

Zpráva o neinvazivním a materiálovém průzkumu

Votivní deska mostecká

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: J1843

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

Dodané informace od zadavatele:

Autor: Mistr IW

Datace: 1538

Technika: desková malba (tempera na dřevě)

Rozměry: 125 x 127 x 9 cm s rámem

Inv. č.: UOM 0368

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. Infračervená reflektografie (IRR)

Infračervená reflektografie byla provedena kamerou Apollo firmy Atik Cameras Ltd. Kamera je vybavena InGaAs snímačem citlivým v oblasti 900-1700 nm, s rozlišením 128 x 128 pixelů a systémem vnitřního skenování, které umožňuje získat snímky s rozlišením až 5100 x 5100 pixelů. Snímkování bylo provedeno s výchozím objektivem (ohnisková vzdálenost 150 mm), s nastavenou clonou 1/11, s filtrem propustným pro světlo s vlnovou délkou 1250-1510 a časem 20 ms. Obraz byl osvětlen halogenovou lampou s výkonem 500 W. Získaný snímek má rozlišení 4992 x 4800 pixelů (24 MPix).

Měření: Ing. Michal Pech; **vyhodnocení:** RNDr. Janka Hradilová

2. Rentgenová radiografie (XRR)

Vysokorozlišovací rtg. snímky byly pořízeny na rentgenovém skeneru laboratoře ALMA vybaveném mikrofokusem - rentgenkou PXS5-822SA (ThermoFisher Scientific, USA) s wolframovou anodou, velikostí vyzářovaného bodu 15 μm , max. výkonem 8 W, pracující při volitelném napětí 20-80 kV a proudu max. 178 μA . Zařízení obsahuje digitální detektor WidePIX 1x5 (Widepix s.r.o.), který má rozlišení 1280 x 256 pixelů a velikost pixelu 55 μm . Skenování bylo provedeno při napětí 70 kV, proudu 70 μA a geometrickém zvětšení 1,2x. Jednotlivé dlaždice byly snímány časem 10 s. Celkem bylo získáno 18 x 82 snímků, které byly složeny do snímku s rozlišením 22154 x 19116 pixelů (423 MPix), skenování probíhalo 6,5 hod. Data byla zpracována v programu Pixet Pro 1.4.7 (Advacam s.r.o.).

Měření: Ing. Michal Pech ; **vyhodnocení:** RNDr. Janka Hradilová

3. Velkoplošný rtg. fluorescenční scanning (MA-XRF)

Měření bylo provedeno na rtg. fluorescenčním skeneru M6 Jetstream (Bruker Nano GmbH). Přístroj je vybaven mikrofokus rentgenkou s Rheniovou anodou s max. výkonem 30W, SDD detektorem s velikostí okénka 50 mm² a rozlišením < 145 eV pro Mn Ka (typ Vh-Par-SDD) a dvěma digitálními optickými mikroskopy pro přesné zaměření měřeného bodu. Primární záření je zaostřeno polykapilární optikou do bodu s volitelnou velikostí mezi 100-350 μm . Skenování bylo provedeno při napětí 50 kV a proudu 0,6 mA bez použití filtrů, s časem měření v každém bodu 10 ms. Velikost měřeného bodu byla nastavena na 350 μm , vzdálenost bodů 700 μm . Skenování probíhalo 7 hodin. Získané prvkové mapy mají rozlišení 1100 x 800 bodů (0,9 MPix). Data byla zpracována v programu Jetstream M6 1.5.2.

Měření: Ing. Michal Pech; **vyhodnocení:** RNDr. Janka Hradilová

4. Bodová rtg. fluorescenční analýza (přenosná XRF)

Vybraná místa malby byla změřena přenosným ED-XRF spektrometrem DELTA PREMIUM (Rh rentgenka, napětí 40kV, budící proud 200 μA , 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. Výsledky byly použity pro kontrolu správnosti analýz provedených MA-XRF skenerem.

Měření a vyhodnocení: RNDr. Janka Hradilová

6. 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

7. Elektronová mikroskopie a mikroanalýza (SEM-EDS)

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, Victory Jacques MSc., vyhodnocení: RNDr. Janka Hradilová

8. Prášková rtg. difrakce a mikrodifrakce (mikro-XRD)

Prášková rtg. mikrodifrakce byla použita k přímé detekci krystalických fází v polimentu pod stříbřením. Nezalité fragmenty (J1843-6,7) 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

9. Identifikace organických látek

a) Specifikace proteinových poživ

Vzorky byly dvě hodiny štěpeny trypsinem, následně přečištěny a zahuštěny na reversní fázi C18 (Zip Tip). Poté byly analyzovány pomocí nanokapalinové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem ESI-Q-TOF Maxis Impact. Peaklist ze změřených dat byl extrahován programem Data Analysis 4.1. Proteiny byly identifikovány za pomoci softwaru Mascot verze 2.2.04 vyhledáváním v proteinové databázi SwissProt, NCBIInr 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 (mikro-FTIR)

Měření vrstev v nábrsech J1843 - 1 až 3 a 5, 6 bylo provedeno na FTIR mikroskopu Hyperion 3000 se spektrometrem VERTEX 70 (Bruker), a to technikou zeslabeného úplného odrazu (ATR). Počet scanů na spektrum bylo 64 s rozlišením 4 cm^{-1} , rozsah měřené spektrální oblasti byl $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Výhodnocení spekter bylo provedeno pomocí programu Opus 7.8.

Měření: Silvia Garrappa, MSc., Mgr. Lenka Rydlová

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







Infračervená reflektografie umožnila identifikovat několik druhů podkreseb - rytou kresbu kružítkem, tenké stejnoměrné linie pravděpodobně provedené suchým médiem a štěcovou podkresbu. V plášti Panny Marie ve výjevu „Narození“ bylo v místě modré drapérie nalezeno písmeno A v kruhu. Šat Panny Marie v tomto výjevu v kresbě byl načrtnutý níže, ale malba pláště je provedena přes šat. Výrazné změny koncepce malby byly zjištěny v centrální části desky u postavy Panny Marie v místě modré drapérie, a to např. na styku zeleného rubu pláště s modrým lícem a v místě řasení pláště. Modrý plášť byl zjevně dodatečně upraven. Zvláštní je zobrazení modrého pigmentu drapérie kolem Ježíška - je shodné s řasením modrého pláště a jeho zeleného rubu (jiné materiálové složení prokázal MA-XRF scanning - viz dále).

