



УДК 75.052.025.3/.4(497.11)

726.571.222(497.11)-526.62

DOI: 10.5937/sabornost1913191N

Оригинални научни рад

Лука Новаковић*

Хришћански културни центар др Радован Биговић, Београд

Физичко-хемијске анализе структуралних слојева код слика на дрвеном и платненом носиоцу: на примерима престоних икона из Саборне цркве у Пожаревцу

Abstract: Иконостас Саборне цркве у Пожаревцу осликан је крајем 19. века. Данас се, после више од сто година, јавила потреба за рестаурацијом ових икона које је насликао Никола Марковић. Рестаурација је одабљена у просторијама Академије СПЦ. Како би се добио детаљнији увид у избор сликарског материјала и боја, и потврдиле претпоставке везане за сликара, пре конзерваторских радова вршене су физичко-хемијске анализе бојених слојева, везива и позлате. При истраживању фотографисани су видљиви, IR и UV снимци у Централном институту за конзервацију. У ИНН „Винча“ рађене су EDXRF и FTIR инструменталне анализе на иконама: Богородица на престолу, Тајна вечера и Свети Стефан Првовенчани. Помоћу EDXRF анализа откривен је хемијски састав коришћених пигмената на анализираним тачкама, док је са FTIR анализама откривен састав везива. Све анализе у овом научном раду урађене су у оквиру мастер рада.

Key words: иконостас, Саборна црква, Пожаревац, физичка хемија, спектроскопија, инструменталне анализе, пигменти, Никола Марковић.

1. Увод

У данашње време све више се јавља потреба за рестаурацијом уметничких дела. Повећана загађеност планете посредством индустрије одражава се и на њихово убрзано пропадање. Излагање дела различитим микроклиматским условима при транспорту на различите локације, као и несмотрено руковање повећавају могућности и доводе до низа хемијских и механичких оштећења на уметничким предметима. Некада је то био само посао уметника, док се данас све више стручњака различитих области удружују, како би дали свој јединствени угао посматрања на проблематику и тиме помогли у квалитетнијем и дугорочнијем решавању проблема који се јављају при рестаурацији и конзервацији. Са развојем

* lukanovakovic@gmail.com

науке и технологије, напредовали су методи и материјали могући за употребу у овој области. Како би се избегло нарушавање интегритета, а у још драстичнијем случају уништавање археолошких или уметничких објеката, до чега су погрешни подухвати и анализе понекад доводили, научници ће своја сазнања изнети тако да ће се посао уметника конзерватора темелјити на чврстим чињеницама које ће приликом извођења комплексних техника бити спроведене у пракси. Још један важан аспект ком се даје све већи акценат последњих деценија јесте превентивна конзервација. Велика средства се одвајају како би се предмети од високог значаја очували кроз дуги низ година и спречило њихово евентуално оштећење у будућности. Неке од научних техника пружају помоћ приликом утврђивања аутентичности, старости и порекла дела, па на тај начин штите од евентуалног фалсификовања или других превара.

Мастер рад *Физичко-хемијске анализе структуралних слојева код слика на дрвеном и њлајнененом носиоцу: на примерима престоних икона из Саборне цркве у Пожаревцу* обухвата општи преглед и поделу физичко-хемијских метода могућих за спровођење кроз анализе оштећених дела. Рад се бави и начинима фотодокументовања, као и могућностима њихове употребе. У сарадњи са Институтом за нуклеарне науке „Винча“ (ИНН „Винча“) урађена су нека од неинванзивних испитивања физичко-хемијског састава престоних слика из Саборне цркве у Пожаревцу. Ова врста испитивања релативно је нова научна област која се тек развија. Њена непроцењива вредност је у томе што не наноси никакву штету испитиваним узорцима, што је један од најбитнијих етичких принципа у областима конзервације.

Помоћу резултата добијених енергетски дисперзивном рендгенском флуоресцентном спектрометријом (EDXRF) и инфрацрвеном рефлектографијом (FTIR) добијени су одговори на питање које пигменте је користио сликар *Никола Марковић* приликом израде овог иконостаса. Ове две анализе су комплементарне, допуњују се и дају две врсте резултата које ова друга није увек у стању да пружи, што ће детаљније бити објашњено у даљем току рада. Графикони имплементирани у рад, приказују атомске и молекуларне саставе скенираних тачака на делима *Тајна вечера*, *Богородица на престолу* и *Свешти Стефан Првовенчани*. Помоћу резултата добијених на овим тачакама могуће је утврдити који је састав сваке од њих.

1.1. О Цркви

Саборна црква у Пожаревцу је једна од првих подигнутих грађевина у обновљеној Србији. Пожаревац је био некадашња друга престоница кнеза *Милоша Обреновића*. Сама црква посвећена је *Свешћим арханђелима Михаилу и Гаврилу*. Из сачуваних писаних црквених архива, види се да је црква саграђена 1819. године. Ктитор цркве био је кнез Милош

Обреновић. Податак о настанку грађења цркве и њеном ктитору, пишу познати путописци: Јоаким Вујић и Феликс Каниц.

Димензије цркве износе: 26,5 x 10 метара. Зидана је у комбинацији камена и опеке. Освештање цркве је завршено 1823. године од стране београдског митрополита Агатангела. Саборна црква је једнобродна правоугаона грађевина, са развијеним корпусом наоса подељеног у три травеја. На источној страни налази се пространа полигонална апсида, док су на северном и јужном зиду изведене певничке апсиде истог облика. Црква у свом источном делу има облик триконхоса. Кров је на две воде, покривен ситним бибер црепом. Црква је у првобитном изгледу била без звоника, који је накнадно дозидан 1854. године.

