

Konzervatorsko-restauratorska radionica Istraživački aspekt konzervatorsko-restauratorskog postupka

Priredio

Damir Doračić

Arheološki muzej u Zagrebu

ddoracic@amz.hr

Izveštaj

Kao što je istaknuto na dosadašnjim radionicama, konzervatorsko-restauratorska struka počiva na tri temeljna aspekta. Prvi se odnosi na zaštitu predmeta kulturne baštine od daljnjeg propadanja (konzervatorski aspekt), drugi se odnosi na vraćanje izvornog oblika predmetima¹ (restauratorski aspekt), dok se treći aspekt odnosi na prikupljanje što je moguće više informacija, bilo o samom predmetu, bilo o tehnologiji njegove izrade, bilo o materijalu, tj. materijalima od kojih je izrađen (istraživački aspekt). Na prethodnim radionicama govorilo se o raznim metodama vezanim uz prva dva aspekta, dok se na ovogodišnjoj konzervatorsko-restauratorskoj radionici govorilo upravo o ovom posljednjem, no ne manje važnom aspektu.

Istraživački aspekt konzervatorsko-restauratorskog procesa na našim je prostorima sve do nedavno dobrim dijelom bio zanemarivan zbog raznih razloga. Uzrok tomu dijelom je bila nedostupnost određenih metoda, dijelom cijena izrade analiza, a dijelom i nedostatna logistika unutar samih ustanova kulturne baštine. No može se reći da je osnovni uzrok ipak bio

1 Proces vraćanja izvornog oblika ovisi prije svega o stanju očuvanosti predmeta, odnosno o vrsti i intenzitetu promjena koje su se dogodile na predmetu tijekom vremena.

nedovoljno poznavanje materijala i tehnika izrade, kao i brojnih više ili manje dostupnih metoda za identifikaciju istih. Stoga je osnovni cilj ovogodišnje radionice bio upravo skrenuti pažnju i ukazati na značaj i važnost istraživačkog pristupa konzervatorsko-restauratorskom procesu kako bi se izbjegle manjkavosti ili čak pogreške u kasnijoj stručnoj i znanstvenoj interpretaciji predmeta kulturne baštine.

Istraživanja vezana uz konzervatorsko-restauratorsku djelatnost vrlo su brojna, počevši od najjednostavnijih kao što su vizualni i mikroskopski pregled te otkrivanje izvorne površine tijekom čišćenja,² pa sve do niza sofisticiranih instrumentnih analiza poput radiografije, rendgenske fluorescencije, rendgenske difrakcije, plinske kromatografije, infracrvene spektroskopije i mnogih drugih, kojima je cilj doći do određenih informacija i detalja do kojih nije moguće doći običnim vizualnim ili mikroskopskim pregledom. O mogućnostima primjene nekih od spomenutih analitičkih metoda u pojedinim fazama konzervatorsko-restauratorskog procesa bilo je govora i na ovogodišnjoj radionici.

Sam program radionice sastojao se od 7 izlaganja na kojima su prezentirane razne analitičke metode te njihova primjena na konkretnim primjerima iz prakse.

Nakon kraćeg uvoda voditelja radionice, set predavanja započeo je V. Desnica s Odsjeka za restauriranje i konzerviranje umjetnina ALU-a iz Zagreba, koji je govorio o principima i primjeni metode rendgenske fluorescencije u istraživanju kulturne baštine. Kako se radi o nedestruktivnoj i relativno jednostavnoj metodi koja ima široku primjenu u raznim segmentima konzervatorsko-restauratorske djelatnosti, izlaganje je, razumljivo, izazvalo velik interes prisutnih konzervatora i restauratora. Nakon prezentacije svih prednosti i nedostataka te metode koja prvenstveno služi determinaciji elementnog sastava ispitivanih uzoraka, uslijedilo je izlaganje D. Šatovića koji se u jednom detaljnom prikazu metoda molekulske spektroskopije odlično nadovezao na prethodno izlaganje budući da spomenute metode imaju bitno drukčiju primjenu u istraživanju kulturne baštine od

2 Tako je primjerice kod arheoloških metalnih predmeta, naročito onih izrađenih od željeza i bakrenih slitina, izvorna površina često prekrivena debelim naslagama korozijskih produkata koji prekrivaju razne detalje poput ukrasa ili tragova obrade te se lociranje izvorne površine s pravom može smatrati istraživačkim postupkom. Slična je situacija i kod drugih predmeta kulturne i tehničke baštine gdje je ispravno lociranje izvorne površine često od presudne važnosti kako za njihovu dataciju tako i za cjelovitu interpretaciju predmeta.

ranije spomenute metode rendgenske fluorescencije. Prvi set predavanja završio je zanimljivim izlaganjem Z. Kirchhoffera iz Tehničkog muzeja u Zagrebu o istraživanjima koja se provode na predmetima tehničke baštine, uključujući i različitu opremu, mjerenja i testove kojima je cilj bolje razumijevanje tih često voluminoznih te vrlo kompleksnih predmeta.

Nakon kraće pauze J. Podgorski iz Muzeja za umjetnost i obrt iznijela je primjer niza prirodoslovnih istraživanja provedenih tijekom konzervatorsko-restauratorske obrade skulpture Sv. Ivana Krstitelja kipara Johanna Jacoba Altenbacha, nakon čega je M. Begić Jarić dala sažet i nadasve razumljiv pregled kako destruktivnih tako i nedestruktivnih metoda istraživanja koje se primjenjuju na papirnoj građi, dok su A. Dragojević i A. Petković na primjeru dvaju crteža starih talijanskih majstora Kabineta grafike HAZU istaknule važnost interdisciplinarnih istraživanja, kao i suradnju srodnih struka u dokazivanju autorstva.

Budući da je jedno od izlaganja otkazano, vrijeme preostalo do kraja radionice iskorišteno je za kratak prikaz zahvata koji su provedeni na pulskoj areni ravnatelja Hrvatskog restauratorskog zavoda M. Brauna, koji je također u više navrata naglasio potrebu za suradnjom srodnih struka i institucija kako bi konzervatorsko-restauratorski zahvati na predmetima kulturne i tehničke baštine bili što kvalitetnije izvedeni i očuvani za buduće generacije.

Iako su se sudionici radionice imali priliku upoznati s raznim više ili manje skupim instrumentnim metodama istraživanja vezanim uz konzervatorsko-restauratorsku djelatnost, s obzirom na kroničan nedostatak sredstava, za očekivati je da će spomenute najjednostavnije i najjeftinije metode vizualnog i mikroskopskog pregleda te istražnog čišćenja, nažalost, i dalje biti jedine metode istraživanja u većini konzervatorsko-restauratorskih laboratorija. No važno je istaknuti da su one, bez obzira što se radi o, uvjetno rečeno, „jednostavnijim“ metodama, izuzetno važne i temelj su kasnije cjelovite stručne i znanstvene interpretacije predmeta kulturne baštine. Ipak, nadamo se da smo ovim izlaganjima uspjeli dati barem mali poticaj budućoj međuinstitucionalnoj suradnji te zajedničkim interdisciplinarnim istraživanjima kako unutar AKM-zajednice tako i šire.

Potrebno je također napomenuti da su na ovoj radionici prezentirana uglavnom istraživanja u službi interpretacije predmeta kulturne baštine ili pak istraživanja s ciljem determinacije daljnjeg tijeka konzervatorsko-resta-

uratorskog procesa, dok, nažalost, segment istraživanja s ciljem ispitivanja novih materijala i tehnologija u obradi predmeta ovdje nije bio zastupljen. Razlog tomu leži upravo u nepostojanju takvih istraživanja u Republici Hrvatskoj, no kako se obično radi o dugotrajnim i često vrlo skupim istraživanjima, ona će i dalje uglavnom biti privilegija većih europskih institucija s dovoljno velikim budžetom te iskusnim stručnim osobljem.

Prilog 1

Analiza rendgenske fluorescencije (XRF) pri istraživanju objekata kulturne baštine

Vladan Desnica

Akademija likovnih umjetnosti,
Odsjek za konzerviranje i restauriranje umjetnina
vdesnica@irb.hr

Uvod

Prvi i jedan od važnijih koraka konzervatorskog procesa, koji je ujedno i preduvjet za uspješan zahvat, jest kvalitetna i potpuna analiza i karakterizacija materijala. Takva saznanja ujedno smanjuju opasnost da kroz krive procjene i odluke o izboru metoda i materijala prilikom restauriranja dođe do trajnog oštećenja ili čak uništavanja umjetnina. Također, ispravan znanstveni pristup može bitno pripomoći u preventivnoj konzervaciji – profilaktičkoj brizi o spomenicima kulture, kako bi se usporilo njihovo propadanje, a time i smanjile potrebe za restauratorsko-konzervacijskim postupcima u budućnosti. I konačno, specifična prirodoslovna istraživanja u većini slučajeva uspješno rješavaju probleme autentičnosti, datiranja, određivanja porijekla umjetničkog djela itd., što je od presudne važnosti za valorizaciju i u konačnici određuje sudbinu djela. Kako se u ovom području radi o vrijednim i često jedinstvenim objektima, postoje velika ograničenja u odabiru prikladnih analitičkih metoda. Uzimajući u obzir znanstvena dostignuća i današnje etičke principe u domeni restauriranja i konzerviranja, poželjno je da je metoda za analiziranje objekata iz područja kulturne baštine nedestruktivna kako bi se eliminiralo uzorkovanje i izbjeglo bilo kakvo mijenja-

nje strukturnog i estetskog integriteta objekta. Osim toga, optimalna metoda trebala bi biti i brza (moguća analiza velikog broja sličnih objekata ili jednog objekta na više mjesta), univerzalna (moguća analiza mnogih objekata raznih veličina i oblika), mnogostrana (omogućuje određivanje prosječnog elementnog sastava, ali i lokalnu analizu malih područja na objektu), osjetljiva (omogućuje određivanje ne samo glavnih elemenata odnosno spojeva artefakta već i elemente u tragovima, mala zagađenja itd.) i više elementna (moguće je unutar jednog mjerenja prikupiti informacije o više elemenata istovremeno, ali i dobiti informacije o elementima za koje se inicijalno možda nije mislilo da su važni za istraživanje). Analiza rendgenske fluorescencije (engl. XRF – *X-ray fluorescence analysis*) zadovoljava praktički sve te preduvjete, a pregled znanstvenih publikacija i stručne literature pokazuje kako se ta tehnika etablirala kao primarna spektroskopska metoda ovog područja. Rasprostranjeno korištenje i velik broj različitih inačica XRF-instrumentacije, uključujući i mikro-XRF, najbolje opisuju prednosti i koristi te nedestruktivne analitičke metode.^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}

O metodi

Najopćenitija primjena XRF-analize usmjerena je premakarakterizaciji materijala, tj. kvalitativnom i kvantitativnom određivanju njihova elementnog sastava. Analitički postupak bazira se na ozračivanju uzoraka, odnosno

-
- 1 Cesareo, R. Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua. // *Nuclear Instruments and Methods B*, 211(2003), str. 133-137.
 - 2 Sugihara, K. i dr. Analysis of the pigments used in the scroll paintings of the Tale of Genji, National Treasure, by portable x-ray fluorescence spectrometer. // *Advances in X-ray analysis* 44(2001), 432-441.
 - 3 Ferrero, J.L. i dr. X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altar pieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries. // *Nuclear instruments and methods A*, 422 (1999), str. 868-873.
 - 4 Ferrero, J.L. i dr. EDXRF Analysis of pigments of works of art from the Spain's cultural heritage.// *Advances in X-ray analysis* 44 (2001), str. 425-430.
 - 5 Vittiglio, G. i dr. A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials. // *Nuclear instruments and methods B*, 213 (2004), str. 693-698.
 - 6 Cheng, L. i dr. Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects. // *Spectrochimica acta part B*, 62, 8(2007), str. 817-823.
 - 7 Paternoster, G. i dr. Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses. // *Journal of cultural heritage* 6, 1(2005), str. 21-28.

artefakta snopom rendgenskih zraka, prilikom čega različiti pobuđeni atomi emitiraju različito fluorescentno zračenje, karakterističnih energija. Ono se pomoću detektora prikuplja, obrađuje i prikazuje kao *fingerprint* prisutnih elemenata. U svojim boljim inačicama (laboratorijske verzije) XRF može detektirati elemente od cca. natrija (atomski broj $Z = 12$) do urana ($Z = 92$), a mogu se istraživati kruti uzorci, tekući uzorci i uzorci u prahu. Novi razvoj unutar posljednjeg desetljeća i smanjivanje instrumentacije za proizvodnju rendgenskog zračenja (rendgenske minicijevi) i njegovu detekciju (SiPIN- i SDD-detektori hlađeni Peltier-elementom, bez potrebe za hlađenjem tekućim dušikom), uz kvalitetne, ali velike laboratorijske instrumente, omogućuje i konstrukciju lako prenosivih XRF-uređaja. Time se dodatno i značajno proširuju primjene te analitičke metode i izvan laboratorijskog okruženja. Prijenosni XRF-uređaji omogućuju analizu objekata *in situ* bez obzira na njihovu veličinu, oblik ili mjesto na kojem se nalaze ili su izloženi (npr. u slučaju primjene na objekte kulturne baštine) i mogu se koristiti u praktički svim situacijama.^{8, 9, 10, 11, 12, 13} A time se, uz već navedene specifičnosti i prednosti, analiza rendgenske fluorescencije postavlja na sam vrh metoda pogodnih za istraživanje objekata/uzoraka kulturne baštine.

