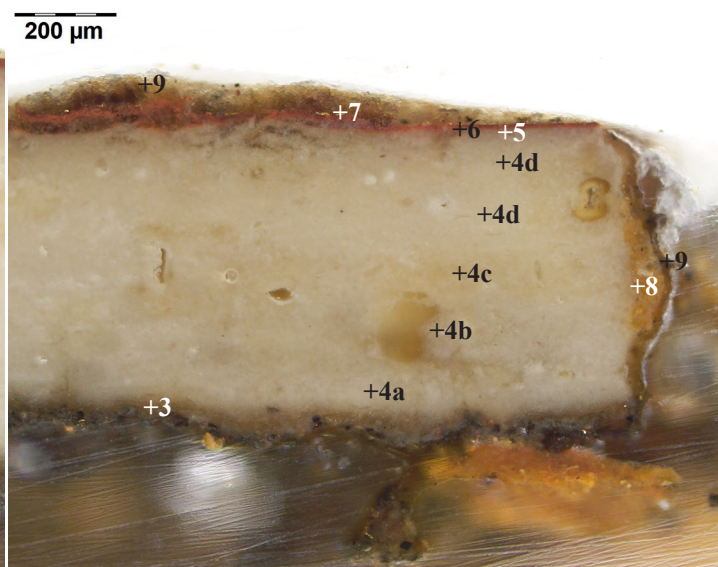
(J1841-2) Sv. Anna Samotřetí

Lokalizace: zlatá drapéria sv. Anny, defekt

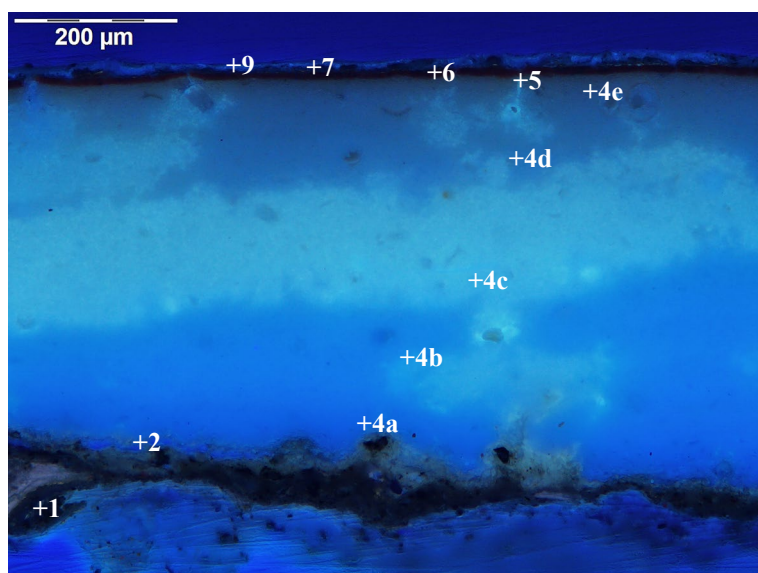
Popis a interpretace vrstev



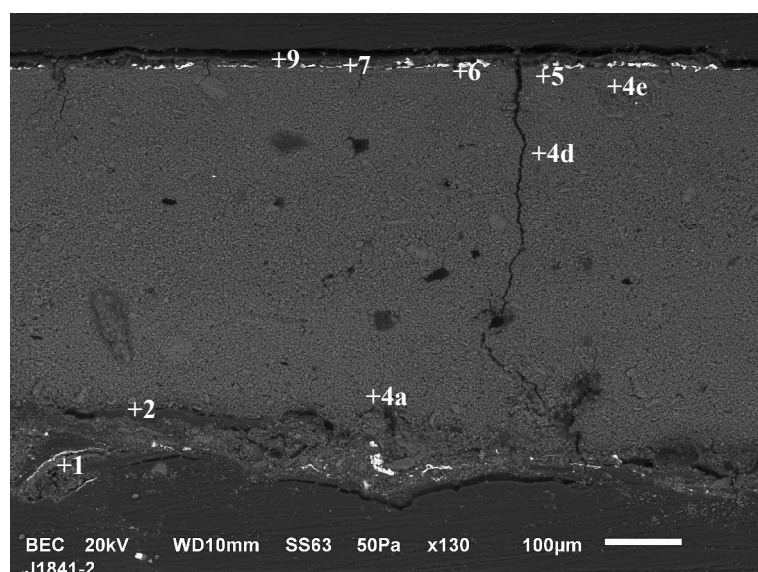
bílé odražené světlo, zvětšení 160x



bílé odražené světlo, zvětšení 100x



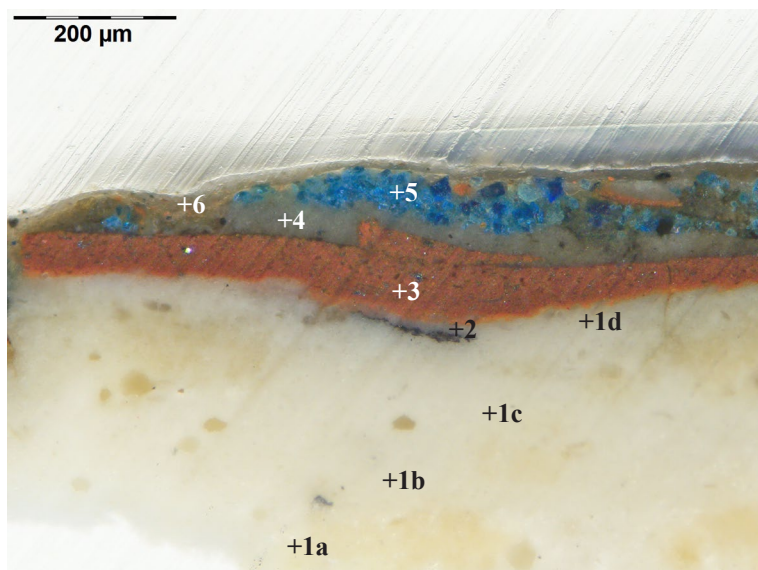
UV fluorescence 365 nm, zvětšení 160x



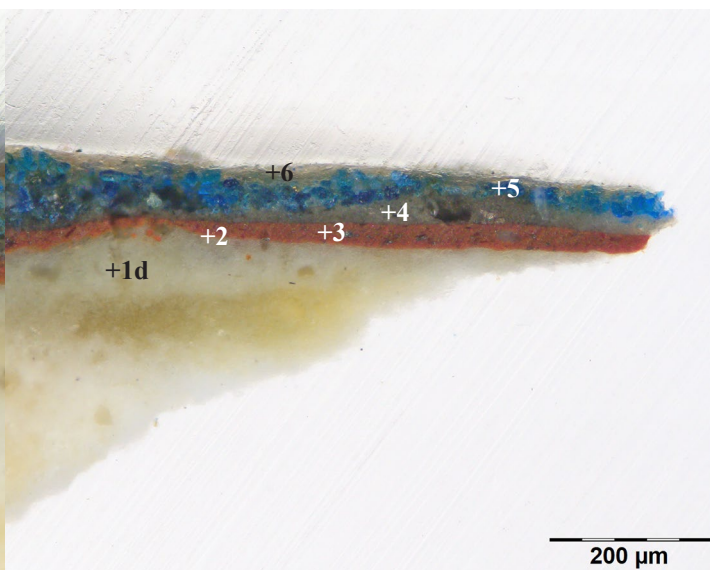
SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. zbytky zlacení (ryzí Au) s lazurou obsahující červené organické barvivo a fluorit (CaF_2), dále přítomna sádra a další pigmenty
2. šedá vrstva - hlinky s vysokými podíly oxidů Ti (TiO_2), uhlíkatá čern a kousky Au
3. proteinová izolace
4. světlý klišo-křídový podklad - vícevrstvi (4a, až e) přírodní křídly (CaCO_3) s velmi malou příměsí silikátů (Si, Al) a možná i sádry, pojivo je proteinové; v podkladu byly identifikovány rozsivky a foraminifery (rozsivky mohou pocházet z příměsí jílové horniny s obsahem rozsivek).
5. proteinová izolace
6. poliment - přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti a menším zastoupením křemene a slíd; $\text{K/Ti} < 1$; příměs křídly (CaCO_3)
7. fragmentární plátkové zlacení
8. přemalba - vrstva žluté hlinky s vysokým obsahem Ti, s příměsí olovnaté běloby a barytu, zateklá pod podklad; lokálně zrna chromové červeně
9. olejová lazura (patina) - hnědastá vrstva s obsahem hlinek a sádry

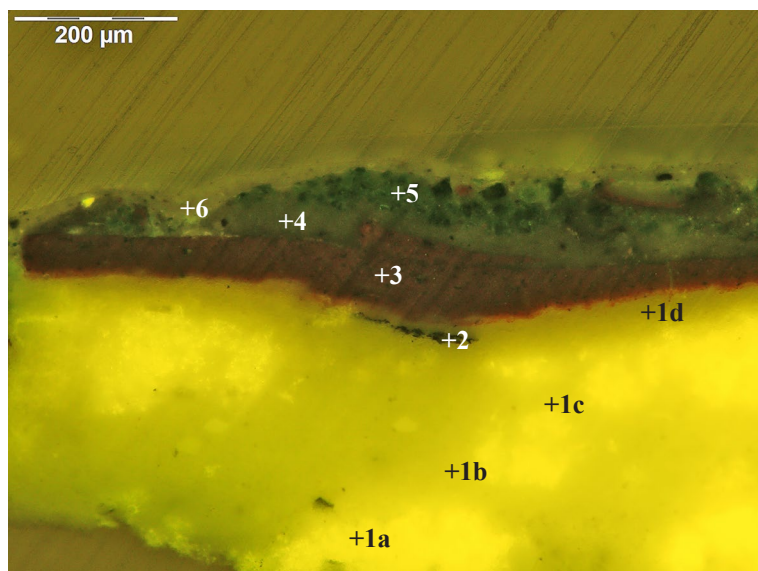
Lokalizace: modré pozadí u červeného polštáře