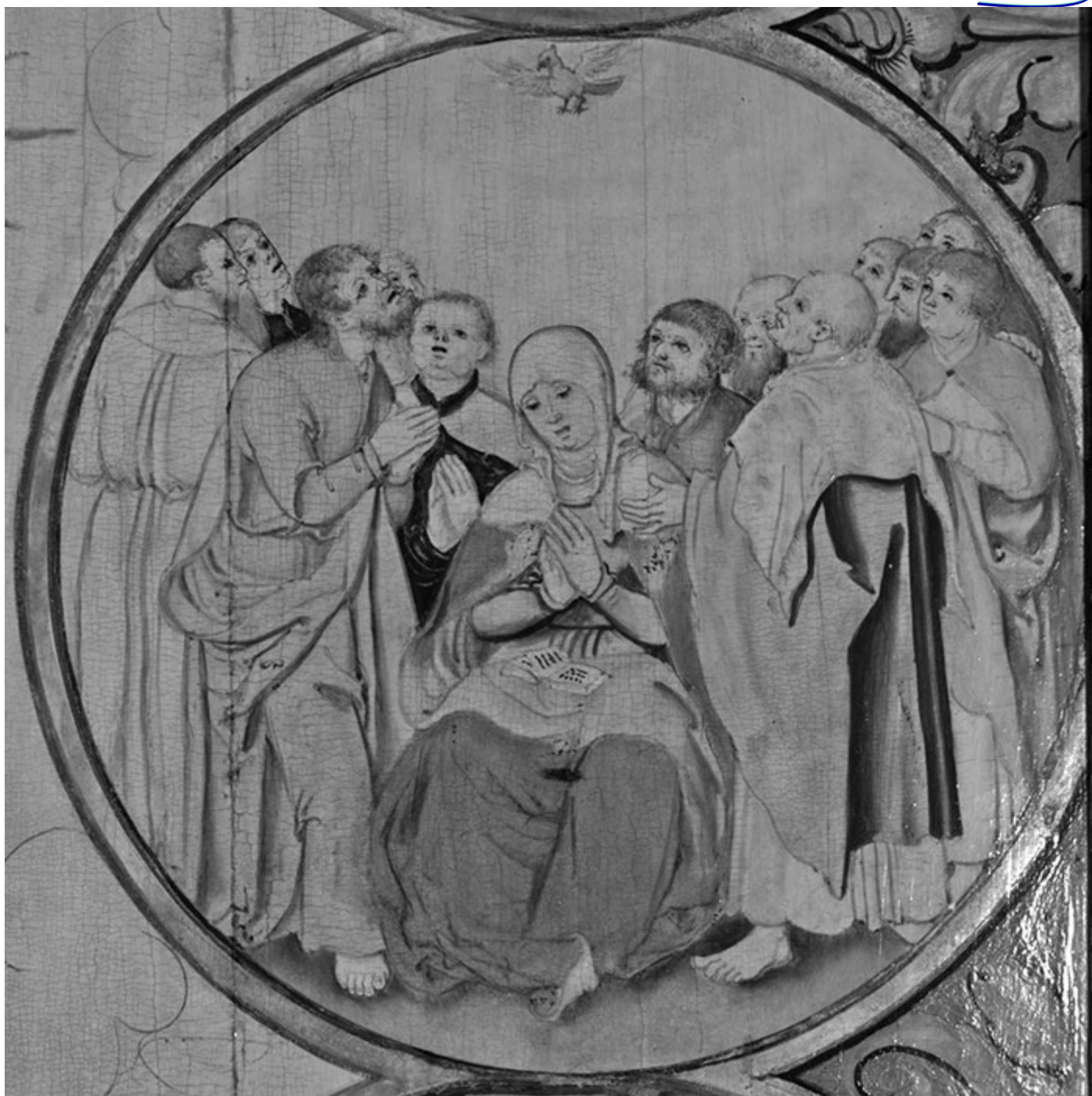










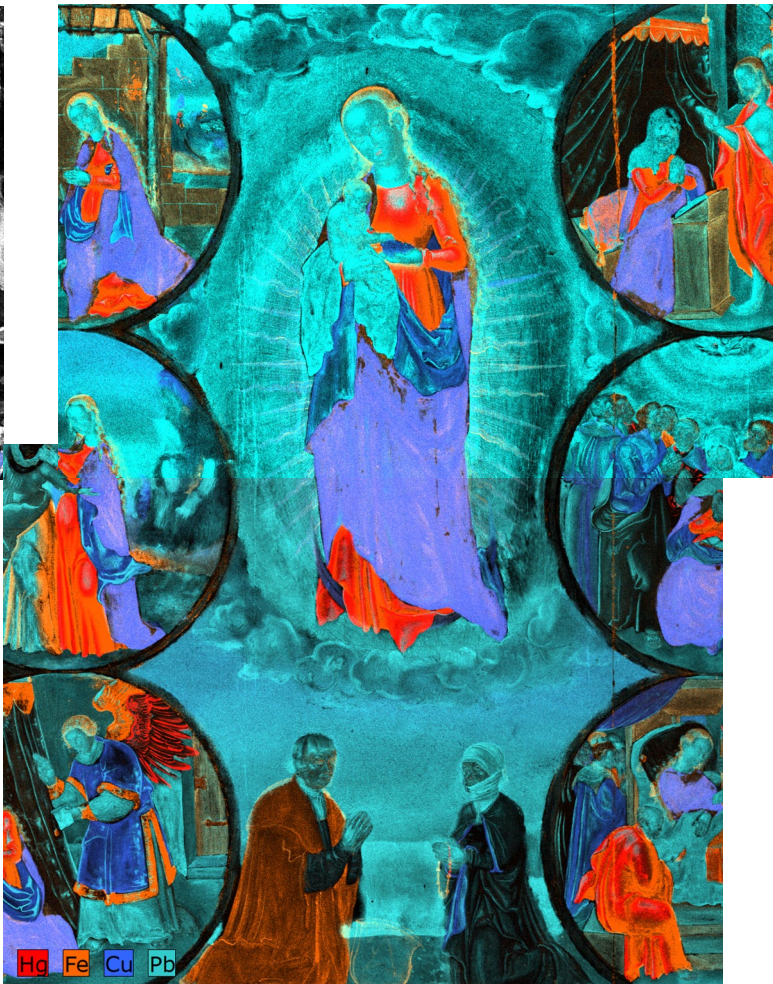


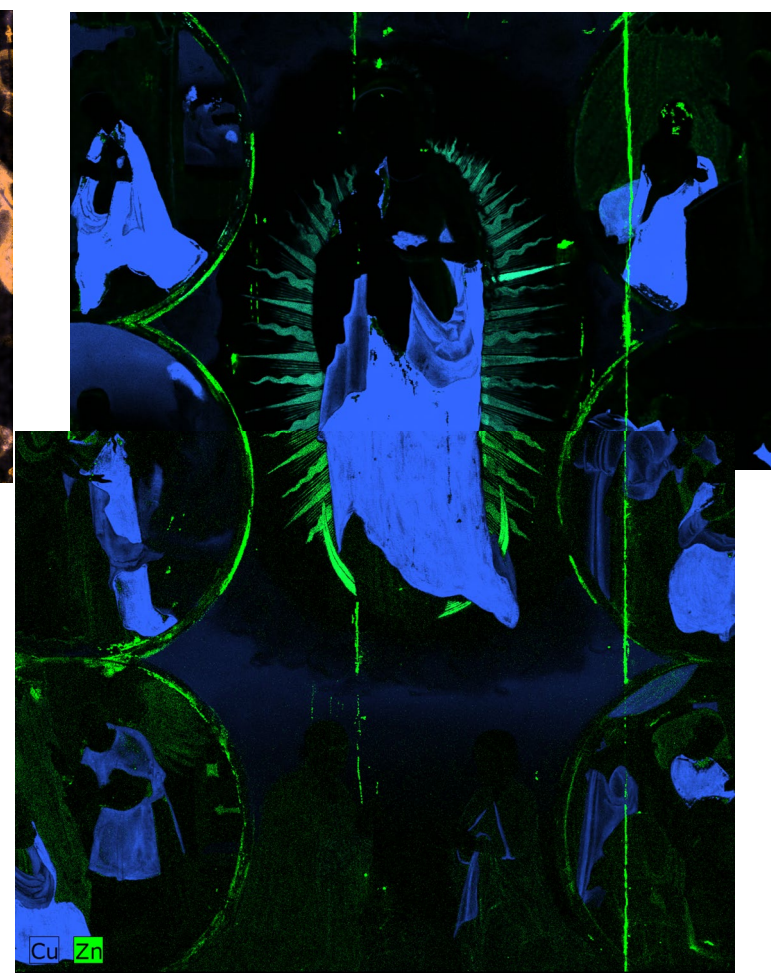
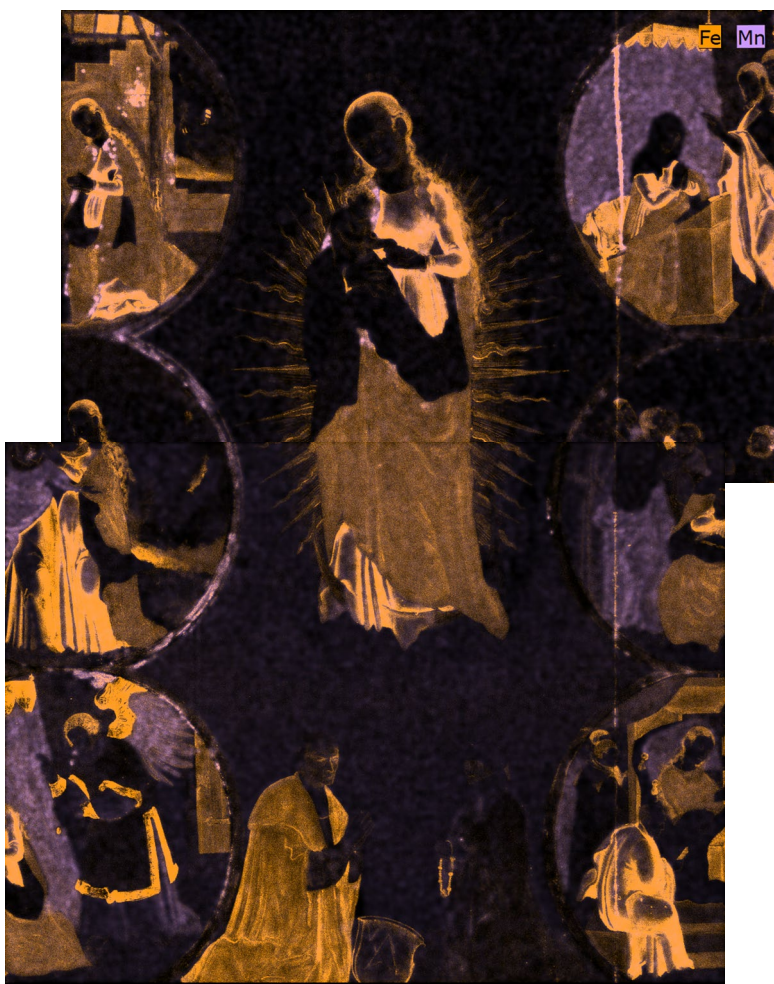


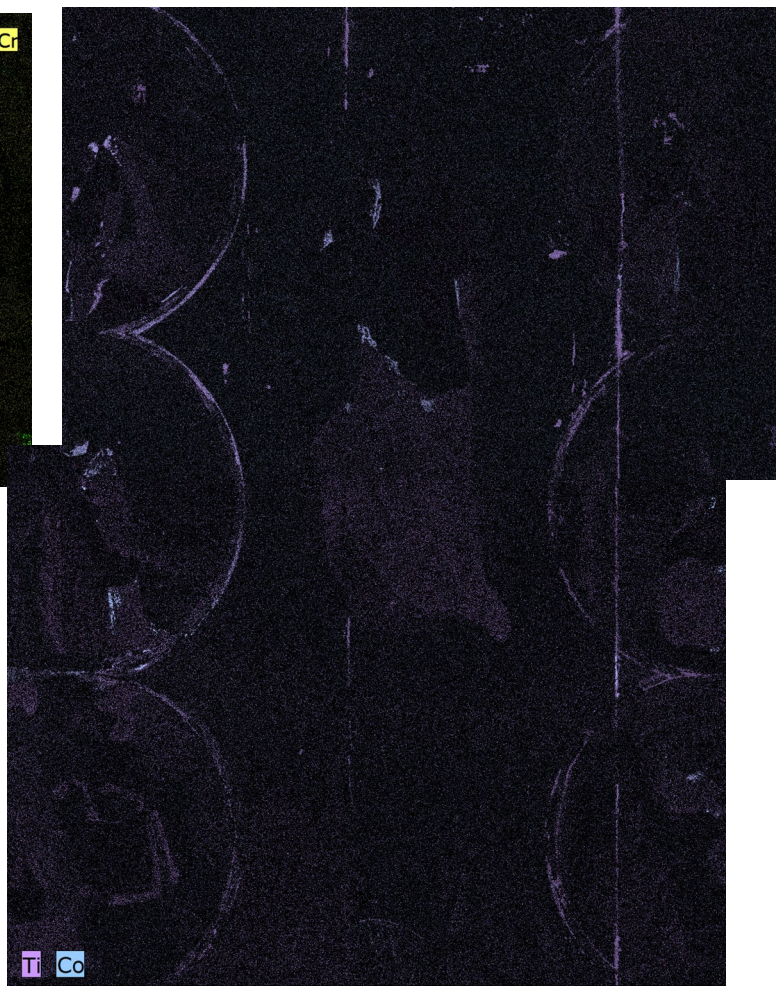
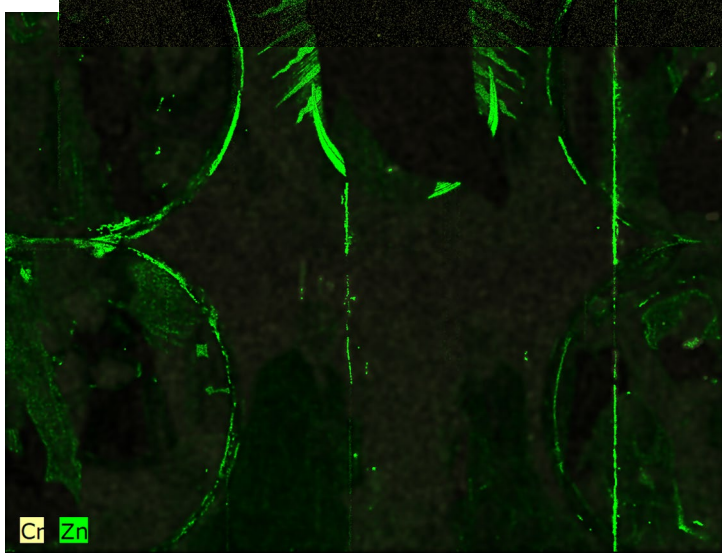
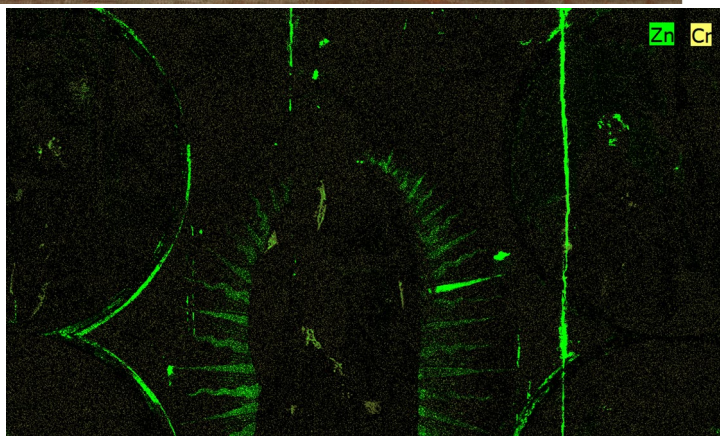
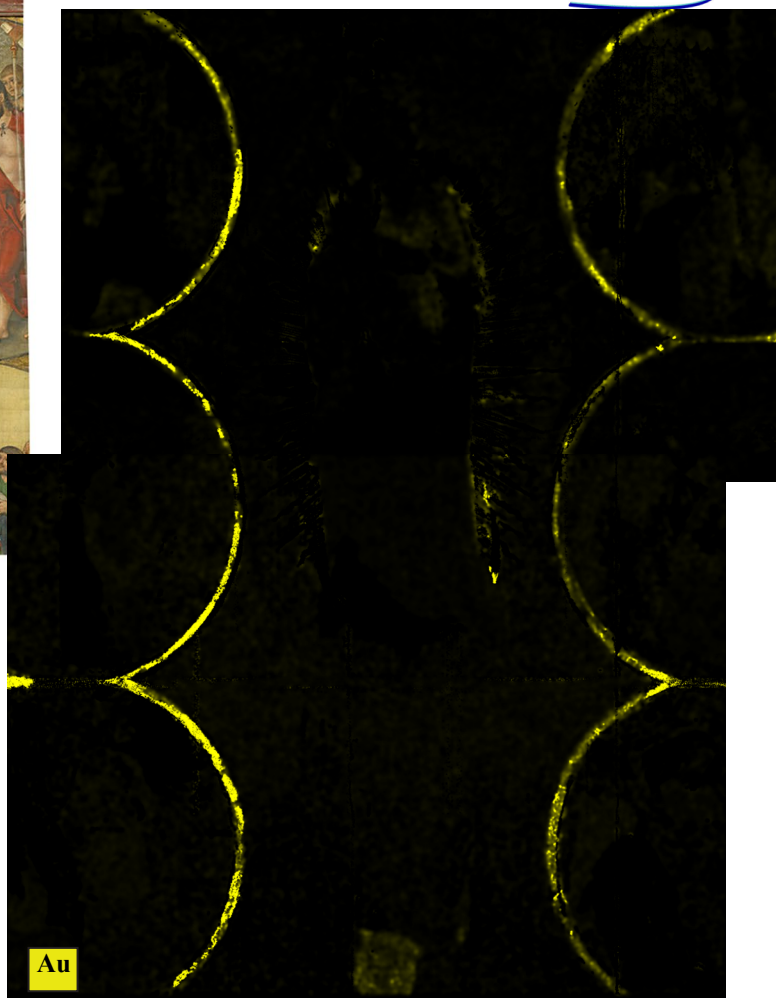
XRR ve vysokém rozlišení - celá deska













Vyhodnocení prvkových map

Velkoplošným MA-XRF skenerem Jetstream M6 bylo zjištěno, že se na obraze vyskytují pigmenty obsahující Ca, Pb, Sn, Cr, Cu, Hg, S, Fe, Ag, Zn a Ti. Dále byl identifikován kovové zlaté fólie, práškové zlato (Au) a prášková mosaz (Cu, Zn) - vše následně doloženo odběrem vzorků v roce 2020. Je třeba vzít v úvahu, že při měření na vzduchu nelze spolehlivě detekovat prvky lehčí než fosfor. Organické pigmenty mohou být nepřímo indikovány pouze dle výskytu anorganického substrátu (ne však ve všech případech; závisí na technologii přípravy). Pruskou modř nebo syntetické indigo touto metodou tak nelze identifikovat. Prvky lehčí než Mg (např. H, Na, C, N, F) nelze tímto přístrojem detekovat ani s přifukováním plynného He při jednotlivých bodových měřeních.

Celoplošně se na deskové malbě vyskytuje křídový podklad tvořený přírodní **křídou (dle distribuce Ca)**, nikoliv sádkou, protože zde nebyla zjištěna žádná síra. Dále byla ve větší míře identifikována **olovnatá běloba (Pb)**, **nikoliv však v celé ploše**. Je dominantní v pozadí, za postavou Madony se vyskytuje společně s cínem (Sn) což indikuje použití **olovnato-cínčité žlutě (Pb, Sn)** (viz. str. 20). Nelze vyloučit, že se spolu s olovnatou bělobou v některých částech malby vyskytují také oxidy Pb - minium a/nebo i masikot. Olovnaté pigmenty se ještě hojně vyskytují v okolí donátora a jeho ženy. Malba dále obsahuje **měďnaté pigmenty (Cu)**, a to jak v modrých odstínech, tak v zelených (str.17, 18 a 20). Modrá barevnost šatů a oblohy je pravděpodobně provedena azuritem. **Železité oxidy (Fe)** jsou součástí přírodního azuritu, proto se Fe vyskytuje v prvkové mapě i v místě modrých plášťů společně s mědí (azuritem) - viz. vzorek J1843-10. Železitý pigment se také vyskytuje i ve fialové podmalbě pod modrými plášti (viz. vzorky J1843-9 a 10). Měď se vyskytuje i ve „zlatých“ paprscích kolem Madony, kde koreluje s obsahy zinku, což indikuje použití **mosazi (Cu, Zn)** místo zlata (viz. str.18). **Zlato (Au)** se vyskytuje v ohraničení medailonů a nejasně i kolem Madony v některých paprscích (viz. str. 19). **Intenzita zlata je potlačena v souvislosti s novější povrchovou aplikací práškové mosazi přes původní malbu. Náznaky zlacení jsou viditelné i v malbě erbu.**

V malbě je červená barevnost docílena použitím **rumělky (Hg)** ve světlech, ve stínech je rumělka dokolorovaná červenou hlinkou (**Fe**). Tímto způsobem byl malován plášť Krista a šat Madony, a také jiné šaty postav (viz. str.18, 20). Rumělkou jsou malovány i perutě anděla. Železitý pigment byl použit i v malbě žluté a oranžové barevnosti. Železo (**Fe**) se často vyskytuje společně s manganem (**Mn**, str.18) a nebo i s titanem (**Ti**, str.20) a také draslíkem (**K**), což indikuje použití **přírodních hlinek (Fe, K, Ti, Mn)**. Část růžence v rukou donátorovy ženy je malována hlinkou a část rumělkou (str.18 a 20).

