

Bericht zur Materialuntersuchung

Hl. Anna Selbdritt

Dr. rer. nat. Janka Hradilová

*Akademisches Labor für Materialuntersuchungen von Kunstwerken
- gemeinsame Arbeitsstätte
der Akademie der bildenden Künste in Prag und
des Instituts für anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften
Tschechischer Republik, öffentliche Forschungsinstitution in Řež
Juni - September 2018*

Bericht-Nr.: J1841

Auftraggeber: Region Ústí vertreten durch Dr. phil. Adam Šrejber Ph.D.

Vom Auftraggeber gelieferte Informationen:

Autor: Meister des Schlusssteines von Most

Datiert: vor 1530

Technik: polychromierte Holzschnitzerei

Maße: 44,5 x 46 x 6,5 cm

Inventar-Nr.: UP 0393

Besitzer: Regionalmuseum in Most

*Eine Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Untersuchung ist nur mit Zustimmung der
Autoren und unter Anführung dieses Berichtes als ursprünglicher Informationsquelle
gestattet.*

Methodik

1. Nichtinvasive Röntgenfluoreszenz (XRF)

Ausgewählte Stellen der Malerei wurden mit einem mobilen ED-XRF Spektrometer DELTA PREMIUM (Rh Röntgenröhre, Spannung 40kV, Erregerstrom 200uA, mit gekühltem SD-Detektor mit Be-Fenster und spezieller Geometrie) der Firma Innov-X, USA, an der Luft, Messzeit 60 s, gemessen. Die Werkoberfläche wurde beim Messen mit einer speziellen Schutzfolie bedeckt. Die XRF-Messung an der Luft ermöglicht keine Detektion leichter Elemente.

Messung und Auswertung: Dr. rer. nat. Janka Hradilová und Dr. David Hradil

2. Entnahme und Vorbereitung der Proben

Die elf entnommenen Proben von Farb- sowie Grundierungsschichten wurden im Labor ALMA untersucht und mit einem Stereoskop Leica S8 APO Stereozoom betrachtet. Die Proben wurden nachfolgend mit dem Polyesterharz Polylite 32032-20 eingebettet. Nach der Härtung wurden auf der Schleifmaschine LaboPol-5 der Firma Struers polierte Anschliffe hergestellt.

Stereoskop: Dr. rer. nat. Janka Hradilová, Vorbereitung vom Anschliff: Mag. Kateřina Šídová

3. Optische Mikroskopie

Die Malschichtquerschliffe wurden unter dem Mikroskop Axio Imager A.2 der Firma Zeiss mit einer digitalen Kamera der Firma Olympus DP 73 s CS-ST + EFI Modul betrachtet. Das Mikroskop ist mit der Fluoreszenz Colibri 2 s UV - 365 nm und Led-Modul 470 nm ausgestattet. Die Querschliffe wurden fotografisch dokumentiert bei der Vergrößerung 100x, 160x, 200x und 320x unter Auflicht in Kombination mit Seitenbeleuchtung. Die Fluoreszenz wurde mit UV-365 nm, UV Filter Fs 01 HE aufgenommen.

Bilder: Dr. rer. nat. Janka Hradilová und Mag. Kateřina Šídová

4. Elektronmikroskopie und Mikroanalyse

Die Querschliffe wurden im Rasterelektronenmikroskop REM Jeol JSM 6510 analysiert, das mit einem BSE-Detektor ausgestattet ist und im Niedrigvakuum arbeitet, was die Analyse der Proben ohne Metallbeschichtung ermöglicht. Die Messung erfolgte bei einem Druck von 50 Pa und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Die Elementzusammensetzung wurde mit Hilfe eines EDS Detektors INCA Oxford Instruments ermittelt, der die Detektion der Elemente von B bis U mit einer Auflösung von ca. 135 eV ermöglicht. Die BSE-Bilder sind in Graustufen dargestellt, wobei die Grauwerte abhängig von der orts aufgelösten Elementzusammensetzung und der Oberflächentopografie der

Probe sind. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahles beträgt bei der gewählten Arbeitsspannung circa $5\mu\text{m}$.

Messung: Mag. Kateřina Šídová, Auswertung: Dr. rer. nat. Janka Hradilová

5. Röntgen-Pulver-Diffraktometrie und Mikrodiffraktion

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wurde zur direkten Detektion kristalliner Phasen im Poliment unter der Silberauflage verwendet. Die nicht eingebetteten Fragmente (J1841-1 und 3) wurden mit dem Diffraktometer PANalytical X'Pert PRO unter Verwendung einer Monokapilare analysiert, die das primäre Röntgenstrahlenbündel in einen Strahl mit einem Durchmesser von ca. $150\mu\text{m}$ verengt. Verwendete Strahlung: CoK α Strom 45mA, Spannung 30kV, solid-state X'Celerator Detektor.