У западном делу цркве је припрата, изнад које су галерија и звоник. Изнад саме припрате, на хору, налазе се три лучна отвора. Према северном зиду смештено је, у унутрашњости, спирално степениште које води ка горњем делу звоника квадратног пресека, урађеном у класицистичком стилу, чији врх краси велики крст. Главни улаз у цркву је налази се на западној страни, израђен у камену са клесаним декоративним мотивима. У источном делу јужног зида налазе се бочни улаз, кроз који се улази у олтарски простор. На северном зиду цркве налази се још један споредни улаз у цркву који је у облику лучног завршеног правоугаоног отвора, изнад којег се налази једна плитка полукружна ниша. Сама црква има 12 прозора, по пет на северном и јужном зиду, а два на западном зиду. Прозори су распоређени у једном реду и сви су у облику менофора. Црква је омалтерисана споља и обојена у бело. Једини пластични украс на фасади цркве је профилисани поткровни венац. Западно прочеље храма је украшено клесаним каменим порталом који је израђен од беловодског пешчара 1956. године. Сам портал је обликован у српско-византијском стилу са клесаним декоративним мотивима и наглашеним профилем архиволете.

Из свега изнетог закључак је да је Саборна црква у Пожаревцу кроз време настанка и трајања мењала свој изглед. Нису сачувани подаци ко је могао зидати цркву у Пожаревцу. Претпоставке иду до имена два неимара црквеног градитељства — Милутина Гођевца или мајстор Тодора Петровића из вароши Пожаревца. Ова два врсна неимара су градили многе друге задужбине Милошеве у кнежевини Србији.

Наос цркве је засвођен подужним полуобличастим сводом, који је налегао на спољне зидове цркве, и масивним пиластрима на јужном и северном зиду. Унутрашњост цркве је осликана, флоралном и геометријском декорацијом у техници *al seco*. Од камене пластике у цркви, у олтарском делу се налази камени престо — часни, којег краси изванредна лепота. Израђен је од квалитетног црвенкастог мермера, изглачаног до високог сјаја, а израђен је у Пешти. О томе сведочи и запис у доњем делу, исписан на мермерној плочи.

Носећа и декоративна конструкција олтарске преграде је рад Јање Молера. Иконостас је урађен у класицистичком духу и састоји се од 25 икона, различитих форми и димензија. Иконе са олтарске преграде насликане су 1870. године и дело су сликара Николе Марковића и његове радионице. Овај иконостас у цркви од њеног подизања је трећи по реду. Први је настао 1824. године и осликао га је Аксентије Јанковић, док је други израђен 1852. године од стране Милије Марковића. Касније је пренет у манастир Рукумију. Цео сликани репертоар садашњег иконостаса рађен је у романтичарском духу, што се јасно види на композицији *Благовести*.

Саборна црква је 1990. године утврђена као непокретно културно добро-споменик културе (централни регистар Републичког завода за заштиту споменика културе).

1.2. О Сликару

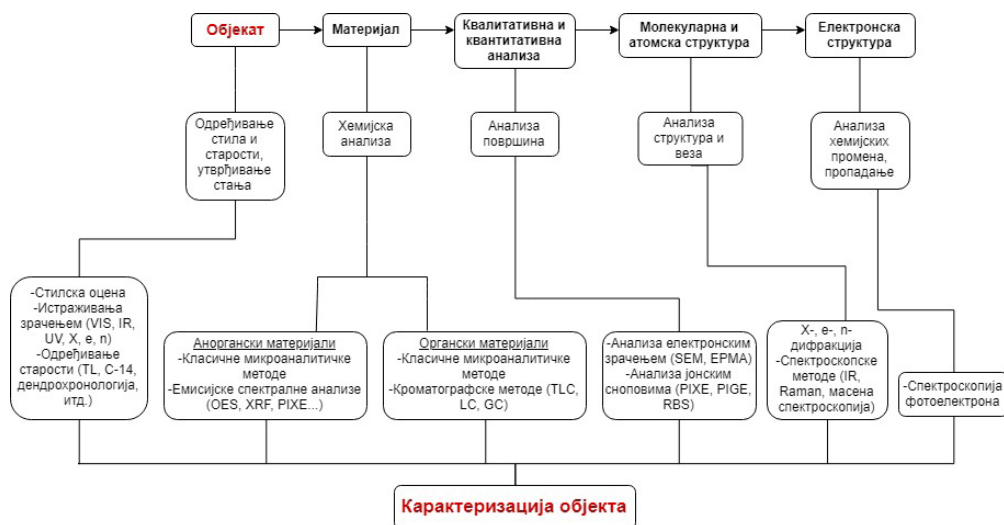
Никола Марковић је био син Милије Марковића, једног од најпознатијих сликара 19. века у Србији. У почетку, сликарство је учио од оца, а потом од Стеве Тодоровића, који је у кући његовог оца, у Београду отворио уметничку школу, у другој половини 19. века, где су се поред сликарства, деца учила музици, глуми и фискултури. Била је то за тадашњу културно неразвијену средину Београда авангардна школа, тешко схваћена од тадашњих суграђана, прва тог типа, преко које је Стева уносио елементе западног образовања и културе које је и сам прихватио током својих дугогодишњих обилазака и боравака у европским престоницама. То је био и разлог њеног скоријег затварања. У то доба Никола се посветио искључиво сликарству, па након затварања Стевине школе одлази у Италију, у Фиренцу, и тамо, због слабијих финансијских прилика, у неколико наврата студира сликарство.