No ovdje svakako treba spomenuti i mane navedene metode. Tako treba uzeti u obzir to da nam metoda neće pružiti potpune informacije o organskim materijalima, kao ni informacije o kemijskom sastavu materijala. Dobit ćemo elementni sastav, a o kemijskom sastavu moramo zaključiti sami. Također, XRF je površinska metoda i kao takva može nam pružiti krive zaključke ako se radi o materijalu koji nema homogenu dubinsku raspodjelu kemijskog sastava (npr. visokokorodirani metalni artefakti). No ono što

8 Cesareo, Roberto. Nav. dj., str. 2.

9 Desnica, V.; Schreiner M. A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects. // *X-ray spectrometry* 35(2006), str. 280-286.

10 Szökefalvi-Nagy, Z. i dr. Non-destructive XRF analysis of paintings. // *Nuclear instruments and methods B*, 226 (2004), str. 53-59.

11 Moiola, P.; Seccaroni, C. Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer. // *X-ray spectrometry* 29(2000), str. 48-52.

12 Karydas, A. K. i dr. A compositional study of a museum jewellery collection (7th–1st BC) by means of a portable XRF spectrometer. // *Nuclear instruments and methods B*, 226(2004), str. 15-28.

13 Cesareo, R. i dr. A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur and chlorine in frescoes and stone monuments. // *Nuclear instruments and methods B*, 155 (1999), str. 326-330.

je njezin najveći nedostatak jest činjenica da ugljik ne emitira signal dovoljne energije da bi se tom konfiguracijom mogao detektirati, a što znači da analiza organskih tvari (platna, kože, organskih pigmenata, veziva itd.), baziranih na ugljiku, tom metodom nije moguća. Stoga, iako će XRF ponuditi uistinu mnogo u preliminarnim mjerenjima, a ponekad i sasvim dovoljno za donošenje konačnih zaključaka, ponekad su za potpunu karakterizaciju materijala i sveobuhvatnu analizu potrebne i dodatne metode, koje će nadopuniti spomenute nedostatke rendgenske fluorescentne analize.

Primjeri

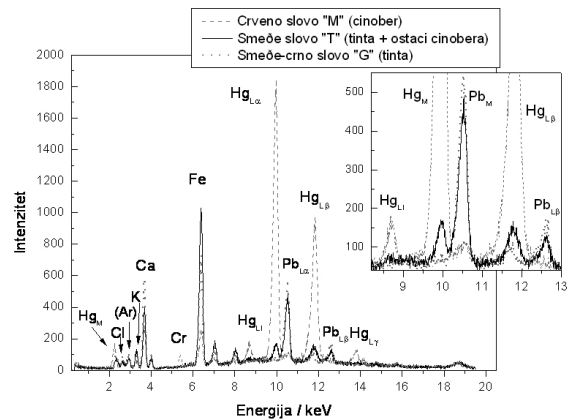
Slijede dva jednostavna primjera na kojima je radio autor ovog teksta, a izabrani su kako bi se prikazao način primjene i iščitavanje rezultata, tj. informacija iz spektara. U oba primjera korišten je prijenosni XRF-instrument razvijen i konstruiran na Institutu za znanost i tehnologiju u umjetnosti u Beču,¹⁴ s rendgenskim izvorom snage od 50W (maks. 50 kV napona i 1 mA struje filameta) i rodijevom anodom te SDD-detektorom energijske rezolucije cca. 160 eV.

1) „Bečki Dioskurides“

Istraživanje medicinskog kodeksa Bečki Dioskurides (njem. *Wiener Dioskurides*, lat. *CodexVindobonensismedicusgraecus*) imalo je za cilj odrediti različite materijale korištene za pisanje (tinte) i pojedine boje korištene u tekstu i oslikavanju minijatura. Kako se ovdje radi o najstarijem postojećem medicinskom kodeksu, koji datira iz 512. god. i sadrži cca. 500 stranica oslikanog pergamenta, provedene analize morale su biti nedestruktivne i neinvazivne. Iz tog razloga korišten je prijenosni XRF-uređaj, a mjerenja su izvršena *in situ*, u prostorijama Nacionalne biblioteke u Beču. Slika 1a prikazuje kodeks i mjerni instrument, a Slika 1b neke od mjernih rezultata. Izabran je konkretan primjer gdje je proučeno početno slovo jednog dijela teksta (slovo „M“), koje je bilo crvene boje. Po svemu sudeći, pigment korišten za dobivanje crvenog tona bio je cinober (HgS), što je zaključeno na osnovi visokog udjela žive u tom području. U prvom sljedećem slovu, koje je bilo

¹⁴ Desnica, Vladan. Nav. dj., 3.

tamnosomeđe boje, ponovno su pronađene male količine žive (superponirani spektar pune crne boje u Slici 1b). U sljedećim slovima, također smeđe-crne boje, koncentracija žive dodatno se smanjivala, proporcionalno s udaljenjem od početnog crvenog slova, dabi s vremenom sasvim nestala (crni točkasti spektar u Slici 1b). Iz toga se moglo interpretirati sljedeće: pisanje teksta izvođeno je korištenjem jednog pera. Nakon ispisivanja crvenog slova pero je bilo nedovoljno očišćeno prije nastavka pisanja (ili nije bilo uopće), tako da su se ostaci crvene boje miješali s novom, smeđe-crnom tintom. Kako je autor teksta nastavljao pisati, tako se udio crvenog ostatka smanjivao, sve dok nakon nekog vremena na peru nije ostala samo „čista“ tinta.

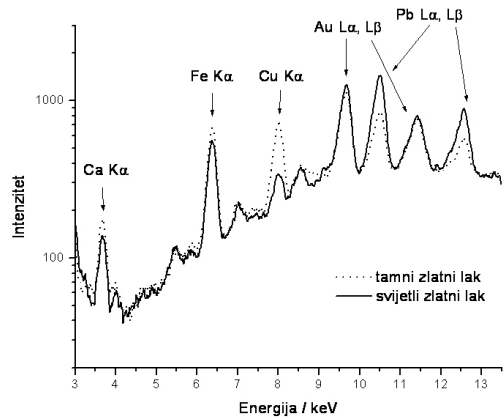


Slika 1a i 1b. a) Kodeks „Bečki Dioskurides“ i prijenosni XRF za vrijeme mjerenja u Nacionalnoj biblioteci u Beču. b) Usporedba spektara snimljenih na crvenom i dva smeđa slova.

2) „Vieux-Laque-Zimmer“, dvorac Schoenbrunn, Beč, Austrija

Jedna od 1400 soba ovog baroknog dvorca u Beču, prigodno nazvana „Vieux-Laque-Zimmer“, jest soba ukrašena s cca. 70 kvadratnih metara kineskih dekoracija, tzv. drvenih lak- dekoracija. Pretpostavlja se da datiraju iz sredine 17. stoljeća. To je stara dekorativna tehnika otkrivena u Kini i dalje razvijana u Koreji i Japanu kojoj se prah različitih metala i pigmenata miješa s lakom prije nanošenja na drvene panele i ostale predmete koji se ukrašavaju. Tijekom opsežnih konzervatorsko-restauratorskih radova u taj

sobi provedena su i XRF-istraživanja. Detalj dekoriranog panela i prijenosni XRF-instrument prilikom jednog od mjerenja prikazani su na Slici 2a, a Slika 2b prikazuje spektre koji su tom prilikom zabilježeni. Varirajuće nijanse zlatnih područja mogu se objasniti različitim koncentracijama željeza i bakra, koji su dodani u zlatni prah prije njegova miješanja s lakom i nanošenja kao dekoracije. Tamnija zlatna područja sadrže veće koncentracije Fe i Cu, dok je u svjetlijim područjima koncentracija tih dodataka niža. Jak signal olova (PbL α -linije) dolazi iz pigmenta olovnobijele, koji je bio apliciran kao primarna boja ispod zlatnog laka.



Slika 2a i 2b. a) XRF-instrument prilikom mjerenja na svijetlom zlatnom području. Vidljiva je točka lasera crvene boje, koji se koristi prilikom pozicioniranja instrumenta kako bi se točno odredila mjerna točka. b) Usporedba dvaju superponiranih spektara s tamnog i svijetlog zlatnog područja. Različiti tonovi zlatne boje mogu se objasniti različitim koncentracijama željeza i bakra (signali Fe i Cu u spektru) u zlatnom prahu korištenom za dekoriranje panela (visina signala/vrha pojedinog elementa proporcionalna je njegovoj koncentraciji).

Zaključak

Čitav niz prednosti i posebnosti svrstali su XRF u sam vrh izbora kao jednu od najpogodnijih nedestruktivnih metoda za istraživanje kulturne baštine. Omogućuje elementnu analizu materijala, a kada se koristi kao prijenosni instrument, analize su i neinvazivne. Time su moguća istraživanja *in situ* na objektima i artefaktima bez obzira na njihovu veličinu, oblik ili mjesto na

kojem se nalaze ili su izloženi (npr. galerija ili muzej) te se može koristiti u praktički svim situacijama. U ovom radu navedeno je nekoliko primjera gdje je ta tehnika pokazala svoje mogućnosti.

Literatura

Cesareo, R. Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua. // Nuclear instruments and methods B, 211(2003), str. 133-137.

Cesareo, R. i dr. A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur and chlorine in frescoes and stone monuments. // Nuclear instruments and methods B, 155(1999), str. 326-330.

Cheng, L. i dr. Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects. // Spectrochimica acta part B, 62, 8(2007), str. 817-823.

Desnica, V.; Schreiner M. A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects. // X-ray spectrometry, 35(2006), str. 280-286.

Ferrero, J. L. i dr. X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altar pieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries. // Nuclear instruments and methods A, 422(1999), str. 868-873.

Ferrero, J. L. i dr. EDXRF analysis of pigments of works of art from the Spain's cultural heritage. // Advances in X-ray analysis, 44(2001), str. 425-430.

Karydas, A.K. i dr. A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer. // Nuclear instruments and methods B, 226(2004), str. 15-28.

Moioli, P.; Seccaroni, C. Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer. // X-ray spectrometry, 29(2000), str. 48-52.

Paternoster, G. i dr. Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses. // Journal of cultural heritage 6, 1(2005), str. 21-28.

Sugihara, K. i dr. Analysis of the pigments used in the scroll paintings of the Tale of Genji, National Treasure, by Portable X-ray Fluorescence Spectrometer. // Advances in x-ray analysis 44(2001), str. 432-441.

Szökefalvi-Nagy, Z. i dr. Non-destructive XRF analysis of paintings. // nuclear instruments and methods B, 226(2004), str. 53-59.

Vittiglio, G. i dr. A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials. // Nuclear instruments and methods B, 213 (2004), str. 693-698.

Prilog 2

Istražni radovi na dva crteža starih talijanskih majstora Kabineta grafike HAZU u Zagrebu

Andreja Dragojević

Odsjek za papir i kožu Hrvatskog restauratorskog zavoda
adragojevic@h-r-z.hr

Ana Petković

Kabinet grafike Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti
apetkovic@hazu.hr

Uvod

Među osamdesetak crteža starih europskih majstora iz „Stare zbirke i Zbirke 19. stoljeća“ Kabineta grafike HAZU, koherentnu cjelinu čini heterogena skupina crtačkih vrsta starih talijanskih majstora, koje su jezgra crteži ključnih ličnosti veronske škole.

Neposredno nakon interpretacije i prezentacije crteža na izložbi „Crteži starih talijanskih majstora iz fundusa Kabineta grafike HAZU“, radi njihova čuvanja i revitalizacije uspostavljena je sustavna i kontinuirana suradnja Kabineta grafike HAZU i Odsjeka za papir i kožu Hrvatskog restauratorskog zavoda. Do danas ih je restaurirano preko dvadeset.¹

Za trajanja istražnih i konzervatorsko-restauratorskih radova na djelima „Anhiz vodi sina Eneju na zakletvu“ te „Vjenčanje Dioniza i Arijad-

1 Dosadašnji rezultati konzervatorsko-restauratorskih radova nositeljice programa Andreje Dragojević i Odsjeka za papir i kožu HRZ-a na crtežima iz fundusa Kabineta grafike predstavljeni su javnosti na izložbi „Restaurirani crteži starih talijanskih majstora iz fundusa Kabineta grafike HAZU“, u autorstvu Ane Petković, od 19. studenog do 24. prosinca 2013., KG HAZU, Zagreb.

ne“ detektirani su novi sekundarni nalazi – nerijetko bitno uporište za atribuciju.