Messung und Auswertung: Dr. rer. nat. Dr. Petr Bezdička, Dr. David Hradil

6. Identifikation organischer Stoffe

a) Spezifikation von Proteinbindemitteln

Die Proben wurden zwei Stunden mit Trypsin inkubiert, nachfolgend gereinigt und in die Umkehrphase C18 verdickt. Danach wurden sie mit Hilfe von HPLC in Verbindung mit dem Massenspektrometer ESI-Q-TOF Maxis Impact analysiert und die Daten mit dem Programm Data Analysis 4.1 ausgewertet. Die Proteine wurden mit Hilfe der Software Mascot Version 2.2.04 sowie der Proteindatenbank Uniprot Version 2010-12 mit einer Genauigkeit (MS-MS) der Peptidmassen von 0,05Da identifiziert. Die Messung wurde von der Chemietechnologischen Hochschule in Prag vorgenommen.

Messung und Auswertung: Doc. Dipl.-Ing. Mag. Š. Kučková, PhD.

b) Infrarotmikrospektroskopie

Die ATR-Messungen der Schichten an den Querschliffen J1845 - 1 bis 8 wurden unter dem FTIR-Mikroskop mit dem Spektrometer Bruker Hyperion 3000 vorgenommen. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4cm⁻¹ aufgenommen und aus 64 Scans gemittelt. Die Spektren wurden mit Hilfe von dem Programm Opus 8.0 ausgewertet.

Messung: Silvia Garrappa, MSc., Mag. Lenka Rydlová, Auswertung: Dr. David Hradil

c) Histochemische Methoden

Die histochemische Anfärbung auf Proteine erfolgte mit Fuchsin S und Methylenblau, der Nachweis von Kohlenhydraten mit Lugol'scher Lösung.

Identifizierung: Dr. rer. nat. Janka Hradilová

7. Identifikation von Mikrofossilien

Die aufgelöste Grundierung (Suspension in Alkohol) wurde auf einen Objektträger getropft. Nach der Entfeuchtung wurde das Präparat mittels Kanadabalsam fixiert. Die Betrachtung erfolgte bei 1000x Vergrößerung unter einem Immersionsobjektiv im Durchlicht.

Vorbereitung vom Präparat: Dr. rer. nat. Janka Hradilová, Auswertung: Doc. Dr. rer. nat. Katarína Holcová, CSc

***Markierung der Messstellen mit der Methode der nichtinvasiven
Röntgenfluoreszenz am Schlussstein der Hl. Anna Selbdritt
(Bild: Regionalmuseum in Most)***

- 1. Kissen*
- 2. roter Ärmel der Jungfrau Maria, Brokat?*
- 3. Poliment und Vergoldung*
- 4. Thron – die Lehne*
- 5. Brust der Hl. Anna*
- 6. goldene Draperie der Jungfrau Maria*
- 7. Inkarnat, das Gesicht der Jungfrau Maria*
- 8. Vergoldung - der Saum*
- 9. weißer Schleier der Hl. Anna*
- 10. roter Saum, Mantelfutter der Hl. Anna*
- 11. rotes Gewand der Jungfrau Maria*
- 12. blauer Hintergrund*
- 13. blauer Hintergrund, der Keil*
- 14. blauer Hintergrund*
- 15. Stiefel*
- 16. Saum*
- 17. Rand, rot und blau*
- 18. Haare der Jungfrau Maria*

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	vasy 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	hrud' 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	ikarát 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, klin	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																						

Tab. 1. Ergebnisse der nichtinvasiven Messungen mit der Methode der mobilen Röntgenfluoreszenz

Schlussstein Hl. Anna Selbdritt

Erläuterungen zu der Tabelle:

Č.M./Messung-Nr.:

Lokalisierung/barva: Lokalisierung/Farbe

Legenda/Legende

LE – lehké prvky/ leichte Elemente:

Obsah prvků v %/ Inhalt der Elemente in %:

? sporná přítomnost/strittige Anwesenheit:

ano průkazné, ale nekvantifikovatelné/ja, nachweisbar, jedoch nicht zu quantifizieren:

Ergebnisse der nichtinvasiven Messungen mit der Methode der mobilen Röntgenfluoreszenz

Analysator: DELTA PREMIUM, Rh Anode, 40kV

Von der polychromierten Holzschnitzerei „Hl. Anna Selbdritt“, Meister des Schlusssteines von Most, vor 1530, wurden insgesamt 18 Punkte gemessen. Die Punktanalysen lassen folgende Schlüsse zu:

*Bei allen Messungen wurden in einer beträchtlichen Menge **Kalzium (Ca)**, **Schwefel (S)** und **Silizium (Si)** festgestellt. Die starken Signale von **Ca** sind zurückzuführen auf die Verwendung der Kreide (Kalziumkarbonat), **Si** indiziert die Anwesenheit von Kaolinen. Ein variabler, jedoch insgesamt hoher Anteil an Schwefel praktisch an allen Messstellen, muss auf jeden Fall mit Zusätzen von Sulfaten, vor allem von Gips (Kalziumsulfat) sowie Baryt (Bariumsulfat) zusammenhängen. **Barium (Ba)**, welches Baryt indiziert, kommt jedoch nicht flächendeckend, sondern nur in einigen Teilen der Malerei vor. Sein Vorkommen hängt meistens mit der Verwendung von Barytweiß in den Retuschen sowie Übermalungen zusammen (z. B. an den Messstellen 5 – Brust der Jungfrau Maria, oder 7- Inkarnat der Jungfrau Maria sowie 2 und 11 – ihr rotes Gewand), bei dem blauen Hintergrund (Messungen 12, 13, 14) kann es sich aber auch um einen natürlichen Anteil von **Ba** in dem Mineral Azurit handeln. An einigen Stellen ist **Schwefel (S)** zusammen mit **Quecksilber (Hg)** nachzuweisen, was die Verwendung von Zinnoberrot (HgS) in der Malerei indiziert (Messungen 1,2,11,10,15 a 17). Bei allen Messungen wurde auch **Strontium (Sr)** identifiziert, das gewöhnlich Kalzium sowie Barium begleitet (typische Kontamination von Kalziumkarbonat, Bariumsulfat (Baryt) oder auch Gips). **Blei (Pb)**, das die Verwendung von Bleiweiß (Bleikarbonat) indiziert, ist ziemlich wenig vertreten, erhöhte Mengen wurden nur bei dem Schleier der Hl. Anna (Messung 9) sowie im Inkarnat und in den Haaren der Jungfrau Maria (Messungen 7 und 18) detektiert. Im Inkarnat wurde auch Zinnoberrot (HgS) identifiziert. Die Malerei auf der Holzschnitzerei beinhaltet ferner **Tonminerale (Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe)** sowie Metallaufgaben (Gold, Silber, Zwischgold).*

*Das Vorkommen von Tonmineralen kann man vor allem aufgrund der erhöhten Gehalte von **Ti** feststellen, da die üblichen Elemente der Silikate (z.B. **Si, Al, Fe**) auch in staubigen Verunreinigungen häufig vorkommen. Die Tonminerale kommen z. B. in den Polimenten unter den Metallaufgaben vor (Messung 1,2,3,6,8,16,4 und 18). Bei der Messung 18 ist es möglich, dass sich unter den gelben Haaren eine Blattgoldauflage mit niedrigem Feingehalt oder auch Zwischgold befindet. Eine **Blattsilberauflage (Ag)** gemeinsam mit einer **Zinnaufgabe (Sn)** auf dem Poliment, wurde in dem roten Gewand der Jungfrau Maria (Messung 2,11) nachgewiesen. Wahrscheinlich handelt es sich um Pressbrokat. Nur eine **Blattsilberauflage (Ag)** wurde dann in dem Kissen (Messung 1), in dem grünen Mantel der Hl. Anna (Messung 5) sowie in dem dunkel gewordenen Saum (Messung 16) gefunden. **Gold (Au)** wurde in den Messungen 3,6, 8 und wahrscheinlich auch bei dem Thron – in der Lehne (Messung 4) identifiziert. Das Vorkommen von **Kupfer (Cu)** hängt mit der Anwesenheit des Kupferpigmentes (Azurit oder Grünspan) zusammen. Aufgrund der Anwesenheit von **Kobalt***

(Co) und Nickel (Ni) wurde Email indiziert, insbesondere bei der Messung 13. Ein deutlich erhöhter Zink-Gehalt **(Zn)** indiziert die Verwendung von Zinkweiß, das ähnlich wie das bereits erwähnte Barytweiß, mit den späteren Überarbeitungen zusammenhängt (Übermalungen sowie Retuschen). Das lokale Vorkommen von **Chrom (Cr)** in dem roten Gewand kann auch auf Retuschen hinweisen, z. B. Chromorange oder -rot.