Када се вратио у Београд, постао је редовни члан Српског ученог друштва. У свом атељеу имао је помоћнике који су код њега изучавали сликарски занат. Иза себе је оставио велики опус сакралних и профаних дела свог доба. За цркве је углавном радио иконостасе, а по приватним поруџбинама портрете тадашњих личности. Био је један од чланова комисије која је одлучивала о резултатима конкурса за живописање православних храмова.

Представу *Свети Стефана Првовенчаног* Марковић је радио по угледу на Саборну цркву, где је једна од најраније познатих представа Стефана Првовенчаног на владарском трону (Макуљевић, 1996, стр. 232). „Преузет је амбијент, костим и став фигуре. Обучен је у зелени дивитисион са златним лоросом и црвени плашт са хермелином. У левој руци му је крст, а у десној држи плаву куглу. У позадини је антички стуб на класичном постаменту и зелена завеса која прекрива углове слике.“ (Богдановић и Новчић, 2000, стр. 311–312)

2. Физичко-хемијски аспекти анализирања дела културне баштине

2.1. Општи преглед физичких и хемијских техника и научних метода при проучавању и анализирању дела културне баштине

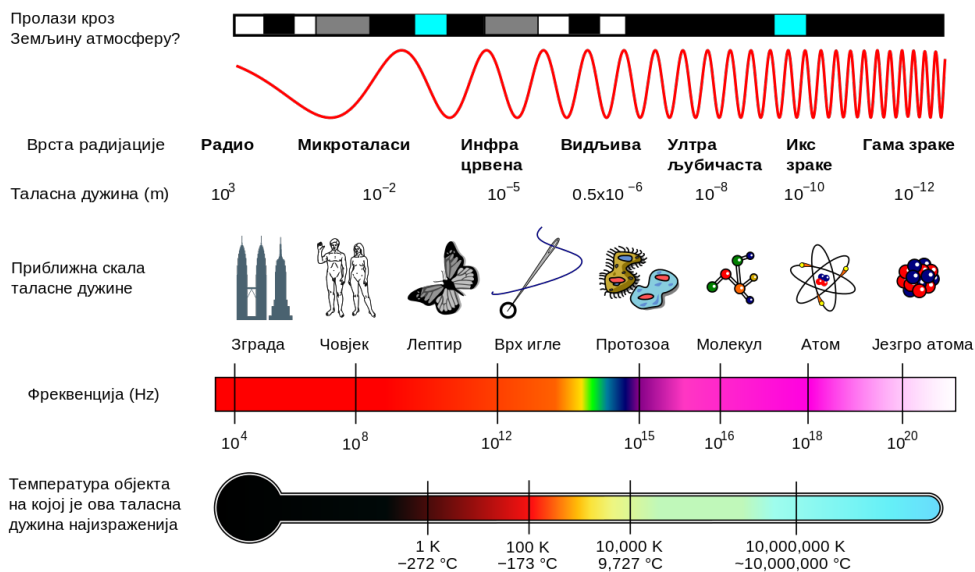


Слика 1: Хемијске и физичке технике анализирања и њихова примена при проучавању објекта уметничке или археолошке вредности (Преузето из: Десница, 2012, стр. 9).

2.2. Теоријска позадина физичко-хемијских анализа

2.2.1. Електромагнетизам

Електромагнетно (ЕМ) зрачење је веома разноврсно по својим облицима и интеракцијом са материјом. Као једна од четири основне силе у природи, електромагнетна сила обухвата за око видљиву светлост, али и далеко шири спектар који се протеже од радио таласа све до гама зрачења јако високе енергије. Материја јаче апсорбује зрачење како се спектар креће више према гама зрацима. Зато, на пример, радио таласи пролазе кроз зидове и обезбеђују слушање радија. Видљива светлост се налази на распону таласних дужина од 400–750nm.



Слика 2: Приказ електромагнетног спектра (NASA (оригинал), Цика).

2. 2. 2. Интеракција ЕМ зрачења са материјом

У односу на то како интерагују са материјом, различити таласи имају особене карактеристике. Најнижи, фреквентни радио таласи пролазе кроз материју, тако да је материја за њих транспарентна. Како се подиже фреквенција таласа, тако их материја више апсорбује. Кроз микроталасе, преко инфрацрвене, до видљиве светлости њихова апсорпција се појачава. Након ултраљубичастих (UV) таласа материја губи механизме апсорпције и поново постаје транспарентна за снажнија зрачења (Georgia State University). Они једино остављају последице на материју попут радијације. Разликују се топлотни и луминесцентни извори зрачења, тако што топлотни извори зрачења емитују ЕМ зрачење на рачун сопствене унутрашње енергије, а луминесцентни независно од своје топлоте (Марковић, 2013, стр. 314). Транспаренција и апсорптивност материје се одређује помоћу Ламбер-Беровог закона. Приликом пуштања ЕМ зрачења кроз узорак растворене супстанце, један део светлости се рефлектује, други апсорбује, а остатак пропушта. Интензитет пропуштене светлости ће бити мањи од оне која је емитована кроз супстанцу. Смањење пропуштене светлости зависиће од природе супстанце, њене температуре и дебљине апсорпционог слоја, а такође и од концентрације растворене супстанце. Из овога се може закључити да је апсорпција сразмерна концентрацији супстанце, док је транспаренција, тј. пропустљивост обрнуто сразмерна њеној концентрацији. Апсорпција се може изразити формулом:

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C$$

Где је ϵ — природа растворене супстанце I — дужина пута коју пређе светлост у раствору C — моларна концентрација раствора.

