

Zpráva o materiálovém průzkumu

Madona z Krupky

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
2019, doplněno 2020*



Číslo zprávy: *J1840*

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

Dodané informace od zadavatele:

Autor: *neznámý mistr*

Datace: *kolem 1440*

Technika: *polychromie na dřevě*

Rozměry: *93,5 cm x 31,5 cm*

Inv. č.: *inv. č. OP 587*

Majitel: *Regionální muzeum v Teplicích*

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

1. Odběr a příprava vzorků

Osm odebraných vzorků barevných a podkladových vrstev bylo odevzdáno do laboratoře ALMA a bylo pozorováno stereoskopem Leica S8 APO Stereozoom, následně pak zalito 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**

2. 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 160x, 250x 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

3. 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 a Ing. Silvie Švarcová, Ph.D., vyhodnocení: RNDr. Janka Hradilová

4. Identifikace organických látek

a) Měření vrstev v nábrsech (J1840-2, 4, 5, 7, 8) bylo provedeno na FTIR mikroskopu Hyperion 3000 se spektrometrem VERTEX 70 (Bruker) technikou zeslabeného úplného odrazu (ATR). Počet scanů na spektrum bylo 64 s rozlišením 4 cm^{-1} , rozsah měřené spektrální oblasti byl $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Vyhodnocení spekter bylo provedeno pomocí programu Opus 8.0.

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

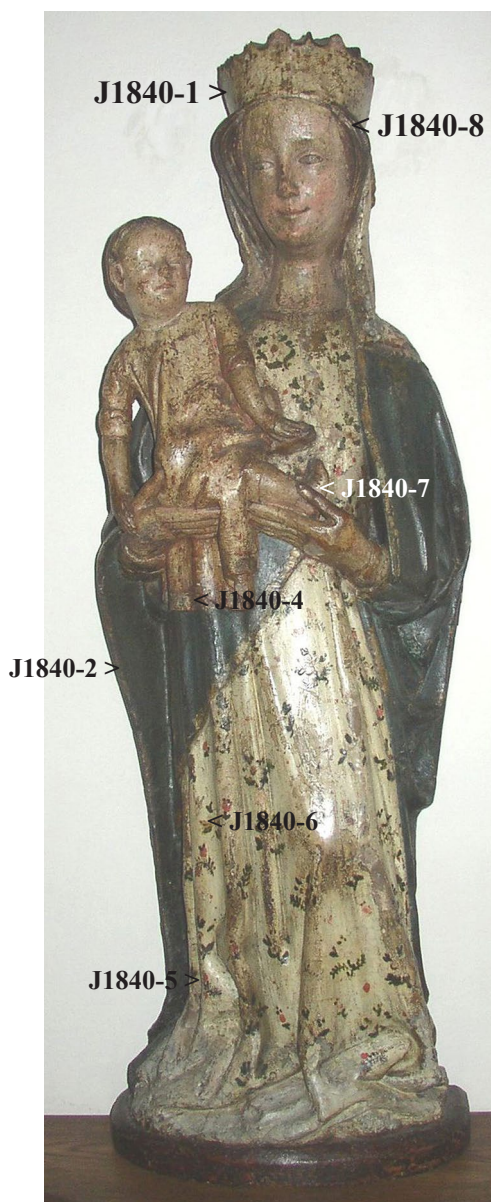
b) Vzorek (J1840-1) byl dvě hodiny štěpen trypsinem, následně přečištěn a zahuštěn na reversní fázi C18. Poté byly analyzovány pomocí nanokapalinové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem ESI-Q-TOF Maxis Impact. Peaklisty byly ze změřených dat extrahovány programem Data Analysis 4.1. Proteiny byly identifikovány za pomoci softwaru Mascot verze 2.2.04 vyhledáváním v proteinové databázi SwissProt a MS/MS přesností přiřazení hmotností peptidových štěpů $0,05\text{ Da}$. Měření bylo provedeno na VŠCHT v Praze.

Vyhodnocení :doc. Ing. Mgr. Š. Kučková, PhD.

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



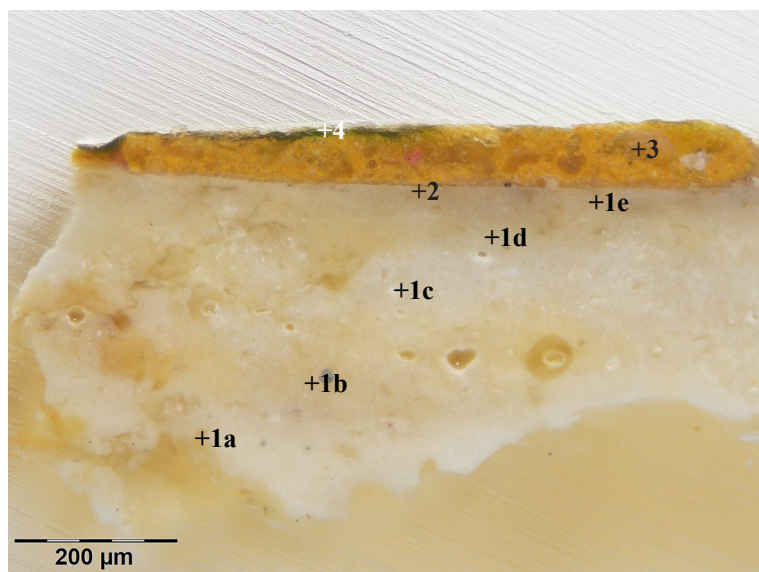
- J1840 - 1 pravá strana koruny Madony*
- J1840 - 2 modrá drapérie Madony, lem*
- J1840 - 4 lem šatu Ježíška*
- J1840 - 5 zelená kytka na bílém šatu*
- J1840 - 6 okvětní lístek květiny na bílém šatu*
- J1840 - 7 ploska chodidla, Ježíška*
- J1840 - 8 vlasy Madony*

(J1840-1) *Madona z Krupky*

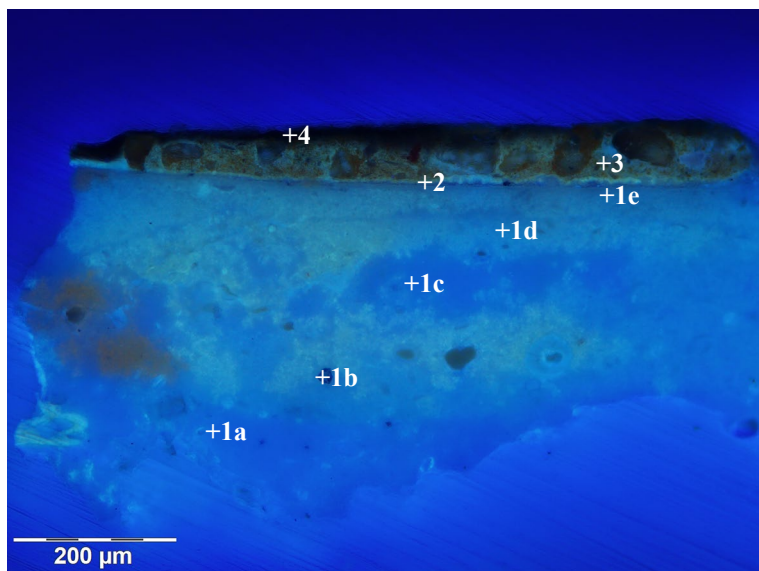
Lokalizace: *Pravá strana koruny Madony, kov?*