Přemalby

Zlato (Au) bylo identifikováno především v kruhových medailonech s výjevy. Zlato v těchto medailonech koreluje především se zinkem, který pochází ze **zinkové běloby (Zn)**. To naznačuje, že je zlato pravděpodobně spojeno s pozdějším restaurátorským zásahem (dále viz vzorek J1843-4). Železitý pigment (**Fe**) se vyskytuje v místě poškození tmavě modrých plášťů Madony malovaných Cu pigmentem - a to jak v medailonech, tak především v centrální části desky (viz. str. 18). Modrý plášť Madony za Ježíškem však postrádá Cu pigment - byl zde zjištěn zinek (Zn) a větší množství Fe - jde o nepřímý důkaz výskytu **pruské modře (Fe)**, která byla potvrzena následným odběrem vzorku z pláště Madony (J1843-9). V místech zelené barevnosti byly použity retuše s obsahem **chromoxidu (Cr)** a v žlutých odstínech i **chromová žlut' (Pb, Cr)**. Výskyt titanu (**Ti**) v místě vyspárovaných prasklin může poukazovat na výskyt přírodní hlinky, pravděpodobnější je však v tomto případě **titanová běloba (Ti)** nebo kombinace obou. Může zde být i malé množství barytové běloby, v nízkých koncentracích se však Ba a Ti překrývají a nelze Ba spolehlivě odlišit. V modrých odstínech nebyl indikován výskyt kobaltu (Co), podobně i v modrých pláštích Madony. Pravděpodobně jde o výskyt kobaltové modři a/nebo smaltu.

Technika malby

Z celoplošných prvkových map lze odvodit určité znaky techniky malby. Olovnatá běloby se vyskytuje především v malbě pozadí, není podložena celoplošně, což indikuje nepřítomnost imprimitury (viz. str. 17). Běloba se nevyskytuje pod pláštěm Madony a pod pláštěm donátora a jeho ženy. Křídový podklad jasně prosvítá v místě použitého organického barviva, např. v malbě obou baldachýnů nebo v některých červených pláštích. Nebylo zde použito polimentové „zlacení“ pod paprsky, které obsahují mosaz a zlato jen fragmentárně (možná až v souvislosti s druhotným zásahem). Ke stínování malby s rumělkou byla použita červená hlinka. Pod modrými plášti Madony nebyla použita podmalba s obsahem olovnaté běloby.

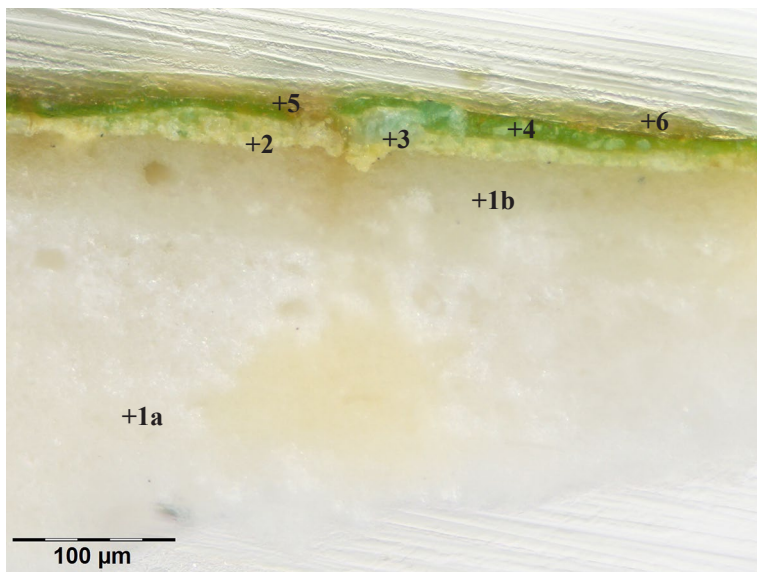


- J1843-1 zelený rub modrého pláště
J1843-2 fialovo-hnědá, baldachýn, vlevo
J1843-3 žlutá lazura z medailonu
J1843-4 drapérie ústřední Panny Marie, spodek - roh draperie
J1843-5 oranžová, šat
J1843-6 rám obrazu, horní roh obrazu vpravo
J1843-7 rám obrazu, poliment
J1843-9 modrá drapérie PM, pod zelenou draperii
J1843-10 drapérie PM v kruhu narození
J1843-11* okraj modré drapérie a zlatého paprsku
J1843-12 vlasy

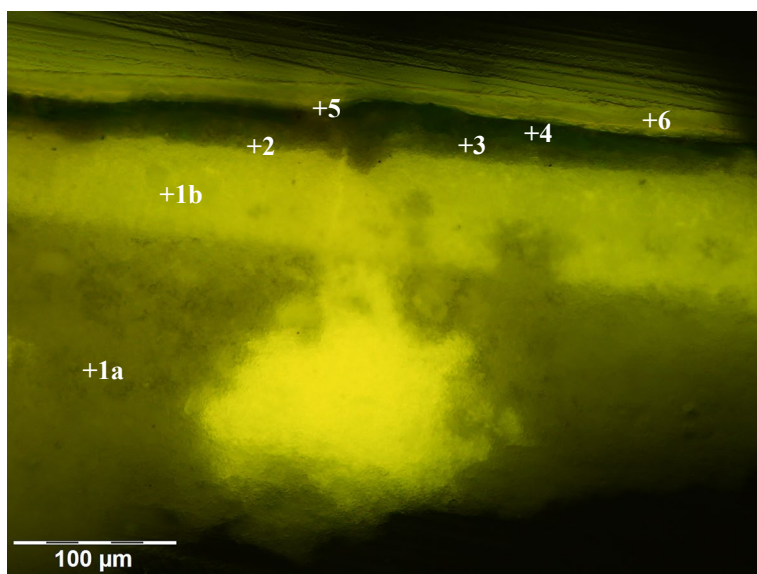
(J1843-1) Mistr IW

Lokalizace: zelený rub modrého pláště

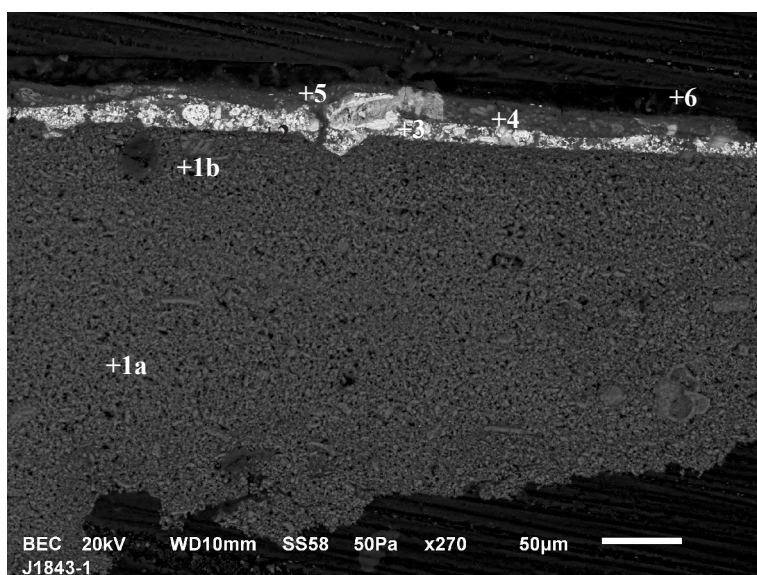
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 320x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 320x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. světlý **kliho-křídový podklad** - dva nátěry (1a,b) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem

2 proteinové pojivo

3. **olejomalba** - vrstva olovnato-cínčitě žlutě (Pb_2SnO_4) s příměsí křídý (CaCO_3) jemně dokolorována Cu pigmentem; patrná tvorba kovových mýdel (karboxylátů)

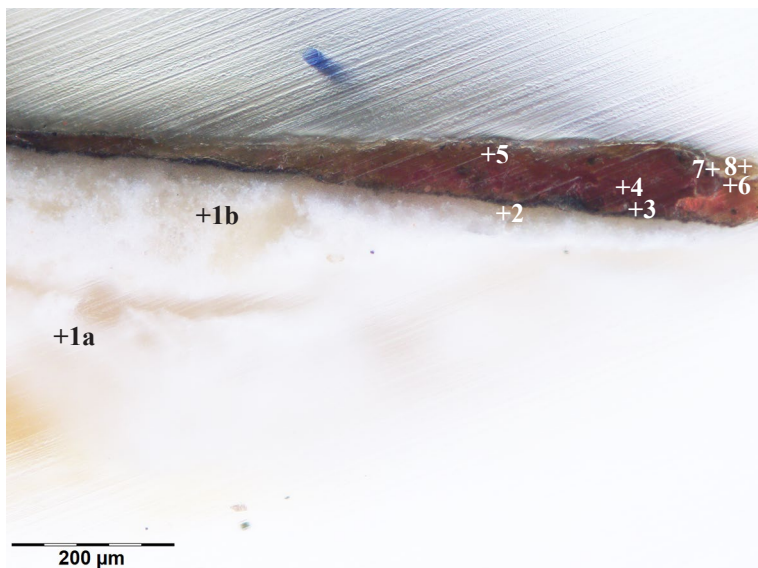
4. **lazurní malba** s obsahem Cu pigmentu a s příměsí olovnato-cínčitě žlutě

5. tenká vrstva **ztmavlého laku**, povrchové nečistoty a na povrchu **klih nebo želatina**, zateklá do krakely

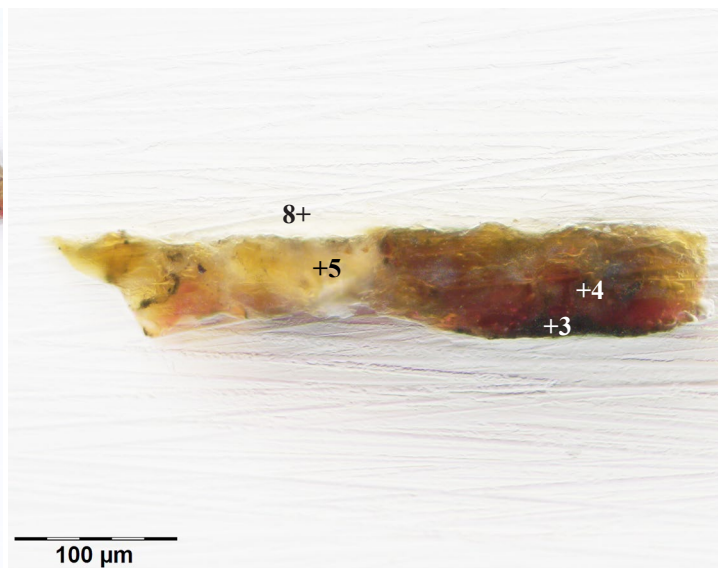
6. **olejovo-pryskyřičný lak** (pravděpodobně damara + lněný olej)

Poznámka:

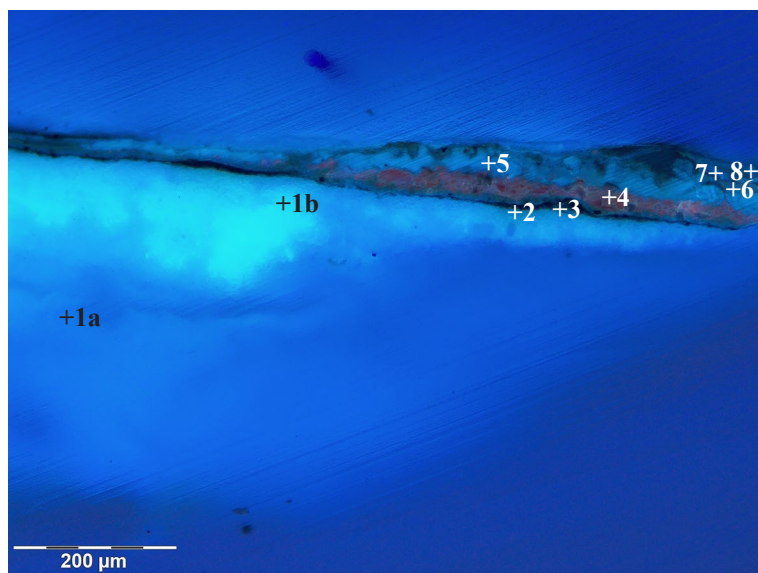
V zelené malbě byly identifikovány proteiny - **klih nebo želatina** (pravděpodobně želatinová izolace před povrchovou lakovou úpravou)



bílé odražené světlo, zvětšení 160x

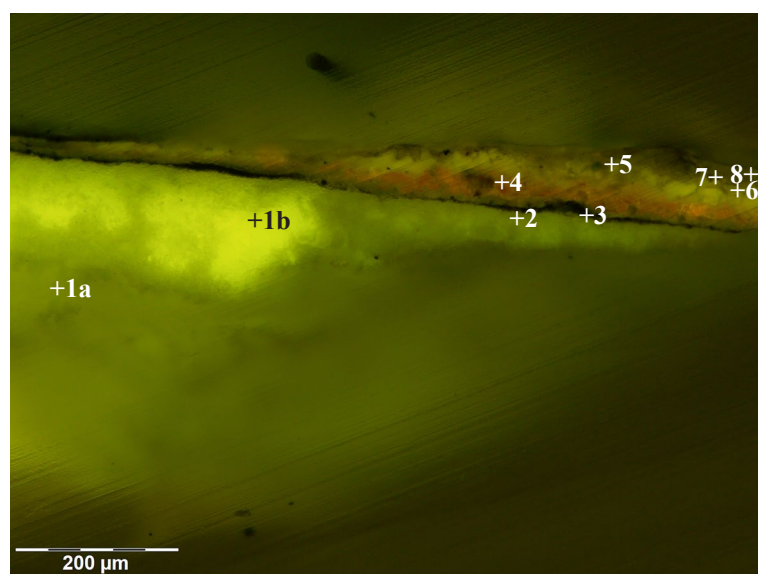


bílé odražené světlo, zvětšení 320x

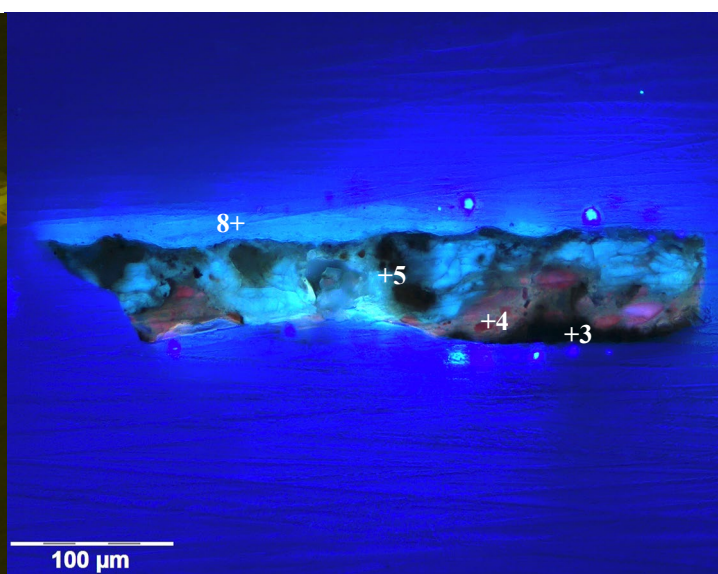


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 160x

1. světlý **kliho-křídový podklad** - dva nátěry (1a,b) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **proteinová izolace**
3. štětcová **podkresba** - uhlikatá čern s malou příměsí Cu pigmentu, hlínky, křídý a olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)
4. **lazurní malba** s obsahem červeného organického barviva z mořeny barvířské (kraplaku) sráženého s kamencem $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, s příměsí železité hlínky, **nečistoty**
5. **výrazný lak a povrchové nečistoty**
6. **lak a povrchové nečistoty**
8. **olejovo-pryskyřičný lak**