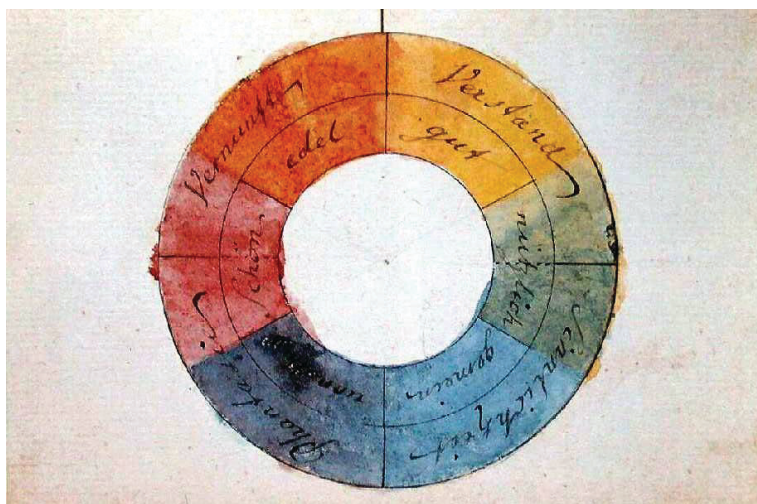
Транспаренција (T) се рачуна као количник пропуштеног (I_p) и упадног (I_o) интензитета:

$$T = I_p / I_o$$

2. 2. 2. 1. Како видимо боје

Боја материје је одређена неапсорбованим делом континуираног спектра зрачења, односно комплементарном делу апсорбоване беле светлости. То значи да оне боје које материја апсорбује око неће видети, већ види оне боје које су се рефлектовале до ока одбивши се од материје. Тако беле површине рефлектују све таласне дужине, док их црне претежно апсорбују (Марковић, 2013, стр. 325). Уколико нека површина највише апсорбује у црвеном делу спектра и таласне дужине блиске њој, рефлектована светлост ће бити зелена и наше око ће перципирати ту боју као боју посматраног предмета. У овом случају црвена и зелена боја су комплементарне боје.

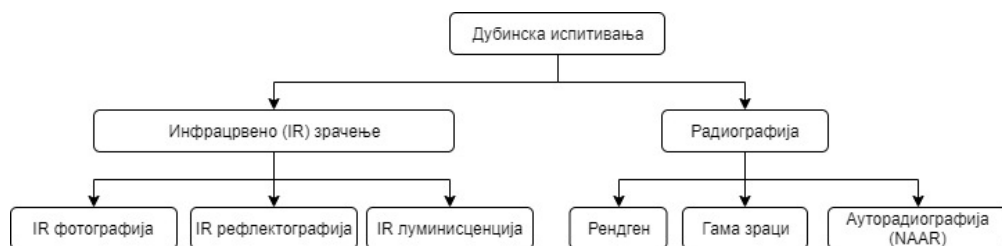
Комплементарне боје су оне боје у кругу боја (*Слика 3.*) које стоје једне насупрот других и међусобно се допуњавајући остављају утисак визуелне хармоније на посматрача. Оне, употребљене једне поред других, међусобно повећавају интензитет. Ови сликарски утисци су коришћени у сликарским правцима попут импресионизма, неоимпресионизма и експресионизма како би се постигао снажнији психолошки и динамични ефекат посматрањем њихових слика.



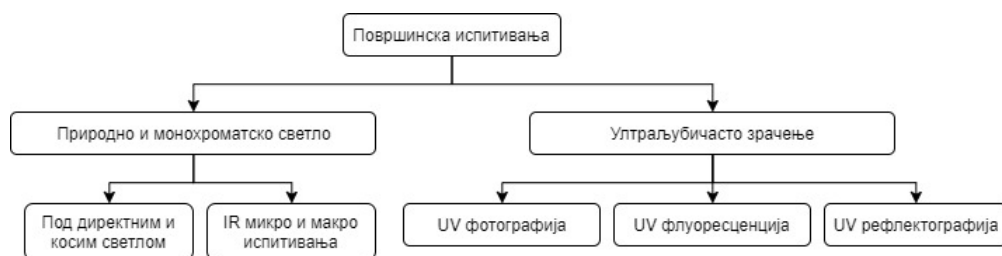
Слика 3: Круи комплементарних боја њо Гејшеу, 1809. године.

2. 2. 2. 2. Видови продирања таласа кроз материју и начини њихове употребе

Као што је речено, различити таласи, имају различите дубине продирања и интеракције са материјом. Ово омогућава њихову употребу како би се из више углова сагледала грађа испитаног дела. Неки од таласа откривају површинске слојеве слике и њихов састав, док су други у могућности да то чине само са дубљим слојевима. Овако научници и рестауратори добијају потпунију слику о делу на ком раде и ово им бива од велике користи при одабиру радне методологије и технологије. Често су неке од добијених информација толико исцрпне да могу помоћи и стручњацима у другим областима, као што је, на пример, историја уметности, да донесу различите закључке и добију потврде о стварима које су биле предмет претпоставки, или се о њима ништа није знало. Сва ова испитивања би се у основни могла поделити на **површинска** и **дубинска** (Слике 4. и 5.).



Слика 4: Основна површинска испитивања, најчешће коришћена као први кораци испитивања културне баштине (Десница, 2012, стр. 14).



Слика 5: Основна дубинска испитивања, најчешће коришћена као први кораци испитивања културне баштине (Десница, 2012, стр. 14).