„Anhiz vodi sina Eneju na zakletvu“

Ogledni crtež tematski pripada dijegezi o Eneji i mitološko-herojskim scenama o slavnom ishodištu Rimskog Carstva, zasnovanim djelomično na Homerovoj „Ilijadi“ te na Vergilijevoj „Eneidi“ (Slika 1.). Na *versu* podebljeg lista bakroreza, izrezanog iz nepoznate grafičke publikacije o antičkoj skulpturi iz ranijeg 17. stoljeća (Slika 2.), uprizoruje se trenutak kad dječak Eneja u mističnom prostoru pred starješinama, slijedeći očeve savjete, na žrtvenik predaje mač zavjetujući se da će zauvijek biti neprijatelj Grcima. Dramatičnost prizora materijalizira se u sublimnoj i živoj scenskoj svjetlosti, vibrantnoj *chiaroscuralnoj* modulaciji, kompoziciji „ukrštenih dijagonala“ te dinamičnim impostacijama „širokih gesta“² u slikarskoj igri pera i kista, tinte i gvaša te dijafanog laviranja sažimlje se u *settecentističku* poetiku kasnobaroknog klasiciz-



Slika 1. Lice crteža *Anhiz vodi sina Eneja na zakletvu*



Slika 2. Poleđina crteža *Anhiz vodi sina Eneja na zakletvu*

2 Sveštarov Šimat, Margarita. Crteži starih talijanskih majstora iz fundusa Kabineta grafike HAZU. Zagreb, Kabinet grafike HAZU, 2009., str. 54.

ma. Prema natpisu³ na *rectu* bakroreza, crtež je atribuiran Giovanniju Battisti Marcoliju (1704. – 1776.),⁴ voditelju važne veronske obiteljske slikarske radionice – gdje rade sinovi Nicola (1736. – 1770.), Marco (1740. – 1793.) i Francesco (?) te kći Angela (?).⁵ Izučivši osnove slikarstva u radionici baroknog slikara Simone Brentane, Giovanni Battista Marcola⁶ ubrzo se osamostaljuje. Osovio se u Veroni, a dobar glas i uspjeh uslijedili su ubrzo i u široj okolici. Malo je njegovih djela danas sačuvano. No kako prenosi D. Zannandreis, riječ je o umjetniku širokog raspona stvaralaštva. Osim oltarnih pala za veronske crkve te djela mitološke tematike, Giovanni Battista nije se libio slikarsko-obrtničke produkcije po narudžbi. Ta crta sposobnosti za razne likovne produkcije preslikala se na svekoliku djelatnost *botteghe Marcola*, a utjelovila se ponajviše u likovnom stvaralaštvu sina Marca – za kojeg Lanzi kaže da „je bio gotovo univerzalan slikar te da se odlikovao hitrošću stvaralaštva i odvažnošću invencije“.⁷

Zbog lošeg stanja crtež je podvrgnut restauratorsko-konzervatorskoj obradi. Naime, na oslabjelim mjestima papira – zbog otiska matrice bakroreza – te na svim poderotinama uzduž rubova lista zatečeni su ostaci samoljepive trake,⁸ a gdjekad i nedostajući dijelovi papirnog nositelja. Uzduž cijelog gornjeg ruba crteža zatečena je ljepljiva traka⁹. Na *versu* crteža, odnosno na *rectu* bakroreza, bila su vidljiva manja oštećenja – rupe i poderotine sa smeđim rubom, nastale djelovanjem željezno-galne tinte.¹⁰ Radi

3 „Anchise fà giurar Enea, suo figlio / ancor fanciulo con presentar al tempio la spada / e ua esser nemico dei greci - / disegnato da Gio Batta: Marcola il vecchio Veronese / Dipinto nel schenal della carozza del regimento la prima de sua Eccelen Giustinian.“

4 Usp. Sveštarov Šimat, M. Nav. dj., Zagreb, 2009., str. 54; i Trastulli, Federico. Treccani - I' enciclopedia italiana / Dizionario Biografico degli Italiani – Vol. 69 (2007), [citirano: 2013-03-08]. Dostupno na: [http://www.treccani.it/enciclopedia/marcola_\(Dizionario-Biografico\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/marcola_(Dizionario-Biografico)/)

5 Usp. Zannandreis, Diego. Le vite dei pittori, scultori e architetti Veronsei. Verona, Stabilimento Tipo-Litografico G. Franchini, 1891., str. 390-391, 475, 476, 478 – 483. D. Zannandreis, kada govori o Francescu i Angeli, ne navodi godine rođenja i smrti.

6 Diego Zannandreis navodi ga u svojim „Vitama“ kao Giambattista Marcola.

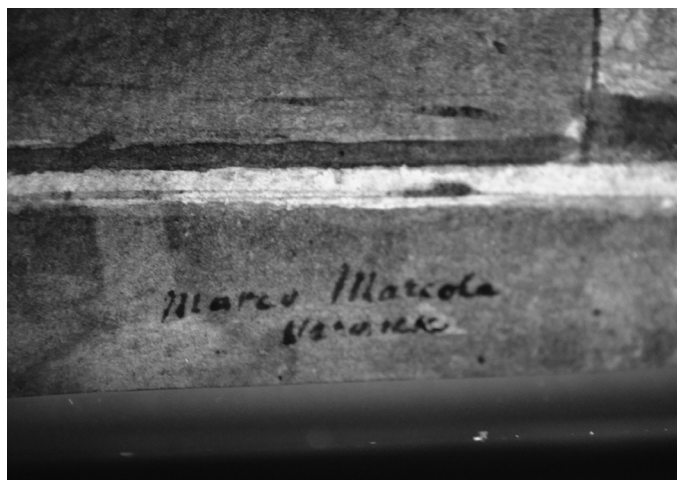
7 „Marco Marcola fu pittore universale, speditissimo nel lavorare, ferace nelle invenzioni; (...)“ Lanzi, Luigi. Storia Pittorica della Italia dal Risorgimento al fine del XVIII secolo / vol. III. Firenze: Filippo Marchini, 1822, str. 234. Usp. Zannandreis, Diego. Nav. dj., 1891., str. 478.

8 Tzv. selotejp: samoljepiva transparentna traka koja na sebi ima ljepilo osjetljivo na pritisak.

9 Tzv. natronska ljepljiva traka čije se ljepilo aktivira na vodu. Mogla je služiti za pričvršćivanje na drugu podlogu, vjerojatno zbog ranijih potreba izlaganja.

10 „Željezno-galne tinte“ sadrže željezov sulfat, galnu kiselinu ili tanin; na papiru se intenzivno oboje oksidacijom.

jasnijeg izdvajanja oštećenja i deformacije papira, kao i položaj svih samoljepivih traka, *revers* i *avers* lista snimljeni su pod kosim svjetlom. Radi daljnjeg tijeka obrade bilo je potrebno provesti istražne radove. Debljina papira bila je 0,4 μ m, a izmjereni pH bio je 5. Mikroskopske i mikrokemijske analize vlakana papira dokazale su da je riječ o mješavini lanenih i pamučnih vlakana. Primijenjena je XRF-spektroskopija¹¹ – analiza kojom se detektiraju anorganski elementi kako bi se identificirali pigmenti crteža. Mjerenja smeđe tinte u četiri točke otkrivaju sadržanost elementa željeza, što upućuje na upotrebu željezno-galne tinte, a u dvije točke pokazuju sadržanost kalcija, što upućuje na upotrebu bijelog pigmenta. Dodatni test pomoću *Iron Gall Ink Test Paper*¹² potvrdio je prisutnost Fe²⁺ i time dokazao korištenje željezno-galne tinte. Nadalje, za pregledavanja oštećenja na rasvjetnom stolu u prolaznom svjetlu u donjem dijelu crteža zamijećen je nejasan mrljasti zapis, teško uočljiv pri dnevnom svjetlu. Radi bolje razlučivosti, pored analize na rasvjetnom stolu provedene su analiza zapisa pod UV-rasvjetom te analiza pod Dino-Lite-mikroskopom u povećanju od 50x. Izvršene metode istraživanja pokazale su da je riječ o signaturi iščitanoj kao „Marco



Slika 3. Detalj potpisa Marco Marcola pod UV rasvjetom

11 XRF (engl. X-ray fluorescence) – rendgenska fluorescentna spektroskopija. Pigmenti su analizirani rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom u Prirodoslovnom laboratoriju HRZ-a instrumentom Artax (Bruker AXS). Tom metodom moguće je detektiranje elemenata između kalija i urana. Analize proveo dr. sc. Domagoj Mudronja.

12 PEL.

Marcola“ (Slika 3.). Detaljan pregled digitalnim mikroskopom u povećanju od 50x pokazao je da je potpis bio teško uočljiv pri dnevnom svjetlu jer je bio prekriven bijelim pigmentom – što nameće pitanje o mogućem namjerno pokušaju prikrivanja. Konzervatorsko-restauratorski radovi započeti su suhim čišćenjem lica i poledine umjetnine mekim kistom i gumicom. Provjere odvajanja dviju vrsta samoljepivih traka pokazale su da je na njima ljepilo topivo u vodi. Nakon što se aktiviranjem ljepila vodom uklonio ostatak samoljepive trake, oštećenja su postala vidljivija. Na rasvjetnom stolu jasno su se mogle raspoznati poderotine i manji nedostajući dijelovi. Konsolidacija poderotina izvedena je tanjim japanskim papirom¹³ i industrijskim škrobnim ljepilom¹⁴ apliciranim na poledinska oštećenja crteža. Rekonstrukcija manjih nedostajućih dijelova uz rubove crteža izvedena je ručno rađenim papirom iste debljine¹⁵ kao i list crteža. Nakon konzervatorsko-restauratorskih radova crtež je uložen u opremu za pohranu¹⁶ u kojoj je moguće i obostrano izlaganje.

„Anhiz vodi sina Eneju na zakletvu“, osim prema tipologiji likovnog idioma i duktusa, morfologiji oblika te mitološkoj tematici,¹⁷ sa sigurnošću je atribuiran Giovanniju Battisti zbog natpisa¹⁸ i signature tumačene kao autograf.¹⁹ Međutim novootkrivena signatura propituje kategoričnost autorstva crteža. Premda tek treba ustvrditi je li riječ o autografu, postojanje signature, kao i poliglotizam Marcova likovnog idioma, nedostatak kataloga, *raisonné* oca i sina te činjenica o interferenciji ruku unutar *botteghe Marcola* potpiruju sumnje.²⁰ Ako se novootkrivena signatura pokaže autografom, izvjesno je

13 Japanski papir: Bib tengujo 12g/m2.

14 Industrijsko škrobno ljepilo Eukalin BKL.

15 Nedostajući dijelovi izvedeni su ručno rađenim papirom Akbar natur 80g/m2.

16 Riječ je o opremi od trajnog kartona i antistatične prozirne folije.

17 Crtež u elektroničnom katalogu „Biblioteca Ambrosiana“ pod ND Cat. n° 1432 prema U. Ruggeriju crtež je G. B. Marcole naslova „Anhiz se ukazuje Eneji (?)“.

18 Vidi bilj. br. 3.

19 Giovanni Battista Marcola nerijetko se potpisivao na poledini crteža – usp. Bean, Jacob; Stampfle, Felice. Drawings from New York Collections, Vol. III / The Eighteenth Century in Italy. New York: The Metropolitan Museum of Art, 1971., kat.br. 183, str. 78 i Sveštarov Šimat, M. Nav. dj., Zagreb, 2009, str. 54.

20 Uz stvaralaštvo Marca Marcole nameće se njegova svestranost i umijeće. Vladao je raznovrsnim likovnim tehnikama (zidno slikarstvo, štafelajno slikarstvo, crtež i grafike) te je stvarao u razne svrhe (od mitoloških i povijesno-alegorijskih zidnih dekoracija, preko devocionalija i oltarnih pala, sve do zanatskih izvedbi kulisa i scenografija). U potki njegova prosedeća polivalentnost je duktusa. Dok se

tek da predstavlja zanimljivu povijesnu crticu koja upućuje na stvaralački modus unutar veće umjetničke radionice te da se crtež vjerojatno može datirati nakon 1771. godine.²¹ Nastala aporija nastojat će se rasvijetliti daljnjim arhivskim i komparativno-analitičkim istraživanjima dokumentacije i građe.

„Mitološki prizor / Vjenčanje Dioniza i Arijadne“

Ovalno kadrirana svodna skica, jasnih konturnih linija pera i smeđe tinte, dijafanim pastelnim akvareliranjem živo dočarava fluidnost nebeskog prostranstva. U plavetnilu Olimpa, među oblacima, žitelj nebeskih sfera (Minerva i Venera, Dijana, Merkur, Prozerpina te *putti*) slavi vjenčanje Dioniza i Arijadne (Slika 4.). Na temelju komparativno-dedukcijskih analiza Arijadnina apoteoza atribuirana je Giambettinu Cignaroliju²² (1706.–1770.), osnivaču Likovne akademije u Veroni²³ te najistaknutijoj ličnosti veronske umjetničke scene 18. stoljeća. Gaimbettinova marljivost, promišljenost i ambicioznost ubrzo su urodile velikom slavom. O znamenitosti njegova imena svjedoči i podatak da ga je car Josip II. Habsburški prilikom rastanka nazvao „vodećim europskim slikarom“.²⁴ Njegovo slikarstvo mitološke i

u portretiranju tipično talijanskih maškarada, živopisnih događaja iz svakodnevnog života i ostalih žanrovskih scena provlači aktualni provincijalizirani idiom „galantnog stila“, u mitološko-religioznoj tematici provlači se dijametralna poetika kasnobaroknog klasicizma homologna očevoj. Upravo to često dovodi do ambivalentnih atribucija između oca i sina, kao u slučaju crteža u Metropolitan Museum of Art naziva „Gaius Mucius Scaevola Thrusting His Right Hand into Fire“ br. 64.132.2 u katalogu izložbe: Bean, Jacob; Griswold, William. 18th Century Italian Drawings in the Metropolitan Museum of Art. New York: The Metropolitan Museum of Art, 1990., kat.br. 132, str. 144.