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 160x

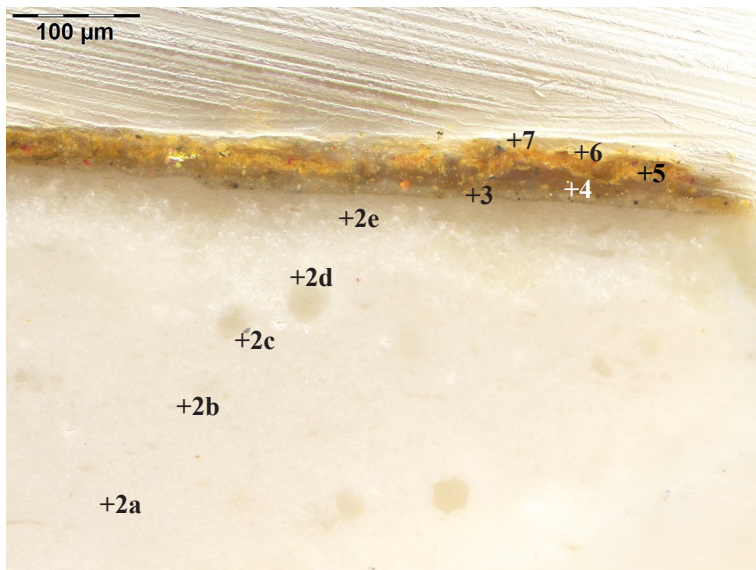


SEM snímek, obraz v odražených elektronech

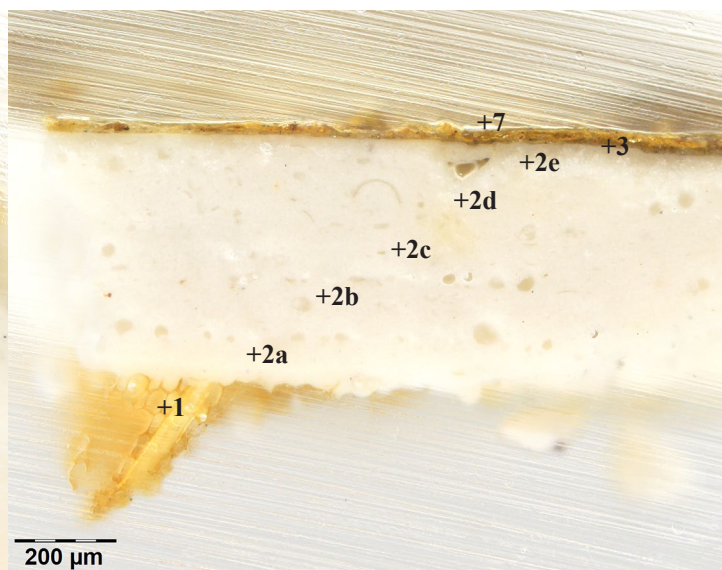
(J1843-3) *Mistr IW*

Lokalizace: žlutá lazura z medailonu

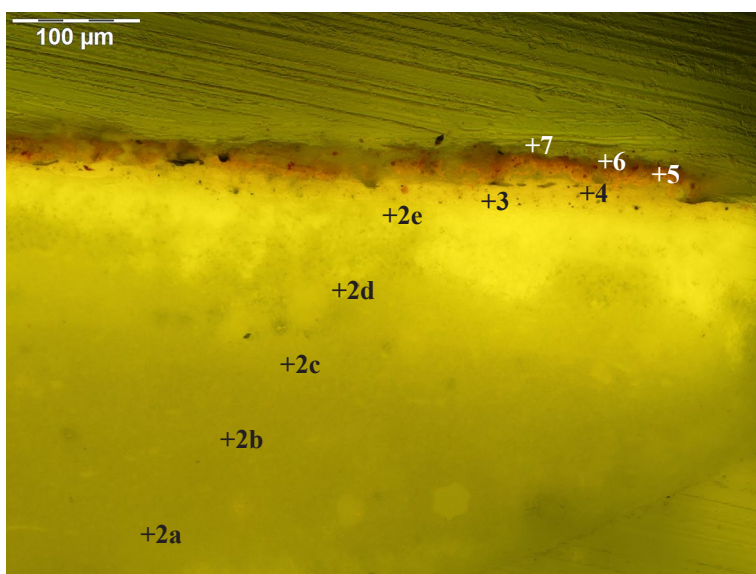
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 250x

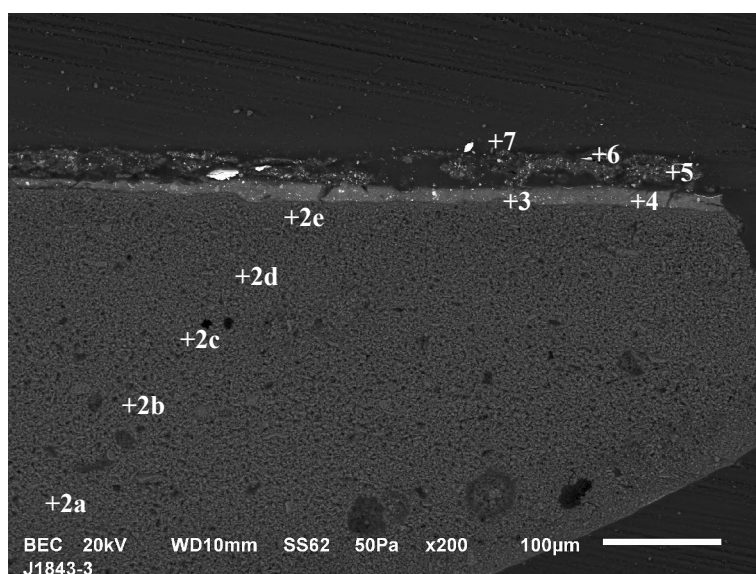


bílé odražené světlo, zvětšení 100x

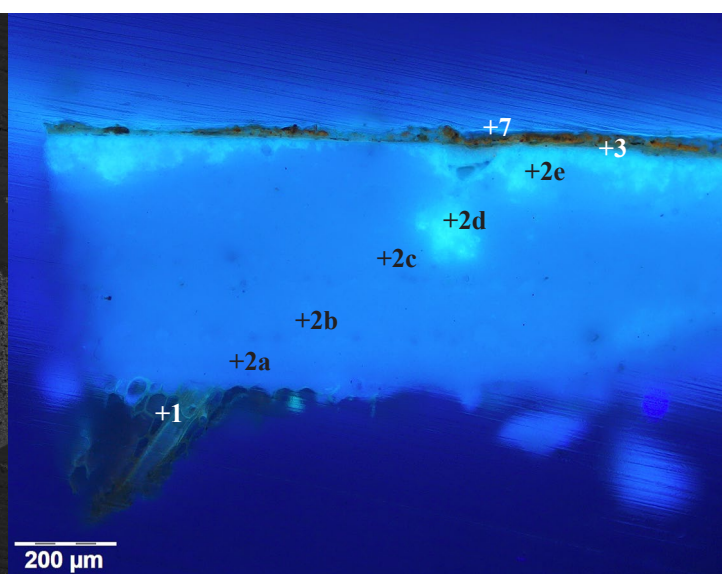


UV fluorescence 470 nm, zvětšení 250x

1. naklížené smrkové dřevo
2. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (2a,e) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem
3. **proteinová izolace a drobně naprášené částičky uhlíku**
4. **lazurní malba** - transparentní vrstva křídý (CaCO_3) s malou příměsí olovnaté běloby jemně dotónovaná hlinkou, miniem, na povrchu s drobnými zlatinkami Zwischgoldu ($\text{Au} + \text{Ag}$)
5. **olejová přemalba** - vrstva s obsahem barytové běloby (BaSO_4), křídý (CaCO_3) a zinkové běloby (ZnO) nepatrně i příměs titanové (TiO_2) běloby pigmentovaná okry, na povrchu drobné zlatinky (Au);
6. **retuš** - s obsahem barytové a zinkové běloby s malou příměsí olonaté běloby, pigmentovaná žlutou hlinkou, zlatinka s ryzího zlata, výskyt proteinů
7. **lak**



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

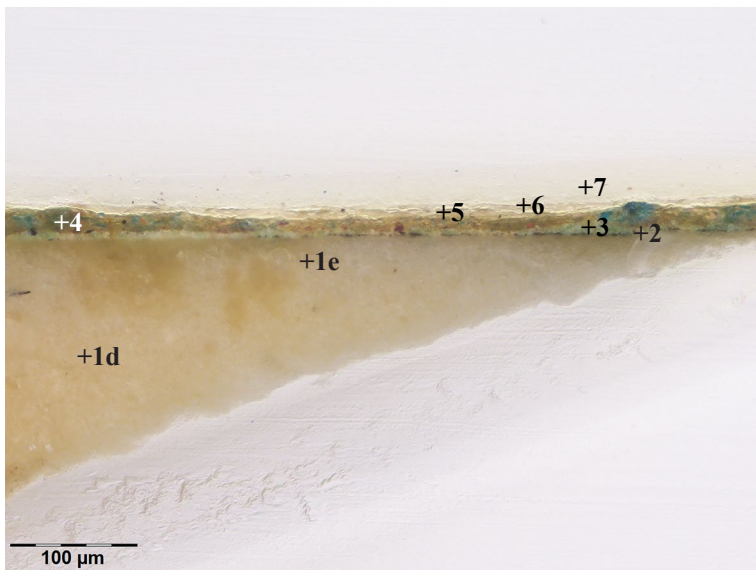


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 100x

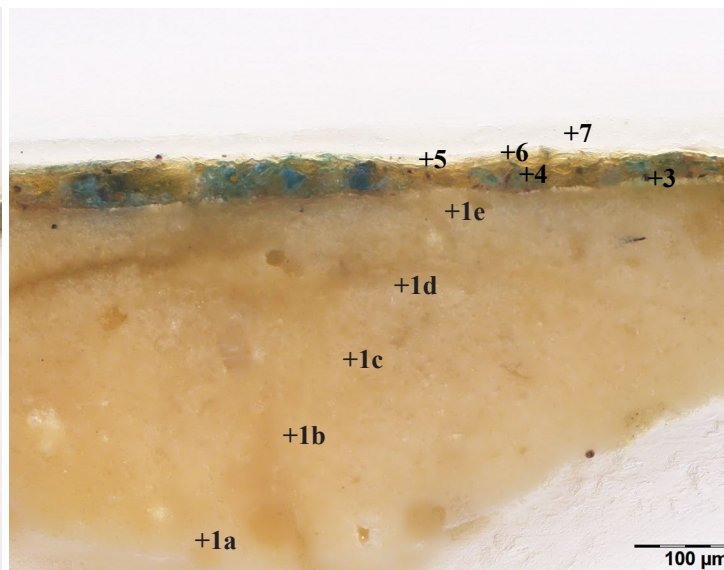
(J1843-4) *Mistr IW*

Lokalizace: *drapérie Panny Marie, spodní roh*

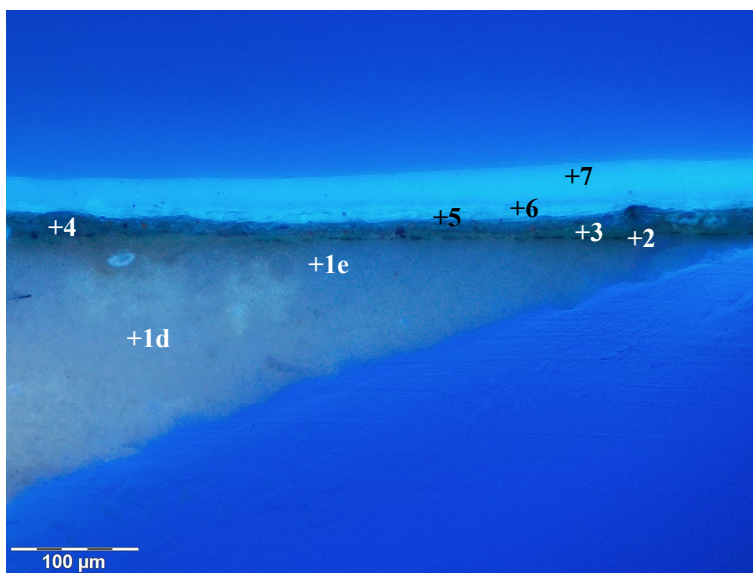
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 250x