3. Недеструктивна испитивања у рестаурацији

3. 1. Фоїџодокументїација у ресїаурацији

Велика важност у рестаурацији припада вођењу писане документације. Она обухвата анализу затеченог стања дела и предлога рестаураторских радова, као и записивање тока рада, такозваног конзерваторског дневника. Уз писани део, као додатни докази о веродостојности записане документације, води се фотодокументовање дела пре, у току и на крају конзерваторског третмана. На овај начин, стручњаци стичу детаљан и опширан увид у стање експоната. С обзиром да фотодокументовање открива и слојеве слика који су невидљиви оку, оно бива од користи приликом дијагностификовања проблематике пре рада, ради праћења техника спроведених у практичном делу, као и за полазне тачке у неком од будућих рестаураторских радова уколико за тиме буде било потребе. Помоћу фотографија се праве и репродукције дела, које касније бивају објављене у штампаним или дигиталним издањима различитих колекција.

У данашње време готово сва фотодокументација је у дигиталној форми. Евентуални старији принтови такође се скенирају и праве се дигиталне базе података које омогућавају већу прегледност и доступност. Техничке фотографије праве снимке различитих слојева слике, помоћу различитих ЕМ зрачења. Тако нам ултраљубичаста светлост открива састав површине слике као што су лакови или новије реконструкције бојених слојева. Инфрацрвена фотографија пружа приступ дубљим слојевима слике, тако што можемо видети припремни цртеж, и измене које су вршене, а такође и накнадне сликане слојеве. Када се фотографише под бочним осветљењем, открива се сама текстура сликаних слојева, као и механичка оштећења настала поткловучавањем неких делова бојених слојева. Видљива светлост омогућава детаљне прегледе затечених стања, и њихово поређење са фотографијама у другим спектрима. Једна од савремених метода где се укрштањем видљивог и инфрацрвеног спектра могу добити неке информације о присутним пигментима јесте *Infrared False Colour* метода.

UV флуоресцентни снимци и IR рефлектографија постављени су једни наспрам других, и на овај начин откривају делове сликаних и цртаних слојева, као и накнадних интервенција или накапина које само око није у стању да уочи.

3. 1. 1. Улїраљубичастїа флуоресценїна рефлекїоїрафија

Ултраљубичасто (UV) зрачење често се користи приликом анализирања уметничких предмета, озрачивањем UV светлосћу и снимањем рефлексног зрачења. Дејством UV зрака добијају се детаљне информације о површинским слојевима слике и употребљеног сликарског материјала.

Ова врста невидљивог електромагнетног спектра зрачења припада групи нејонизирајућих зрачења, опсега таласних дужина од 10–400 nm. Неколико је типова **UV** електромагнетног спектра: блиски, далеки или вакумски и екстремни. По својој таласној дужини налази се између X-зрачења и видљивог дела спектра (Машковић и Самарџић, 2014, стр. 110).

Више је типова анализа за које се користи **UV** зрачење. Флуоресцентна спектроскопија (**UVF**) је анализа којом се анализира флуоресценција узорка. Флуоресценција је појава која се догађа при изложености материјала дејству електромагнетног зрачења, при којој се добија ефекат флуоресцентне боје, стварајући утисак емитовања више светлости него што заправо пада на пигмент. Приликом зрачења материјал апсорбује и молекули добијају одређену количину енергије и прелазе у побуђено стање. Да би се вратио у непобуђено стање молекул вишак енергије предаје у виду топлоте, сударом са молекулима који га окружују, повећавајући кинестетичку енергију тј. температуру. Флуоресценција престаје одмах након уклањања извора побуђивања, али ипак не престаје по уклањању извора зрачења (Машковић и др, 2014, стр. 110–111).

UVF изузетно је примењива у анализи слика и уметничких предмета, па се овим путем могу открити неке врсте пигмената, лакова и осталих материјала коришћених при сликању. Бележење флуоресцентног снимка добија се фотографисањем флуоресценције која се рефлектује са површине. Лакови рефлектују изузетно јаку светлост, па се некада не могу овим путем ни утврдити састави бојених слојева. Ипак и тада се **UVF** може користити при анализи слика рађених на зиду, или темпером и воденим бојама (Stuart, 2007, стр. 76). Природни лакови попут дамара и мастика имају млечну боју, док нпр. шелак рефлектује наранџасту. Старе боје и лакови такође флуоресценцирају изузетно јако, па је лако утврдити након додат део бојеног слоја, односно ретушираних делова, јер су они под **UVF** потпуно црни. Предност **UVF** методе је свакако јефтина и брза могућност детектовања ретуша новијег датума. Свака врста пигмента такође има своју карактеристичну флуоресценцију. Ипак утврђивање **UV** зрачењем је ограничено, јер поједини пигменти и материјали уопште немају флуоресцентни одсјај. Исто тако, није од велике користи у утврђивању оригиналних места на делу, у односу на старије рестаураторске радове.

3. 1. 2. *Инфрацрвена рефлектографија*

Инфрацрвена (**IR**) рефлектографија заснива се на принципу продирања инфрацрвеног зрачења (**IC**) испод површине објекта. Према топлоти емитованој из боје утврђује се хемијски елемент, захваљујући карактеристичном зрачењу сваког од њих. Ова врста зрачења, за разлику од видљиве и **UV** светлости, има способност да без скретања пролази кроз бојени слој и рефлектује се од подлогу. Постоје три врсте области **IR** зрачења: блиска

(700nm до 1000nm) названа рефлексиона **IR** фотографија, средња (1000nm до 3000nm) **IR** рефлектографија и далека (преко 3000 nm) која улази у зону термографије. Ипак, пракса је постала да се сва снимања од 700–3000nm називају **IR** рефлектографија (Црквењаков, Андрић, Марић-Стојановић, Гајић-Квашчев, Гулан и Марковић, 2012, стр. 61).