Lokalisierung der Entnahmen von dem Schlussstein Hl. Anna Selbdritt

(Bild: Regionalmuseum in Most)

J1841 - 1 rotes Kissen

J1841 - 2 goldene Draperie Hl. Anna, Defekt

J1841 - 3 blauer Hintergrund

J1841 - 4 Rand, Streifen

J1841 - 5 Mantelfutter der Hl. Jungfrau Maria

J1841 - 6 Thron, silberner Teil

J1841 - 8 rechte Hand der Hl. Anna

J1841 - 9 Vergoldung unter dem Knie der Jungfrau Maria

J1841 - 10 über dem Kopf der Hl. Anna, Keil

J1841 - 11 über dem Kopf vom Christkindlein

(J1841-1) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *rotes Kissen, unterer Teil der Probe*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 200x , unterer Teil der Probe

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 200x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 200x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. helle Leim-Kreide Grundierung – eine Schicht Naturkreide (CaCO_3) mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten (Si, Al) und vielleicht auch Gips, Protein-Bindemittel; in der Grundierung wurden Kieselalgen und Foraminiferen identifiziert (die Kieselalgen können von einer Beimischung von Lehmgestein mit Kieselalgengehalt stammen)

2. Proteinisolierung

3. Poliment – ein natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide und einem geringen Gehalt von Quarz und Glimmer; $K/Ti < 1$; Kreidezusatz (CaCO_3)

4. Blattsilberauflage (Ag) mit Korrosion in Ag_2S und AgCl

5. Harzlasur verfärbt durch bereits degradierte Körner eines roten Farblack, der mit Aluminiumkaliumsulfat-Dodecahydrat, $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, Bleiweiß ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), geringem Kreidezusatz (CaCO_3) und feinen Körnern Zinnoberrot (HgS) zu finden ist; der Farblack ist höchstwahrscheinlich Färberkrapp – Echte Färberröte (*Rubia tinctorum*, Gattung Rubiceae; identifiziert wurde vor allem Alizarin als seine Hauptkomponente

6. oberflächige Verschmutzung

7. Übermalung – grüne Lasur - Grünspan (Cu-Carboxylate) mit einem bestimmten Anteil an Karbonaten (Malachit) und Chloriden Cu (Atakamit - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), Kreidezusatz

8. gelb gewordener Lack und oberflächige Verschmutzungen

(J1841-1) Hl. Anna Selbdritt

Lokalisierung: rotes Kissen, oberer Teil der Probe

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 200x

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 200x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 200x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

4. Fragmente der Blattsilberauflage (Ag) mit Korrosion in Ag_2S

5. Harzlasur verfärbt durch bereits degradierte Körner eines roten Farblacks, der mit Aluminiumkaliumsulfat-Dodecahydrat, $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$, Bleiweiß $(2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2)$, geringem Kreidezusatz $(CaCO_3)$ und feinen Körnern Zinnoberrot (HgS) zu finden ist; der Farbstoff ist höchstwahrscheinlich Färberkrapp – Echte Färberröte (*Rubia tinctorum*, Gattung *Rubiceae*; identifiziert wurde vor allem Alizarin als seine Hauptkomponente

6. oberflächige Verschmutzung

7. Übermalung - grüne Lasur – stellenweise zweischichtiger Grünspan $(Cu\text{-Carboxylate})$ mit einem bestimmten Anteil an Karbonaten (Malachit) und Chloriden Cu (Atakamit - $Cu_2(OH)_3Cl$), Kreidezusatz;

8. Fragment eines gelb gewordenen Lacks und oberflächige Verschmutzungen

9. Isolierung?

10. ölgebundene Übermalung – eingedrungene Schicht überwiegend aus Zinnoberrot (HgS) mit Zusatz von Mennige (Pb_3O_4) und Ultramarin

11. Übermalung - Doppelschicht (11a,b) höchstwahrscheinlich Lithopone $(BaSO_4 + ZnS)$ mit einem geringen Zusatz von Zinkweiß (ZnO) , mit Ultramarin pigmentiert $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}[(SO_4), S, Cl, (OH)]_2$

12. Öl-Patina

13. Lack oder Isolierung

(J1841-2) Hl. Anna Selbdritt

Lokalisierung: goldene Draperie Hl. Anna, Defekt

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 160x

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 160x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Auflicht vis, Vergrößerung 100x

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. Reste der Vergoldung (echtes Au) mit Lasur, die einen roten organischen Farbstoff und Fluorit (CaF_2) beinhaltet, weiterhin sind hier Gips und weitere Pigmente anwesend

2. graue Schicht – Tonminerale mit hohen Anteilen an Ti-Oxiden (TiO_2), kohlenstoffhaltiges Schwarz und Stückchen von Au

3. Proteinisolierung

4. helle Leim-Kreide Grundierung – mehrschichtige (4a, bis e) Naturkreide (CaCO_3) mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten (Si, Al) und vielleicht auch Gips, Protein-Bindemittel; in der Grundierung wurden Kieselalgen und Foraminiferen identifiziert (die Kieselalgen können von einer Beimischung von Lehmgestein mit Kieselalgengehalt stammen)