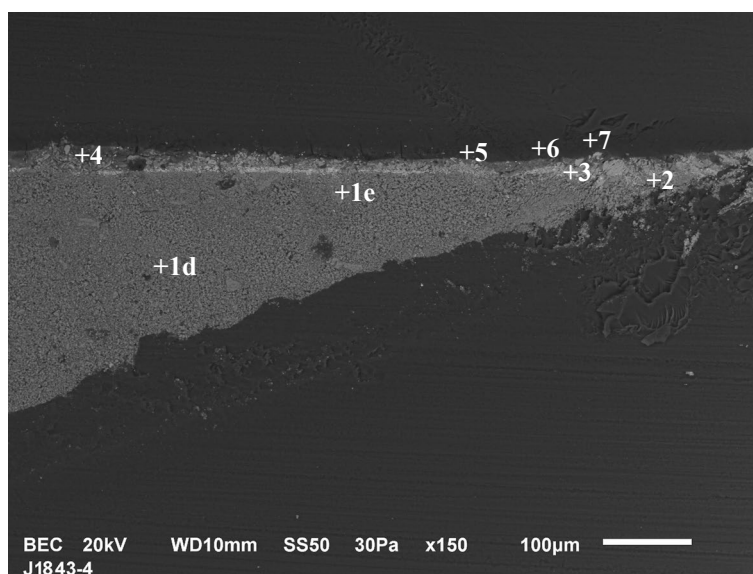


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x

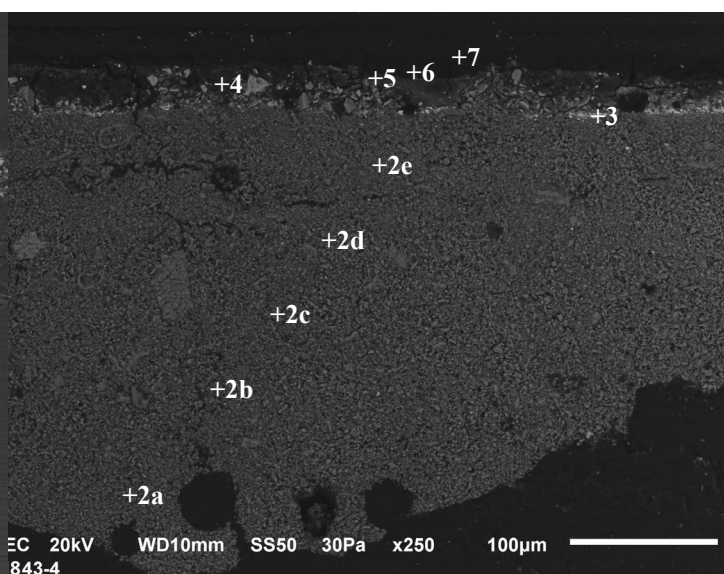


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 250x

1. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (1a,e) přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **tmavá podkresba** - uhlíkatá čern s příměsí křída (CaCO_3)
3. **malba pozadí** - tenká vrstva olovnato-cínčitě žlutě (Pb_2SnO_4) s příměsí křída (CaCO_3), jemně dokolorovaná Cu pigmentem (azuritem) a drobnými zrnky fluoritu (CaF_2); obsahuje proteiny
4. **autorská malba pláště** - směs azuritu $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ a křída (CaCO_3) s příměsí olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) a fluoritu (CaF_2); zprůhlednělá vrstva
5. **lak** a drobné **povrchové nečistoty**
6. **lak**
7. **olejovo-pryskyřičný lak** (pravděpodobně damara + lněný olej)



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

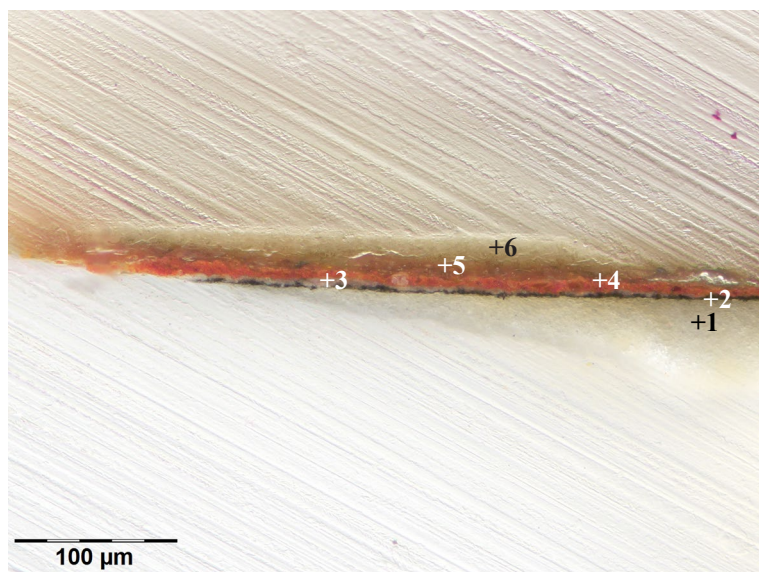


SEM snímek, obraz v odražených elektronech

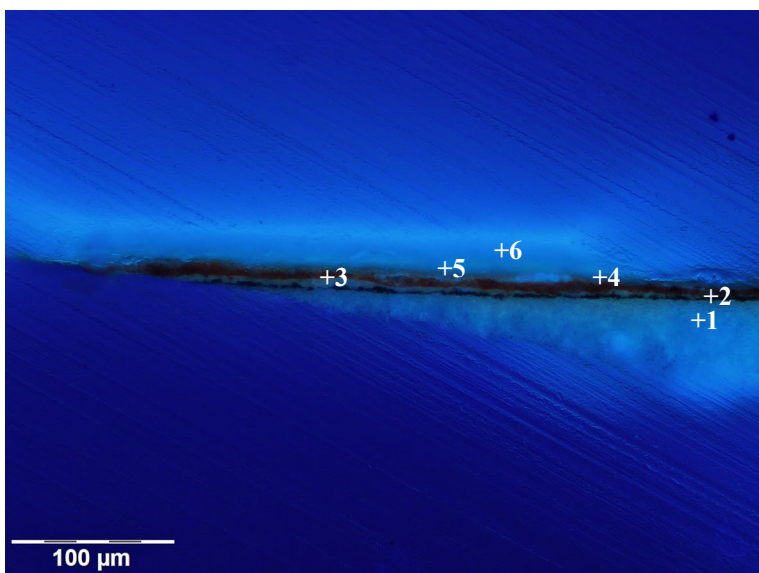
(J1843-5) *Mistr IW*

Lokalizace: Oranžová, šat

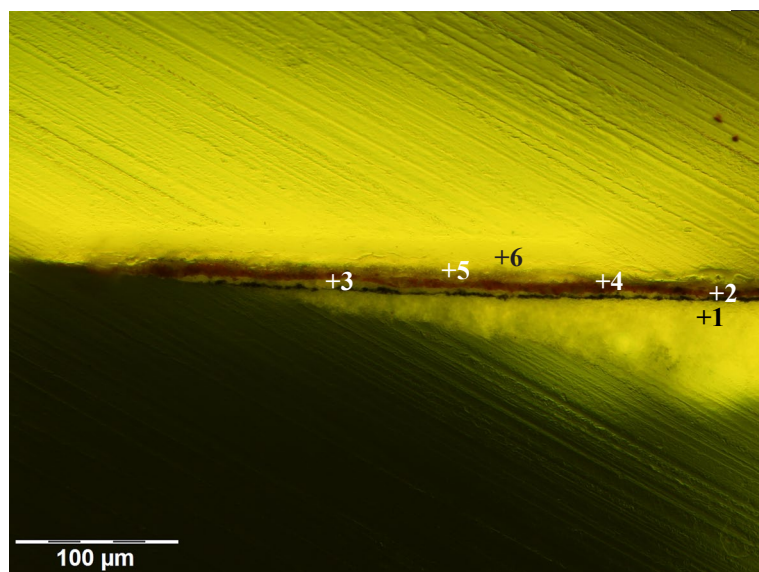
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 320x

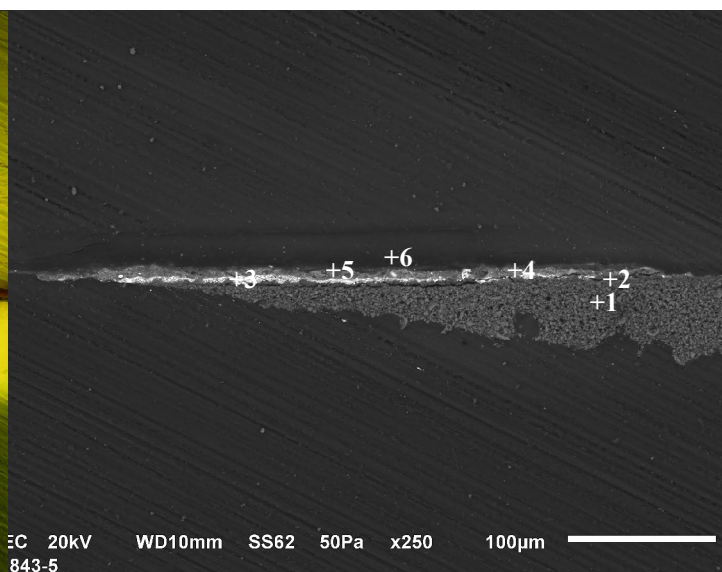


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 320x

1. fragment světlého **kliho-křídového podkladu** - přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **tmavá podkresba** - uhlikatá čern s příměsí křída (CaCO_3)
3. **tenká podmalba** - olovnatá běloba a křída
4. **olejomalba** - železitá hlínka s příměsí přírodních oxidů Ti a místně zvýšenými obsahy arzenu (As) a fosforu (P), dobarvená rumělkou (HgS)
5. **lak**
6. **lak**

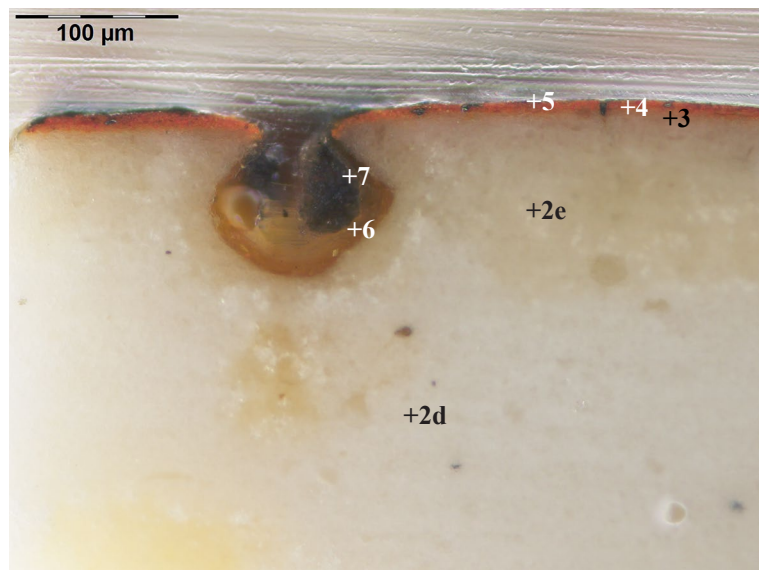


SEM snímek, obraz v odražených elektronech

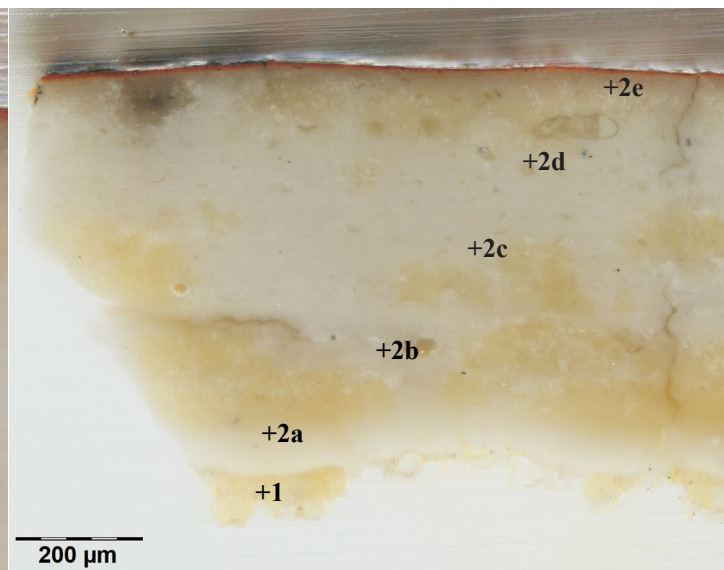
(J1843-6, 7) Mistr IW

Lokalizace: rám, obrazu, horní roh obrazu vpravo

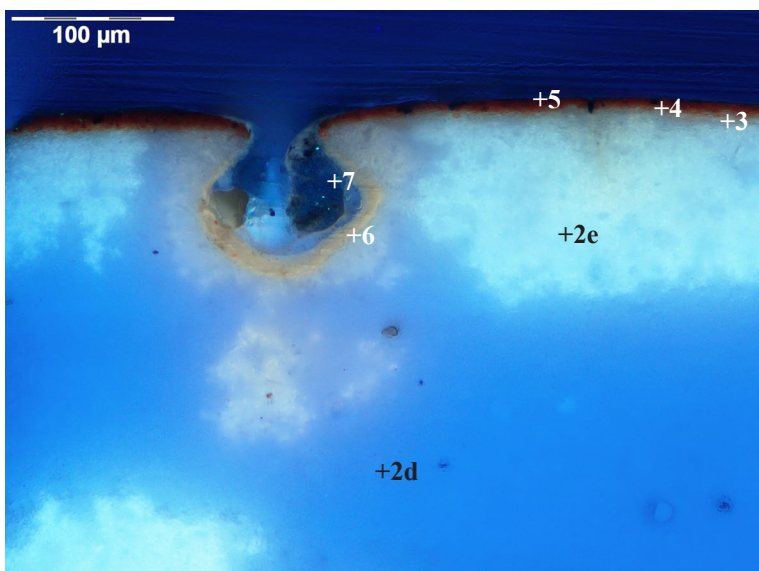
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 320x