Ова врста анализе веома се често користи при испитивању уметничких дела. Сагледавање припремног цртежа слике, колебања уметника у току стварања, пресликани потписи или досликани делови само су неке од ствари које се најбоље могу сагледати овом методом.

Прва снимања која су изведена IC зрацима рађена су уз помоћ осетљивог филма на **IR** зраке, док се додатно осветљавање вршило уз помоћ халогених или тунгстенових лампи, али због лошег квалитета фотографије нису се показала идеалним решењем. Тек 60-тих година 20. века у употребу је ушла дигитална фотографија, па се тада и почео употребљавати термин рефлектографија. Технологија се даље развијала, па је у масовну примену ушла силиконска **CCD** (Charge-coupled device) са побољшаном геометријском дисторзијом, стабилношћу сигнала, резолуције итд. Свакако, сензори у дигиталним апаратима осетљиви су за много шири спектар него што је то људско око, па да би фотографија била верна ономе што видимо, уз апарате се употребљавају **UVIRB** филтери (UltraViolet — InfraRed Blocking) који имају улогу да зауставе спектар који око не види (**UV** и **IR** таласне дужине). Без овог филтера фотографија је потпуно неупотребљива, па се за даље фотографисање **IR** фотографија користи одговарајући филтер, што би значило филтер приближне оптичке густине и дебљине оригиналном, али са могућношћу да пропушта све делове спектра на које се проширује изабрана осетљивост сензора (Королија Црквењаков и др, 2012, стр. 62).

Различити пигменти имају различиту способност пропуштања или апсорпције **IR** зрака, па добијена фотографија показује различите валерске тоналитете монохромске скале. Највећу пропустљивост имају црвени, бели и смеђи пигменти, а најмању плаве и одређене врсте зелене боје, показујући се на снимку готово сасвим црним. Ипак, већини пигмената није потребна већа таласна дужина од 1000nm, са изузетком пигмената попут индиго, азурита, печене сијене, олово калајне жуте које ипак захтевају нешто већу таласну дужину од 1500nm (Королија Црквењаков и др, 2012, стр. 62). Због ових карактеристика, у пракси се припремни цртеж на сликама увек најбоље уочава на местима осликаним светлим бојама попут лица, шака итд. Од других врста материјала показало се да графит поседује одличну моћ апсорпције, а да гипс и креда изузетно рефлектују **IC** зраке. Због ових чињеница најбољи резултат у анализи припремног цртежа дале су слике прво нацртане црном бојом (угљеном) на белој препаратури, што је често била пракса ренесансних мајстора. Уколико је случај да материјал коришћен за цртеж не апсорбује довољно **IC** зрака, он на фотографији постаје невидљив (Машковић и др, 2014, стр. 108–109).

Подаци добијени овом врстом неструктивног испитивања могу дати веома важне информације везане за настанак дела, степен очуваности, као и податке о ауторству и аутентичности дела.

3. 2. *Спектрометрија*

3. 2. 1. *Енергетски дисперзивна рендгенска флуоресценцијна спектрометрија (EDXRF)*

EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) инструментална техника спектрометрије је једна од најчешће коришћених за неструктивно испитивање уметничких дела. Ову технику карактерише потпуна неструктивност, мултиелементност и брзина. У савремено технолошко доба дошло је до свођења техничких компоненти неопходних за ово испитивање, па је све чешћа теренска анализа на самој локацији где се налази предмет истраживања (Црквењаков и др, 2012, стр. 65).

Заснива се на детекцији X-зрачења чије се порекло налази у снопу екситационог X-зрачења. Детекцијом емитоване енергије зрачења одређује се хемијски елемент материје која је изложена X-зрачењу. Када је материја нехомогена или је дело насликано у више слојева, X-зрачење може потицати из више слојева и давати комбиновани спектар више различитих материја, па је веома важно обратити пажњу на идентификацију горњих бојених слојева у односу на подлогу (препаратуру). Уколико долази до повећања између побуђујуће енергије и енергије X-зрачења, ефикасност детекције хемијских елемената опада и долази до промене у изгледу спектра. Због мобилности ове методе, није могуће успоставити висок опсег енергије, што смањује њену аналитичку моћ, те долази до немогућности детектовања лакших хемијских елемената од силицијума. Такође, пошто је техника инструментална она не може дати податке о хемијским везама, нити једињењима које праве хемијски елементи употребљени за сликање (Десница, 2012, стр. 36–38).

Апаратура коришћена за **EDXRF** састоји се од катодне цеви као извора X-зрачења и **Si-PIN** детектора намењеног детекцији X-зрака. Сноп X-зрака је обложен колиматором који омогућује да тачка снимања буде фокусирана на пречник од 2–3mm. У исту сврху је и катодна цев обложена металним кућиштем. При позиционирању екситационог снопа користе се два ласерска показивача постављена на кућиште катодне цеви, а у тачки пресека налази се место које погађа сноп зрачења на површину предмета (Королија Црквењаков и др, 2012, стр. 67).