5. Proteinisolierung

6. Poliment – ein natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide und einem geringen Gehalt von Quarz und Glimmer; $\text{K/Ti} < 1$; Kreidezusatz (CaCO_3)

7. fragmentarische Blattvergoldung

8. Übermalung – eine Schicht gelber Tonminerale mit einem hohen Ti-Gehalt, mit Zusatz vom Bleiweiß und Baryt, eingedrungen unter die Grundierung; lokal Körner vom Chromrot

9. Öl-Lasur (Patina) – bräunliche Schicht mit Gehalt von Tonmineralen und Gips

(J1841-3) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *blauer Hintergrund beim roten Kissen*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 160x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 160x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Auflicht vis, Vergrößerung 160x

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. helle Leim-Kreide Grundierung – mehrschichtige (1a, bis d) Naturkreide (CaCO_3) mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten (Si, Al) und vielleicht auch Gips, Protein-Bindemittel; in der Grundierung wurden Kieselalgen und Foraminiferen identifiziert (die Kieselalgen können von einer Beimischung von Lehmgestein mit Kieselalgengehalt stammen); an der Oberfläche kohlenstoffhaltiges Schwarz

2. Proteinisolierung

3. Überlappung des Poliments - ein natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide und einem geringen Gehalt von Quarz und Glimmer; $\text{K/Ti} < 1$; Kreidezusatz (CaCO_3); das Bindemittel des Poliments ist kollagen (Leim/Gelatine) und in geringem Umfang ist auch Ei vertreten (Eiweißprotein); das Poliment ist durch Grafit und grobkörnigen Hämatit getönt

4. graue Untermalung - Kreide (CaCO_3) mit einem geringen Zusatz von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Tonminerale und feinkörniges, kohlenstoffhaltiges Schwarz; Stückchen von Ag, in Ag_2S und AgCl korrodiert

5. Malerei – eine Schicht Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) mit einem geringen natürlichen Zusatz von Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) – beide Minerale aus den Oxidationszonen der Kupferlager; Zusatz von Kreide und Gips, Fragmente von bolusartigen Tonmineralen

6. Übermalung (Patina?) – Lasur-Ölmalerei, die Kreide, Ultramarin, Chromrot und kohlenstoffhaltiges Schwarz beinhaltet

(J1841-3) Hl. Anna Selbdritt

Lokalisierung: *blauer Hintergrund beim roten Kissen*

Auswertung MALDI – TOF – *Analyse des Proteins im Poliment, gemessen an einer Streuprobe*

.
. .
.

In der Probe des Poliments wurde eine Mischung aus Proteinen identifiziert (Kollagene und Eiproteine – Leim und Eiweiß). Das Poliment wurde höchstwahrscheinlich mit Leim gebunden und zum Kleben wurde Eiweiß verwendet – Anlegeschicht für die Blattmetallauflage. In diesem Fall handelt es sich um eine Überlappung des Poliments in die Malerei des Hintergrunds. Auf diesem Fragment ist auch die korrodierte Blattsilberauflage sichtbar, die in dem Querschliff fehlt.

Auswertung MALDI – TOF – *Analyse des Proteins in der Grundierungsschicht, im Poliment und im Blau, gemessen an einer Streuprobe*

.
. .
.

In der Probe der gesamten Schichtenfolge (Grundierung, Poliment und blaues Azurit) wurde eine Mischung von Proteinen identifiziert (Kollagene und Eiproteine – Leim und Eiweiß). Das Azurit wurde höchstwahrscheinlich mit Leim gebunden.

(J1841-4) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *Rand, Streifen*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 200x

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 200x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 200x

Auflicht vis, Vergrößerung 200x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. helle Leim-Kreide Grundierung – Fragment einer Naturkreide-Grundierungsschicht (CaCO_3) mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten (Si, Al) und vielleicht auch Gips, Protein-Bindemittel; in der Grundierung wurden Kieselalgen und Foraminiferen identifiziert (die Kieselalgen können von einer Beimischung von Lehmgestein mit Kieselalgengehalt stammen).