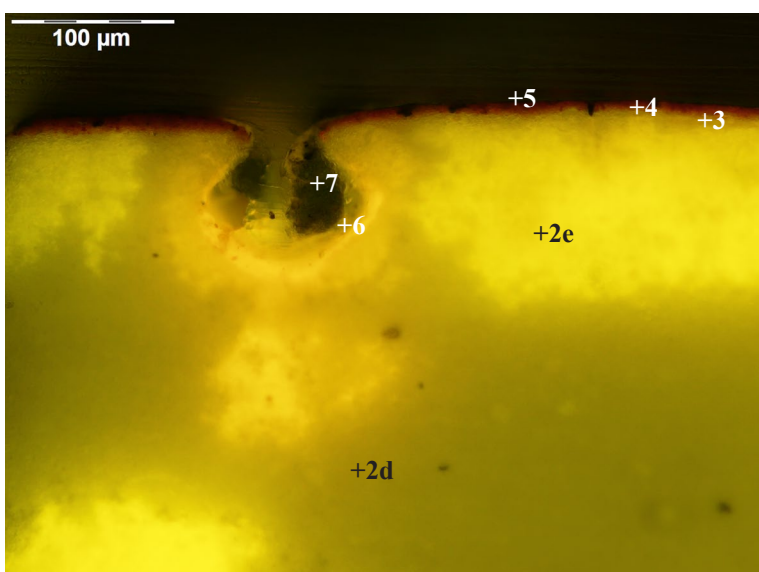
bílé odražené světlo, zvětšení 125x



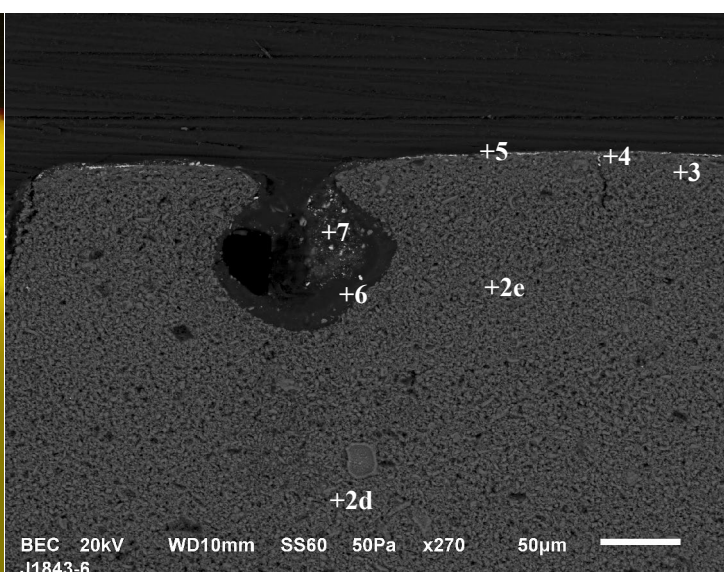
UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x

1. **proteinová izolace** s fragmentem dřevěné podložky (smrk)
2. světlý **kliho-křídový podklad** - více nátěrů (2a,e) přírodní křídý (CaCO_3) s proteinovým pojivem
3. **proteinová izolace**
4. **poliment** - železitá hlínka bolusového typu¹ s obsahem kaolinitu, illitu, křemene a hematitu, pravděpodobně ještě dobarvena většími tmavými zrnky hematitu; na povrchu byly identifikovány kolageny (klih/želatina) a vejce (bílkové proteiny)
5. zdegradovaná **plátková folie stříbra** (Ag), s korozními produkty - Ag_2S a AgCl
6. zbytky původní **žluté lazury** z povrchu stříbrné folie
7. zkorodovaná **plátková folie stříbra** a **laková vrstva** s obsahem zinkové běloby, s typickou žlutozelenou fluorescencí (v 365 nm)

Technika nepravého polimentového zlacení - **zlatolak - Waschgold**



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 320x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

Lokalizace: rám obrazu, horní roh obrazu vpravo

Vyhodnocení analýzy proteinů v polimentu (MALDI TOF), měřeno ze sypkého vzorku



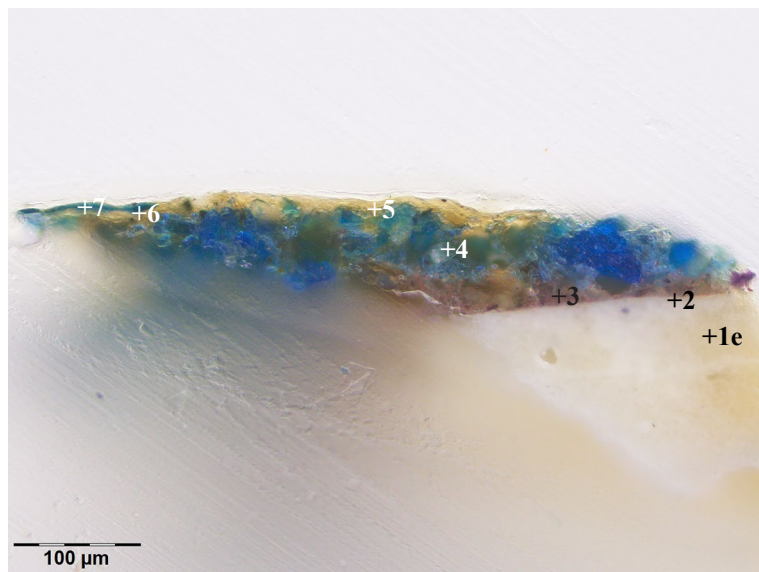
Accession	Protein	?Peptides
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	83
CO1A1_MAMAE	Collagen alpha-1(I) chain	51
CO1A1_RAT	Collagen alpha-1(I) chain	50
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	35
CO1A1_CHICK	Collagen alpha-1(I) chain	34
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	23
CO1A2_CANFA	Collagen alpha-2(I) chain	20
CO2A1_BOVIN	Collagen alpha-1(II) chain	18
CO1A2_MAMAE	Collagen alpha-2(I) chain	17
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	13
CO2A1_MOUSE	Collagen alpha-1(II) chain	12
CO1A2_MOUSE	Collagen alpha-2(I) chain	12
CO1A2_RAT	Collagen alpha-2(I) chain	12
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	11
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	10
CO3A1_RAT	Collagen alpha-1(III) chain	8
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	8
OVAL_CHICK	Ovalbumin	4
CO5A1_MOUSE	Collagen alpha-1(V) chain	3
K1C12_RABIT	Keratin, type I cytoskeletal 12 (Fragment)	3
TRYP_PIG	Trypsin	2
K1H1_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha1	2
OVALY_CHICK	Ovalbumin-related protein Y	1
LYSC_CATWA	Lysozyme	1

Ve vzorku J1843-8 na povrchu polimentu byly nalezeny kolageny (klih/želatina) a vejce (bílkové proteiny).

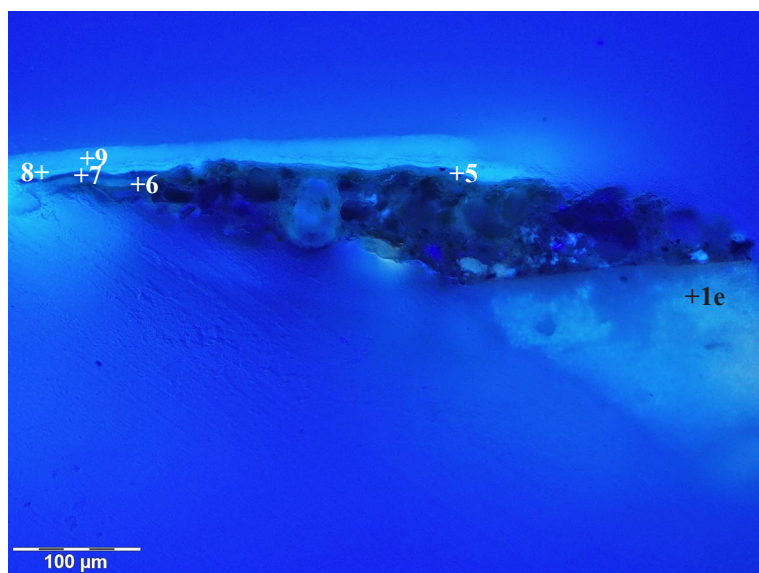
(J1843-9) Mistr IW

Lokalizace: modrá drapérie PM, pod zelenou drapérií

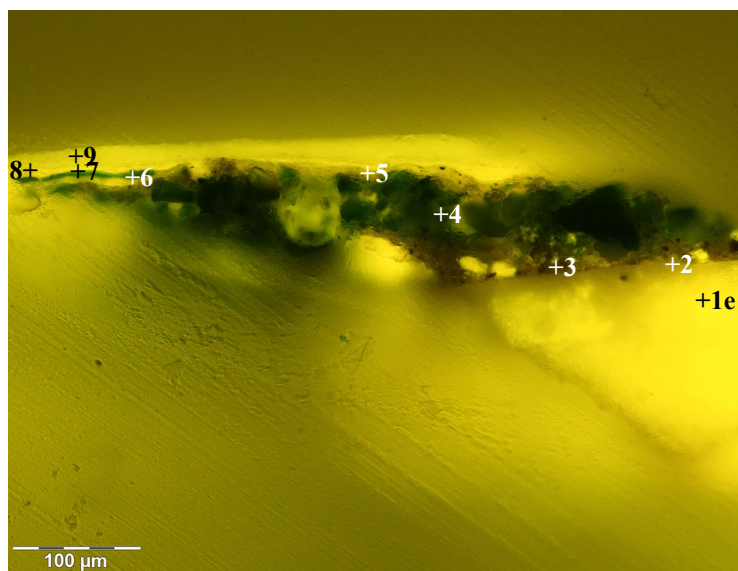
Popis a interpretace vrstev



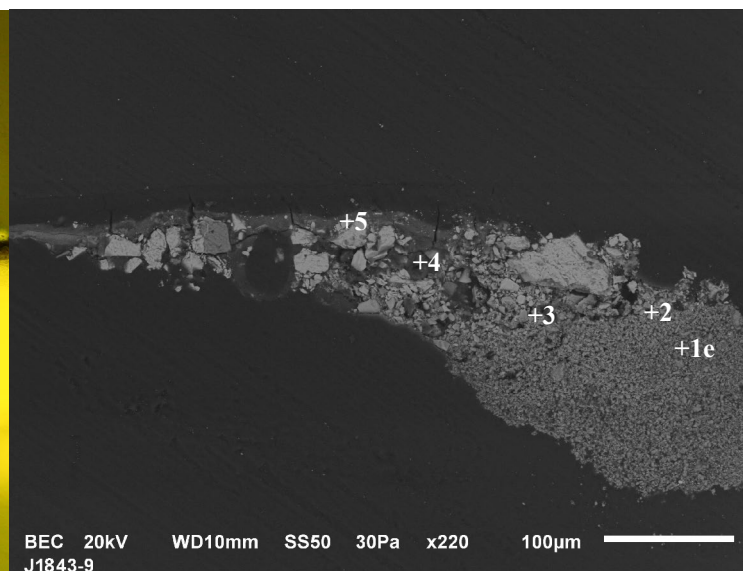
bílé odražené světlo, zvětšení 250x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 250x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 250x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

1. fragment světlého **kliho-křídového podkladu** - přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **proteinová izolace**
3. **světle růžová podmalba** „morellone“ - vrstva s obsahem drceného fluoritu (CaF_2) a železitého pigmentu
4. **malba** s obsahem hrubozrnného azuritu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), malachitu ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) a pravděpodobně i fluoritu (CaF_2); obsahuje proteiny - kolageny
5. **lak** s tmavou fluorescencí v UV 365 nm a povrchové nečistoty
6. **lak**
7. velmi tenká **přemalba** - vrstva pruské modře $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ srážené na hlinitý substrát
8. **lak** a povrchová nečistota
9. **lak**

(J1843-10) *Mistr IW*

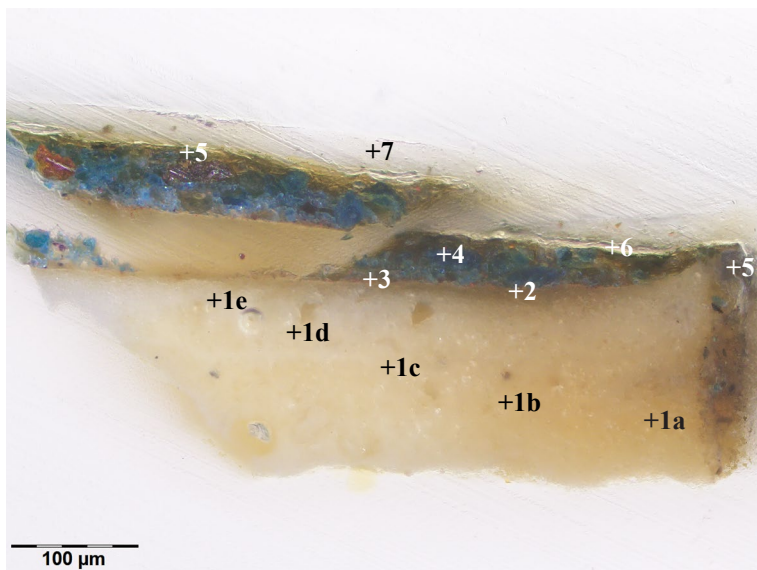
Lokalizace: draperie PM v kruhu narození

Popis a interpretace vrstev

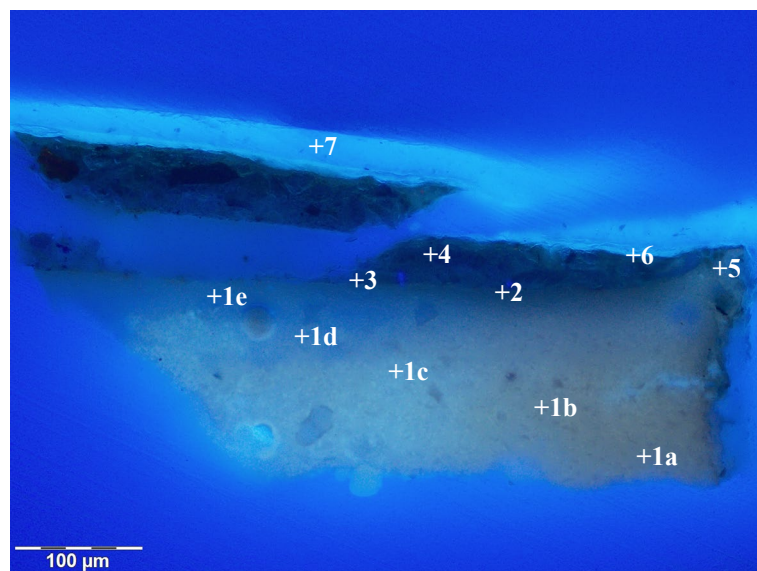
1. fragment světlého **kliho-křídového podkladu** - přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **proteinová izolace**
3. velmi tenká **světle růžová podmalba** „morellone“ - vrstva s obsahem drčeného fluoritu (CaF_2) a železitého pigmentu
4. **malba s obsahem hrubozrnného azuritu** ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) s příměsí fluoritu (CaF_2) a oxidů železa; obsahuje proteiny - kolageny
5. **lazurní vrstva (přemalba?)** - křída a olovnatá běloba pigmentovaná černí, s příměsí drobných zrněk azuritu ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)
6. velmi tenký **lak**
7. **olejovo-pryskyřičný lak** a povrchová nečistota