- 21 Kako prenosi Zannandreis, Marco Marcola već se 1764. godine – kao jedan od afirmiranih slikara botteghe Marcola, zajedno s bratom Nicolom te ocem nalazi se na popisu suosnivača i predavača na Accademia Cignaroli, no njegovo prvo potpisano djelo datirano je u 1772. – usp. Ericani, Giuliana. Una monografia per Marco Marcola // *Arte Veneta* 38. Venezia: Alfieri edizioni d' arte, 1984., str. 246 i Palluchini, Rudolfo. Un'altra scena di costume di Marco Marcola // *Arte Veneta* 28. Venezia: Alfieri edizioni d' arte, 1974., str. 288.
- 22 Usp. Sveštarov Šimat, M. Nav. dj., Zagreb, 2009., str. 62.
- 23 Utemeljena 1764. godine kao Accademia di Pittura, danas nosi ime Accademia Cignaroli. O osnivanju akademije, kao i brojnim podacima o životu Giambettina Cigarolia, donosi nam više kroničar Ippolito Bevilacqua u *Memorie della vita di Giambettino Cignaroli, eccellente dipintor Veronese*. Verona: Stamperia Moroni, 1771.
- 24 »L'imperador Giuseppe II Regnante: (...) nel partire disse con sommo onore della nostra città, che in quel giorno avea vedute due cose rarissime, L' Anfiteatro e il primo Pittore d' Europa«. Bevilacqua, Ippolito. Nav. dj. Verona, 1771. str. 43. Isto preuzimaju i L. Lanzi (str. 234) te D. Zannandreis (str. 383).



Slika 4. Lice crteža
*Mitološki prizor, vjenčanje
Dioniza i Arijadne*



Slika 5. Vodeni
znak vidljiv u
prolaznom svjetlu

religiozne tematike krasilo je crkve, palače i privatne zbirke najcjenjenijih pripadnika europskih dvorova.

Zbog lošeg stanja crtež je podvrgnut restauratorsko-konzervatorskoj obradi. Bio je podlijepljen na karton, na licu oko ovala zatečeni su ostaci kartona *passepartouta*, kao i manja mehanička oštećenja. Radi boljeg uvida u vrstu i stupanj oštećenja provedeni su istražni radovi. Debljina originalnog papira bila je 0,25 μ m, a izmjereni pH bio je 6. Mikroskopske i mikrokemijske analize vlakana papira dokazale su da je riječ o mješavini lanenih i pamučnih vlakana, a XRF-spektroskopija potvrdila je vremensko razdoblje umjetnine. Test na lignin na kartonu dokazao je njegovu prisutnost²⁵ i tako je obavljeno njegovo uklanjanje kako bi se otklonila opasnost od dodatnih oštećenja. Nakon provjere odvajanja uslijedilo je uklanjanje kartona, prvo djelomično suhom metodom stanjivanja, a potom tamponom umočenim u otopinu vode i etanola (50:50).²⁶ Na samom crtežu nisu zatečena oštećenja. Nakon suhog čišćenja mekim kistom te postupnog ravnjanja manjih deformacija papira crtež je uložen u opremu za pohranu.²⁷ Na slobodnom listu detektirane su signature u desnom donjem uglu lica i u dnu poledine crteža te fragment vodenog znaka.²⁸ Usporedbom snimki²⁹ signatura i linija crteža može se zaključiti da je crna kontura na poledini pisana perom, a da je kontura mogućeg potpisa na licu crteža pisana smeđom tintom i perom, kao i konturna linija crteža. Nadalje, u konzultacijama s dr. sc. Albertom Elenom³⁰ zaključeno je da bi fragmentarni vodeni znak³¹ mogao biti grb s 3 zvijezde nad kojim se nalaze kruna i srp (Slika 5.), što po tipologiji priziva vodenim znakom Heawood 687, datiran u 1784. godinu (Slika 6.).³² Usprkos

25 Test na lignin: test kapljicom reagensa fluoroglucinolom dao je ljubičasto obojenje.

26 Metoda korištena kako bi se uklonio ostatak ljepila i kartona.

27 Vidi bilješku 12.

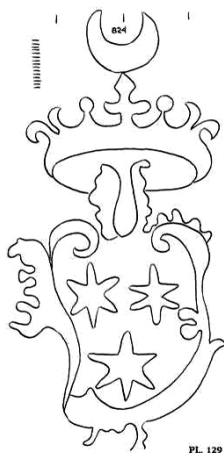
28 Signatura pronađena na poledini pisana je crnom tintom, dok je signatura pronađena na licu crteža u desnom donjem uglu pisana sličnom tintom kao i konture crteža, što je vidljivo na mikrosnimci.

29 Snimke su snimljene digitalnim mikroskopom Dino-Lite Digital Microscope Pro na povećanjima od 50x i od 200x.

30 Dr. sc. Albert Elen stručnjak je za povijest papira i kustos zbirke crteža i grafika pri muzeju Boijmans Van Beuningen u Rotterdamu.

31 Vodeni znak raspoznatljiv kao kruna i srp, vidljiv u prolaznom svjetlu na rasvjetnom stolu, nalazi se u srednjem dijelu, uz desni rub crteža.

32 Heawood, Edward. *Watermarks, mainly of the 17th and 18th centuries*. Hilversum: Paper Publications Society, 1950., str. 80, n° 687, pl. 108, odnosno str. 83, n° 824, pl. 129.



Slika 6. Vodeni znak Heawood 687, datiran u 1784. g.

mogućim značajnim odstupanjima³³ datacije novootkrivenog vodenog znaka te elementima ustaljenog gracioznog *cignarolijskog* idioma, što se prepoznaju u otvorenim dijagonalnim kompozicijama smirene retorike akademizirajućeg rokoka, prozračnosti pastelne palete, nedorečenoj scenografiji, konturnoj liniji te morfologiji oblikovanja lica³⁴ i ljupkih impostacija, nameće se pretpostavka o mogućem pomaku vremenske okosnice nastanka crteža u desetljeće nakon umjetnikove smrti, a time i upitnost autorstva.

Zaključak

Konzervatorsko-restauratorski istražni radovi i zahvati i povijesno-umjetnička autopsija na dva crteža oslobađaju niz pitanja i novih smjernica te uspostavljaju kritičko-analitički temelj daljnjim istraživanjima u svrhu što cjelovitije spoznaje identiteta umjetničkih predmeta, pritom apostrofirajući dragocjenost suradnje restauratora i kustosa.

33 Usp. isto, str. 29.

34 Riječ je o oblikovanju punih dječakih obraza i velikih očiju naglašenih dugim trepavicama te plemenitih nježnih ženskih lica, ljupkih usana, zaobljene brade i linearno izvučenih obrva, koje je uokvirivala lagano podignuta kosa s razdjeljkom na sredini.

Literatura

Bean, Jacob; Griswold, William. 18th century Italian drawings in the Metropolitan Museum of Art. New York: The Metropolitan Museum of Art, 1990.

Bean, Jacob; Stampfle, Felice. Drawings from New York collections, Vol. III / The Eighteenth Century in Italy. New York: The Metropolitan Museum of Art, 1971.

Bevilacqua, Ippolito. Memorie della vita di Giambettino Cignaroli, eccellente dipin-
tor Veronese. Verona: Stamperia Moroni, 1771.

Ericani, Giuliana. Una monografia per Marco Marcola // Arte Veneta 38. Venezia:
Alfieri edizioni d' arte, 1984., str. 243-247.

Gemi, Nelly Zanolli. Giambettino Cignaroli: due disegni per la pala di Sant' Eufe-
mia // Arte Veneta 58. Venezia: Alfieri edizioni d' arte, 2001., str. 221-224.

Hall, James. Riječnik tema i simbola u umjetnosti. Zagreb: August Cesarec, 1991.

Heawood, Edward. Watermarks, mainly of the 17th and 18th centuries. Hilversum:
Paper Publications Society, 1950.

James, Carlo; Cohn, Marjorie B. Old master prints and drawings: a guide to preser-
vation and conservation. Amsterdam: Amsterdam University Press, 1997.

Kosek, Joanna; Conservation mounting for prints and drawings / A manual based
on the current practice at The British Museum. London: Archetype Publications
Ltd, in partnership with the British Museum, 2005.

Lanzi, Luigi. Storia Pittorica della Italia dal Risorgimento al fine del XVIII secolo /
vol. III. Firenze: Filippo Marchini, 1822.

New approaches to book and paper conservation-restoration / ed. by Engel, Patricia
et al, Wien/Horn: Verlag Berger, 2011.

Palluchini, Rudolfo. Un'altra scena di costume di Marco Marcola // Arte Veneta
28. Venezia: Alfieri edizioni d' arte, 1974., str. 288 - 290.

Petković, Ana. Restaurirani crteži starih talijanskih majstora iz fundusa Kabineta grafike HAZU. Zagreb: Kabinet grafike HAZU, 2013.

Sveštarov Šimat, Margerita. Crteži starih talijanskih majstora iz fundusa Kabineta grafike HAZU. Zagreb: Kabinet grafike HAZU, 2009.

Tosato, Debora. Giambettino Cignaroli a Venezia // Arte Veneta 54. Venezia: Alfieri edizioni d' arte, 1999., str. 103-115.

Warma, Susanne Juliane. Giambettino Cignaroli, Francesco Albergati and two paintings for the King of Poland // Arte Veneta 43. Venezia: Alfieri edizioni d' arte, 1989./90., str. 105-108.

Which ink? Which paper? Where is it? //ed. The Book and Baper Group American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works ISSN0887-8978; 1156 15th Street, nW, Suite 320; Washington DC 20005-1714 ; Book and paper annual 2010, vol. 29, str. 19-23.

Zannandreis, Diego. Le vite dei pittori, scultori e architetti Veronsei. Verona: Stabilimento Tipo-Litografico G. Franchini, 1891.

Konzultirane poveznice

Biblioteca Ambrosiana. Inventario-catalogo dei disegni. [citirano: 2013-03-08]. Dostupno na: <http://www.italnet.nd.edu/ambrosiana/ita/>

Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC-CNRS), France. [citirano: 2013-03-08]. Dostupno na: http://www.crcc.cnrs.fr/IMG/pdf/Iron_II_test.pdf

Dizionario Biografico degli Italiani Treccani. [citirano: 2013-03-08]. Dostupno na: <http://www.treccani.it/biografie/>

Paper Conservation Catalog. [citirano: 2013-03-08]. Dostupno na: http://www.conservation-wiki.com/w/index.php?title=Paper_Conservation_Catalog

Prilog 3

Oprema za mjerenja i testovi za razumijevanje tehničke baštine

Zoran Kirchhoffer

Tehnički muzej u Zagrebu
zoran.kirchhoffer@tehnicki-muzej.hr

Uvod

Ovaj bi rad trebao ukratko zagrepsti površinu i ukazati na složenost tehničke baštine te na to da bez izvornih naputaka o preventivnom, odnosno korektivnom održavanju pojedinog uređaja moramo provesti čitav niz neplaniranih ispitivanja i mjerenja. Na primjerima opreme nastojat će se ukazati na složenost tehničke baštine i na nužnost konstantnog usavršavanja konzervatora/restauratora.

Radioničko istraživanje

Kako je ranije spomenuto, „pokretni predmeti u tehničkim zbirkama zbog svoje su statičnosti izloženi bržem propadanju od predmeta čija namjena ne podrazumijeva pokretljivost“, pa zbog toga moramo utvrditi opće stanje predmeta samo vizualnim pristupom i provjerom funkcionalnosti predmeta u cijelosti ili njegovih segmenata. Tim ispitivanjem utvrđujemo potpunost, izvornost i to je li predmet nadograđen. Daljnjim ispitivanjem i djelomičnim rastavljanjem otkrivamo razne epigrafske natpise koji su nam često jedini podatak kojim raspoložemo u istraživanju povijesnih podataka o predmetu (kada, gdje, koliko) i pojedinih tehničkih parametara (performanse, kapaciteti i dr.).

Iz upravo navedenog nameće se zaključak da je rastavljanje tehničke baštine jedan od osnovnih koraka pri njezinu razumijevanju. Rastavljanje može biti rastavljanje sklopova, podsklopova, strojnih elemenata i dr. Prilikom navedenih faza rastavljanja koristimo specijaliziranu opremu za identifikaciju stanja, a prije samog daljnjeg rastavljanja. To su npr. endoskop za pregled unutrašnjosti, pH-metar za razinu kiselosti (za istu svrhu koristimo i pH-vrpce), UZV-uređaj za presjeke i zavarene spojeve, uređaji za mjerenje tvrdoće po Wickersu ili Brinellu, mikroskopi i dr. Također koristimo mjerne uređaje specijalizirane za mjerenja dimenzija dijelova i utvrđivanje odstupanja od zadanih, tj. za to jesu li još u granicama tolerancije. Mjerenja dimenzija provodimo prilikom rastavljanja raznim vrstama pomičnih mjerila i mikrometara.