Popis a interpretace vrstev

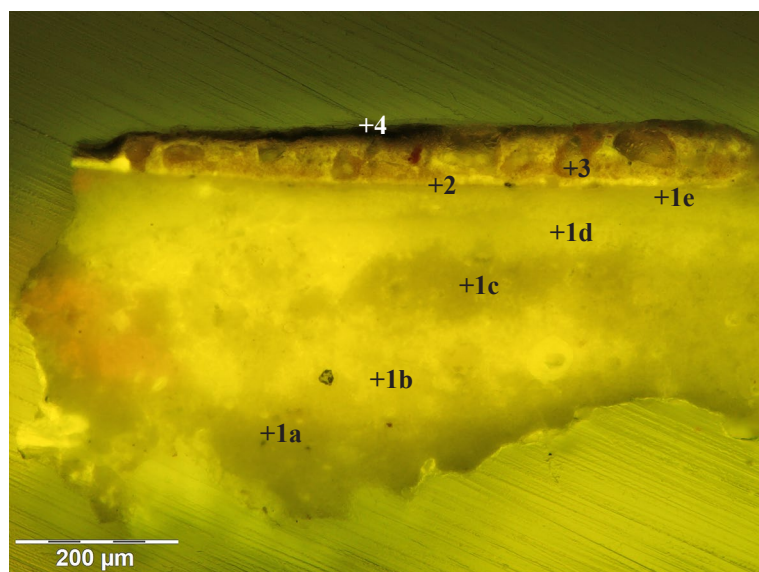
1. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (1a,e) přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **proteinová izolace**
3. **mixtion** - železitá hlínka (okry) s velkými zrna křemene (SiO_2) a křída (CaCO_3), s malou příměsí olovnaté běloby, jemně dobarvená železitou červení a ojedinělými zrna rumělký (HgS)
4. **mosaz**



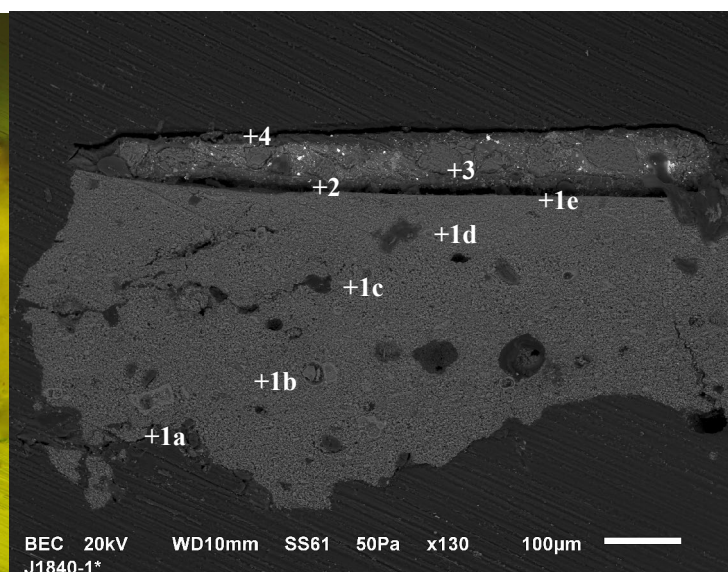
bílé odražené světlo, zvětšení 160x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 160x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 160x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

(J1840-1*) *Madona z Krupky*

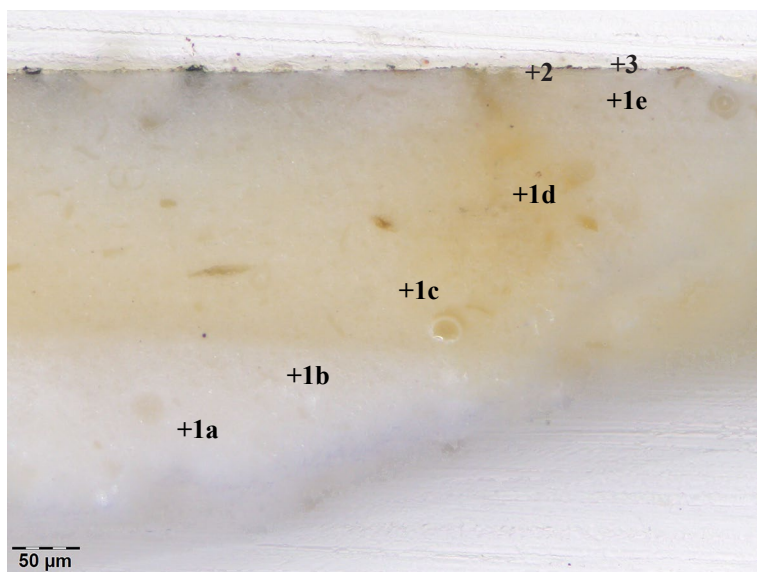
Lokalizace: *Pravá strana koruny Madony, kov?*

Popis a interpretace vrstev

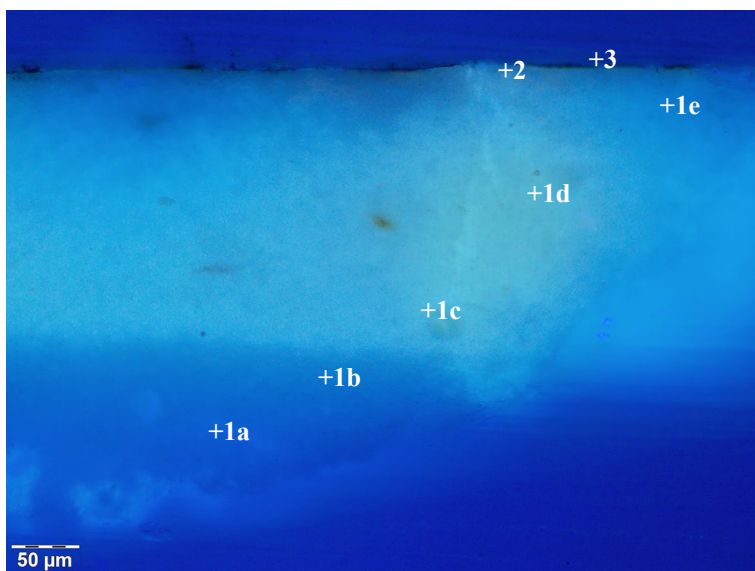
1. světlý křivo-křídový podklad - více nátěrů (1a,e) přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem

2. křivová izolace, současně i adhezivum pro stříbrný plátek

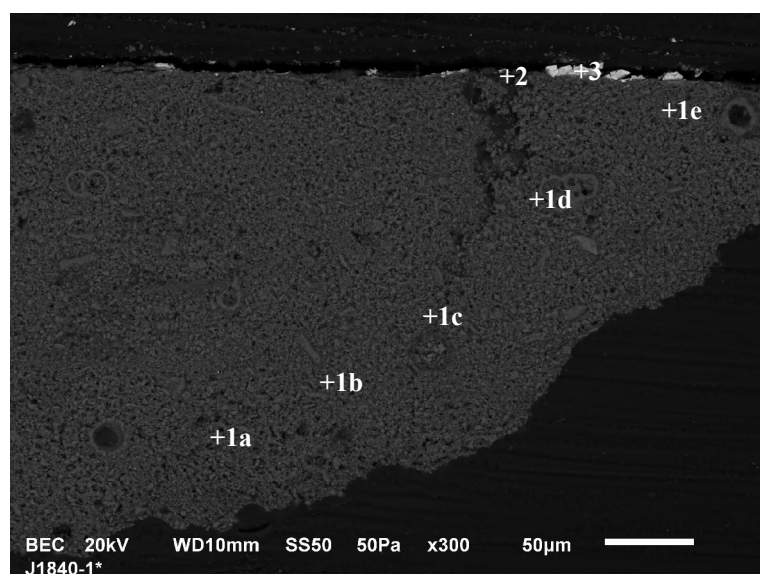
3. stříbrná folie zkorodovaná na Ag_2S



bílé odražené světlo, zvětšení 320x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