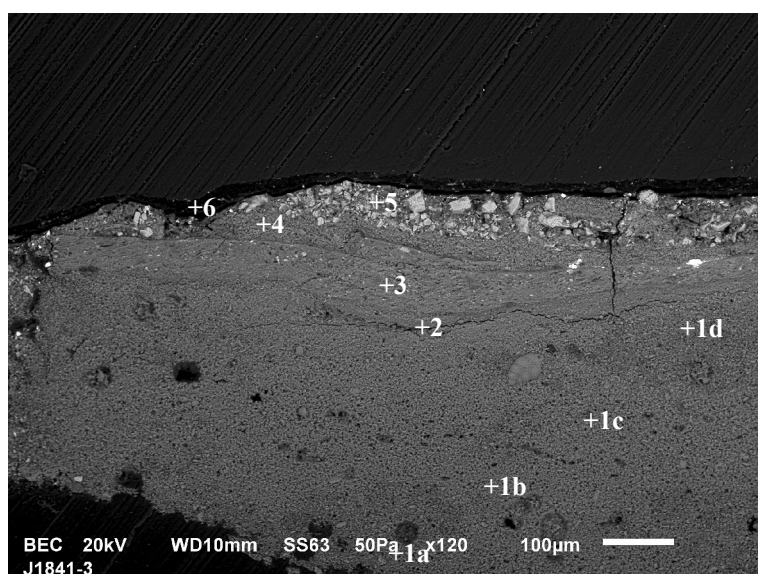
bílé odražené světlo, zvětšení 160x



bílé odražené světlo, zvětšení 160x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 160x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. světlý **kliho-křídový podklad** - vícevrství (1a, až d) přírodní křída (CaCO_3) s velmi malou příměsí silikátů (Si, Al) a možná i sádry, pojivo je proteinové; v podkladu byly identifikovány rozsivky a foraminifery (rozsivky mohou pocházet z příměsí jílové horniny s obsahem rozsivek); u povrchu uhlikatá čern

2. **proteinová izolace**

3. **přesah polimentu** - přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti a menším zastoupením křemene a slid; $\text{K/Ti} < 1$; příměs křída (CaCO_3); pojivo polimentu je kolagenní (kliš/želatina) a minoritně je zastoupeno vejce (bílkový protein); poliment je tónován grafitem a hrubozrnným hematitem

4. **šedá podmalba** - křída (CaCO_3) s malou příměsí sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hlinek a s drobnými zrnky uhlikaté černě; kousky Ag, korodovaného na Ag_2S a AgCl

5. **malba** - vrstva azuritu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) s malou přírodní příměsí malachitu ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) - oba minerály z oxidačních zón ložisek mědi; příměs křída a sádry, fragmenty hlinek bolusového typu

6. **přemalba (patina?)** - lazurní olejomalba s obsahem křída, ultramarínu, chromové červeně, uhlikaté černě

Lokalizace: modré pozadí u červeného polštáře

Vyhodnocení MALDI - TOF analýza proteinu v polimentu, měřeno ze sypkého vzorku



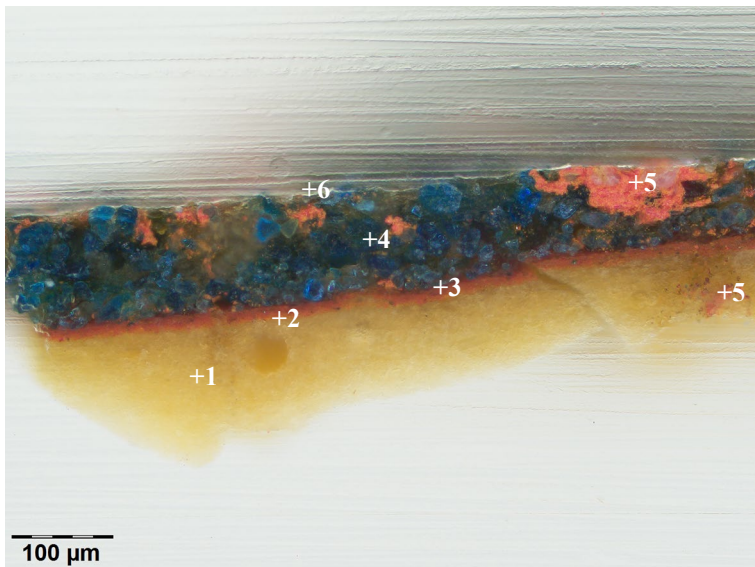
Accession	Protein	Peptides
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	19
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	15
CO1A2_CANFA	Collagen alpha-2(I) chain	10
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	8
OVAL_CHICK	Ovalbumin	2
TRYP_PIG	Trypsin	2

Ve vzorku polimentu byla identifikována směs proteinů (kolageny a vaječné proteiny - kliš a vaječný bílek). Pravděpodobně byl poliment pojen klišovým pojivem a na lepení - adhezivum k plátkové kovové fólie byl použit bílek. V tomto případě jde o přesah polimentu do malby pozadí. Na tomto fragmentu je také viditelná zkorodovaná Ag fólie, která v nábrusu chybí.

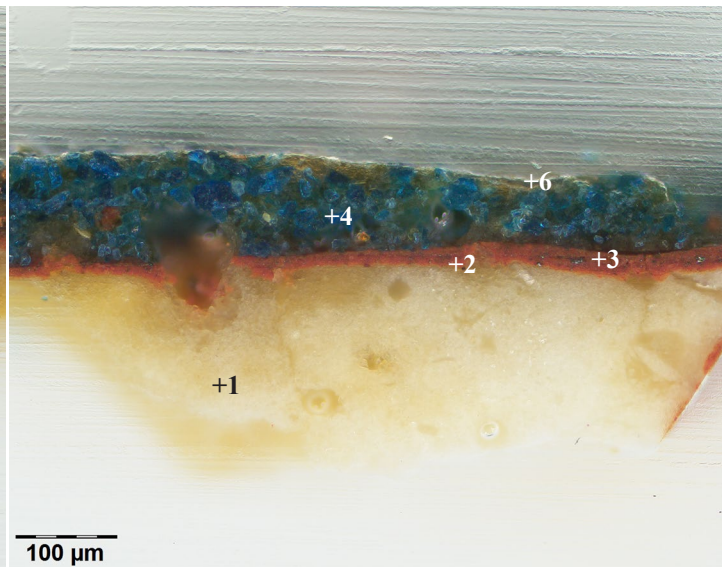
Vyhodnocení MALDI - TOF analýza proteinu v podkladové vrtvě, polimentu a modré, měřeno ze sypkého vzorku

Accession	Protein	Peptides
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	23
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	20
CO1A1_RAT	Collagen alpha-1(I) chain	16
CO1A2_CANFA	Collagen alpha-2(I) chain	12
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	12
TRYP_PIG	Trypsin	2
OVAL_CHICK	Ovalbumin	2
CO3A1_HUMAN	Collagen alpha-1(III) chain	2
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	2
TENP_CHICK	Protein TENP	1

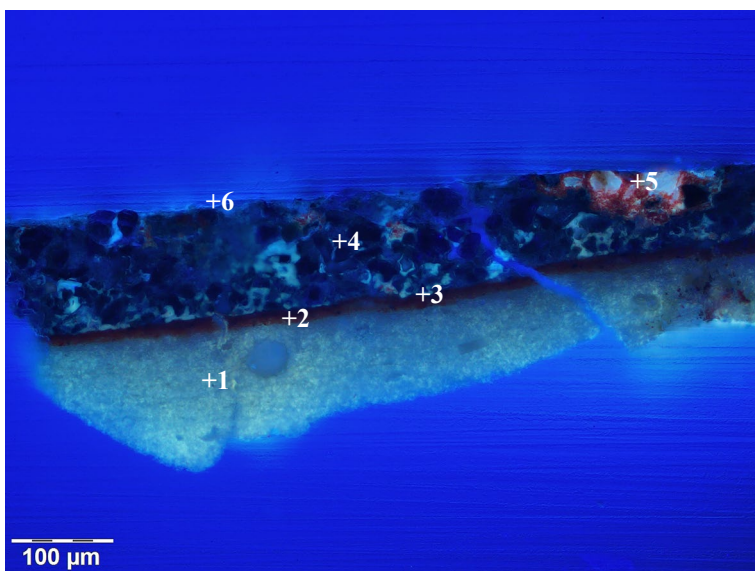
Ve vzorku celého souvrství (podklad, poliment a modrý azurit) byla identifikována směs proteinů (kolageny a vaječné proteiny - kliš a vaječný bílek). S největší pravděpodobností byl azurit pojen klišem.



bílé odražené světlo, zvětšení 200x



bílé odražené světlo, zvětšení 200x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 200x

1. světlý **kliho-křídový podklad** - fragment podkladové vrstvy přírodní křídý (CaCO_3) s velmi malou příměsí silikátů (Si, Al) a možná i sádry, pojivo je proteinové; v podkladu byly identifikovány rozsívky a foraminifery (rozsívky mohou pocházet z příměsí jílové horniny s obsahem rozsivek)