Za potrebe upoznavanja s predmetom i njegovim dijelovima, tj. radioničko istraživanje, nužan je i poseban alat koji u ovom radu neće biti analiziran zbog opsežnosti teme.

Tijekom rastavljanja susrećemo se s raznim spojevima koji se također ispituju te samim time čuvamo tehnologiju koja je korištena. Utvrđivanjem je li spoj rastavljiv (poseban alat za identifikaciju navoja) ili nerastavljiv (lijepljenje, zavarivanje, zakivanje, lemljenje) definiramo primijenjenu tehnologiju, a samim time i procese konzerviranja i restauriranja.

Za kraj ovog rada još je potrebno spomenuti da je pri razumijevanju predmeta tehničke baštine važno i stanje površine, koja može biti zaštićena ili nezaštićena. Na zaštićenim površinama tehničkih predmeta boje igraju vrlo veliku ulogu, a to je posebna tema kod koje se mora objasniti sve: od tehnologije, mjerenja debljina, UV-stabilnosti i propusnosti do samog zadatka boje u premaznom sustavu.

Zaključak

Kako bismo ispravno razumjeli tehničku baštinu, potrebno je izvršiti sva potrebna mjerenja, propisana tehnološki i muzeološki, a tek tada možda možemo donijeti ispravnu odluku o zaštiti pojedinog predmeta, dijela ili čak samog materijala. Međutim nameće se pitanje kako nešto zaštititi bez poznavanja tehnologije koja je primijenjena. To znači da je ispitivanje predmeta samo uvod u zaštitu nematerijalnog segmenta tehničke baštine, tj.

tehnologije, a kao takvo neodvojivo je od tehničkih predmeta i to nas upućuje na stalno proširivanje svojih znanja i usvajanje novih, odnosno starih, već zaboravljenih, kako u teoriji tako i u praksi.

Prilog 4

Pregled destruktivnih i nedestruktivnih metoda istraživanja umjetnina na papiru

Majda Begić Jarić

Hrvatski restauratorski zavod, Odsjek za papir i kožu
begic.majda@gmail.com

Uvod

Na 17. AKM-ovu seminaru u Poreču tema konzervatorsko-restauratorske radionice bila je „Istraživački koncept konzervatorsko-restauratorskog procesa“. Na temelju toga, tema ovoga rada su metode istraživanja koje se mogu izvoditi na umjetninama na papirnom nositelju. Metode istraživanja koje mogu biti korištene prilikom istraživanja umjetnina na papirnom nositelju (i ostaloj papirnoj građi) podijeljene su u dvije osnovne cjeline: destruktivne (kod kojih je potrebno uzeti minimalnu količinu uzorka za analizu) i nedestruktivne (koje se izvode izravno na objektu bez uzimanja uzorka).

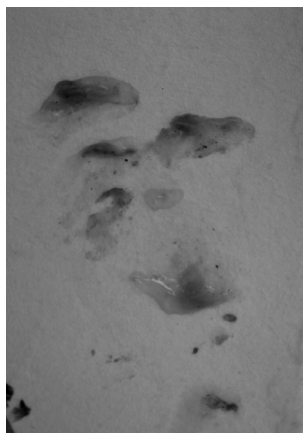
Destruktivne metode

Pod *destruktivnim* metodama podrazumijevaju se osnovne identifikacijske metode, AMS, tankoslojna kromatografija i mikroskopska analiza.

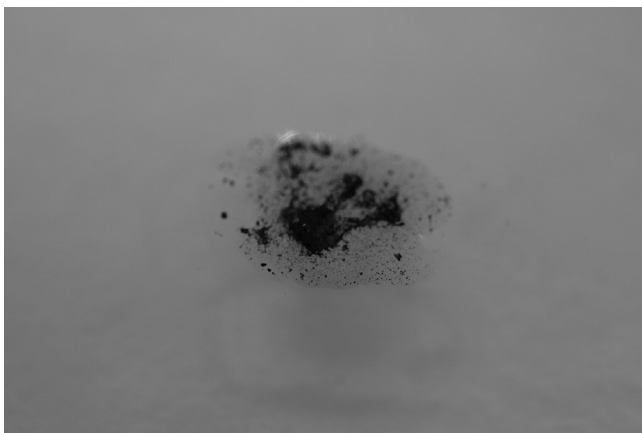
Osnovne identifikacijske metode

Osnovne identifikacijske metode (ili *spot*-testovi) jednostavni su postupci koji mogu pojasniti, razriješiti i uputiti na daljnje potrebne i detaljnije meto-

de istraživanja. Jedna je od metoda određivanje gustoće, koje može pomoći u početnom određivanju papirnog nositelja. Toplinski *spot*-test jednostavna je metoda za dokazivanje prisutnosti pojedinih elemenata u materijalu (npr. uzorak koji u sebi sadrži dosta olova gorjet će plavim plamenom).¹ Test topivosti služi za diferencijaciju raznih tvari. Kemijski *spot*-testovi funkcioniraju na principu jednostavnih kemijskih reakcija koje za rezultat imaju jedan ili više specifičnih pokazatelja (promjena boje uzorka, miris uzorka i sl.) (Slika 1. i Slika 2.).



Slika 1. Uzorak ljepila



Slika 2. Uzorak ljepila, spot test pokazao prisutnost škroba

AMS metoda

AMS (engl. *accelerator mass spectrometry*) – akcelerator spektrometrije mase, tehnika za mjerenje dugovječnih iona C^{14} i C^{12} koji se prirodno nalaze u našem okruženju i/ili materijalu. Za razliku od klasičnog mjerenja C^{14} , za AMS je potrebna vrlo mala količina uzorka (manje od 1mg), duljina mjerenja iznosi manje od 30 minuta, dobiveni su rezultati točniji, ali je postupak skup.⁷ Kod te metode treba uzeti u obzir da se dobiveni rezultati starosti odnose na starost biljke od koje je papir izrađen, a ne na starost samog papirnog nositelja.

Tankoslojna kromatografija

Tankoslojna kromatografija kromatografska je tehnika kojom se sastojci smjese (uzorka) odjeljuju ovisno o brzini kojom ih mobilna faza nosi kroz

stacionarnu fazu. Kako se mobilna faza (razvijatelj) kapilarnim silama „penje“ po stacionarnoj fazi (silika-gel-ploča), sastojci smjese odvajaju se ovisno o razlikama u topivosti u mobilnoj fazi. Komponenta smjese koja je bolje otopljena u mobilnoj fazi „putuje“ brže od komponente koja je slabo otopljena. Dobivene mrlje na ploči određuju se usporedbom položaja mrlje uzorka s položajem mrlja niza poznatih čistih spojeva (standarda)⁶. S obzirom na prozirnost rezultata, koristi se UV-svjetlo radi lakšeg iščitavanja uzorka. Koristi se za analizu veziva.

Mikroskopska analiza

Mikroskopska analiza izvodi se optičkim i/ili elektronskim mikroskopom. Kod optičkog mikroskopa koristi se polarizirajuće svjetlo i sustav leća (koje imaju uvećanje do 1500x i veliku moć razlučivanja) pomoću kojih možemo vidjeti vlakna, veličinu zrna pigmenta ili slojeve koji se nalaze u papiru. S ciljem dobivanja informacija o sastavu pojedinih slojeva pigmenta u presjeku, uzorci se mogu analizirati skeniranjem elektronskim mikroskopom. Korištenjem snopa elektrona u obliku slike (umjesto svjetlosti), skeniranjem elektronski mikroskop može proizvesti slike pod izuzetno visokim povećanjem i s visokom moći razlučivanja (do 100 000 puta). Mogu se koristiti za identifikaciju kemijskih elementa prisutnih u svakom sloju ili čak pojedinačnih čestica pigmenta.

Nedestruktivne metode

Pod *nedestruktivnim* metodama podrazumjevaju se povijesno-umjetnička analiza, postupci zračenjem (koso svjetlo, IR, IRFC, UVR, UVF, IRT, XRF) i analize ionskim snopovima (PIXE, FTIR, RAMAN).

Povijesno-umjetnička analiza

Povijesno-umjetnička analiza bazira se na mogućoj atribuciji autora ili radionice, dataciji, vremenu u kojem je objekt nastao, proučavanjem raznih izvora i komparativnom analizom prikupljenog materijala. Vizualna identifikacija koja, ovisno o promatraču, pruža osnovne informacije o boji, degradaciji, slojevima i metodama nastajanja.

Postupci elektromagnetskog zračenja

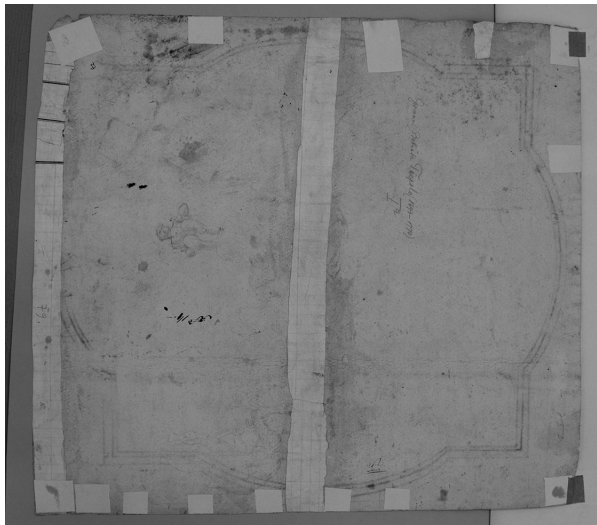
Postupci elektromagnetskog zračenja sastoje se od čestica koje se nazivaju fotoni. Svaki foton nosi određenu količinu energije. Cjelokupan raspon zračenja koje nastaje u svemiru nazivamo elektromagnetski spektar. Elektromagnetska zračenja međusobno se razlikuju jedino frekvencijom, tj. valnom duljinom.

Koso svjetlo

Koso svjetlo – promatranje/fotografiranje kosim svjetlom izvodi se u području vidljivog snopa svjetlosti. Fotografiranje kosim svjetlom izvodi se kada se objekt osvijetli samo s jedne strane (gore lijevo) kako bi se dobila percepcija slike koja odgovara površinskoj morfologiji realne slike. Pomoću tako dobivene snimke može se vidjeti tehnička izvedenost (otisci, „pentimenti“ u sloju boje, struktura papira...) i zatečeno stanje (pregibi, poderotine, nabori...).

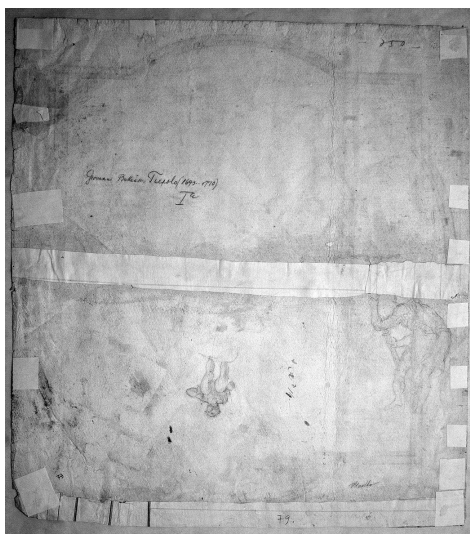
IR – infracrveno zračenje

IR (engl. *infrared*) – infracrveno zračenje leži u području valne duljine spektra od 700 do 1000 nm u koje vidljiva svjetlost više ne doseže² (Slika 3). Objekt se izlaže IR-zračenju, a na fotoaparatu se pomoću filtera blokira



Slika 3. Krug Tiepola, Alegorijska scena, poledina prije radova, snimak pod vidljivim snopom svjetlosti

vidljiva svjetlost. Interakcija materijala i IR-zraka ovisi o vrsti čestica u sloju boje i njihovoj apsorpciji (ugljen) ili refleksiji (gips). Dobivene fotografije/ rezultati su crno-bijele boje. Ta metoda omogućuje otkrivanje u bojanom sloju, poput pripremnog crteža, pentimenta i retuševa (Slika 4.).



Slika 4. Krug Tiepola, Alegorijska scena, poledina prije radova, snimak pod infracrvenom svjetlosti

IRFC – infracrveno „lažnim“ bojama.

IRFC (engl. *infrared fals color*), tj. infracrveno „lažnim“ bojama. Koristi se za analizu pigmenata i lakova. Dobivena je slika/rezultat u boji, ali iz područja IR-zračenja, te nije vidljiva oku. Kompjutorskom obradom u određenom programu stvara se trobojni prikaz koji se sastoji od 2 komponente vidljivog svjetla i 1 komponente infracrvenog spektra.⁵ Dobiva se digitalna fotografija u kojoj se vidljiva slika s RGB-kanalom i IR spajaju u jednu. Boje postaju vidljive, pa zeleni dijelovi objekta izgledaju plavo, crveni zeleno, a IR-informacija je crvena.