Lokalizace: *Pravá strana koruny Madony, kov?***Vyhodnocení MALDI - TOF analýza proteinu** v místě stříbření, bez polimentu, měřeno ze sypkého vzorku

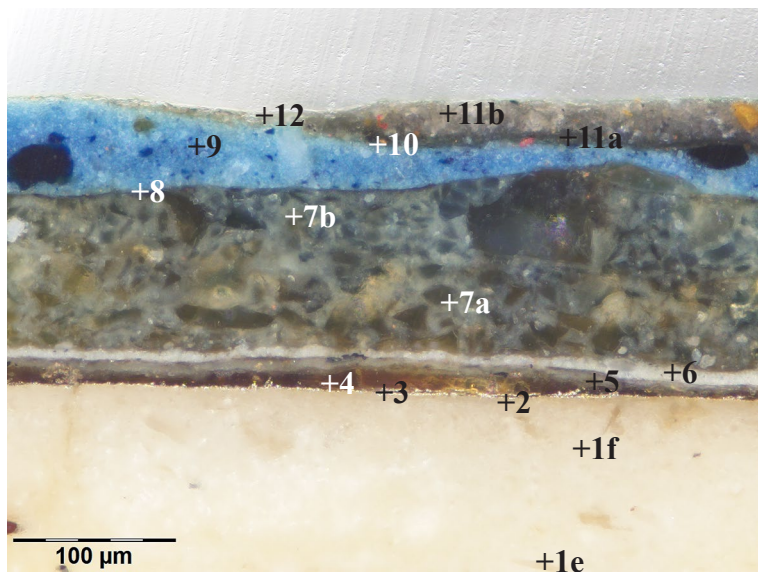
Accession	Protein	Peptides
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	47
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	32
CO1A2_CANFA	Collagen alpha-2(I) chain	26
CO1A1_HUMAN	Collagen alpha-1(I) chain	25
CO1A1_RAT	Collagen alpha-1(I) chain	22
CO1A2_MAMAE	Collagen alpha-2(I) chain	21
CO1A1_MAMAE	Collagen alpha-1(I) chain	19
CO1A1_CHICK	Collagen alpha-1(I) chain	18
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	15
CO1A2_MOUSE	Collagen alpha-2(I) chain	12
CO2A1_MOUSE	Collagen alpha-1(II) chain	6
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	5
CO3A1_MOUSE	Collagen alpha-1(III) chain	4

Ve vzorku stříbření přímo na podklad byly jako adhezivum stříbrné fólie identifikovány kolageny - kliš nebo želatina

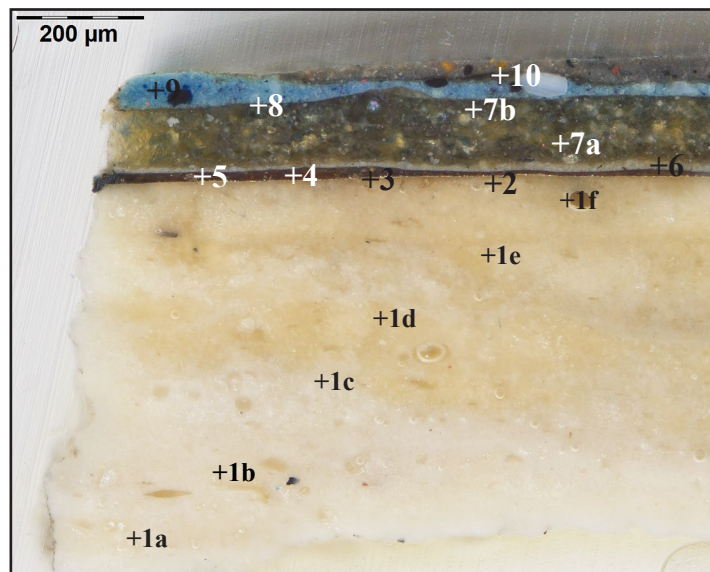
(J1840-2) *Madona z Krupky*

Lokalizace: *modrá drapérie Madony u lemu?*

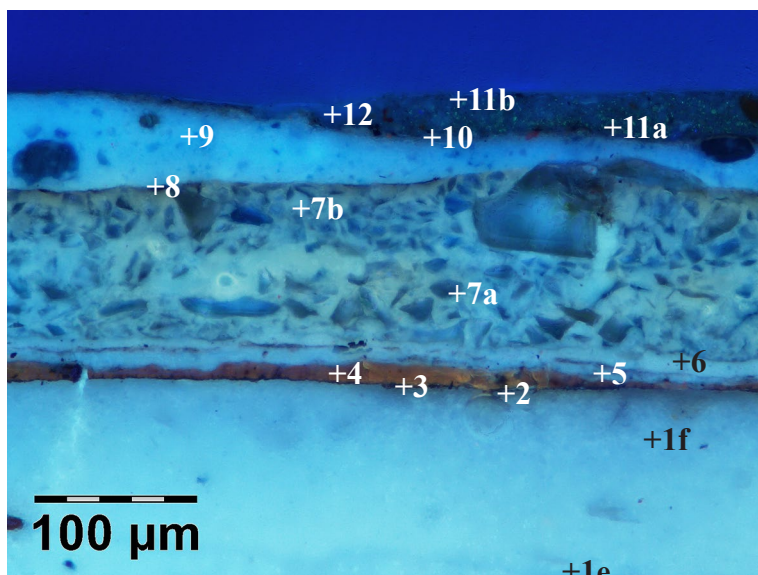
Popis a interpretace vrstev



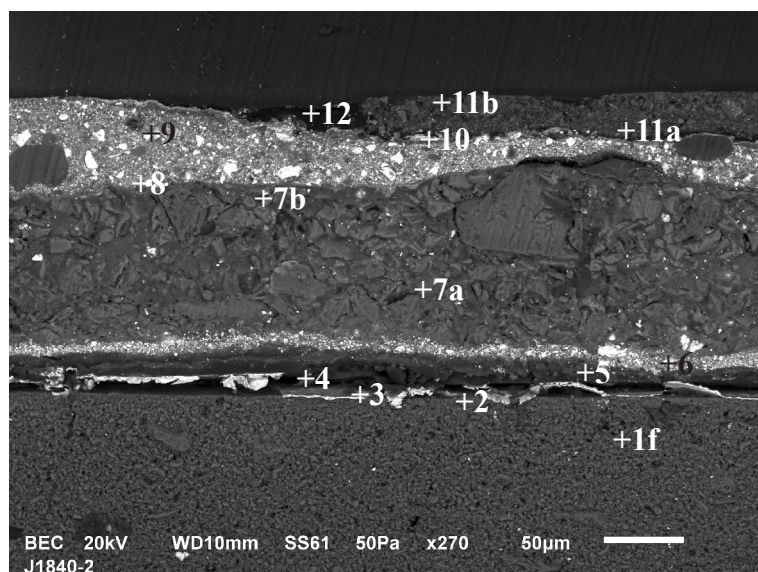
bílé odražené světlo, zvětšení 320x



bílé odražené světlo, zvětšení 125x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x