2. Proteinisolierung

3. Überlappung des Poliments - ein natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide und einem geringen Gehalt von Quarz und Glimmer; $\text{K/Ti} < 1$; Kreidezusatz (CaCO_3); das Poliment ist durch Grafit und grobkörnigen Hämatit getönt

4. eine Schicht Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) mit einem geringen natürlichen Zusatz von Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) – beide Minerale aus den Oxidationszonen der Kupferlager; Zusatz von Kreide

5. Öl-Übermalung – eingedrungene Schicht mit Zinnoberrot- (HgS) und Mennigeanteil (Pb_3O_4), Zusatz von Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; eine Schicht ist auch in die Grundierung eingedrungen

6. Überzug

(J1841-5) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: Mantelfutter der Hl. Jungfrau Maria

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 100x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 100x

REM Aufnahme, Bild in zurückgeschlagenen Elektronen

Auflicht vis, Vergrößerung 100x

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. Proteinisolierung

2. helle Leim-Kreide Grundierung – Fragment einer Naturkreide-Grundierungsschicht (CaCO_3) mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten (Si, Al) und vielleicht auch Gips, Protein-Bindemittel; in der Grundierung wurden Kieselalgen und Foraminiferen identifiziert (die Kieselalgen können von einer Beimischung vom Lehmgestein mit Kieselalgengehalt stammen).

3. fragmentarische graue Untermalung

4. eine Schicht Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) mit einem geringen natürlichen Zusatz von Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) – beide Minerale aus den Oxidationszonen der Kupferlager; Zusatz von Kreide; beträchtlich beschädigt

5. Übermalung - Doppelschicht (5a,b) höchstwahrscheinlich Lithopone ($\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$) mit einem geringen Zusatz von Zinkweiß (ZnO), mit Ultramarin pigmentiert $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}[(\text{SO}_4),\text{S},\text{Cl},(\text{OH})]_2$, in der Schicht 5b ein Zusatz von kohlenstoffhaltigem Schwarz

6. Überzug?

(J1841-6) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *Thron, silberner Teil*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 100x

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 100x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 100x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. helle **Leim-Kreide Grundierung** – Fragment einer Naturkreide-Grundierungsschicht (CaCO_3) mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten (Si, Al) und vielleicht auch Gips, Protein-Bindemittel; in der Grundierung wurden Kieselalgen und Foraminiferen identifiziert (die Kieselalgen können von einer Beimischung von Lehmgestein mit Kieselalgengehalt stammen)

2. Proteinisolierung

3. **Poliment** – ein natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide und einem geringen Gehalt von Quarz und Glimmer; $K/Ti < 1$; Kreidezusatz (CaCO_3); das Poliment ist durch Grafit und grobkörnigen Hämatit getönt

4. **korrodiertes Blattsilber (Ag)** mit Korrosion in Ag_2S und AgCl

5. Fragment einer **Cu-Lasur**

6. **Kreidekitt** - CaCO_3 mit geringem Kreidezusatz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

7. **Übermalung** – **neues Poliment** – eisenhaltiges Tonmineral mit Zusatz von Kreide, Gips und Bleipigment (Bleioxid oder Bleiweiß)

8. **fragmentarisches Silber - Ag** mit Korrosion in Silbersulfid (Ag_2S) und Silberchlorid (AgCl)

9. **dunkle Lasur, Hauptbestandteil** kohlenstoffhaltiges Schwarz und Tonminerale

10. **Überzug? und oberflächige Verschmutzungen, Kreide, Gips**

11. **Übermalung** – eisenhaltiges Tonmineral, Kreide und Gips, Körner von Bein- und kohlenstoffhaltigen Schwarz, Hämatit, möglicher Zusatz eines roten organischen Farbstoffs

(J1841-8) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *rechte Hand der Hl. Anna*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 320x

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 320x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 320x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

- 1. Zinnkorrosion** – degradiertes Zinn (**Sn**) und Fragment korrodierten Blattsilbers (**Ag**)
- 2. Isolierung (Überzug?)** eingedrungen durch das Craquelé aus den oberen Schichten
- 3. Kreidegrundierung** (3 Anstriche a,b,c) Mischung CaCO_3 mit geringem Zusatz von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 4. neues? Poliment** – eisenhaltiges Tonmineral mit Zusatz von Kreide, Gips und Bleipigment (Bleioxid oder Bleiweiß); die Schicht stimmt mit der Schicht 7 in der Probe J1841-6 überein, beinhaltet Proteine
- 5. fragmentarisches Silber** - **Ag** mit Korrosion in Silbersulfid (Ag_2S) und Silberchlorid (AgCl)
- 6. Lasur** mit Cu-Pigment-Gehalt – höchstwahrscheinlich Grünspan
- 7. Proteinisoliere**ingedrungen durch das Craquelé (sichtbar in der UV-Fluoreszenz 365 und 470 nm)
- 8. Übermalung - Temperafarbe** mit Gips-Gehalt ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Tonminerale, Ultramarin und Naturbaryt; hoher Gehalt von Proteinen
- 9. Stopfende Patina** - Kreide, Schwarz
- 10. Überzug und oberflächige Verschmutzungen**
- 11. Überzug und Verschmutzungen**

(J1841-8) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *rechte Hand der Hl. Anna*

Auswertung MALDI – TOF – *Analyse von Protein im Poliment, gemessen an einer Streuprobe*

.
.
.