UVR – refleksija ultraljubičastim zračenjem

UVR (engl. *ultraviolet*) – refleksija ultraljubičastim zračenjem, obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od onih koje ima vidljiva svjetlost (od 10 nm do 400 nm).⁴ Postupak UV-reflektografije jest kada se objekt izlaže djelovanju UV-svjetlosti pod kutom od 45° i fotografi-

ra se filterom koji zaustavlja vidljivi snop svjetlost. Postupak u kojem različiti materijali različito reflektiraju.

UVFC – ultraljubičasto „lažnim bojama“

UVFC (engl. *ultravioletfalscolour*), tj. ultraljubičasto „lažnim bojama“, dobiva se kada se spajaju 2 kanala vidljive svjetlosti s 1 kanalom ultraljubičaste snimke objekta.⁵ Kompjutorskom je obradom dobivena slika digitalna i u boji. Pomoću tog postupka vide se pigmenti i površinski slojevi koji nisu vidljivi u ultraljubičastom snopu svjetlosti. Moguće je iščitati manju količinu prisutnih tvari (pigmenta, laka...).

IRT – infracrvena termografija

IRT (engl. *infraredtermography*) – infracrvena termografija nedestruktivnaje metoda koja omogućava iščitavanje deformacija, nehomogenosti materijala i podslojeva u obliku temperaturnog prikaza površine.³ Metoda se bazira na analizi temperaturnih promjena umjetnine koje su izazvane umjetnim zagrijavanjem koje se postiže lampama, laserima ili nekim drugim izvorom.

XRF – rendgenska fluorescentna analiza

XRF (engl. *x-rayfluorescensanalysis*) – rendgenska fluorescentna analiza, gdje se predmet ozrači rendgenskim snopom energije koji pobuđuje atome analiziranog materijala i inducira viša energetska stanja. Prilikom vraćanja u osnovno energetska stanje dolazi do oslobađanja energije i stvaranja zračenja koje se naziva fluorescentnim zračenjem i karakteristično je za atome unutar materijala. Na digitalnom ispisu iščitava se o kojim se elementima radi (kvalitativna analiza) i u kojoj su mjeri zastupljeni (kvantitativna analiza). Brza i nedestruktivna metoda, mogućnost primjene *in situ*, iščitava više elemenata. Nije za organske materijale.

Analize ionskim snopovima

Analize ionskim snopovima važne su suvremene analitičke tehnike vezane uz upotrebu snopova iona kako bi se istražili sastav i elementi u slojevima uzorka. Sve metode analize ionskim snopovima vrlo su osjetljive te daju kvantitativnu točnost od nekoliko posto. Ovisno o analitičkim potrebama i mogućnostima, mogu se promatrati razne nastale reakcije.

PIXE

PIXE (engl. *particleinduce X-rayemission*) – uzorak se bombardira snopom protona koji ioniziraju atome unutar mete, tako pobuđeni elementi emitiraju karakteristično rendgensko zračenje i detektor identificira elemente u materijalu. Tom metodom može se analizirati velik raspon elemenata čak i u tragovima. Detekcija kemijskih elemenata koja je kvantitativna i kvalitativna. Ne mogu se iščitati kemijske veze i nije za organske materijale. Proširena verzija te analize zove se PIGE, a kod te metode inducira se emisija gama-zračenjem i mogu se otkriti lagani kemijski elementi.

FTIR

FTIR (fourierova transformacija infracrvene spektroskopije) je metoda kojom se mjeri prolazak infracrvenog zračenja kroz uzorak, dolazi do karakterističnih molekulskih vibracija koje ovise o čvrstoćama veza i masa molekula koje vibriraju.⁷ Svaka molekula posjeduje različit infracrveni spektar koji ima svoju transparentiju ili apsorpciju, te se kao takav koristi za daljnju interpretaciju. Metoda je brza, jeftina, vidljive su kemijske veze i koristi se za analizu pigmenata, punila i veziva. Moguća je analiza slojeva inije za monokromatske veze.

RAMAN

Kod **RAMAN**-a izvor je svjetlosti laser kojise raspršuje na molekuli te sadrži dvije komponente, koje dolaze od vibracije ili rotacije molekule i karakteristične su za stanje tvari u molekuli. Tako dobivene skupine linija pokazuju samo one vibracije i rotacije molekula i atoma koje imaju sposobnost deformiranja elektronskog oblaka. Ta apsorpcija energija svojstvena je svakoj molekuli/atomu ovisno o valnoj duljini.

Zaključak

Zahvaljujući podizanju svijesti o očuvanju umjetnina na papirnom nositelju, razvoju modernih znanstvenih metoda i instrumentacije, nedestruktivne metode istraživanja sve su više zastupljene u konzervatorsko-restauratorskim procesima.

Literatura

Conti, Susanna; Keller, Annette T. Il colore nei materiali tessili antichi: standard di riferimento e caratterizzazione dei coloranti per mezzo di indagini ottiche. // OPD Restauro 20 (2008), str. 57-72.

Desnica, Vladan. Instrumentalna analiza. [Skripta za kolegij Instrumentalna analiza; Odsjek za restauriranje i konzerviranje umjetnina]. Akademija likovnih umjetnina: Zagreb, 2012.

Dragojević, Andreja. Konzerviranje i restavriranje likovnih del na papiru velikog formata-kartoni za zidne slike v katedrali v Đakovu. Magisterski rad. Univerza v Ljubljani, Akademija za likovno umetnost in oblikovanje Ljubljana: Ljubljana, 2010.

Mercuri, F. i dr. Hidden text detectin by infrared thermography. // Restaurator: International journal for the preservation, of library and archival material 34, 3 (2013), str. 195-211.

Opificio delle Pietre Dure, Le tecniche di indagine [citirano: 2013-11-11]. Dostupno na: <http://opificiodellepietredure.it/indeks.php?it/226/le-techniche-di-indagine>

Prirodoslovni laboratorij Hrvatskog restauratorskog zavoda [citirano: 2013-11-11]. Dostupno na: <http://www.h-r-z.hr/index.php/strune-slube/prirodoslovni-laboratorij>

Regional traning course on dating of cultural heritage artefacts using nuclear analytical techniques. Technical Cooperation Project RER/0/034, Zagreb, 2013.

Prilog 5

Istraživanja na skulpturi

Sv. Ivan Krstitelj kipara

Joana Jacoba Altenbacha

Jasminka Podgorski

Muzej za umjetnost i obrt

rest2@muo.hr

Uvod

Joan Jacob Altenbach, jedan od najznačajnijih ranobaroknih kipara, radio je u Varaždinu krajem 17. stoljeća i smatra se jednim od najistaknutijih predstavnika kiparstva u drvu alpskog smjera.¹ Njegov rad dijelom je arhivski dokumentiran, što je omogućilo atribuciju njegova opusa. Kipar je radio u drvu i kamenu, a skulpture nalazimo na području sjeverozapadne Hrvatske. Ugovorom iz 1675. obvezao se izraditi sedam kipova i trianaest anđeoskih glavica za oltar Svetih Apostola u isusovačkoj crkvi Sv. Katarine u Zagrebu. Iz stilskih i tipoloških razloga pripisuju mu se kipovi još triju oltara u istoj crkvi (*Sv. Dionizije*, *Sv. Apolonija* i *Sv. Barbara*). Kipovi porušenog oltara Sv. Barbare nalaze se sada u Dijecezanskom muzeju u Zagrebu. Od Altenbachovih djela izvan Zagreba sačuvao se oltar Žalosne Marije iz 1673. u bivšoj pavlinskoj crkvi u Lepoglavi te dva bočna oltara u kapeli Sv. Franje Ksaverskog u Dropkovcu.² Osim radova u drvu, pripisano mu je autorstvo skulptura izvedenih u kamenu, pročelje franjevačke crkve u Varaždinu itd. Podrijetlo skulpture *Sv. Ivan Krstitelj* nije poznato. Arhivski podaci nisu pro-

1 Baričević, Doris. Varaždinski kipar Ivan Jakob Altenbach. // Peristil 25, Zagreb : Društvo povjesničara umjetnosti SR Hrvatske, 1982., str. 107-132. Ime je preuzeto na osnovi jedinog kiparevog vlastoručnog potpisa. U izvorima se još navodi kao Altenpacher, Altenpaher, Oltingpoch, Oltenpocher uz imena Joannes Jacobus, Joan Jacob, Hans Jacob i Hanz Jakob.

2 Kolumbić, Niko. Altenbach, Ivan Jakob. // Hrvatski biografski leksikon, sv. 1. Zagreb : Leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, 1983., str. 94.

nađeni i ne zna se kojem je oltaru skulptura pripadala. Stilskom i tipološkom valorizacijom *Sv. Ivan Krstitelj* pripisan je kiparu Altenbachu (Slika 1.).



Slika 1. Stanje skulpture nakon zahvata

Opis i stanje prije zahvata

Skulptura *Sv. Ivan Krstitelj* datirana je u 17. stoljeće. Dimenzije su 93 x 35 x 25 cm. Izvedena je u drvu, u tehnici tempere kojom su oslikani figura sveca, postolje i figura ovce koja se nalazi uz nogu sveca na postolju. Pozlatu i posrebrenje nalazimo na haljini i kožnom runu sveca. Drveni nosač skulpture čine jedan veći komad drva, koji čini tijelo sveca, i dva manja komada, izrezbarene šake koje su pripojene tijelu. Šake su pričvršćene pomoću drvenih tipli. Veze ljepila popustile su pa su šake odvojene od ruku sveca. Poledina skulpture izdubljena je i vidljivi su tragovi dlijeta. Na nekoliko mjesta u donjem dijelu poledine skulpture zalijepljena su tri manja komada drva koji pokrivaju perforacije, najvjerojatnije nastale prilikom obrade i stanjivanja drva na tim mjestima. Na poledini je vidljiva crvotočina. Desni i lijevi kutovi postolja na kojem stoji svetac oštećeni su crvotočinom i nedostaje nekoliko centimetara. Po sredini postolja umetnut je komad drva manjih dimenzija u odnosu na ostali dio. Također nedostaju prsti na stopalu lijeve noge sveca i uši ovce na lijevoj strani kompozicije.

Kredna podloga uglavnom je očuvana, a nedostaje na mjestima oštećenja drvenog nosača i parcijalno u manjim otocima na haljini sveca. Na mjestima oštećenja na postolju vidljiv je tanki sloj podloge. Nešto deblji sloj nanesen je ispod inkarnata, a još deblji na mjestima pozlate i posrebrenja. Sloj polikromije slabo je vidljiv ispod sloja potamnjelog laka i nečistoće. Ovca je blijedosive boje. Svetac ima tamnosmeđu kosu i bradu. Oči su mu oslikane plavom i velikom crnom zjenicom. Kapci su obrubljeni crvenom bojom kao i usne.

Pozlata se nalazi na plaštu na crvenosmeđem bolusu koji je oštećen na vrhovima nabora plašta i nedostaje. Tamno oksidirano srebro nalazi se na rubovima i u unutrašnjosti plašta.

Vizualnim promatranjem moglo se zaključiti da je skulptura u prošlosti doživjela obnavljanje. Skulpturu je trebalo dovesti do stanja prikladnog za prezentiranje tog vrsnog i značajnog kipara.

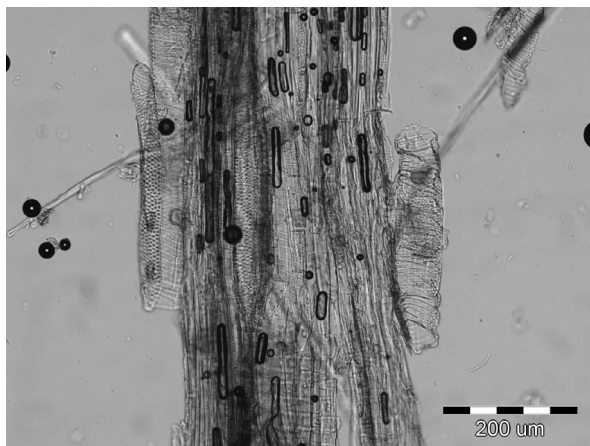
Istraživanja

S obzirom na značaj skulpture i radi boljeg razumijevanja stanja, prije samog zahvata izvršen je niz istraživanja. Istraživanja su izvršena u Prirodoslovnom laboratoriju Hrvatskog restauratorskog zavoda. Analizirani su slojevi i materijali od kojih je skulptura izvedena, od nositelja, podloge i sloja polikromije do zaštitnih slojeva.

Na uzorcima su primijenjene spektroskopske i mikroskopske metode istraživanja te metoda tankoslojne kromatografije.

Uzorak drva uzetog s poleđine nosača analiziran je polarizacijskim mikroskopom i snimljene su mikrofotografije kamerom. Nalaz uzorka pokazuje rastresito porozno drvo. Pore ranog i kasnog drva jednako su velike i jednolike su raspoređene po godu. Članci traheja imaju spiralna zadebljanja, a ploče perforacije potpuno su perforirane. Drvni su traci višeredni, a staniče trakova je homocelularno. Prema navedenim obilježjima može se zaključiti da uzorak drva najvjerojatnije pripada rodu lipe (*Tilia* spp.)³ (Slika 2.).