Poznámka

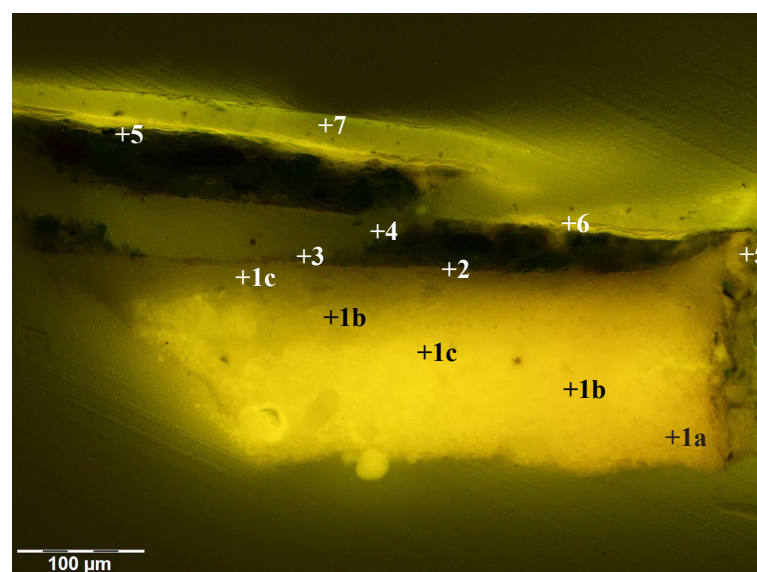
V modré malbě s azurem byly identifikovány proteiny- **klih nebo želatina**



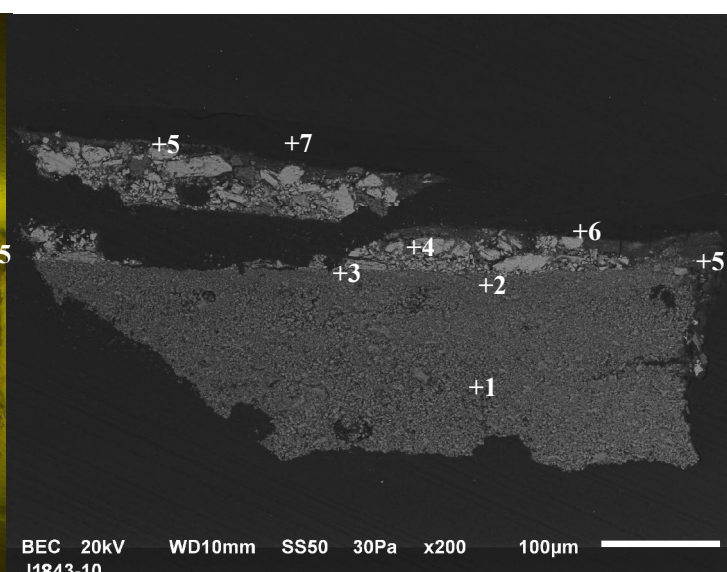
bílé odražené světlo, zvětšení 250x



UV fluorescence 365 nm, zvětšení 250x



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 250x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

Vyhodnocení analýzy proteinů v modré malbě (MALDI TOF), měřeno ze sypkého vzorku

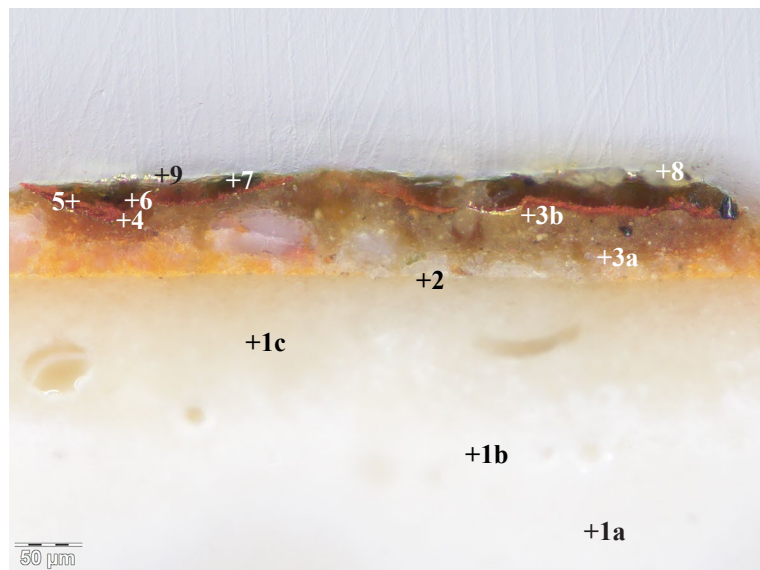
Accession	Protein	?Peptides
CO1A1_BOVIN	Collagen alpha-1(I) chain	83
CO1A1_MAMAE	Collagen alpha-1(I) chain	51
CO1A1_RAT	Collagen alpha-1(I) chain	50
CO1A2_BOVIN	Collagen alpha-2(I) chain	35
CO1A1_CHICK	Collagen alpha-1(I) chain	34
CO3A1_BOVIN	Collagen alpha-1(III) chain	23
CO1A2_CANFA	Collagen alpha-2(I) chain	20
CO2A1_BOVIN	Collagen alpha-1(II) chain	18
CO1A2_MAMAE	Collagen alpha-2(I) chain	17
K2C1_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 1	13
CO2A1_MOUSE	Collagen alpha-1(II) chain	12
CO1A2_MOUSE	Collagen alpha-2(I) chain	12
CO1A2_RAT	Collagen alpha-2(I) chain	12
K1C10_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 10	11
K22E_HUMAN	Keratin, type II cytoskeletal 2 epidermal	10
CO3A1_RAT	Collagen alpha-1(III) chain	8
K1C9_HUMAN	Keratin, type I cytoskeletal 9	8
OVAL_CHICK	Ovalbumin	4
CO5A1_MOUSE	Collagen alpha-1(V) chain	3
K1C12_RABIT	Keratin, type I cytoskeletal 12 (Fragment)	3
TRYP_PIG	Trypsin	2
K1H1_HUMAN	Keratin, type I cuticular Ha1	2
OVALY_CHICK	Ovalbumin-related protein Y	1
LYSC_CATWA	Lysozyme	1

Ve vzorku J1843-10 byly nalezeny kolageny (klih/želatina).

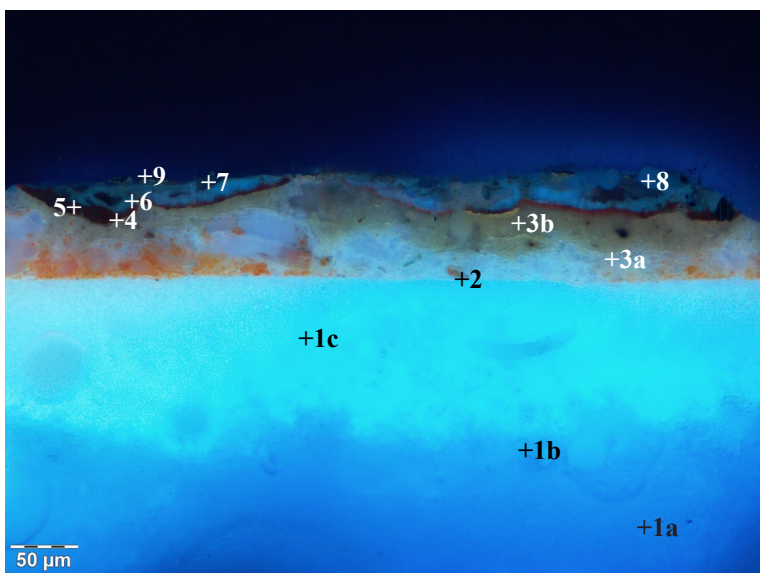
(J1843-11*) *Mistr IW*

Lokalizace: okraj modré drapérie a zlatého paprsku

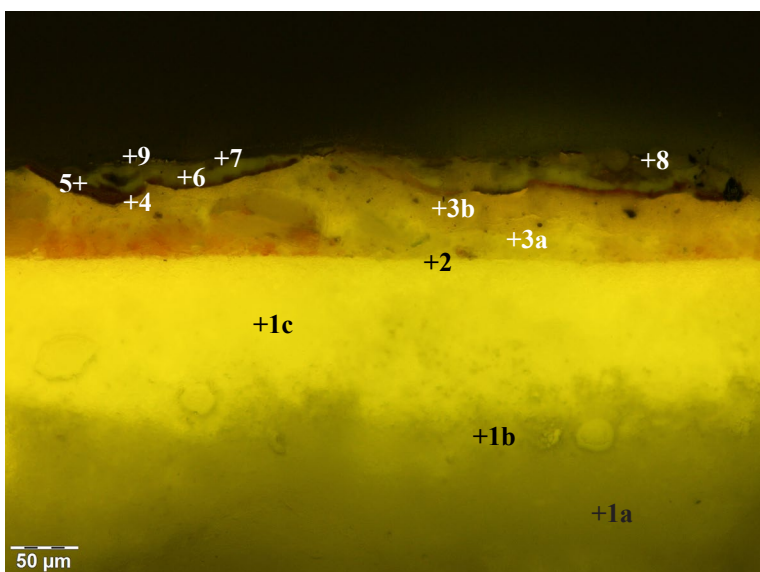
Popis a interpretace vrstev



bílé odražené světlo, zvětšení 320x

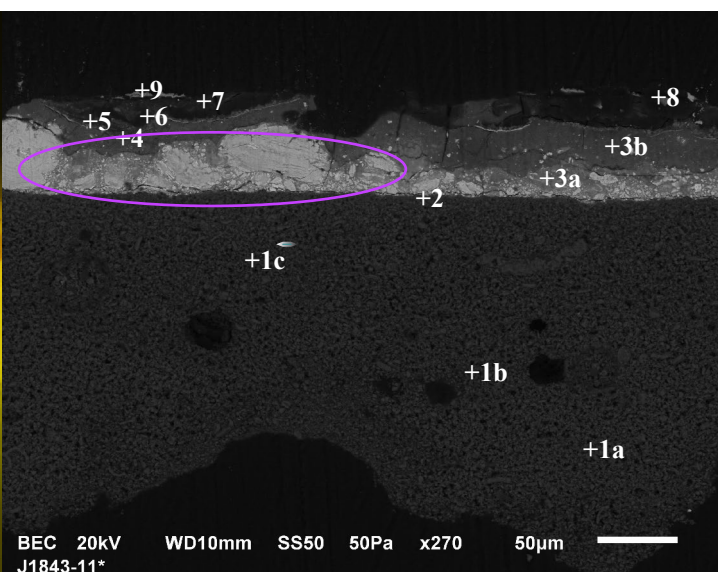


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x

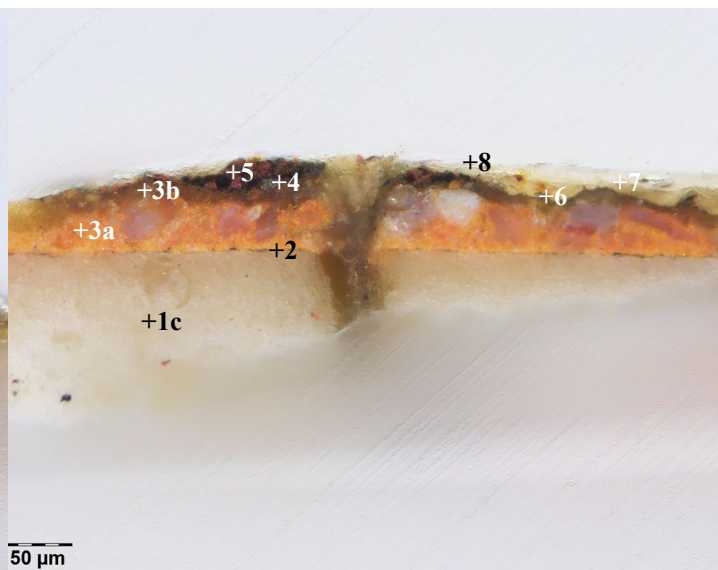
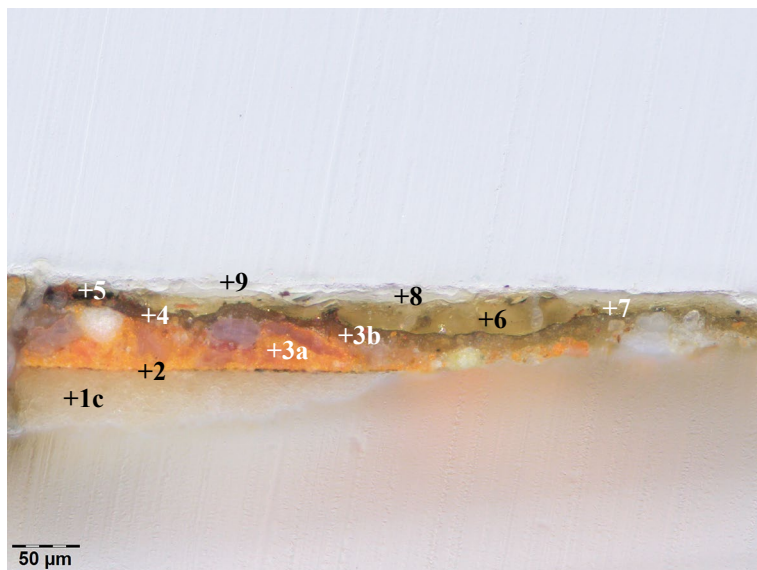