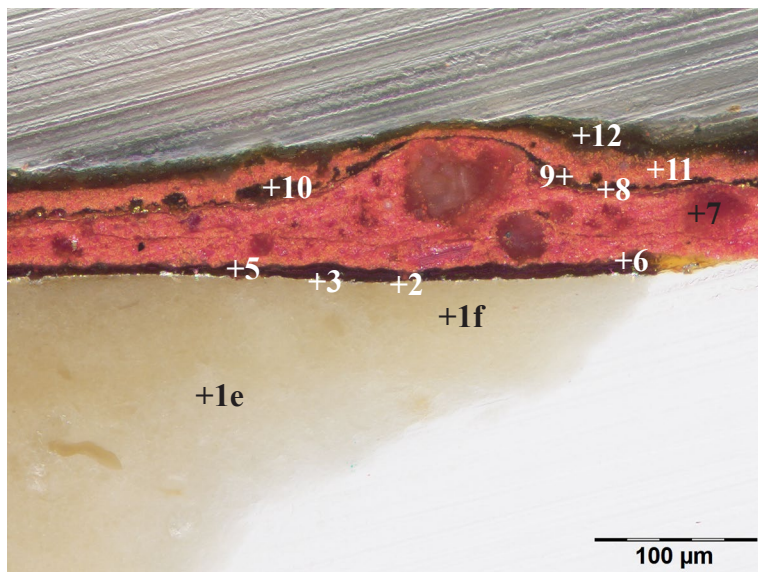
SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (1a,e) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **proteinová izolace** - adhezivum pro stříbření
3. vrstva plátkového **stříbra** (Ag) s tmavou korozi na Ag_2S
4. pryskyřičný **lak** s typickou fluorescencí, povrchové nečistoty
5. **lak a povrchové nečistoty**
6. **olejová přemalba** - tenká vrstva olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a křídý (CaCO_3)
7. **olejová přemalba** - vícevrstvi degradovaného smaltu, olovnaté běloby a křídý
8. **povrchové nečistoty**
9. **olejová přemalba** - vrstva olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) s malou příměsí křídý (CaCO_3) pigmentovaná pruskou modří ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) sráženou na hlinitý substrát
10. **lak**
11. **olejová přemalba** - dvojrstvi (11a, b) s obsahem degradovaného smaltu, rumělký (HgS) a žluté hlínky v křídě (CaCO_3) a zinkové bělobě (ZnO)
12. **lak**

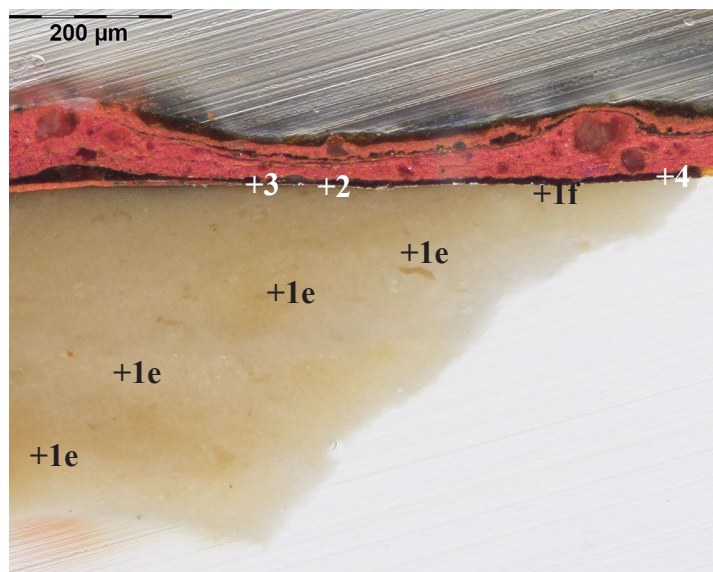
(J1840-4) *Madona z Krupky*

Lokalizace: lem šatu Ježíška

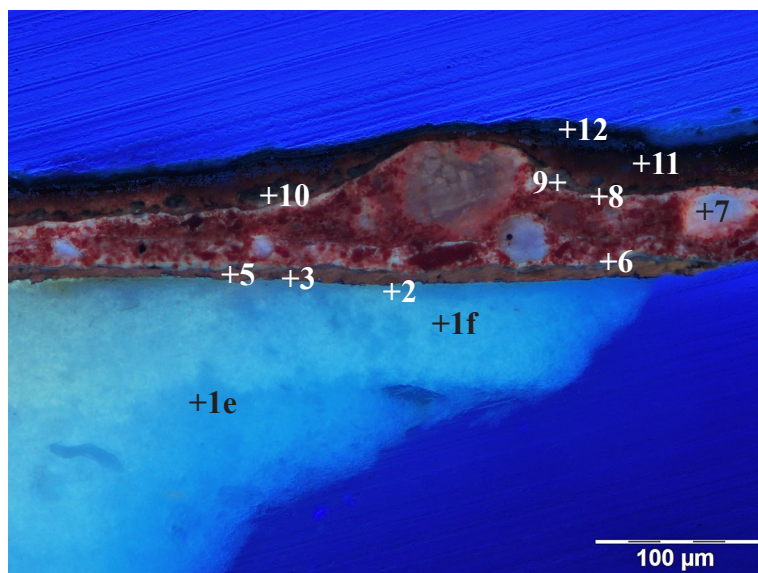
Popis a interpretace vrstev



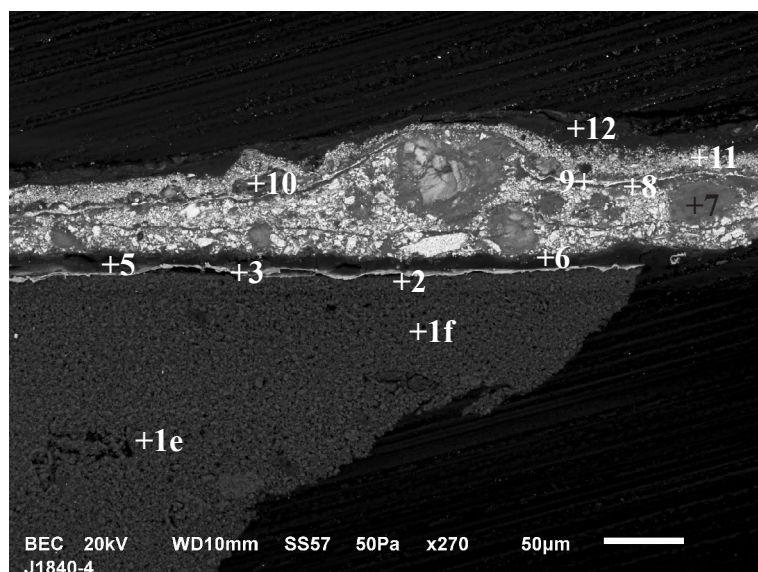
bílé odražené světlo, zvětšení 320x



bílé odražené světlo, zvětšení 160x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x