Информације које пружа ова метода односе се, дакле, на врсту хемијских елемената од којих је сачињен материјал који је коришћен при технологији израде уметничког дела, односно на утврђивање његовог порекла, времена настанка и аутентичности. Такође, **EDXRF** спектрометрија је

веома значајна при детектовању врсте пигмента и неорганских пуни-лаца. Иако је на овај начин могуће детектовати само пигменте и везива неорганског порекла, некада и одсуством хемијских елемената је могуће утврдити о којем пигменту се ради. Сазнањем о врстама пигмента који су коришћени на одређеном делу утврђује се и време настанка дела, али и могућа карактеристика палете самог уметника.

3. 2. 2. *Fourier-transform инфрацрвена (FTIR) сїекїїроскопїїја*

Инфрацрвена (**IR**) спектоскопија је метода која је заснована на принци-пима мерења апсорпције, односно трансмисије **IR** зрака, на основу којих се одређује молекуларни састав испитиваног материјала. При **IR** зрачењу молекулске везе се активирају и почињу да вибрирају. Сваки молекул по-седује своју одређену вибрацију, која зависи од чврстоће везе и масе, што значајно иде у прилог овој врсти анализе, јер се преко вибрација може утврдити од којих се молекула састоји одређена материја. Такође, као по-следица апсорпције при додиру **IR** зрачења и молекула долази и до транс-лације и ротације молекула. У корист анализе иде и чињеница да сваки молекул поседује свој **IR** спектар који се креће у опсегу од 0,76 до 1000 μm , према ком се утврђује о којој је материји реч (Десница, 2012, стр. 47).

FTIR спектрометрија је метода при којој се путем интерферометра са инфрацрвеним спектром добија интерферограм сигнала датог узорка, који се затим путем *Фоуриерове тїрансформације* (**FT**) преводи како би се добио одређени спектар. **FTIR** спектометар сакупља и дигитализује интерферограм, проводи **FT** функцију и приказује коначан спектар (Де-сница, 2012, стр. 50). Готово сви **FTIR** спектрометри користе *Michelsonov* интерферометар са двоструким снопом којег чине два извора зрачења, фиксно и покретно огледало, детектор и електроника. Добијени сигнал се обрађује на рачунару који врши **FT** интерферограм. Генерисањем путне разлике зрачења оствареног у интерферометру коришћењем покретног огледала добијају се интерферограми. У зависности од таласне дужине и фреквенције путем анализе зрачења добија се податак о интензитету зра-чења, односно спектру, који представља промену електромагнетног поља у времену. *Фоуриер* је доказао да временски зависна промена може бити приказана као скуп синусних и косинусних таласа различите фреквен-ције што чини принцип на коме се заснива **FTIR** анализа. Тако се при овом испитивању интерферограм представља управо овим скупом, који се **FT**-ом претвара у интензитет зрачења распоређен по таласним дужи-нама — односно у спектар (Десница, 2012, стр. 51).

Многе студије узорака доје рађене су овом методом, јер **IR** спектроме-трија омогућава испитивање без оштећења дојеног слоја. Како би се доби-ли резултати квалитетног спектра потребно је да нанос доје буде дебљине од 1 до 10 μm . Овом методом веома је лако утврдити да ли су пигменти

органског или неорганског порекла, као и која су пунила и везива употребљавана при осликавању. Једноставни неоргански пигменти попут металних оксида или сулфида не стварају никакве вибрације у средњем **IR** подручју, па да би се ови молекули идентификовали потребно је пуштати далеко **IR** подручје зрачења. Неоргански пигменти могу се састојати и од више сложених структура попут анјона који производе појасеве у средњем **IR** подручју зрачења. На пример плава боја добија се упоређивањем спектра азурита и ултрамарина. Азурит показује појасеве од 1600 до 1300 cm⁻¹ опсега због карбоната (**CO₃**) док ултрамарин показује јак опсег у региону од 1100–900 cm⁻¹ због Cl–O–Cl и Cl–O–Al растезања. Са друге стране, органски пигменти показују сложенији **IR** спектар од неорганских, али треба имати у виду да ова врста пигмента временом може променити своју структуру, која ће производити сопствени **IR** спектар. Могуће је идентификовати и везива, као и лакове. Ипак, може доћи до потешкоће при анализи резултата, јер долази до преклапања, као код нпр. откривања жуманцета у уљу, јер обе компоненте садрже триглицериде, али жуманце садржи и протеине, па протеинске траке које се појављују могу користити за идентификацију јајета као везива (Stuart, 2007, стр. 126).

FTIR спектрометрија је брза и једноставна метода која пружа широк опсег значајних информација. Њена предност над осталим анализама представља чињеница да може да детектује молекулске везе. Могуће је и повезати **FTIR** уређај са **IR** микроскопом и на тај начин омогућити рад на микро узорцима.

4. Резултати

Како би се урадиле анализе, све пристигле иконе су транспортоване у Централни институт за конзервацију (ЦИК), где су у специјализованом простору направљене фотографије под видљивим и **UV** светлом, и уз коришћење **IR** рефлектографије. Три иконе су пренете и у ИНН „Винча“ како би се урадила још детаљнија испитивања која су у могућности да открију састав сликаних слојева, тј. везиво и пигменте коришћене при изради следећих дела. Испитивања су рађена на икони „**Тајна вечера**“, лоцираној на иконостасу, изнад Царских двери, и на иконама „**Богородица на престолу**“ и „**Свети Стефан Првовенчани**“, лоцираних на престолима на северној и јужној страни главног брода. Помоћу резултата добијених уз помоћ **EDXRF** технике и **FTIR** спектроскопије, добијене су информације које се у великој мери односе и на остале иконе истог аутора рађених у овој цркви. При визуелној опсервацији, евидентно је да сликар Никола Марковић на осталим иконама није вршио промену палете боја коју је користио на испитаним делима. Све иконе су настале у његовој радионици, уз помоћ ученика који су у то време изучавали занат код њега. Добијени резултати помоћу неструктурних техника међусобно су поређени са

знањима из области сликарске технологије и материјала, као и са сазнањима о претходној конзервацији и из историје уметности. Овим путем добијена су нова и потврђена стара сазнања највише везана за XIX век и за аутора Николу Марковића.