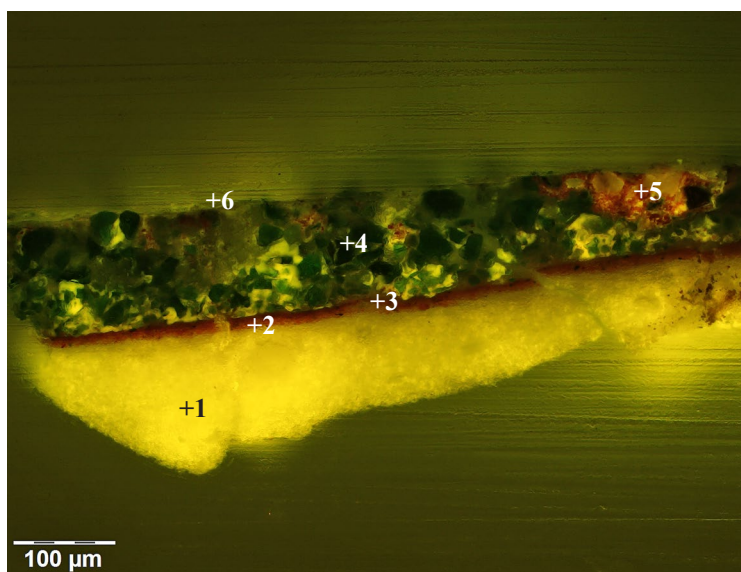
2. **proteinová izolace**

3. **přesah polimentu?** - přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti a menším zastoupením křemene a slid; $\text{K/Ti} < 1$; příměs křídý (CaCO_3); poliment tónován grafitem a hrubozrnným hematitem

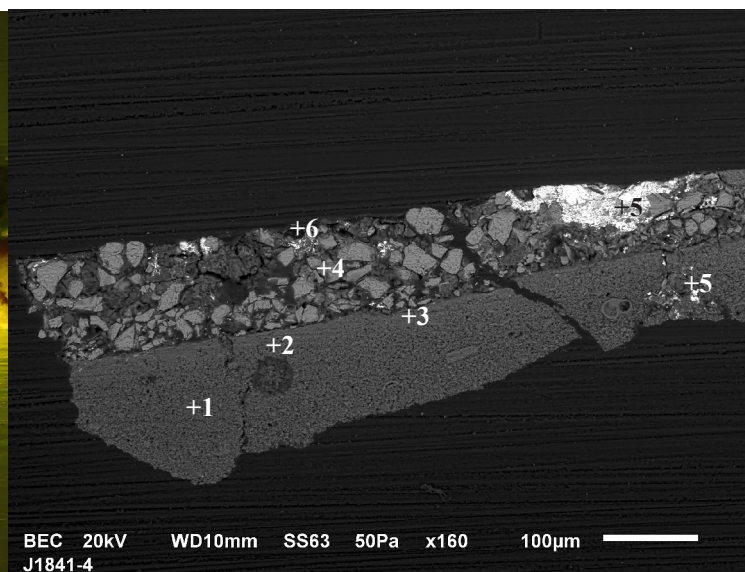
4. **vrstva azuritu** ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) s malou přírodní příměsí malachitu ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) - oba minerály z oxidačních zón ložisek mědi; příměs křídý

5. **olejová přemalba** - zateklá vrstva s obsahem rumělký (HgS) a minia (Pb_3O_4), příměs sádry $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; vrstva zateklá i do podkladu

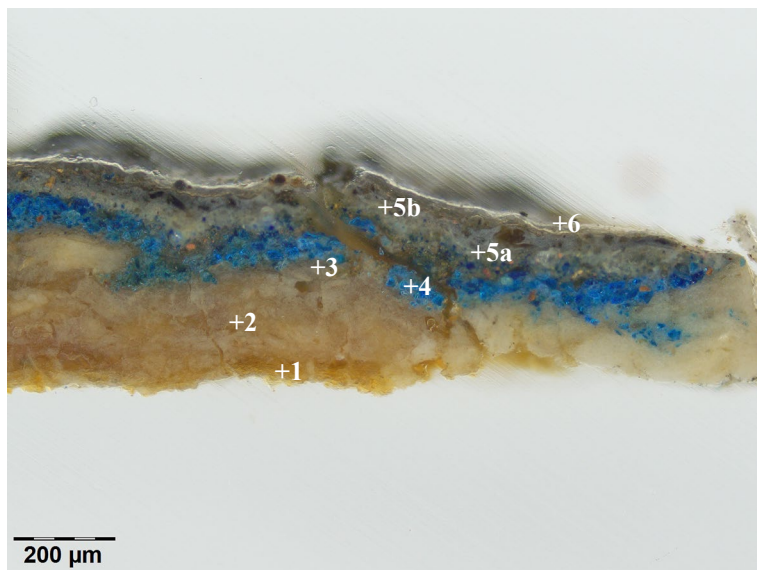
6. **lak**



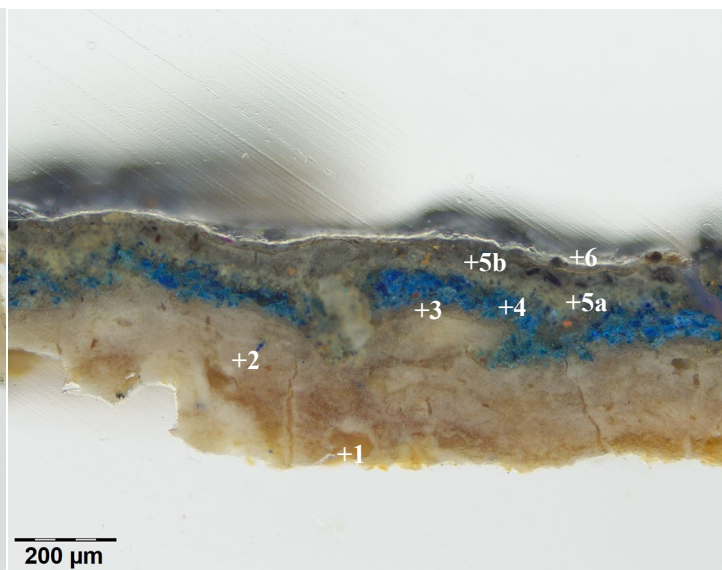
UV fluorescence 470 nm, zvětšení 200x



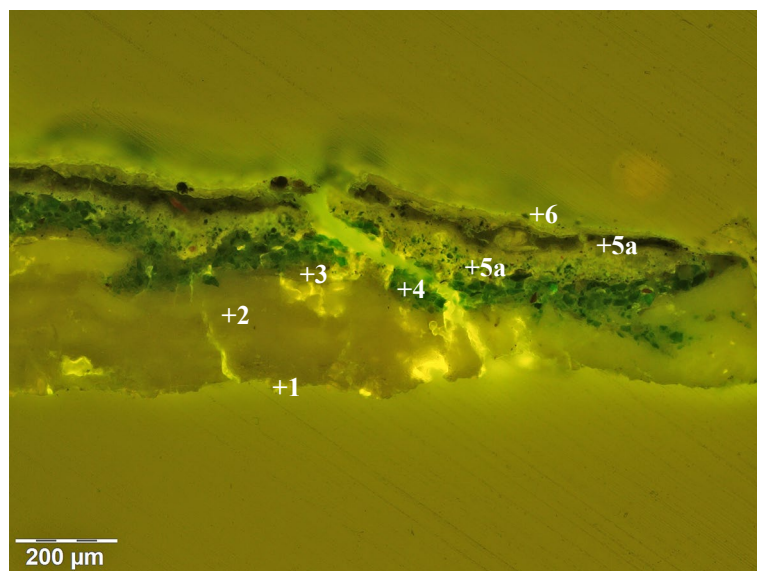
SEM snímek, obraz v odražených elektronech



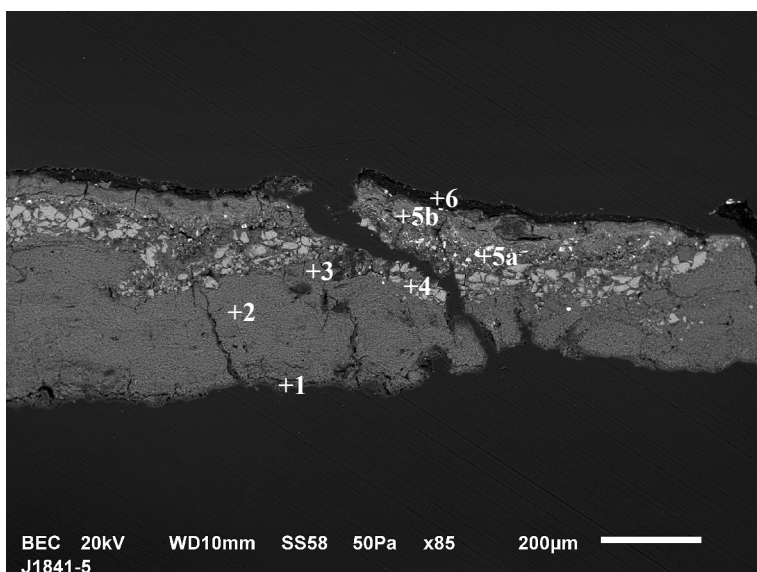
bílé odražené světlo, zvětšení 100x



bílé odražené světlo, zvětšení 100x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 100x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. proteinová izolace

2. světlý **kliho-křídový podklad** - fragment podkladové vrstvy přírodní křídý (CaCO_3) s velmi malou příměsí silikátů (Si, Al) a možná i sádry, pojivo je proteinové; v podkladu byly identifikovány rozsivky a foraminifery (rozsivky mohou pocházet z příměsí jílové horniny s obsahem rozsivek)

3. fragmentární šedá podmalba

4. **vrstva azuritu** ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) s malou přírodní příměsí malachitu ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) - oba minerály z oxidačních zón ložisek mědi; příměs křídý; značně porušená