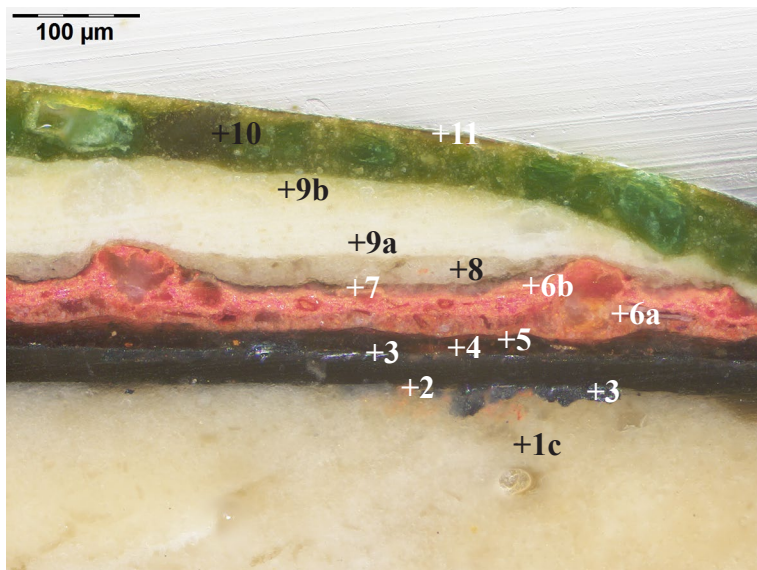
SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (1a-e) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **klihová izolace** - **adhezivum pro stříbření**
3. vrstva plátkového **stříbra** (Ag) s tmavou korozi na Ag_2S
4. tenká vrstva s obsahem rumělky, překry s plátkovou fólií, **tempera**
5. pryskyřičný **lak** s typickou fluorescencí, povrchové nečistoty
6. **lak a povrchové nečistoty**
7. olejová **přemalba** - vrstva rumělky (HgS), minia (Pb_3O_4) a sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), s nápadnou tvorbou kovových mýdel - saponifikace
8. **mixture** - adhezivum
9. plátkové **zlato** (Au)
10. **vrstva povrchových nečistot**
11. **přemalba** s obsahem rumělky (HgS), minia (Pb_3O_4), křídý a také měďnatého pigmentu
12. **lak**

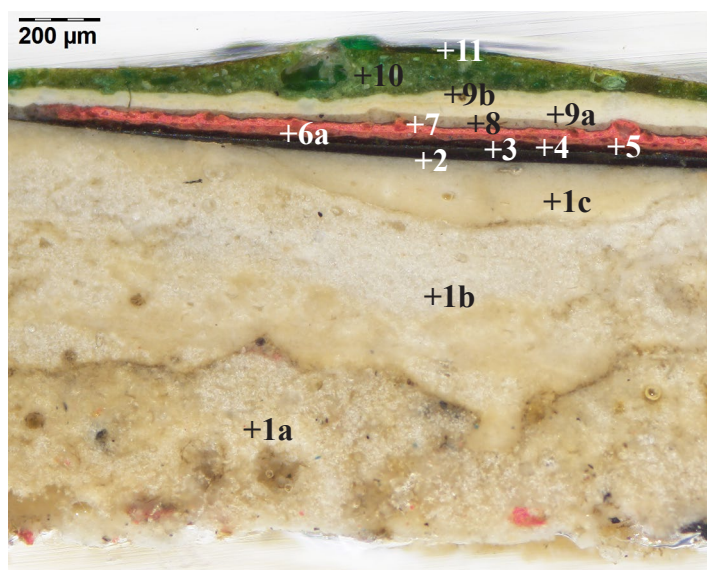
(J1840-5) *Madona z Krupky*

Lokalizace: zelená kytka na bílém šatu

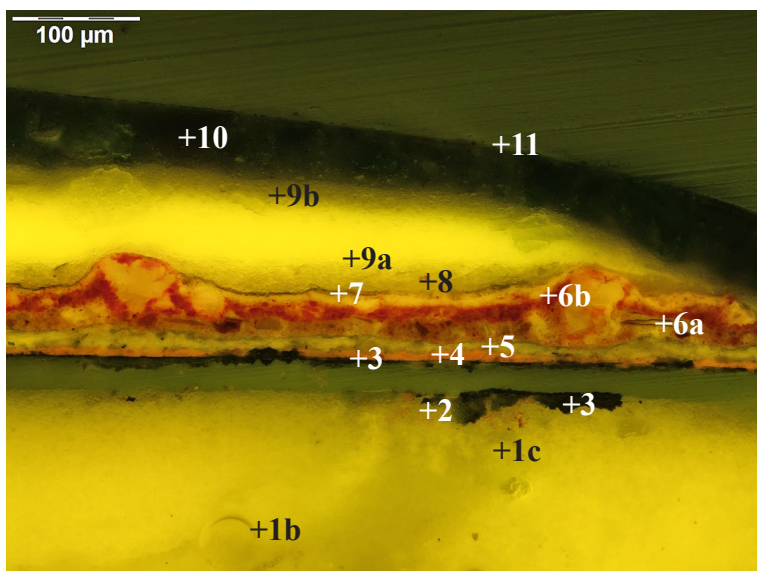
Popis a interpretace vrstev



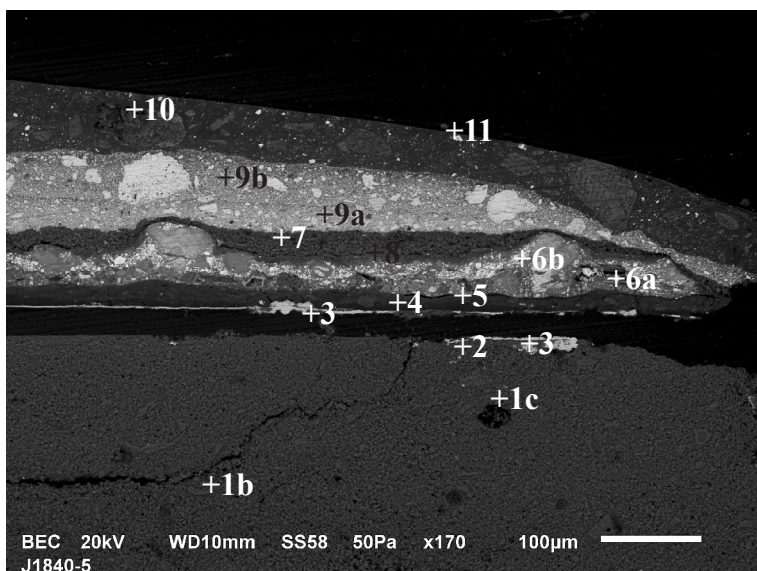
bílé odražené světlo, zvětšení 250x



bílé odražené světlo, zvětšení 80x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 250x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (1a až c) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem; spodní nátěr (1a) obsahuje zrna rumělky, uhlíkaté černě a Cu pigmentu

2. velmi tenký **poliment**

3. plátkové **stříbro** zkorodované na Ag_2S ; vrstva uvolněná a zalitá zalivací pryskyřicí

4. pryskyřičný **lak** s typickou fluorescencí, **povrchové nečistoty**

5. **lak a povrchové nečistoty**

6. olejem pojená **přemalba** - dvojvrstvi (6a, b) rumělky (HgS), minia (Pb_3O_4), hlinky a sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), s nápadnou tvorbou kovových mýdel - saponifikací