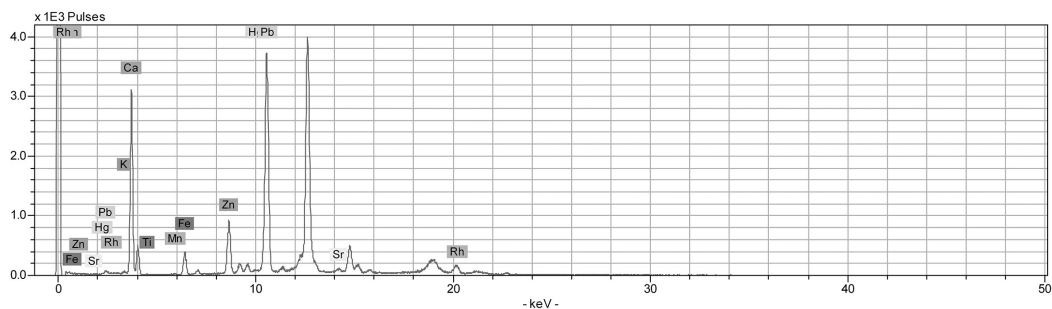
3 Analizu drva provela je Margareta Klofutar u Prirodoslovnom laboratoriju Hrvatskog restauratorskog zavoda u Zagrebu.



Slika 2. Tangentni presjek uzorka drva

Sastav podloge određen je metodom rendgenske fluorescentne spektroskopije (XRF) spektrometrom te polarizacijskim mikroskopom.⁴

Grafikon analize pokazuje podlogu sastava kalcijeva karbonata (CaCO_3) (sl.3).

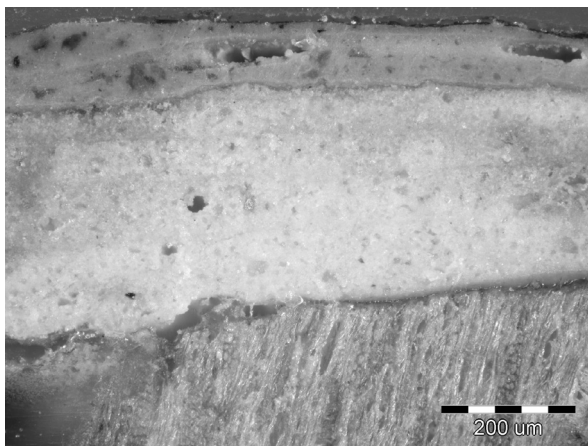


Slika 3. XRF spektar uzorka

Analizom veziva u istom uzorku provedenom metodom tankoslojne kromatografije utvrđena je prisutnost veziva na bazi proteina.⁵

4 XRF-spektrometrija bazira se na ozračivanju uzorka rendgenskim zrakama, pri čemu dolazi do stvaranja karakterističnih X-zraka za elemente prisutne u uzorku.

5 Radi određivanja vrste veziva uzorci su podvrgnuti kloroformskoj ekstrakciji. Kromatografska slika pločica uzoraka uspoređena je sa standardima veziva na bazi proteina: jaje, bjelanjak i tutkalo. Metodu tankoslojne kromatografije provela je Marija Bošnjak u Prirodoslovnom laboratoriju HRZ-a.



Slika 4. Mikrofotografija poprečnog presjeka uzorka uzetog sa mjesta inkarnata

Uzorcima su zaliveni u poliestersku smolu i polirani, čime su dobiveni mikropresjeci. Mikropresjeci su zatim fotografirani kamerom na mikroskopu uz reflektirano svjetlo i reflektirano UV-svjetlo. Na uzorcima je rađeno stratigrafsko istraživanje⁶ i naknadno je određena vrsta pigmenta XRF-spektrometrom te polarizacijskim mikroskopom. Metodom su detektirani sljedeći pigmenti: inkarnat na tijelu dobiven je miješanjem olovne bijele, crvenog okera i cinobera (HgS) (Slika 4.). Kosa je oslikana smeđom umbrom.

Na uzorku uzetom s figure ovčice nalaze se izvorni slojevi olovne bijele ($2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$) i na njima su detektirani sljedeći slojevi: sloj gipsa, cinkova bijela (ZnO_2) i titanova bijela (TiO_2).

Postolje je oslikano plavo-zelenim pigmentom, sastava bakrenog arsenata. U uzorku je još detektirana olovna bijela te željezni oksid.⁷

Sastav laka određen je metodom tankoslojne kromatografije. U uzorcima je potvrđena prisutnost terpenkih smola i ulja.⁸

6 Stratigrafsku analizu poprečnih presjeka uzoraka provela je Margareta Klofutar.

7 Analizu pigmenta XRF-metodom proveo je Domagoj Mudronja u Prirodoslovnim laboratorijima HRZ-a.

8 Uzorcima – kloroformski ekstrakti – analizirani su tankoslojnom kromatografijom u razvijaju za prirodne terpenke smole i ulja uz zadane standarde ulja i terpenkih smola. Kromatografska silika gel-pločica uzoraka uspoređena je sa standardima prirodnih terpenkih smola i ulja (damar, mastiks, šelak, laneno i orahovo ulje). Metodu je provela Marija Bošnjak.

Istom metodom u uzorcima je potvrđena prisutnost voska.⁹

Mikropresjek slojeva uzet s mjesta pozlate pokazao je svijetlocrvenu podlogu za zlato sastava željeznog oksida, na kojoj se nalazi izvorna pozlata. Na izvornoj pozlati nalazi se sloj gipsa, smeđi sloj sastava željeznog oksida i novi sloj pozlate.

U dijelu gdje se nalazi posrebrjenje također je uzet i analiziran uzorak. Kao podloga uzorka određen je gips s malo titanove bijele (TiO_2). Zatim slijedi tanki sloj željeznog oksida te srebro na površini, što su sve novi slojevi, odnosno na uzorku nije dokazano izvorno srebro ispod novopostavljenog posrebrjenja.

Nakon izvršenih istraživanja koja su pokazala više slojeva na izvorniku, u dogovoru s kustosicom Nelom Tarbuk odlučeno je da se uklone kako bi se prezentirao izvorni izgled.

Kratki pregled konzervatorsko-restauratorskih zahvata

Prije ulaska u muzej skulptura je podvrgnuta tretiranju gama-zračenjem na Odjelu za radijacijsku kemiju i dozimetriju Instituta „Ruđer Bošković“ radi suzbijanja djelovanja nametnika u drvu. Dolaskom u radionicu za slikarstvo i skulpturu u Muzeju za umjetnost i obrt, odignuti dijelovi polikromije podlijepljeni su 6-postotnom otopinom zečjeg tutkala pomoću tople špahtle. Izvedene probe čišćenja ukazale su na brojne slojeve, a istraživanja su pomogla u jasnom razlučivanju izvornih i naknadnih. Uklanjanje slojeva izvedeno je u nekoliko faza. Površinska nečistoća uklonjena je otprašivanjem i pomoću 5-postotne otopine pH 7 triamonij-citrata i destilirane vode, osim sa pozlate. Uklanjanje laka i preslika izvršeno je pomoću gela (*Pemulen* i *Trietanolamin* otopljeni su u vodi, čime je dobiven gel pH 8. Gel je zatim pomiješan s benzil-alkoholom. Uklonjen je s površine pomoću *White spirita*).¹⁰ Čišćenje pozlate izvršeno je smjesom alkohola, acetona i terpentina, a neutralizirana je terpentinom.

9 Kromatografska pločica uzorka razvijena je u razvijaju za voskove uz standarde voskova (pčelinji vosak, mikrokristalični vosak i lanolin). Metodu je provela Marija Bošnjak.

10 Primijenjene metode u skladu su s radionicom Richarda Wolbersa Nove metode čišćenja slika održanom u lipnju 2011. u Muzeju suvremene umjetnosti u Zagrebu.

Oštećenja crvotočinom konsolidirana su natapanjem drva otopinom akrilne sintetične smole Paraloida B 72 u acetonu od 5- do 10-postotne otopine. Parcijalno su rekonstruirani spojevi i veća oštećenja u sloju podloge smjesom *Bolonjske krede* i zečjeg tutkala. Obrađeni dijelovi podslikani su i rekonstruirani retušem akvarel bojama *Maimeri*. Svi slojevi zaštićeni su završnim slojem mat laka *Maimeri* (Slika 5.).



Slika 5. U toku zahvata

Cilj konzervatorsko-restauratorskog zahvata bio je prezentiranje izvornika. Međutim tijekom zahvata došlo je do promjene u pristupu. Zahvatom su uklonjeni naknadni slojevi na svim dijelovima, osim na haljini i krznu sveca koji su posrebreni i pozlaćeni.

Iako su preliminarna istraživanja detektirala izvornu pozlatu, izvedene probe čišćenja i daljnji rad nisu otkrili tragove izvornog zlata i srebra. Postalo je upitno koliko je intervencijom u prošlosti ostala sačuvana izvorna pozlata i pretpostavili smo da je uklonjena kako bi se bolje povezali novi slojevi. Primjenom muzealnog pristupa prilikom restauratorskog zahvata koji zagovara prezentaciju sadašnjeg stanja predmeta, što uključuje i sva trenutna oštećenja bez rekonstrukcije, došao je u pitanje krajnji rezultat nakon uklanjanja. Stoga je odlučeno da se neće uklanjati naknadni sloj pozlate. Mikropresjek slojeva uzorka u ovom je slučaju dokument o izvornoj pozlati.

Zaključak

Rezultatima istraživanja materijala dobiven je uvid u dva segmenta: informacije o izvornim materijalima, tehnici i tehnologiji izvedbe skulpture te o životu skulpture u prošlosti.

Prvi istraženi segment i jedini vezan uz kiparski dio jest vrsta drva – lipa – koju je kipar koristio. Drugi istraženi segment slojeva na drvenom nosaču pokazao je sastav podloge, pigmentata, veziva i laka.

Analizom slojeva dobili smo uvid u tehniku primjerenu vremenu nastanka skulpture – 17. stoljeću u koje je datirana. Sastav podloge i pigmentata tehnološki također odgovaraju tom periodu. Na kredno-tutkalnoj podlozi izveden je oslik. Pigmenti olovna bijela i cinober dobiveni su kemijskim putem ili su bili prirodnog podrijetla, dobiveni mljevenjem minerala iz različitih vrsta zemlje poput smeđe umbre, crvenog ili žutog okera. Slikani sloj zaštićen je slojem laka koji je spravljen od različitih vrsta smola, drva i ulja.

Na izvornim slojevima detektirani su novi slojevi čiji sastav materijala i pigmentata odgovara kasnijem vremenu, od 19. stoljeća nadalje, kada su oni bili u uporabi (cinkova bijela, titanova bijela). Prekriveni su slojem voska.

Nakon zahvata ukazali su se svijetli tonovi inkarnata na licu i tijelu sveca te svijetlosmeđi ton na kosi i bradi sveca. Na licu sveca ukazale su se tanke linije oslika očiju i brade, pa je izraz lica poprimio profinjeniji izgled. Ista promjena nastala je na osliku glave ovce. Na tijelu ovce tamniji su tonovi sive boje, dok je postolje oslikano tamnozelenom bojom. Uklanjanjem slojeva posebno je do izražaja došla kiparska forma i profinjena modelacija kipara Altenbacha, što je pomoglo i lakšoj atribuciji skulpture.

Literatura

Baričević, Doris. Varaždinski kipar Ivan Jakob Altenbach. // *Peristil* 25 (1982), str. 107–131.

Kolumbić, Niko. Altenbach, Ivan Jakob. // *Hrvatski biografski leksikon*, sv. 1. Zagreb: Leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, 1983.

Wolbers, Richard. *Cleaning painted surfaces: aqueous methods*. Archetype publications Ltd.: London, 2000.

Prilog 6

Metode molekulske spektroskopije u istraživanju kulturnog nasljeđa

Domagoj Šatović

Sveučilište u Zagrebu, Akademija likovnih umjetnosti,
Odsjek za konzerviranje i restauriranje umjetnina
dsatovic@alu.hr

Uvod

Znanost danas posjeduje različite instrumente kojima se mogu vidjeti sastavni dijelovi molekule, a koji koriste zračenja valnih duljina infracrvenih i ultraljubičastih valova, mikrovalova, x-zraka i dr. Takvo dobivanje podataka o kvalitativnom (i kvantitativnom) sastavu materije iz adsorpcije ili refleksije određenog upadnog zračenja naziva se spektroskopijom.

Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR) jednostavna je analitička tehnika koja se često koristi u kvalitativnom određivanju organskih i anorganskih spojeva. Tom se tehnikom mjeri apsorpcija ulaznog infracrvenog zračenja. Naime kada neki spoj obasjamo zračenjem valnih duljina infracrvenog spektra, dolazi do apsorpcije određenih valnih duljina, što je posljedica promjene energija vibracija i rotacija molekula. Područje apsorpcije zračenja obuhvaća valne duljine od 0,75 do 1000 μm i dijeli se na blisko infracrveno područje (0,75 do 2,5 μm) koje odgovara vibracijama gornjih tonova, osnovno infracrveno područje (2,5 do 25 μm) koje odgovara osnovnim vibracijama (stezanje i savijanje veza u molekulama) te daleko infracrveno područje (25 do 1000 μm) koje odgovara vibracijama skeleta molekula i rotacijama. Valne duljine koje su apsorbirane karakteristične su za pojedini spoj, tako da ne postoje dva spoja koja bi imala isti spektar apsorbiranog infracrvenog zračenja.