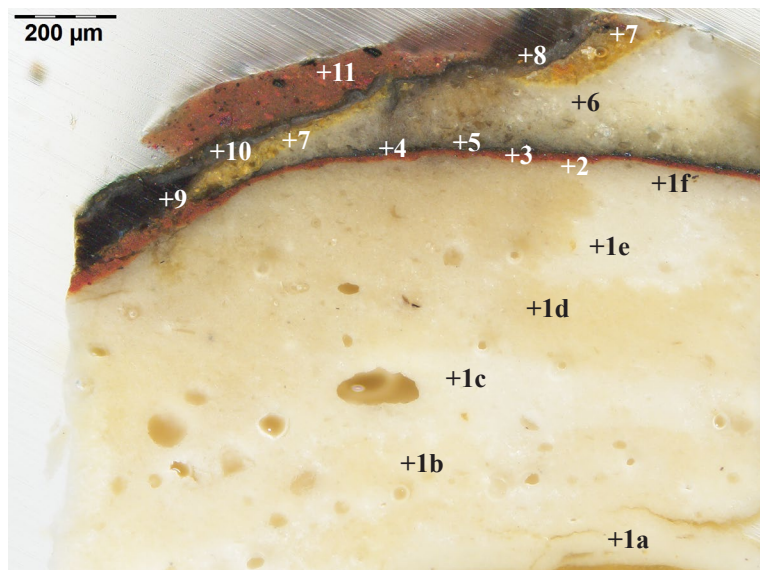
5. **přemalba - dvojvrství (5a,b)** pravděpodobně litoponu ($\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$) s malou příměsí zinkové běloby (ZnO), pigmentované ultramarínem $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[(\text{SO}_4)_2\text{S,Cl,}(\text{OH})_2]$, ve vrstvě 5b příměs uhlíkaté černě

6. lak?

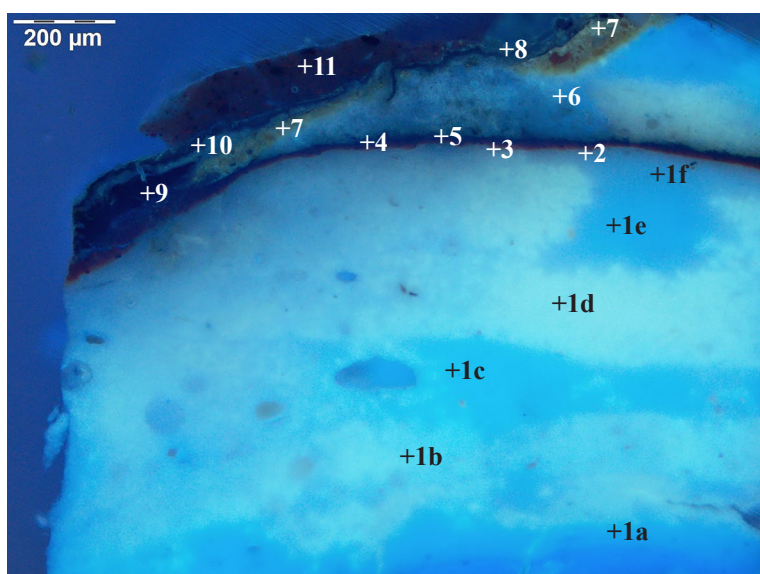
(J1841-6) Sv. Anna Samotřetí

Lokalizace: trůn, část stříbrná

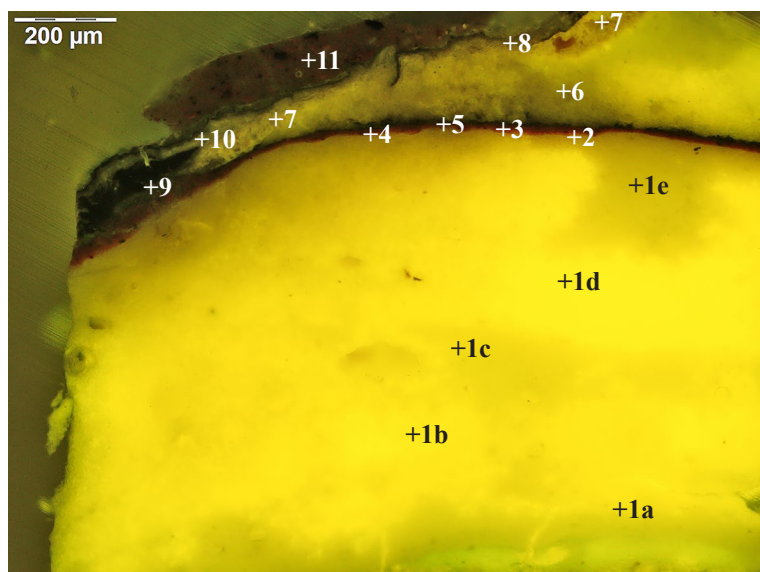
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 100x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 100x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 100x

1. světlý **kliho-křídový podklad** - fragment podkladové vrstvy přírodní křídý (CaCO_3) s velmi malou příměsí silikátů (Si, Al) a možná i sádry, pojivo je proteinové; v podkladu byly identifikovány rozsivky a foraminifery (rozsivky mohou pocházet z příměsí jílové horniny s obsahem rozsivek)

2. **proteinová izolace**

3. **poliment** - přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti a menším zastoupením křemene a slíd; $\text{K/Ti} < 1$; příměs křídý (CaCO_3); poliment je tónován grafitem a hrubozrnným hematitem

4. **zkorodovaný stříbrný plátek (Ag)** s korozí na Ag_2S a AgCl

5. **fragment Cu lazury**

6. **křídový tmel** - CaCO_3 s malou příměsí sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

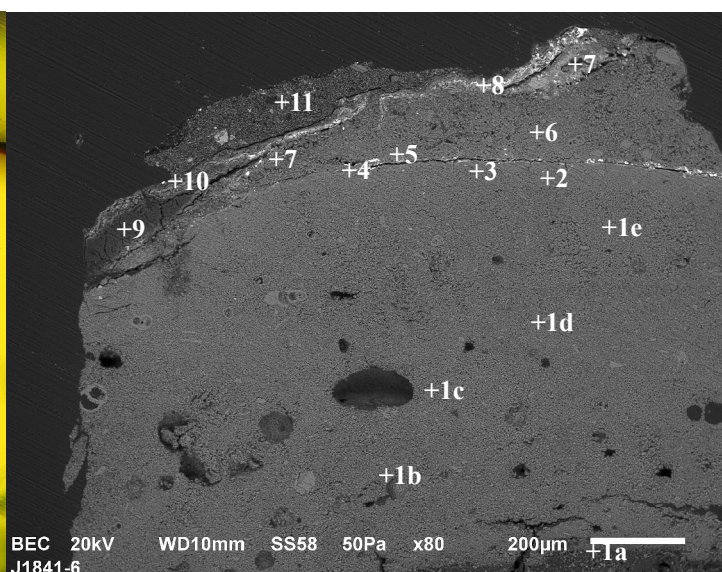
7. **přemalba - nový poliment** - železem bohaté hlínky s příměsí křídý, sádry a olovnatého pigmentu (masikot nebo olovnatá běloba),

8 **fragmentární stříbro** - Ag s korozí na sulfid stříbrný (Ag_2S) a chlorid stříbrný (AgCl)

9. **tmavá lazura** s převahou uhlíkaté černě a hlinek

10 **lak? a povrchové nečistoty, křída, sádra**

11. **přemalba** - železitě hlínky, křída a sádra, zrna kostní a uhlíkaté černě, hematitu, možná příměs červeného organického barviva