7. **povrchové nečistoty**

8. **překřídování** - vrstva křídý (CaCO_3), s vysokým obsahem proteinů a s příměsí olovnaté běloby

9. **olejová přemalba** - dvojvrstvi (9a, b) olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) s příměsí křídý (CaCO_3)

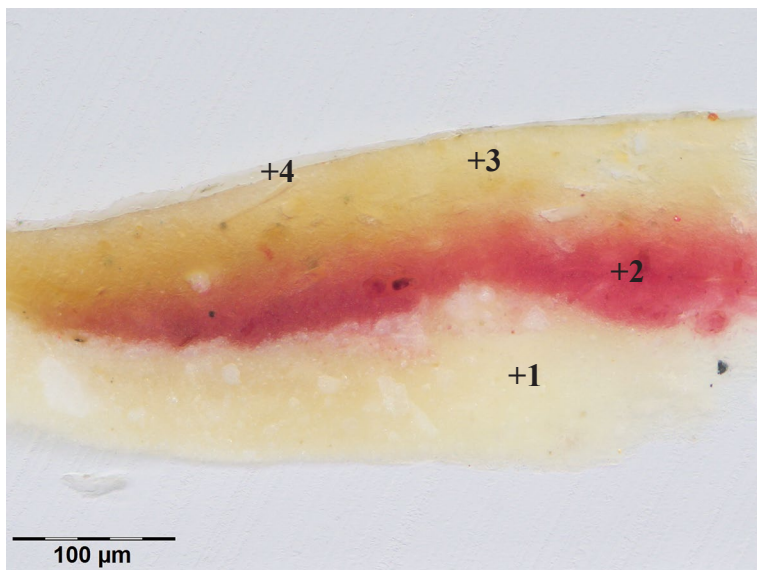
10. **lazurní vrstva** s měďnatými solemi (např. sírany a chloridy)

11. **povrchové nečistoty**

(J1840-6) *Madona z Krupky*

Lokalizace: okvětní lístek květiny na šatu

Popis a interpretace vrstev



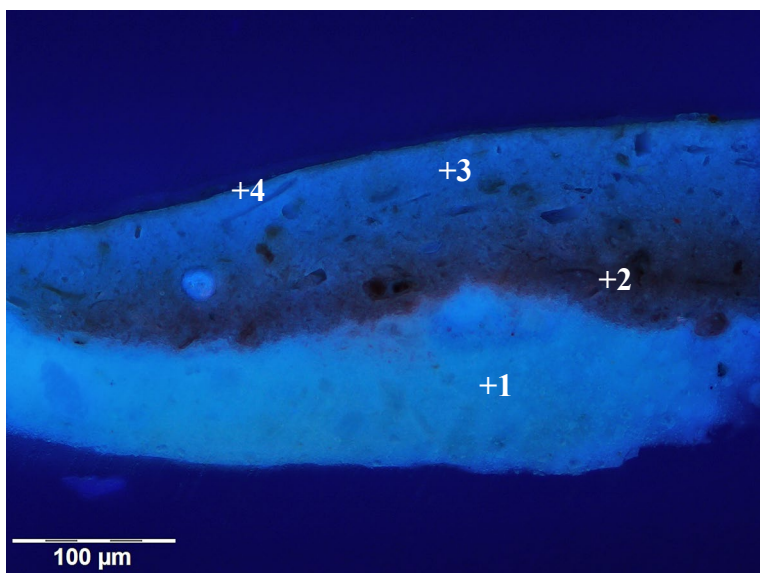
bílé odražené světlo, zvětšení 320x

1. olejová přemalba s obsahem olovnaté běloby ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) s příměsí křídly (CaCO_3), ekvivalent vrstvy 9 ve vzorku J1840-5

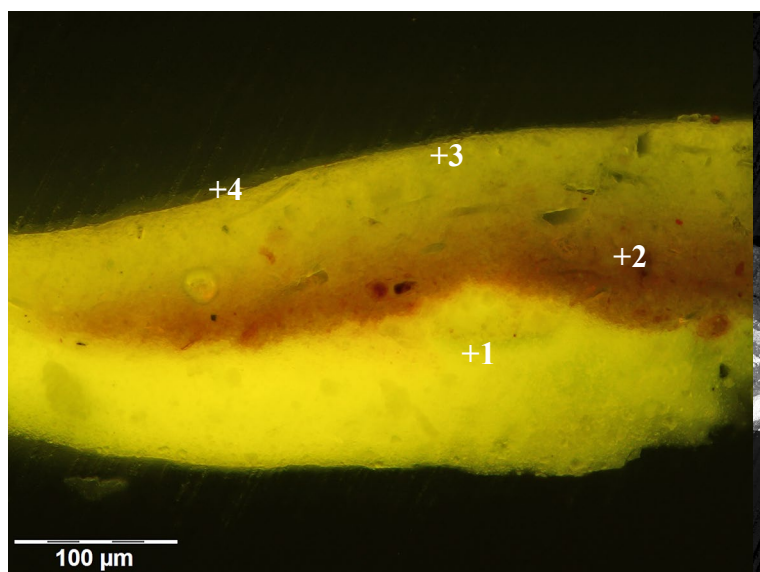
2. olejová malba květiny - vrstva křídly (CaCO_3) a olovnaté běloby ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) pigmentovaná červeným organickým barvivem sráženým na hlinitý substrát a nepatrně i rumělkou (HgS)

3. olejová malba květiny - vrstva tvořená směsí křídly (CaCO_3) a sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), s malým podílem olovnaté běloby ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), pigmentovaná žlutým organickým barvivem sráženým na hlinitý substrát a ojedinělými zrny rumělky (HgS)