Princip rada metode mjerenja infracrvenom spektroskopijom jest mjerenje apsorpcije ili transmisije infracrvenog zračenja kroz uzorak, na osnovi čega se određuje struktura molekula. Naime apsorpcija elektromagnetskog zračenja valne duljine 2.5-50 μm ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) uzrokuje promjenu vibracijske energije u molekuli te se dio upadnog infracrvenog zračenja adsorbira. Do apsorpcije djela IR-spektra dolazi samo kada vibracija upadnog zračenja uzrokuje promjenu u raspodjeli naboja unutar molekule (uvjet za IR-aktivnost jest da je molekula barem malo polarna).

Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoći kemijskih veza unutar molekule i masama atoma, odnosno dijelova molekula koje vibriraju. Različite vibracije odgovaraju različitim energijama i molekule apsorbiraju infracrveno zračenje pri točno određenim valnim duljinama i frekvencijama, tj. svaka molekula ima različit i karakterističan infracrveni spektar.

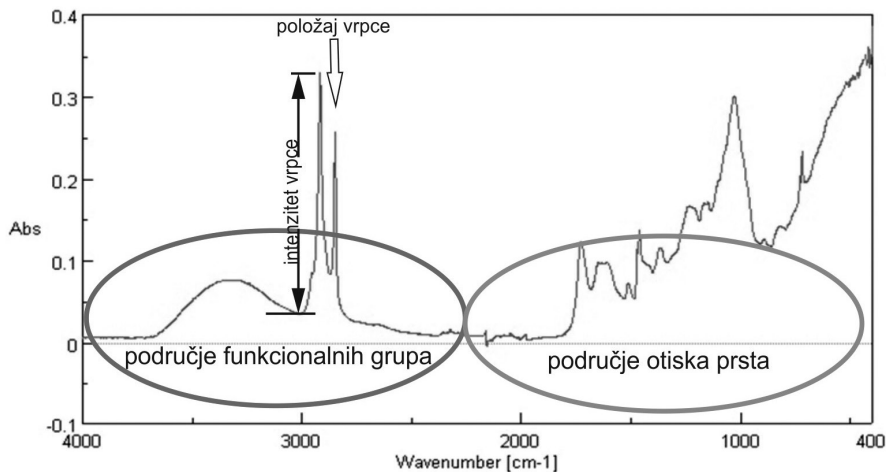
Vibracije molekula jesu promjene u dužini veze i orijentacije atoma s obzirom na os veze.

Postoje dva tipa vibracija molekula:

1. vibracije rastezanja veze (engl. *stretching*) događaju se uz samu liniju veze uzrokujući promjenu duljine veze (mogu biti simetrične i asimetrične)
2. vibracije savijanja veze (engl. *bending*) ne događaju se uzduž veze, ali uzrokuju promjenu vrnog kuta (njihanje u ravnini i izvan ravnine, uvijanje u ravnini i izvan ravnine).

Kada se molekula podvrgne zračenju frekvencije koje točno odgovara frekvenciji jedne od spomenutih vibracija, dolazi do apsorpcije energije i veze jače zavibriraju. Svaka se rastezna ili deformacijska vibracija veze u molekuli događa pri određenoj karakterističnoj frekvenciji.

Apsorbirana energija povećava amplitudu vibracije (frekvencija se ne mijenja) te eksperimentalnim određivanjem valnog broja apsorbirane energije možemo utvrditi koju vrstu veze molekula sadrži (npr. rastezna vibracija C=O veze apsorbira energiju valnog broja $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, a O-H veze $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$).



Slika 1. Apsorpcijski spektar u infracrvenom području najčešće pokazuje ovisnost apsorpcije (odnos intenziteta ulaznog i izlaznog zračenja) o valnoj duljini, odnosno valnom broju (valni broj recipročna je vrijednost valne duljine; $1/\lambda$).

Parametri najvažniji za tumačenje IR-spektra jesu:

1. položaj apsorpcijske vrpce (određen je vrhom ili intervalom valnih brojeva)
 - ◆ ovisi o čvrstoći veze i masi atoma (čvršća veza i manja masa uzrokuju višu frekvenciju kod koje dolazi do apsorpcije)
 - ◆ o utjecaju susjednih grupa
 - ◆ o solvataciji i intermolekulskim vezama
2. intenzitet apsorpcijske vrpce (apsorpcijska vrpca intenzivnija je što je veća promjena u raspodjeli naboja unutar molekule).

Pri interpretaciji spektra, on se dijeli na dva područja (Slika 1.):

1. područje funkcionalnih skupina (karakteristične apsorpcijske vrpce ($3500-1500\text{ cm}^{-1}$)) i
2. područje otiska prsta (engl. *fingerprint*) (apsorpcija karakteristična za svaku molekulu ($1500-910\text{ cm}^{-1}$)).

Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije (FTIR)

Klasičnom infracrvenom spektroskopijom dobiva se interferogram adsorpcije, odnosno transmisije za sve valne duljine koji je teško iščitati.

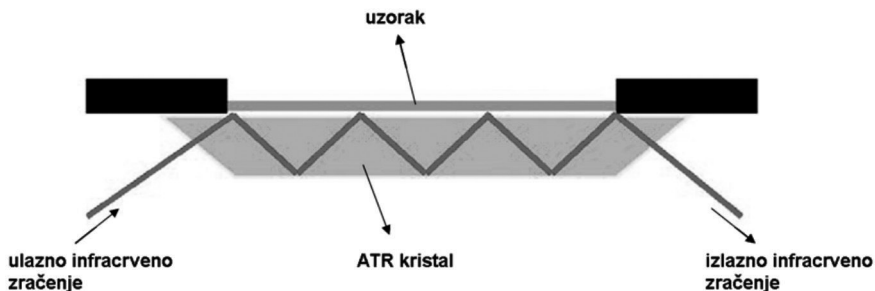
Fourierova transformacija matematički je algoritam koji transformira interferogram u spektar koji prikazuje ovisnost intenziteta zračenja o valnoj duljini kao na Slici 1.

Osnovni dio FTIR-instrumenta jest intrerferometar. Svi FTIR-spektrometri koriste Michelsonov intrerferometar s dvostrukim snopom, što podrazumijeva dva izvora zračenja, fiksno i pokretno ogledalo, detektor i elektroniku. Dobiveni signal (interferogram) obrađuje se u računalu, koje vrši Fourierovu transformaciju. Interferogrami se dobivaju na osnovi generiranja putne razlike zračenja koje se ostvaruje u interferometru korištenjem pokretnog ogledala. Analizom zračenja dobije se raspodjela energija (intenzitet zračenja) u zavisnosti od valne duljine, frekvencije ili valnog broja, odnosno spektar. Samo zračenje predstavlja promjenu elektromagnetskog polja u vremenu. Fourier je pokazao da vremenski ovisna promjena može biti prikazana kao skup sinusnih i kosinusnih valova različitih frekvencija. To je bit tih uređaja – svaki interferogram može se predstaviti kao skupina sinusnih i kosinusnih valova različitih frekvencija, koji se Fourierovim transformacijama mogu pretvoriti u raspodjelu intenziteta zračenja po valnim duljinama, odnosno u spektar s karakterističnim vrhovima za ispitivani uzorak.

Reflektivna apsorpcijska spektroskopija infracrvenog zračenja s Fourierovom transformacijom (ATR FTIR)

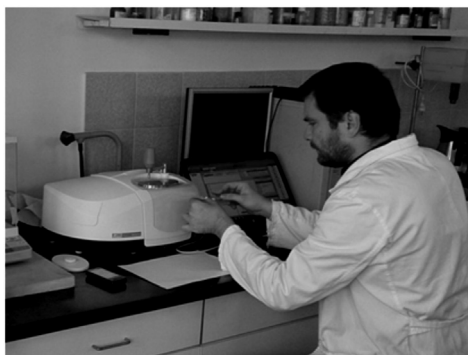
Tanki filmovi ili površine te mikrouzorci mogu se kvalitetnije analizirati primjenom takozvane jedinice za oslabljenu totalnu refleksiju (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR).

Jedinica za oslabljenu totalnu refleksiju funkcionira tako da ulazno infracrveno zračenje reflektira s površine uzorka pomoću posebnog kristala (Slika 2.). Ulazno zračenje može se reflektirati više puta s površine analiziranog uzorka kako bi se poboljšala reprezentativnost uzorka.



Slika 2. Shematski prikaz funkcioniranja jedinice za oslabljenu totalnu refleksiju (engl. *Attenuated Total Reflectance, ATR*) kod apsorpcijske spektroskopije infracrvenog zračenja.

Čvrste uzorke za mjerenje tom tehnikom nije potrebno pripremati u obliku paste usitnjavanjem i miješanjem s prikladnim sredstvom (najčešće se izrađuje tableta miješanjem uzorka s kalijevim bromidom (KBr)), pri čemu posljedica male količine uzorka može biti dobivanje vrlo slabog signala ili potpuno odsustvo signala.



Slika 3. Spectrum 2, Perkin-Elmer ATR FTIR-instrument na Odsjeku za konzerviranje i restauriranje umjetnina Akademije likovnih umjetnosti u Zagrebu.

ATR FTIR-spektroskopija u analizama na objektima kulturne baštine

- ◆ metoda obično nije neinvazivna: potreban uzorak
- ◆ metoda je nedestruktivna (uzorak se mjerenjem ne uništava)

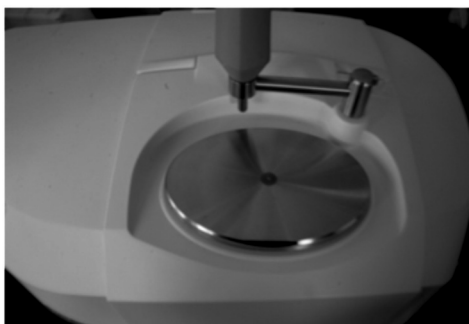
Tehnike mjerenja

ATR-jedinica olakšava mjerenje upravo u dijelu pripreme uzorka. Uzorak se pritišće određenom silom izravno na kristal (dijamant) ATR-jedinice, što omogućava i neinvazivan način mjerenja (Slika 4.). Takva tehnika primjenjiva je kod manjih objekata na relativno fleksibilnoj podlozi (tekstilni, papirni i kartonski nosioci) zbog potrebnog pritiska samog mjesta uzorkovanja na dijamant ATR-jedinice.



Slika 4. Neinvazivna metoda snimanja spektra izravno s objekta.

Uzorke se s objekata najčešće uzima skalpelom te se mikrouzorak izravno ili neizravno prenosi na dijamant ATR-jedinice (Slika 5.).



Slika 5. Dijamant ATR-jedinice FTIR-a.

Kod analize lakova i površinskih slojeva postoji još jedna tehnika uzorkovanja pogodna za mjerenje na ATR FTIR-u, a to je trljanje površine uzorka vatom natopljenom u neko pogodno otapalo (Slika 6.). Pri mjerenju tako

uzetog uzorka moraju se oduzeti spektri vate i otapala (otapalo treba biti što manje IR-apsorbirajuće) od primarno dobivenog spektra. Pri oduzimanju spektara gubi se dio originalne informacije o uzorku te je ta tehnika mjerenja manje pouzdana.



Slika 6. Uzorak uziman trljanjem površine vatom natopljenom pogodnim otapalom.

ATR FTIR-spektroskopiju možemo koristiti u analizama:

- ◆ tekstila – utvrđivanje porijekla vlakana (životinjskog ili biljnog porijekla), kao i degradacije vlakana (slabljenje veza)
- ◆ pisanog materijala – određivanje bojila (tinti) i veziva
- ◆ polimera – moguća potpuna identifikacija svih sintetskih polimera
- ◆ keramike (staklo) – može poslužiti za određivanje minerala prisutnih u keramici ili bojila u staklu
- ◆ metala – pri određivanju korozivskih produkata
- ◆ pigmentata i punila – moguće određivanje onih pigmentata koji adsorbiraju u IR-području
- ◆ lakova – prirodne mono-, di- i triterpenske smole
- ◆ ulja i masti – moguće je odrediti jesu li biljnog ili životinjskog porijekla
- ◆ voskovi – biljni, životinjski i mineralni

- ◆ veziva – određivanje ugljikohidrata i proteina u vezivu (za preciznije određivanje proteina potrebna je dodatna priprema uzorka – razgradnja na aminokiseline)
- ◆ lakova (smola) – identifikacija svih vrsta prirodnih lakova.

Literatura

Desnica, Vladan. Instrumentalna analiza. [Skripta za kolegij Instrumentalna analiza; Odsjek za restauriranje i konzerviranje umjetnina]. Akademija likovnih umjetnina: Zagreb, 2012.

Hanke, Larry D. Handbook of analytical methods for materials. Materials evaluation and engineering, Inc.: Plymouth, 2010.

Stuart, Barbara. Analytical techniques in materials conservation. Wiley and sons, 2007.

Tehnička enciklopedija. Leksikografski zavod „Miroslav Krleža“: Zagreb 1992. Vol. 12.