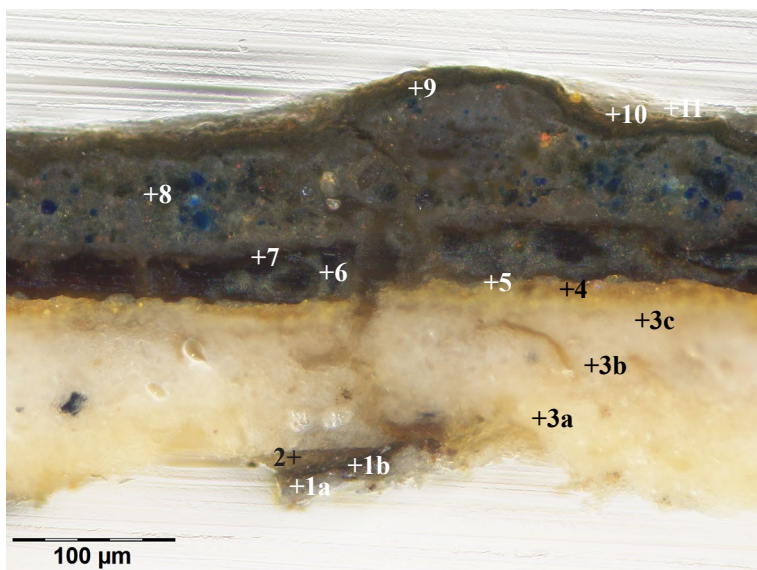


SEM snímek, obraz v odražených elektronech

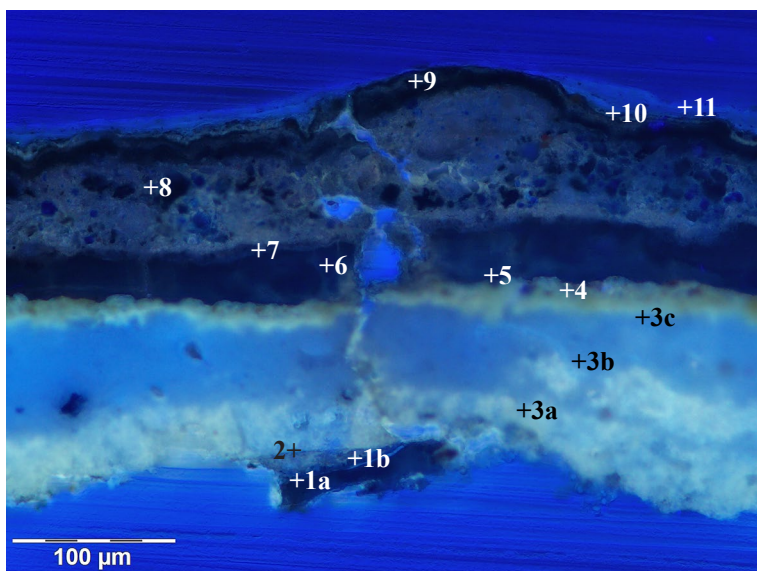
(J1841-8) Sv. Anna Samotřetí

Lokalizace: pravá ruka sv. Anny

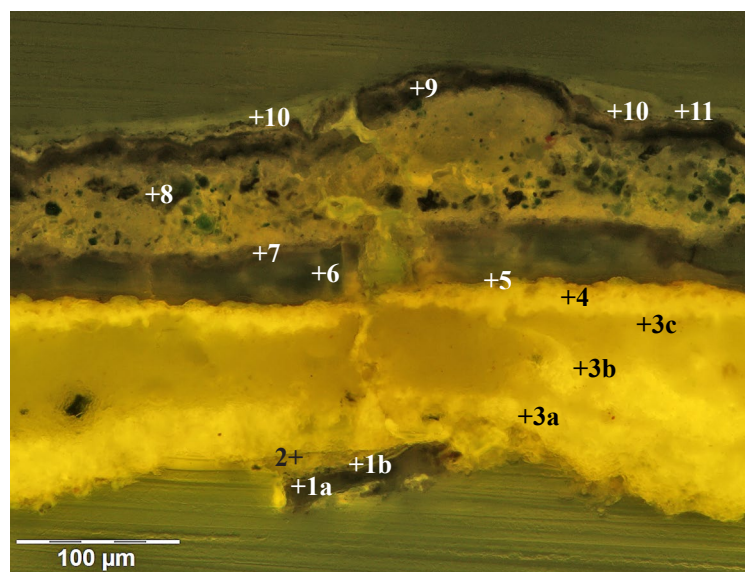
Popis a interpretace vrstev



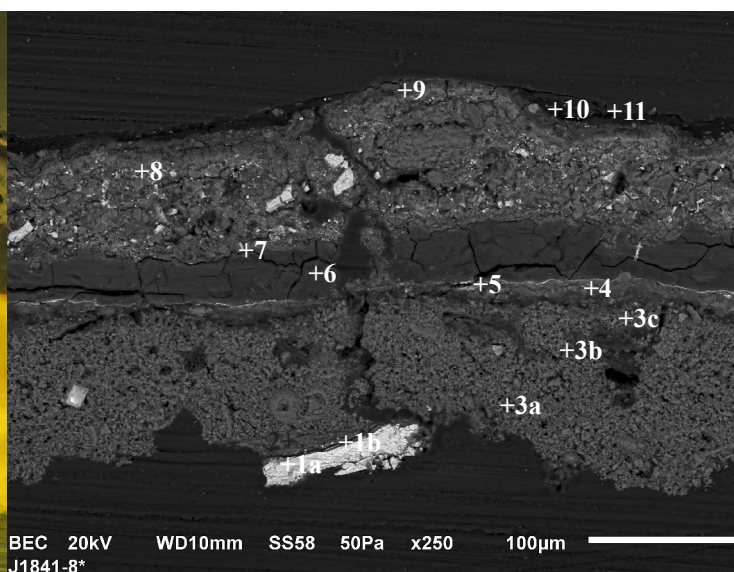
bílé odražené světlo, zvětšení 320x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x



UV fluorescence 365 470, zvětšení 320x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

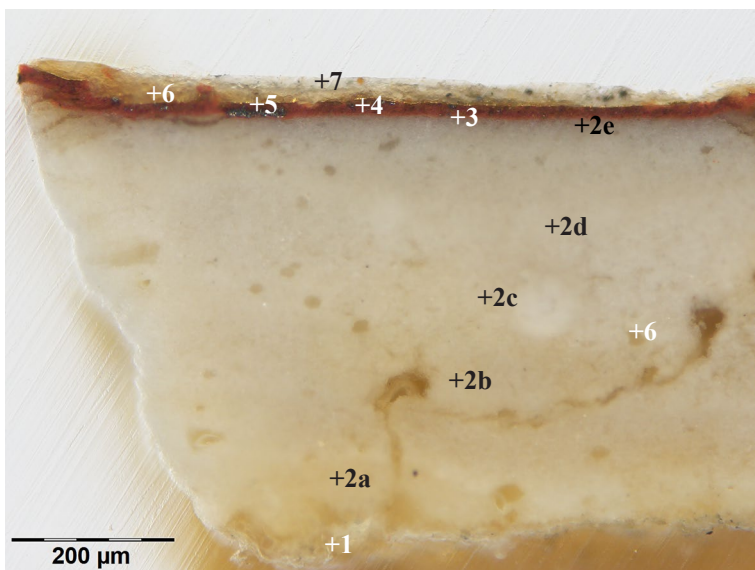
1. **cínový mor** - zdegradovaný cín (Sn) a fragment zkorodovaného stříbrného plátku (Ag)
2. **izolace (lak?)** zateklá po krakele z horních vrstev
3. **křídový podklad** (3 nátěry a,b,c) směs CaCO_3 a malá příměs sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
4. **nový? poliment** - železem bohaté hlinky s příměsí křídly, sádry a olovnatého pigmentu (masikot nebo olovnatá běloba); vrstva je shodná s vrstvou 7 ve vzorku J1841-6, obsahuje proteiny
5. **fragmentární stříbro** - Ag s korozí na sulfid stříbrný (Ag_2S) a chlorid stříbrný (AgCl)
6. **olejovo-pryskyřičná lazura** s obsahem Cu pigmentu - pravděpodobně měděnka
7. **proteinová izolace** zateklá po krakele (viditelné v UV fluorescenci 365 a 470 nm)
8. **přemalba - tempera** s obsahem sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hlinek, ultramarínu a přírodního barytu; vysoký obsah proteinů
9. **scelovací patina** - křída, čern
10. **lak a povrchové nečistoty**
11. **lak a nečistoty**

Výhodnocení MALDI - TOF analýza proteinu v polimentu, měřeno ze sypkého vzorku

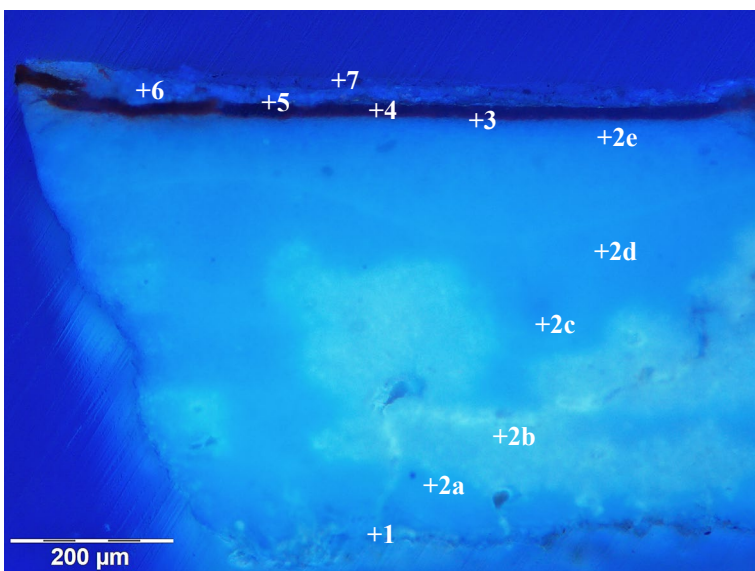


Accession	Protein	Peptides
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	30
CO1A1_RAT	Collagen alpha-1(I) chain	21
CO1A1_MAMAE	Collagen alpha-1(I) chain	20
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	18
CO1A1_MOUSE	Collagen alpha-1(I) chain	17
CO1A1_CHICK	Collagen alpha-1(I) chain	13
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	8
CO2A1_RAT	Collagen alpha-1(II) chain	5
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	5
TRYP_PIG	Trypsin	2
K1C15_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 15	2
K1C3_XENLA	Keratin, type I cytoskeletal 47 kDa (Fragment)	2
CO5A1_CRILO	Collagen alpha-1(V) chain	2
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	2