In der Probe des gelben Poliments wurden Kollagene identifiziert (Leim/Gelatine).

(J1841-9) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *Vergoldung unter dem Knie der Jungfrau Maria*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 160x

(UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 160x Die Beschreibung FEHLT???)

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 160x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. Proteinisolierung

2. helle Leim-Kreide Grundierung – mehrschichtige (2a bis 2ed) Naturkreide (CaCO_3) mit einem beträchtlichen Gips-Zusatz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bis zu 10 %

3. Proteinisolierung

4. Poliment – ein natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide und einem geringen Gehalt von Quarz und Glimmer; $K/\text{Ti} < 1$; Kreidezusatz (CaCO_3); das Poliment ist durch Grafit und vielleicht auch durch Beinschwarz getönt

5. Blattvergoldung

6. Öl-Lasur (Patina) – bräunliche Schicht mit Tonmineral-, Gips- und/oder Kreide-Gehalt

7. Überzug

(J1841-10) *HL. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *über dem Kopf der HL. Anna, Keil*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 200x

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 200x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 200x

Auflicht vis, Vergrößerung 200x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. Proteinisolierung und Anlegeschicht

2. Eingeleimte Fasern und Proteinisolierung

3. helle Leim-Kreide Grundierung – mehrschichtige (3a bis 3c) Naturkreide (CaCO_3) mit einem schwankenden, stellenweise auch sehr beträchtlichen Gips-Zusatz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), auch mehr als 20 % und auch mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten; die Schicht beinhaltet Kieselalgen (es handelt sich um Kreide mit Beimischung von einem spezifischen Naturmaterial); Protein-Bindemittel

4. Proteinisolierung

5. feingraue Untermalung - Kreide (CaCO_3) mit einem geringen Zusatz von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), und auch mit feinen Körnern kohlenstoffhaltigen Schwarzes

6. Malerei - eine Schicht Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) mit einem natürlichen Zusatz von Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) – beide Minerale aus den Oxidationszonen der Kupferlager; in der Schicht kommen weiterhin natürliche Eisen-Oxide, Zusätze mit Zn-Gehalt und Naturbaryt vor

7. Übermalung - Retusche - Ultramarin und Tonminerale; in der Schicht sind feine Körner von Zinkweiß erkennbar (sichtbar in UV-Lumineszenz 365nm)

(J1841-11) *Hl. Anna Selbdritt*

Lokalisierung: *über dem Kopf vom Christkindlein*

Bilder:

Auflicht vis, Vergrößerung 320x

UV Fluoreszenz 365 nm, Vergrößerung 320x

UV Fluoreszenz 470 nm, Vergrößerung 320x

Auflicht vis, Vergrößerung 160x

REM Aufnahme, BSE-Bild

Beschreibung und Interpretation der Schichten

1. Reste von Holzfasern und Proteinisolierung

2. helle Leim-Kreide Grundierung – mehrschichtige (3a bis 3c) Naturkreide (CaCO_3) mit einem schwankenden, stellenweise auch sehr beträchtlichen Gips-Zusatz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), auch mehr als 20 % und auch mit einem sehr geringen Zusatz von Silikaten; die Schicht beinhaltet Kieselalgen ((die Kieselalgen können von einer Beimischung vom Lehmgestein mit Kieselalgengehalt stammen); hoher Protein-Gehalt

3. Proteinisolierung

4. Poliment - ein natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide und einem geringen von Quarz und Glimmer; $\text{K/Ti} < 1$; Kreidezusatz (CaCO_3); das Poliment ist durch Grafit getönt und beinhaltet Proteine

5. feingraue Untermalung - Kreide (CaCO_3) mit einem geringen Zusatz von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und feinen Körnern kohlenstoffhaltigen Schwarzes

6. Malerei - Doppelschicht von fein- (6a) und grobkörnigem (6b) Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) mit einem natürlichen Zusatz von Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) – beide Minerale aus den Oxidationszonen der Kupferlager; in der Schicht kommen weiterhin natürliche Eisen-Oxide, Zusätze mit Zn-Gehalt und Naturbaryt vor

7. Öl-Lasur

Ergebnisse der Materialuntersuchung

Aufgrund der Messung der polychromierten Holzschnitzerei „Hl. Anna Selbdritt“, Meister des Schlusssteines von Most, vor 1530, wurden mit Hilfe von mobiler Röntgenfluoreszenz (Tab. 1) mehrere Typen von Blattmetallaufgaben auf dem Poliment – Blattsilber, Blattgold sowie Zwischgold festgestellt. Möglich ist auch das Vorkommen einer Zinnaufgabe, und zwar bei dem roten Gewand der Jungfrau Maria – das müsste jedoch durch eine Probeentnahme überprüft werden. Die Metallaufgaben wurden unter den Übermalungen festgestellt (siehe Auswertung der Röntgenfluoreszenz auf Seite 6 und Interpretation der Proben).