UV fluorescence 470 nm, zvětšení 320x

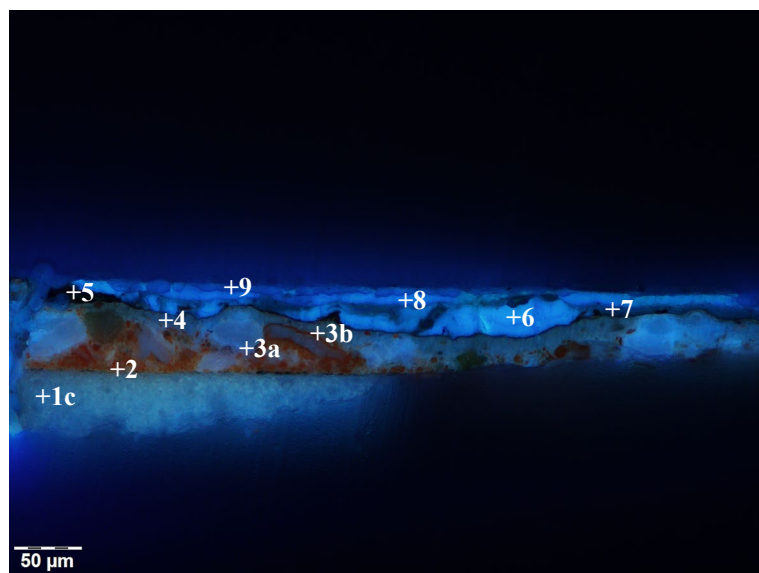
1. světlý **kliho-křídový podklad** - přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **proteinová izolace**
3. **modelace mixtionu** - dvojvrstvi (3a,b), ve spodním nátěru (3a) degradace minia (Pb_3O_4) a olovnato-cínčitě žlutě do formy kovových mýdel (viz. SEM obrázek), ve svrchním nátěru (3b) směs přírodní křída (CaCO_3) a olovnatého pigmentu, s příměsí hlinek
4. olejový povrch modelace mixtionu se zbytky **Zwischgoldu** ($\text{Au} + \text{Ag}$) - s patrnou korozi Ag na AgCl a Ag_2S
5. **tempera** - tenká linka železitě červeně (místy s přírodními příměsemi Cu a As), s obsahem proteinů
6. **lak** a výrazné povrchové nečistoty
7. **fragment malby s pruskou modří**
8. **lak**
9. **malba paprsků** práškovou mosází ($\text{Cu} + \text{Zn}$)



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

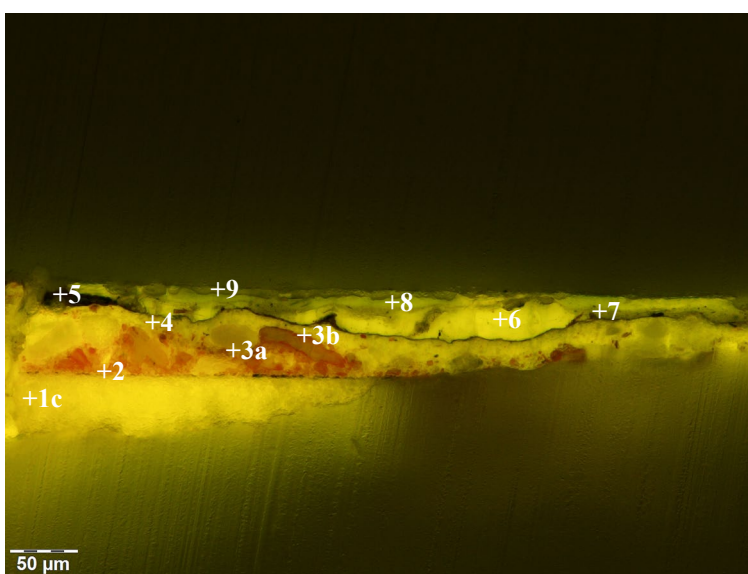


bílé odražené světlo, zvětšení 320x

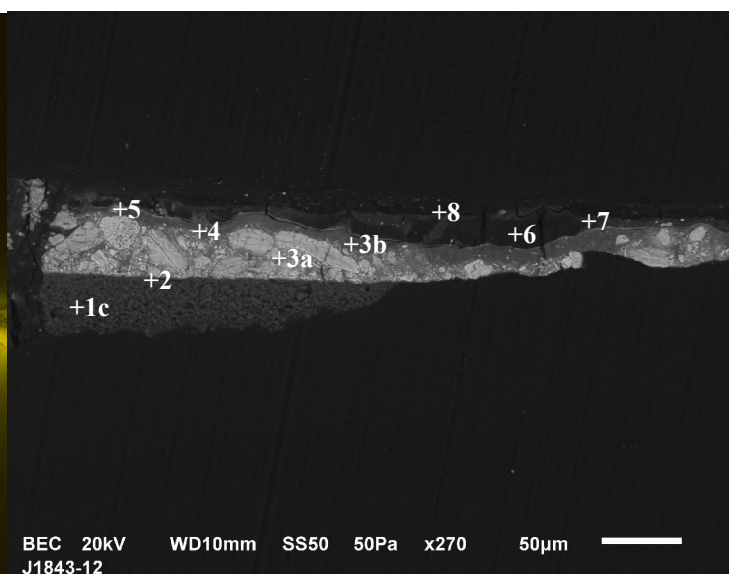


UV fluorescence 365 nm, zvětšení 320x

1. fragment (1c) světlého **kliho-křídového podkladu** - přírodní křída (CaCO_3) s proteinovým pojivem
2. **naprášená podkresba** - uhlikatá čerň
3. **modelace mixtionu** - dvojvrství (3a,b), ve spodním nátěru (3a) degradace minia (Pb_3O_4) a olovnato-cínčitě žlutě do formy kovových mýdel (viz. SEM obrázek), ve svrchním nátěru (3b) směs přírodní křída (CaCO_3) a olovnatého pigmentu, s příměsí hlinek
4. olejový povrch modelace mixtionu se zbytky **Zwischgoldu** ($\text{Au} + \text{Ag}$) - s patrnou korozí Ag na AgCl a Ag_2S
5. **tempera** - železitá červen a kostní čern
6. **lak a výrazné povrchové nečistoty**
7. **tmavý lak (v UV 365 nm) a výrazné povrchové nečistoty**
8. **lak a povrchové nečistoty**
9. **lak a mosaz**



UV fluorescence 470 nm, zvětšení 320x



SEM snímek, obraz v odražených elektronech

Neinvazivnímu průzkumu (IR reflektografii, UVA fluorescenční fotografii, vysokorozlišovací radiografii a plošnému skenování chemického složení (MA-XRF) byla podrobena „**Votivní deska mostecká**“. Vlastníkem desky je Oblastní muzeum v Mostě.

Z **IR** obrázků je vidět více druhů podkresby. V IR reflektografii byly zjištěny i drobné pentimenty. Na **UVA** snímku je viditelná celoplošně nanesená silná laková vrstva. Předchozí restaurátorské zásahy tak nebyly jasně rozpoznatelné. Z vysokorozlišovací **radiografie (RTG)** je patrná výmalba pozadí kolem madony, donátorů a pod kovovými paprsky. Dále se projevilo poškození a přemalby modrých plášťů, nebo způsob provedení malby mraků, např. i tupováním, zvýraznily se tmely po vyspravení spár a další. Více popíše restaurátor.



Z podrobné materiálové analýzy vzorků bylo zjištěno, že podklad na deskové malbě je křídový, s dominantním obsahem křídý - přírodního uhlíkatu vápenatého, s povrchovou proteinovou izolací. Ve třech vzorcích byla zjištěna tmavá štětcová podkresba, a to v místě fialového baldachýnu, domalované modré drapérie Panny Marie (dolního rohu její drapérie - J1843-4) a oranžového šatu světce (J1843-5). V místě kovových paprsků pod mixtionem a v kruzích medailónů byla identifikována jemně **naprášená kresba** uhlíkatou černí. **Štětcová kresba** obsahovala uhlíkatou čern s malou příměsí Cu pigmentu, hlinky, křídou a olovnatou bělobu. V místě oranžového šatu světce byla kresba přetřená tenkou vrstvičkou olovnaté běloby. Pod tmavě modrým šatem Madony, ústřední postavy díla, byla zjištěná světle růžová podmalba - „morellone s drceným fluoritem a příměsí železitého pigmentu. Světle růžová podmalba pod hrubozrnným azuritem s obsahem fluoritu a olovnaté běloby byla již dříve popisována např. na díle Lucase Cranacha „Pokání svatého Jeronýma“ z roku 1502 (Heydenreich, G.2007)¹. Fluorit byl identifikován i v samotném modrém plášti. Výskyt fluoritu i v místě domalování modrého pláště Panny Marie na pozadí (ve spodním rohu) dokazuje, že jde o autorskou přemalbu s použitím stejné směsi pigmentů (azurit s fluoritem). Použití takto míchaného pigmentu není zcela běžné a může se jednat o specifický znak této malby. Zcela stejně namíchaný pigment (azurit a fluorit) podložený světle růžovou podmalbou byl použit i v medailonu „Narození“, a to opět na malbu pláště Panny Marie. Pozdější než pozdně gotické výskyty fluoritu v malbě nejsou známe z důvodu utlumení těžby stříbrných rud, kde antozonit- tmavý fluorit byl doprovodným minerálem získávaným jako vedlejší produkt těžby stříbra². V malbě kruhu medailonu byla identifikována nejstarší malba s obsahem křídý s malou příměsí olovnaté běloby, jemně dotónovaná hlinkou, miniem, na povrchu s drobnými zlatinkami z Zwischgoldu. Dále byly v malbě použity tyto pigmenty: olovnato-cínčitá žluť, rumělka, minium, červené organické barvivo. V nejstarší malbě byl zjištěn proces saponifikace³ olovnato-cínčité žlutě a v dalších olejomalbách byly také identifikovány kovová mýdla. Jde o proces, který může vést k mechanickému poškození malby, kdy dochází k prorůstání agregátů kovových mýdel k povrchu malby. Přemalby zjištěné v kruhu medailonu obsahovaly barytovou, zinkovou a nepatrně i titanovou bělobu, dále křidu (uhlíkatu vápenatý) a mušlové zlato (přesný popis viz. str. 25). Výrazná saponifikace byla zjištěná v hmotě mixtionu paprsků, především ve spodní části modelace, kde je viditelná tvorba kovových mýdel díky interakci olejového adheziva a Pb pigmentů (minia a olovnato-cínčité žlutě). Krystalizace mýdel mohla způsobit deformace mixtionové vrstvy a následné poškození Zwischgoldové fólie. Proto byly paprsky a měsíc druhotně přemalovány práškovou mosazí. Tato přemalba je nejspíše časově spojena i s přemalbou modrého pláště pruskou modří.

Z analýzy rámu obrazu je zřejmé, že je stejného druhu dřeva jako vlastní deska (smrk)⁴. Z materiálového složení polimentu bylo zjištěno, že jde o bolusový typ⁴ s obsahem kaolinitu, illitu, křemene a hematitu, dále dobarvovaný většími tmavými zrny hematitu. Ze vzorků J1843-6 a 7 je jasné, že původní stříbření bylo pokryto zlatolakem, byla použita technika nepravého zlacení - Waschgold. Jde o původní vrstvu.

Technika malby

Z celoplošných prvkových map lze odvodit určité znaky techniky malby. Olovnatá běloba se vyskytuje především v malbě pozadí, není podložena celoplošně (viz. str. 17). Běloba se nevyskytuje pod pláštěm Madony a pláštěm donátora a jeho ženy. Nebyla zde tedy identifikována imprimitura. Olovnatý pigment byl identifikován pod „zlatými“ paprsky, pravděpodobně jako součást mixtionu, na který byl aplikován Zwischgold. Odběrem vzorků v místě zlatých paprsků kolem Madony se potvrdila nová oprava zlatých paprsků mosazí (viz. str. 33, 34). Původně křídový podklad jasně prosvítá v místě použitého organického barviva, např. v malbě obou baldachýnů nebo v některých červených pláštích. Ke dostínování červené malby rumělkou byla použita černevá hlinka (viz prvkové mapy Hg a Fe).

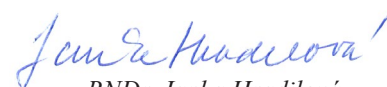
Pod modrými plášti Madony nebyla použita podmalba s obsahem olovnaté běloby. Byl použit tmavý drcený fluorit (tzv. antozonit) s malou příměsí Fe pigmentu - růžová podmalba. Tato podmalba je typická pro malbu mistra IW. Také přetření kresby olovnatou bělobou pod červeným pigmentem je velmi specifické. V deskové malbě nebylo použito polimentové zlacení. S největší pravděpodobností deska má původní rám, byla zde použita technika nepravého zlacení s použitím plátkového stříbra kladeného na polimet bolusového typu.⁵ Povrch stříbrné fólie byl přetřen zlatolakem (technika nepravého zlacení - Waschgold). Je velmi pravděpodobné, že došlo ke snahám později korigovat autorskou přemalbu modrého pláště centrální postavy Panny Marie. V místech za Ježíškem byl modrý plášť částečně zbaven Cu pigmentu (azuritu) a následně pak znovu doplněn (dobře viditelné v prvkové mapě Cu). V této přemalbě byly identifikovány železitý pigment a pigmenty na bázi Cr a Zn. Je možné, že zde byla použita i pruská modř (Fe).

Jako pojivo malby byl použit vysychavý olej, který interagoval s olovnatými pigmenty za tvorby kovových mýdel - nejen v mixtionu, ale i v samotné původní malbě. Proces je urychlován ve vlhkém prostředí. K malbě modrého šatu byla použita klišová tempera. Temperou byla pojena i červená hlinka v místě zlatých paprsků.

Literatura

1. Heydenreich, G. (2007): *Lucas Cranach the Elder: Painting Materials, Techniques and Workshop Practice*. Amsterdam University Press, , s. 464.
2. Hradilová J., Hradil D. (2012). Význam pigmentů pro posouzení datace a provenience v kontextu vývoje techniky malby / The Significance of Pigments in Dating and Provenance in the Context of the Development of Painting Techniques. *Bulletin Moravské galerie v Brně*, roč. 68, 144-158, ISSN 0231-5793, ISBN 978-80-7027-258-9
3. Boon, J. J., van der Weerd, J., Keune, K., Noble, P., Wadum, J. (2002): Mechanical and chemical changes in old master paintings: dissolution, metal soap formation and remineralization processes in lead pigmented ground/intermediate paint layers of 17th century paintings'. In *ICOM Committee for Conservation, 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, Preprints*, ed. R. Vontobel, James and James, London, pp. 401- 406.
4. Vavrčík H., Rybníček M. , Kolář T. (2019) Identifikace vzorků dřev, závěrečná zpráva, Mendelova univerzita v Brně Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav nauky o dřevě, s.3
5. Hradil D., Hradilová J., Bezdička P. (2017): Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional poliment material „Armenian bole“: Truly red clay, or rather bauxite?. *Applied Clay Science*. Roč. 135, JAN , s. 271-281

V Praze 15. 5. 2020



RNDr. Janka Hradilová
Laboratoř ALMA, AVU Praha
Veletržní 65, 170 00 Praha 7
hradilovaj@volny.cz
+420 723065425