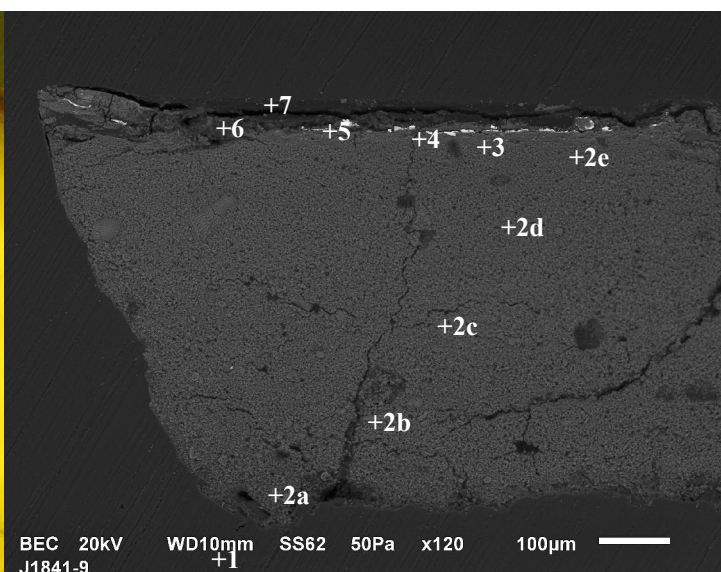
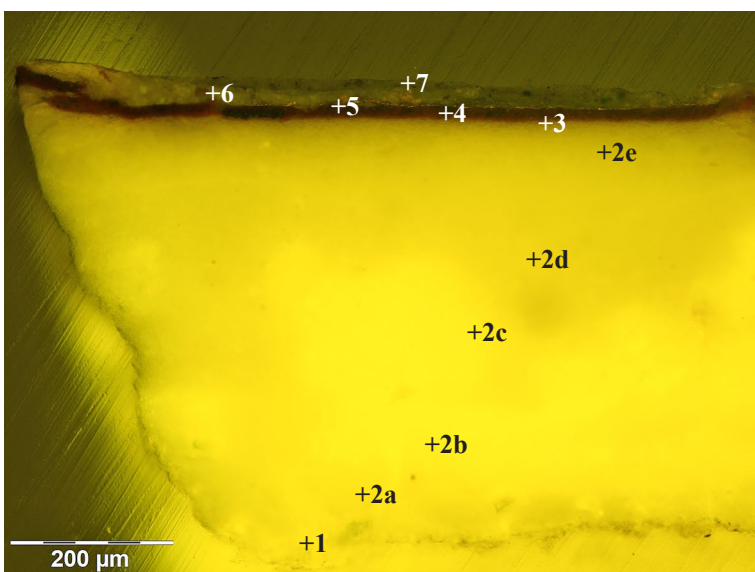
Ve vzorku žlutého polimentu byly identifikovány kolageny (klih/želatina).



bílé odražené světlo, zvětšení 160x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 160x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. proteinová izolace

2. světlý klišo-křídový podklad - vícevrství (2a až 2e) přírodní křídý (CaCO_3) s výraznou příměsí sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) až do 10 %

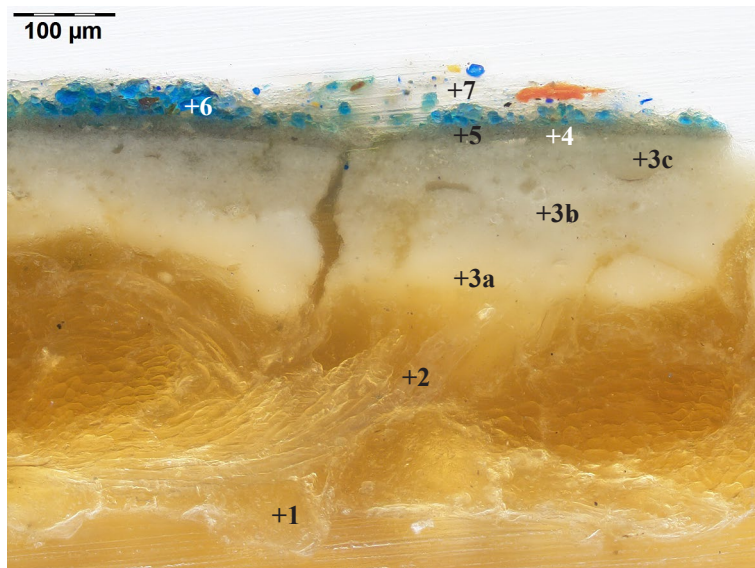
3. proteinová izolace

4. poliment - přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti a menším zastoupením křemene a slíd; $\text{K/Ti} < 1$; příměs křídý (CaCO_3); poliment je tónován grafitem a možná i kostní černí