*Die ausführliche Materialanalyse ergab eine **Leim-Kreide** Grundierung, mit einer spezifischen Zusammensetzung, einem dominanten Kreide-Gehalt - natürliches Kalziumkarbonat (CaCO_3) und mit einem variablen Anteil an Gips und Quarzmaterial (Silikate) in der Beimischung. Der Gips-Gehalt ist im Durchschnitt sehr gering, lokal erreicht dieser jedoch auch mehr als 20%.*

Die Analyse der Grundierung indiziert höchstwahrscheinlich einen Zusatz von einem spezifischen Naturmaterial - Tonmineral mit Kiesalgen-Gehalt. Das Bindemittel weist einen hohen Anteil an Proteinen (Leim) auf. Unter der Grundierungsschicht bei der Probe J1841-2 wurden bei der Vergoldung Reste einer anderen Fassung (Vergoldung mit einer Lasur, die einen organischen Farbstoff und Fluorit beinhaltet) festgestellt. Andere fragmentarisch erhaltene Metallaufgaben wurden in der Probe J1841-8 (Zinn- und Blattsilberaufgabe) festgestellt. Die Farbfassung wurde mehrfach überarbeitet. Es ist möglich, dass die erste Veränderung bereits zeitnah zur Erstfassung erfolgte und dabei das rote Poliment anstelle es zu vergolden (natürlicher kaolinitischer Bolus mit einem hohen Anteil an Kaolinit, Hämatit, Ti-Oxide mit geringerem Anteil von Quarz und Glimmer) blau überstrichen wurde. Das Poliment tritt unter der Malerei des blauen Hintergrunds sowie am Rande der Polychromie mit Restmalerei (J1841-4) auf. Die Bindemittel des Poliments sind Kollagene und Eiproteine (Leim und Eiweiß). Die Überlappung des Poliments wurde auch bei den Proben J1841-3 und 11 festgestellt. Unter der Malerei des blauen Gewands der Jungfrau Maria fehlt jedoch das Poliment – hier wurde das blaue Azurit nur mit einer grauen Untermalung unterlegt. Derselbe Aufbau wurde auch bei dem eingesetzten Keil festgestellt (über dem Kopf der Hl. Anna); hier wurde jedoch das Holz mit Leinwand kaschiert (Probe J1841-10). Aus Sicht des Materials wurde hier die gleiche Grundierung verwendet, graue Untermalung sowie Azurit, wie bei den anderen nicht beschädigten Stellen des blauen Hintergrunds – die Beschädigung des Holzbildträgers erfolgte also höchstwahrscheinlich bereits bei der Entstehung des Werkes.

Bei der Malerei des Gewandes der Hl. Anna wurde unter dem Blattsilber ein gelbes Poliment festgestellt. Das Bindemittel des Poliments beinhaltet nur Kollagene (Leim). Das Blattsilber war mit Kupfer-Pigment (Grünspan) überdeckt. Die weitere Malerei beinhaltete schon Baryt, Ultramarin und Gips. Ein ähnliches Poliment wurde auch in der Probe J1841-6 festgestellt, höchstwahrscheinlich auch als Übermalung.

Die umfangreichsten Übermalungen der Originalmalerei wurden am Kissen (Thron) der Hl. Anna festgestellt, wo die Erstfassung – Blattsilber, auf dem natürlichen kaolinitischen Bolus liegt. Die Oberfläche des bereits korrodierten Blattsilbers ist mit rotem Färberkrapplack überdeckt. Die erste Übermalung des Kissens wurde mit essigsaurem Grünspan mit Zusatz von Malachit und Atacamit und Kreide vorgenommen. Die zweite Übermalung, bereits eine Öl-Übermalung mit Zinnoberrot, Mennige und Ultramarin, kehrt zu der ursprünglichen Rotfarbigkeit zurück und die nachfolgende dritte Übermalung, frühestens aus dem 19. Jahrhundert, wurde höchstwahrscheinlich mit Lithopone und Zusatz von Zinkweiß und Ultramarin vorgenommen. Die FTIR-Spektroskopie bestätigte, dass die Lasurmalereien sowohl Öl- als auch Harzkomponenten beinhalten und es wurde auch das Öl-Bindemittel der Übermalungen bestätigt.

Prag, den 3. 10. 2018