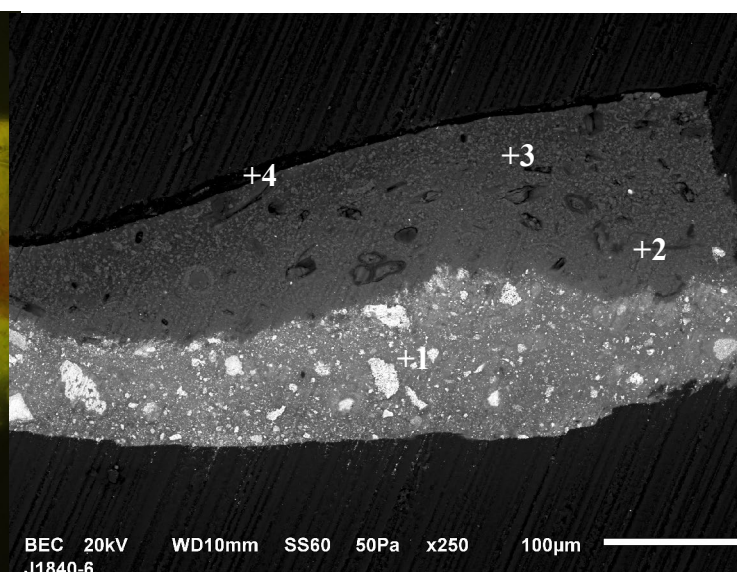
4. lak



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 320x

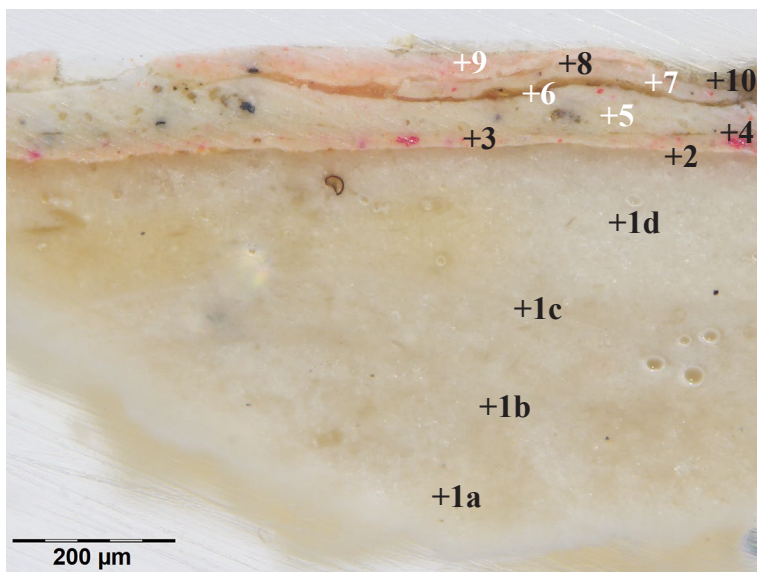


SEM snímek, obraz v odražených elektronech

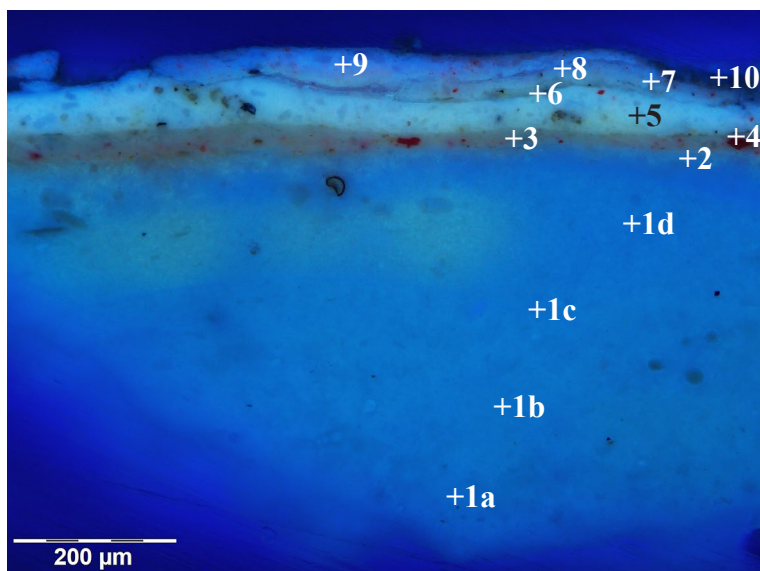
(J1840-7) *Madona z Krupky*

Lokalizace: *ploska chodidla Ježíška*

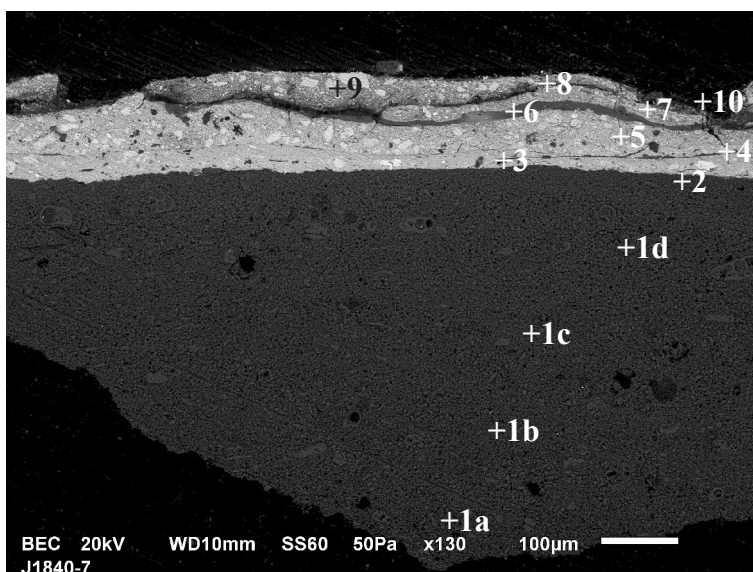
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 160x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 160x



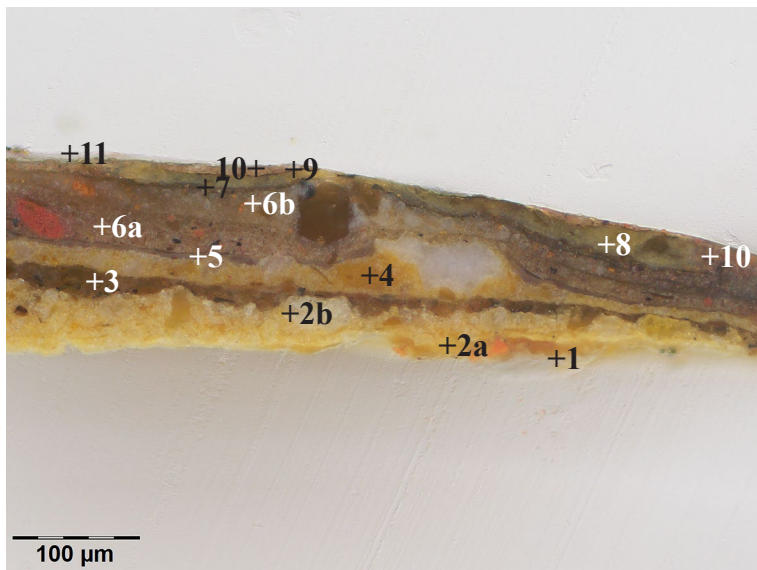
SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (1a - e) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **proteinová izolace**
3. **malba** - vrstva olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a křídý (CaCO_3) pigmentovaná zrna rumělky (HgS); nejspíše tempera
4. **povrchové nečistoty**
5. **olejomalba** - vrstva tvořená směsí olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a křídý (CaCO_3) pigmentována drobnými zrnky uhlíkaté černě a rumělky (HgS), a také hlinkou - ojediněle se vyskytují zrna křemene (SiO_2)
6. **výrazná proteinová izolace**
7. **olejomalba** - vrstva olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a křídý (CaCO_3) pigmentována zrna rumělky (HgS)
8. **lak**
9. **olejová přemalba** - olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a křídý (CaCO_3) pigmentovaná zrna rumělky (HgS)
10. **tmavý lak**