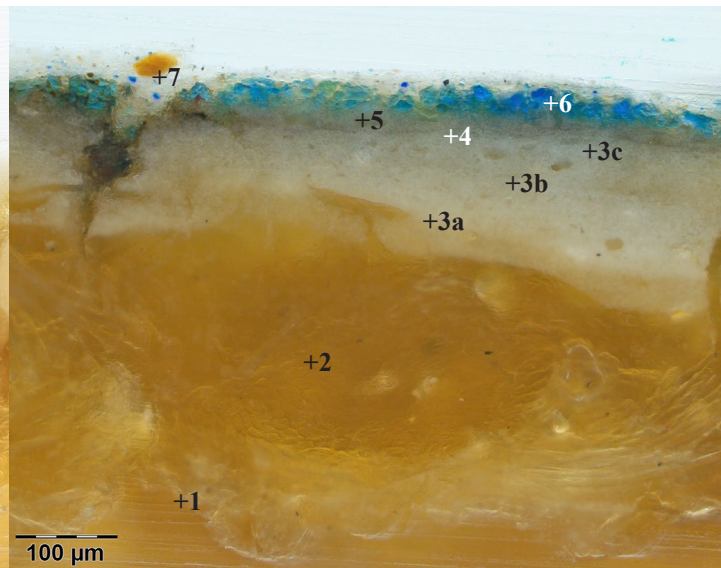
5. plátkové zlacení

6. olejová lazura (patina) - hnědavá vrstva s obsahem hlinek, sádry a/nebo křídý

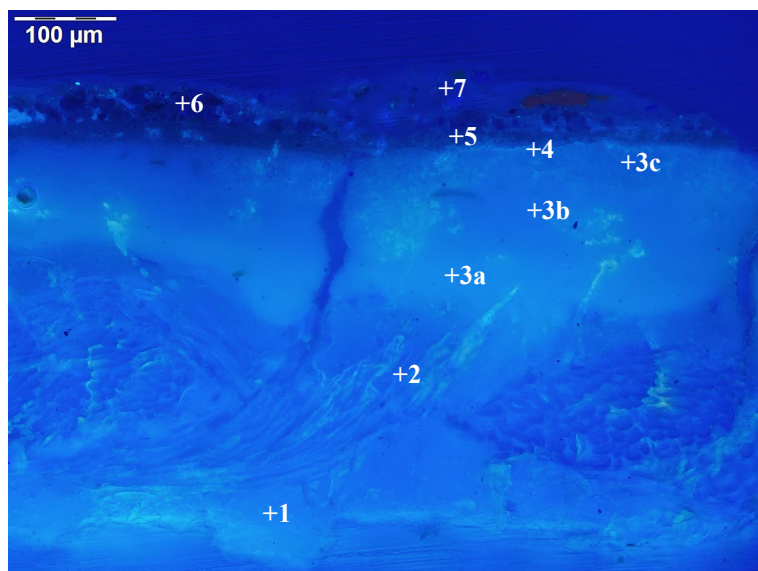
7. lak



bílé odražené světlo, zvětšení 200x

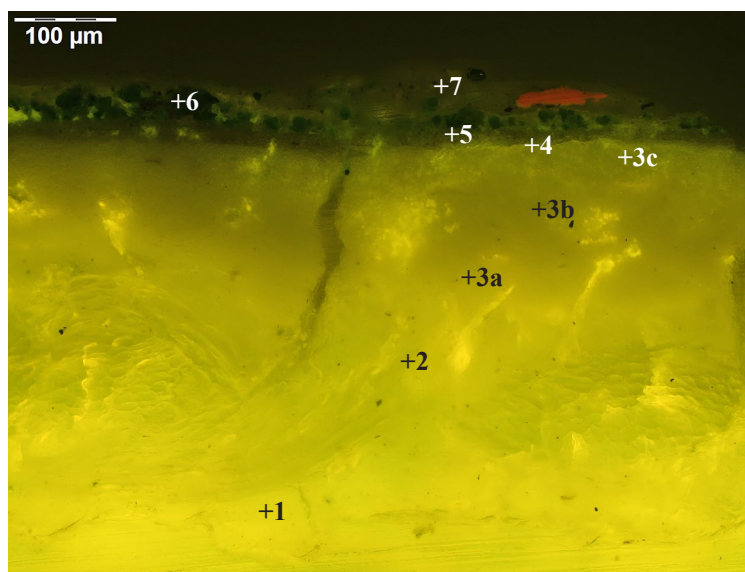


bílé odražené světlo, zvětšení 200x

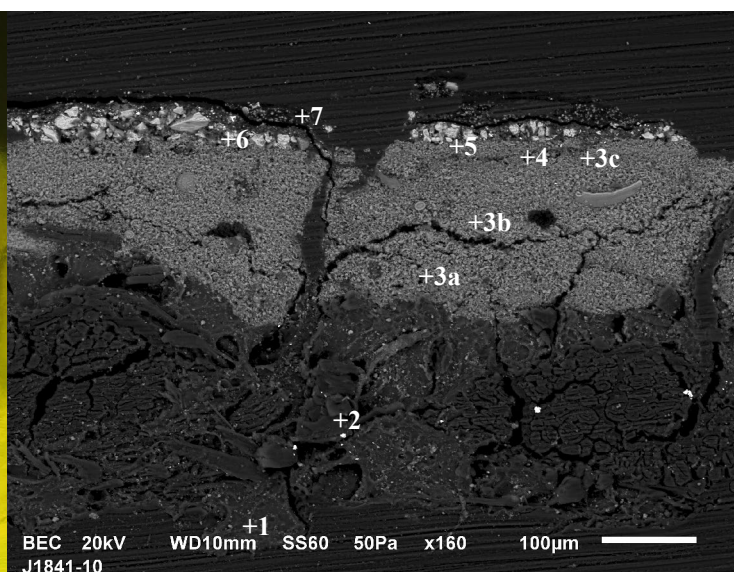


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 200x

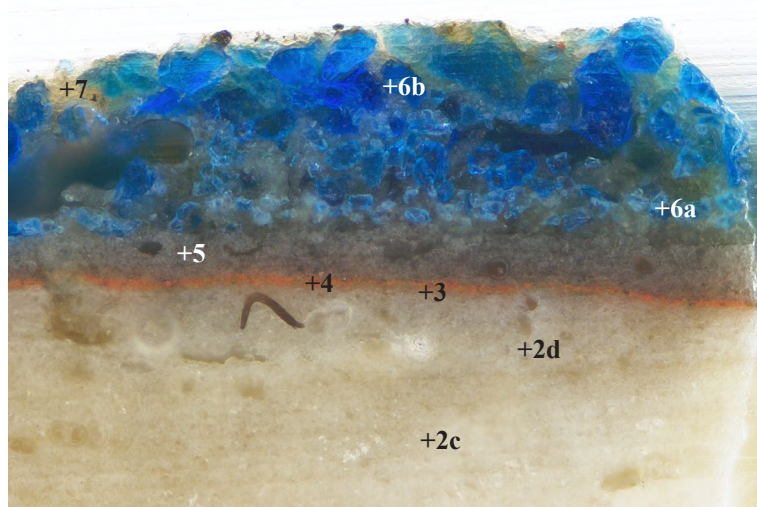
1. **proteinová izolace a adhezivum**
2. **naklížená vlákna a proteinová izolace**
3. **světlý křivo-křidový podklad** - vícevrství (3a až 3c) přírodní křída (CaCO_3) s kolísající, místy i velmi výraznou (i více než 20%) příměsí sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a také velmi malou příměsí silikátů; vrstva obsahuje rozsivky (jde o křidu s příměsí specifického přírodního materiálu); proteinové pojivo
4. **proteinová izolace**
5. **jemně šedá podmalba** - křída (CaCO_3) s malou příměsí sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a také s drobnými zrnky uhlikaté černě
6. **malba** - vrstva azuritu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) s přírodní příměsí malachitu ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) - oba minerály z oxidačních zón ložisek mědi; ve vrstvě dále přírodní železitě oxidy, příměsí s obsahem Zn a přírodní baryt
7. **přemalba - retuš** - ultramarín a hlinky; ve vrstvě patrná drobná zrnka zinkové běloby (viditelné v UV luminiscenci 365nm)



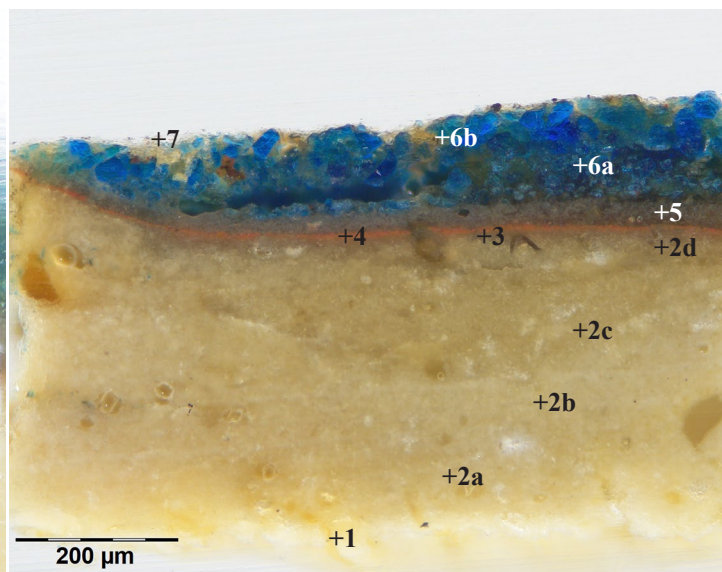
UV fluorescence 470 nm, zvětšení 200x



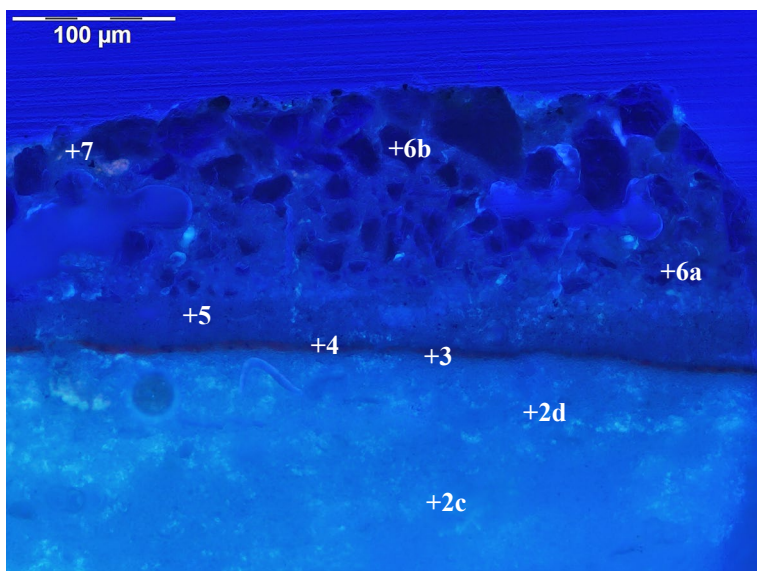
SEM snímek, obraz v odražených elektronech



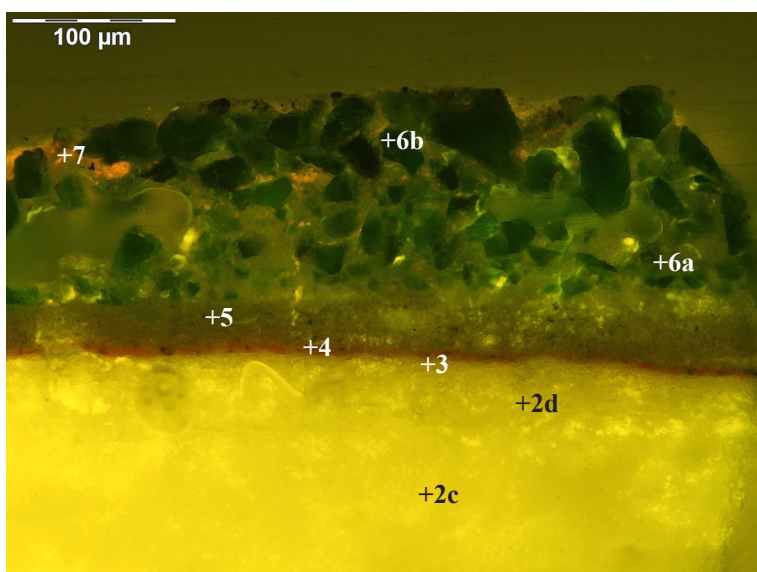
bílé odražené světlo, zvětšení 320x



bílé odražené světlo, zvětšení 160x

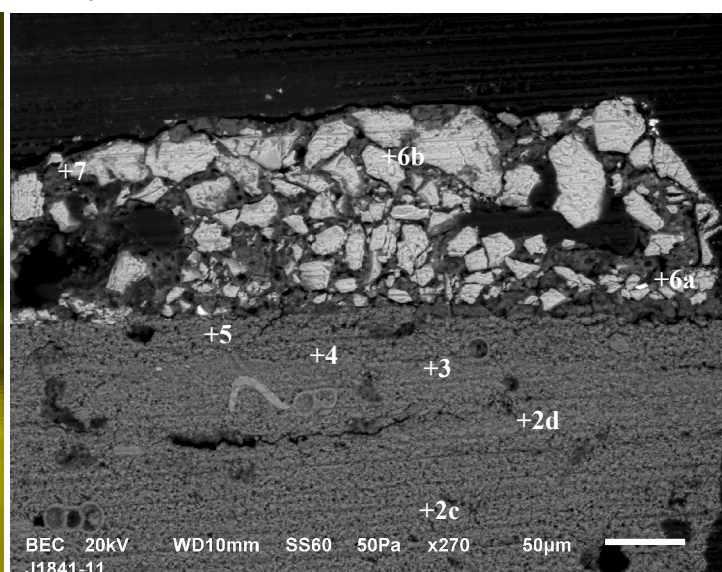


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x



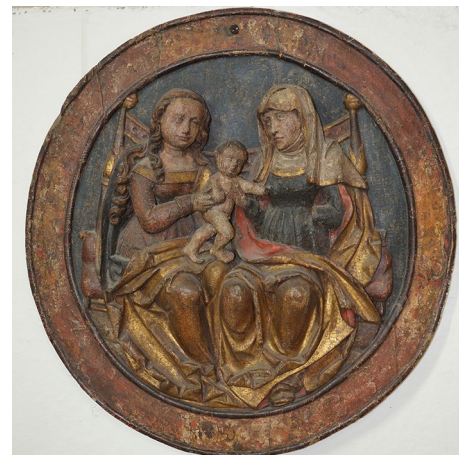
UV fluorescence 470 nm, zvětšení 320x

1. zbytky vláken dřevní hmoty a proteinová izolace
2. světlý kliho-křídový podklad - vícevrstvý (3a až 3c) přírodní křída (CaCO_3) s kolísající, místy i velmi výraznou (i více než 20%) příměsí sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a také velmi malou příměsí silikátů; vrstva obsahuje rozsivky (rozsivky mohou pocházet z příměsí jílové horniny s obsahem rozsivek); vysoký obsah proteinů
3. proteinová izolace
4. poliment - přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti a menším zastoupením křemene a slíd; $\text{K/Ti} < 1$; příměs křída (CaCO_3); poliment je tónován grafitem a obsahuje proteiny
5. jemně šedá podmalba - křída (CaCO_3) s malou příměsí sádry $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a drobnými zrnky uhlíkaté černě
6. malba - dvojvrstvi jemnozrnného (6a) a hrubozrnného (6b) azuritu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) s přírodní příměsí malachitu ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) - oba minerály z oxidačních zón ložisek mědi; ve vrstvě dále přírodní železitě oxidy, příměsí s obsahem Zn a přírodní baryt
7. olejová lazura



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

Měřením polychromované dřevořezby „Sv. Anna Samotřetí“, Mistr mosteckého svorníku, před 1530, bylo mobilní rtg. fluorescencí (tab. 1) zjištěno více typů plátkových kovových fólií na polimentu - stříbrná, zlatá, a také Zwischgold. Možná je i cínová fólie v místě červeného šatu Panny Marie - to by ale bylo nutné ověřit odběrem vzorků. Fólie byly zjištěny pod přemalbami (viz vyhodnocení rtg. fluorescence na str.6 a interpretace vzorků). Z podrobné materiálové analýzy vzorků bylo zjištěno, že podklad na polychromii je **klihokřídový**, specifického složení, s dominantním obsahem křídý - přírodního uhličitanu vápenatého (CaCO_3), s variabilním podílem sádry a křemitého materiálu (silikáty) v příměsi. Obsah sádry je v průměru velmi nízký, lokálně však dosahuje i více než 20%.



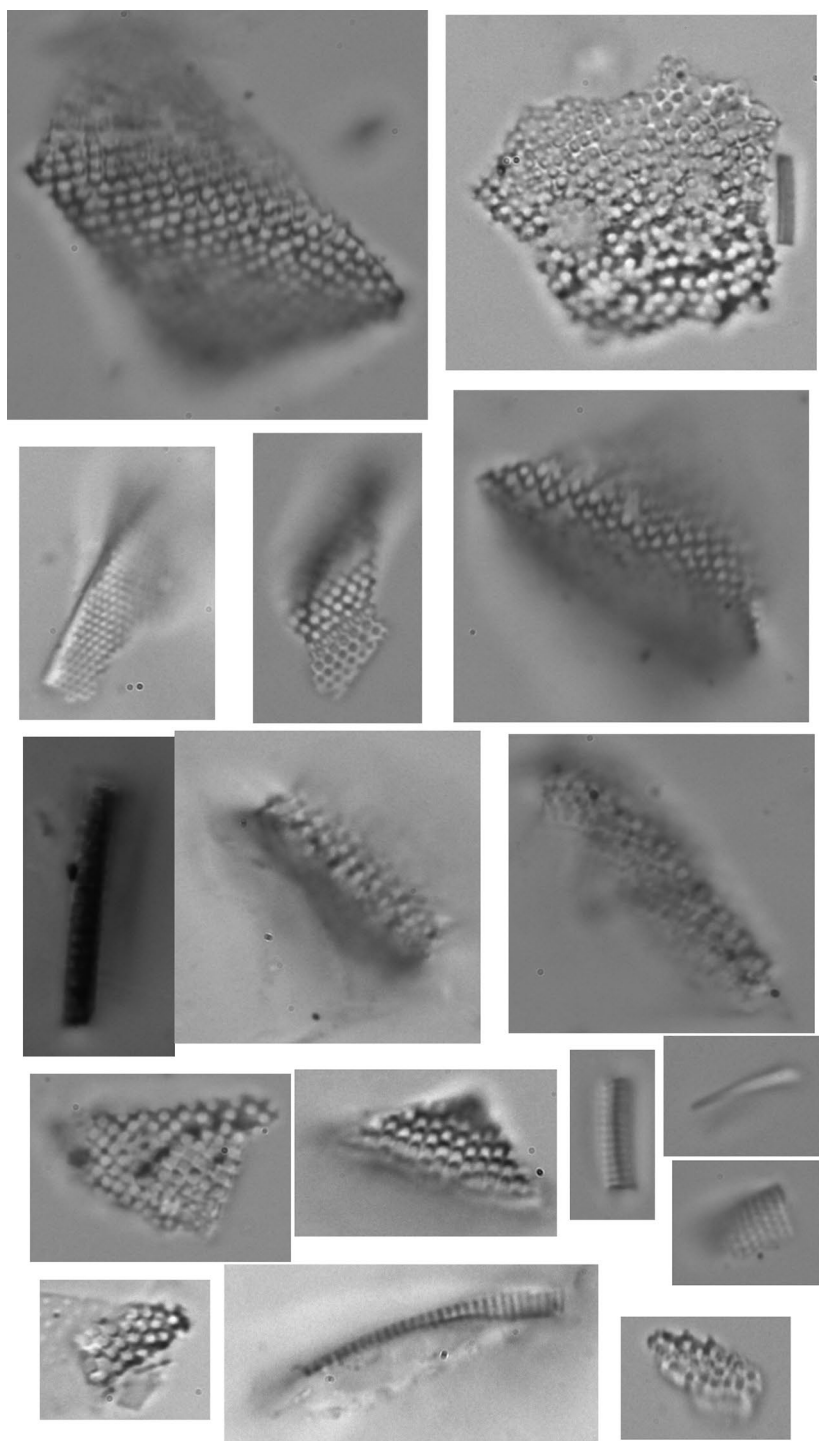
Podklad indikuje pravděpodobně příměs specifického přírodního materiálu jílové horniny s obsahem rozsivek. Pojivo má vysoký podíl proteinů (klih). Pod podkladovou vrstvou u vzorku J1841-2 byly v místě zlacení zjištěny zbytky jiné polychromie (zlacení s lazurou s obsahem organického barviva a fluoritu). Jiné fragmentární kovové fólie byly zjištěny ve vzorku J1841-8 (cínová a stříbrná plátková fólie). Polychromie prošla několika změnami. Je možné, že první změna nastala již na úplném počátku, kdy byl červený poliment (přírodní kaolinitický bolus s vysokým podílem kaolinitu, hematitu, oxidů Ti s menším zastoupením křemene a slíd) překryt modrou místo toho, aby bylo provedeno zlacení. Poliment se vyskytuje pod malbou modrého pozadí a také v místě okraje polychromie se zbytkovou malbou (J1841-4). Pojivo polimentu obsahuje kolageny a vaječné proteiny (klih a bílek). Přesahy polimentu byly zjištěny i ve vzorcích J1841-3 a 11. Pod malbou modrého rubu pláště Panny Marie poliment ale chybí - zde byl modrý azurit podložen jen šedou podmalbou. Stejná technologie byla identifikována i v místě vloženého klínku (nad hlavou sv. Anny); zde však již na dřevo byla položena plátěná bandáž (vzorek J1841-10). Z materiálového hlediska byl zde použit stejný podklad, šedá podmalba i azurit jako v dalších neporušených místech modrého pozadí - pravděpodobně tak došlo k porušení dřevěné podložky již při vzniku díla.

V malbě pláště sv. Anny byl zjištěn pod stříbrnou fólií žlutý poliment. Pojivo polimentu obsahuje jen kolageny (klih). Stříbrná fólie byla překryta měďnatým pigmentem (měděnkou). Další malba obsahovala již baryt, ultramarín a sádru. Podobný poliment byl zjištěn i ve vzorku J1841-6, pravděpodobně také jako přemalba.

Nejvíce přemaleb na originální malbě bylo zjištěno v polštáři (trůn) u sv. Anny, kde nejstarší polychromie - plátková stříbrná fólie leží na přírodním kaolinitickém bolusu. Povrch již zkorodované fólie je překryt červeným mořenovým lakem. První přemalba polštáře byla provedena octanovou měděnkou s příměsí malachitu a atakamitu a křídý s olejovo-pryskyřičným pojivem. Druhá již olejová přemalba rumělkou, miniem a ultramarínem se vrací k původní červené barevnosti a následná třetí přemalba nejdříve z 19. století byla provedena nejspíše litoponem s příměsí zinkové běloby, a ultramarínem. FTIR spektroskopie potvrdila, že lazurní malby obsahují jak olejovou, tak pryskyřičnou složku a potvrdila také olejové pojivo přemaleb.

V Praze 3. 10. 2018

RNDr. Janka Hradilová
Laboratoř ALMA, AVU Praha
Rozvojová 269, 165 00 Praha 6
hradilovaj@volny.cz
+420 723065425



Interpretace rozsivek nalezených v bílém podkladu:

Dle paleontologa diatomologa jde o úlomky terciérních centrických rozsivek. Není možné poznat nějaké detaily. Velké centrické rozsivky jsou v terciérních pánvích ve sladkovodních i mořských patrech. Z důvodu nenalezení žádné mořské fauny nebo flóry tedy nejde o čistou horninu diatomit, ale pravděpodobně jde o sladkovodní rozsivky - to se ale musí ještě potvrdit.



Vránci neinvazivního průzkumu výtvarného díla bylo provedeno velkoformátové radiografické snímání. Měření bylo realizováno na radiografickém systému laboratoře ALMA, který umožňuje tvorbu transmisních radiografií s vysokým rozlišením i pro rozměrná malovaná výtvarná díla.

Radiografický systém je umístěn do stínícího kabinetu a je tvořen dvojicí synchronně řízených skenovacích rámců nesoucích rentgenovou trubici a pixelový detektor.

Pro snímání byla použita rentgenová trubice Kevex PXS5-822SA a řádková kamera WidePIX1x5 s CdTe senzorem o tloušťce 1000 μm s aktivní plochou 265 $\times$ 1280 pixelů. Použitá technologie detektorové kamery vyvinutá v Ústavu technické a experimentální fyziky ČVUT je postavená na technologii polovodičových pixelových detektorů Timepix vytvořených v CERN. Alternativní materiál senzoru poskytuje zvýšenou detekční účinnost pro energie rentgenových fotonů do 100 keV oproti standardně používanému křemíkovému senzoru.

Měření : Ing. Jan Žemlička ČVUT, Ph.D., Ing. Michal Pech, Laboratoř ALMA