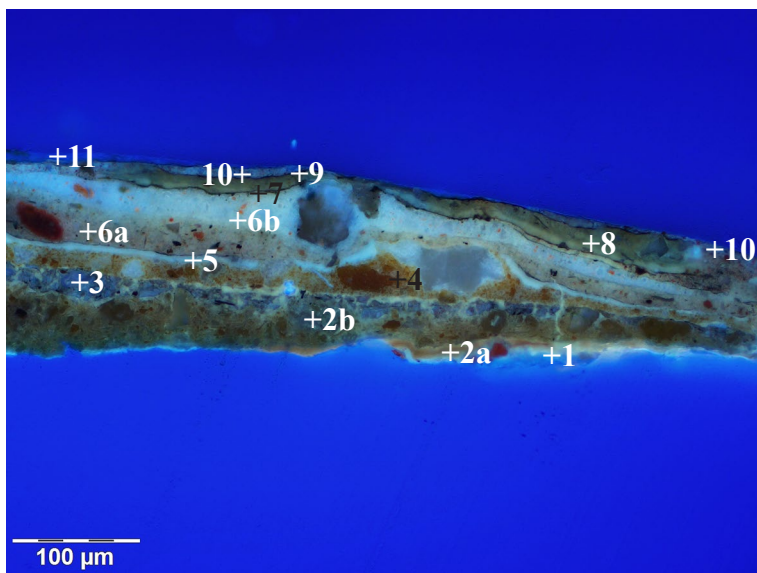
(J1840-8*) *Madona z Krupky*

Lokalizace: *vlasy Madony*

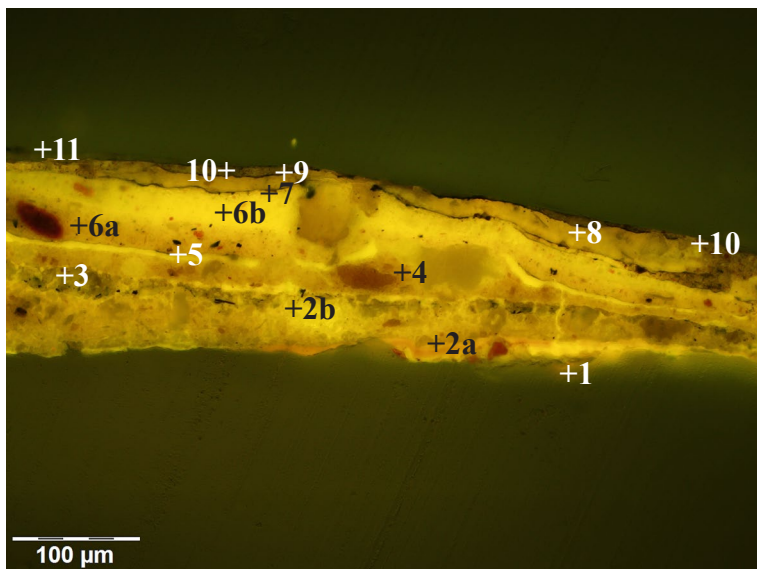
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 250x

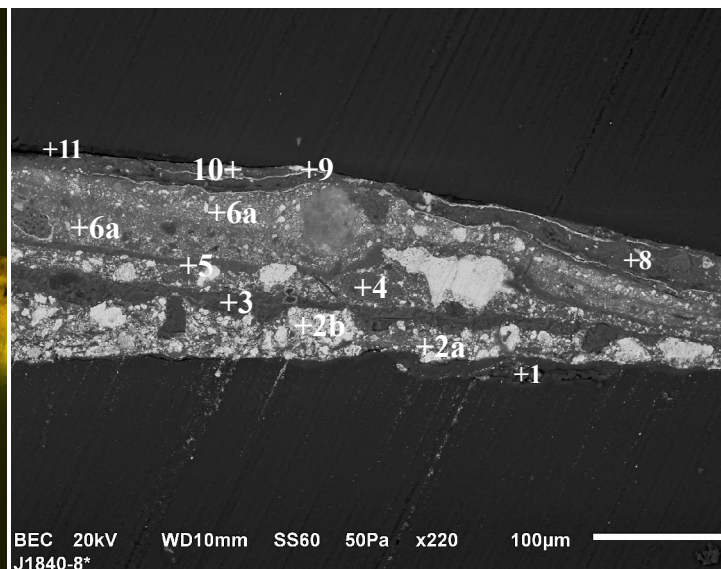


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 250x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 250x

1. proteinová izolace
2. **malba** - dvojvrství (2 a,b); spodní vrstva (2a) se zrnny minia (Pb_3O_4), vrchní (2b) s olovnato-cínčitou žlutí (směsný oxid Pb a Sn) a železitě hlínky
3. **lak a povrchové nečistoty**
4. **přemalba** - žlutá hlínka a olovnatá běloba ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$); s projevy saponifikace
5. **lak a povrchové nečistoty**
6. **mixture** - dvojvrství (6a,b) olovnaté běloby a hlínky s malou příměsí křídly ($CaCO_3$), s velkými červenými zrnny oxidů a síranů Fe - jarositu (Fe, K, S), a také minia
7. **kovový plátek Zwischen goldu (Au + Ag)**
8. **mixture?** - olovnatá běloba, křída a hlínka
9. **plátek Zwischen goldu (Au + Ag)**
10. **malba vlasů** - olovnatá běloba ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) a křída ($CaCO_3$) pigmentována železitou hlínkou
11. **lak**



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

Z dřevěné polychromie od neznámého mistra, s datací kolem 1440, z inv. č. OP 587, ve vlastnictví Regionálního muzea v Teplicích, byly šetrně odebrány vzorky k určení dřeva, k popisu stratigrafie a k podrobné materiálové analýze - v místě původního zlacení koruny Madony (J1840-1 a 1*), modré drapérie Madony - pravděpodobně z lemu (J1840-2), z lemu šatu Ježíška (J1840-4), zelené kytky na bílém šatu (J1840-5) a okvětních lístků květinového vzoru na bílém šatu (J1840-6), dále pak z plosky chodidla Ježíška (J1840-7) a vlasů Madony (J1840). Polychromie byla vysochána z topolového dřeva¹ (*Populus sp.*). Na světlé podkladové vrstvě byla v místě koruny Madony identifikována jako nejstarší vrstva stříbrnění na křídovém podkladu bez použití polimentu. V technologii lepení stříbrného plátku bylo použito proteinové adhezivo, klič. Na stříbrný plátek byl nanesen pryskyřičný lak s povrchovými nečistotami a dalším závěrečným lakem. Další vrstvy malby jsou již patrně druhotné zásahy. Stejná technologie, a tedy i stratigrafie nejstarších vrstev, byla zjištěna z lemu šatu Ježíška (J1840-4) a pod zelenou kytkou na bílém šatu Madony (J1840-5). V tomto místě byla identifikována pod zkorodovanou stříbrnou fólií velmi tenká vrstva červeného polimentu. Plášť Madony byl stříbrný, pokrytý žlutou lazurou (technika nepravého zlacení na Waschgold) a následně pak určitou dobu i červený. Až posledními úpravami pak vznikl bílý šat zdobený různým kvítím.



V místě inkarnátu plosky chodidla Ježíška byla zjištěna velmi tenká nejstarší vrstva olovnaté běloby a křídý dotónovaná rumělkou. V odebraném vzorku z vlasů Madony byla v nejstarších vrstvách zjištěna olovnato-cínčitá žlutá a v následných svrchních přemalbách pak byla nalezena plátková fólie s obsahem Au a Ag (s korozí Ag na AgCl a Ag₂S) - pravděpodobně se jedná o Zwischgold. Pojivo nejstarší vrstvy poukazuje na proteiny (tempera).

Literatura:

¹ Vavřík H., Rybniček M., Kolář T. (2019):, Identifikace vzorků dřev. Závěrečná zpráva. Nepublikovaná zpráva, Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav nauky o dřevě, Mendelu, 3 str.

Janka Hradilová

RNDr. Janka Hradilová
Laboratoř ALMA, AVU Praha
Veletržní 65, 170 22 Praha 7
hradilovaj@volny.cz
+420 723065425

V Praze 14. 5. 2020