Слике 6, 7. и 8.: Упоредне фототографије иконе
Тајна вечера — њод IR, видљивим и UV светлом

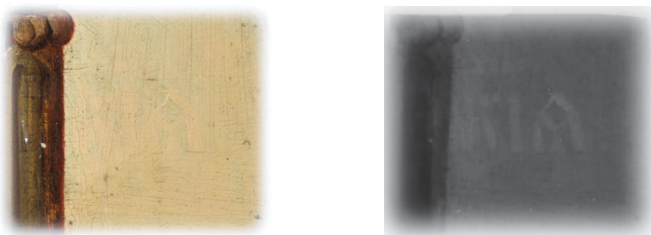
4. 1. IR и UV фототографије

На приложеним **IR** и **UV** фотографијама Светог Архангела Михаила јасно су присутна места реконструкције бојених слојева. (Слика 10. и 11.) С обзиром да **UV** снимци откривају велику апсорбцију ових интервенција, изгледа да је приликом рестаурације вршене 1991. године рађена и ова реконструкција.



Слике 9, 10. и 11.: Упоредне фототографије
Светог Архангела Михаила у видљивом, IR и UV светлу.

На **IR** фотографији исте иконе је евидентна промена положаја ногу и њихове величине у припремном цртежу. (**Слика 10.**) С обзиром на високу апсорбцију ових места ради се о црном пигменту органског порекла, највероватније угљену. Угљеник не поседује никакву хемијску везу, па га тако **FTIR** анализама није успешно детектован, а осталим инструменталним техникама јако је тешко уочити његово присуство. Иако је **XRF** анализама могуће уочити појединачне атоме угљеник има јако малу атомску масу, па га зато ни ова техника не идентификује. Пошто ни **XRF** ни **FTIR** испитивањима није уочен други црни пигмент, тиме је потврђено присуство угљене црне.



Слике 12. и 13.: Наййис на икони Бојородице на йресћолу, йриметћан на IR снимку.

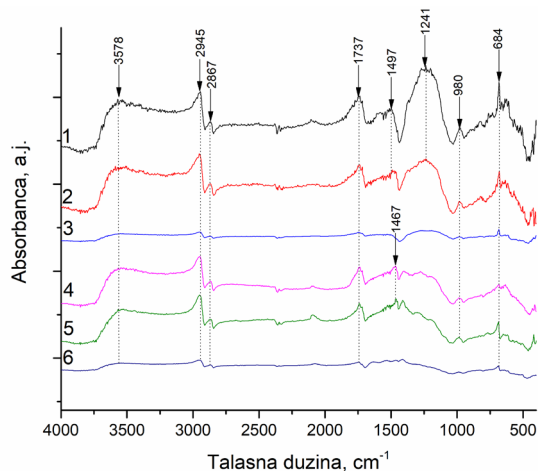


Слике 14. и 15.: Икона Бојородице, йод видљивим и IR зрачењем.

4. 2. Резултати ftir анализа

Рађене су би се утврдило присуство органских везива коришћених у Марковићевом сликарству. Познато је да су 1991. године рађене накнадне нестручне интервенције трансфера осликаних платана на нове дрвене носиоце. **Графикон испод и слика 16.** прате 6 анализираних тачака обележених по бројевима, којима су карактеристични заједнички резултати.

FTIR анализом је потврђено присуство уљане компоненте, тј. ланеног уља и акрилних смола, односно лепка, којом је у накнадним радовима платно лепљено на нов носилац. Пик на 3578cm^{-1} показује ОН растезања хидратисаних пигмената у комбинацији са подслицима других пигмената (нпр. карбоната и сулфата). Дублет на 2946 и 2867cm^{-1} , показује симетричне и несиметричне функционалне CH_2 групе, док пикови на око 1737cm^{-1} и 1497cm^{-1} $\delta\text{s}(\text{CH}_3)$ су карактеристични за карбоксилне групе естра (Iwanicka, Moretti, van Oudheusden, Sylwestrzak, Cartechini, Jan van den Berg, Targowski и Miliани, 2018, стр. 7–18). Ови естри су саставни део ланеног уља, па се овиме потврђује чињеница да је уметник користио уљане боје приликом израде иконостаса. FTIR спектар показује и карактеристична растезања на 1240cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, које припадају акрилној компоненти (Rosi, Daveri, Moretti, Brunetti и Miliани, 2016, стр. 898–908), коришћеној приликом лепљења платна на нови носилац. Слаба веза на 980cm^{-1} , повезана је са CH_2 нестабилним вибрацијама које долазе од CH_2Br (Socrates, 2001 и Li, Guo, Peng, Lu и Li, 2009, стр. 5629–5636). Примећен је и низ CH растезања у опсегу $684\text{--}740\text{cm}^{-1}$, које између осталог детектују стварање црног талог на сталог старењем бојеног слоја при коришћењу оловне беле (Plater, De Silva, Gelbrich, Hursthouse, Higgitt и Saunders, 2003, стр. 3171–3179, Robinet и Corbeil, 2003, стр. 23–40. и Catalano, Murphy, Yao, Yap, Zumbulyadis, Centeno и Dybowski, 2015, стр. 2340–2347).



Графикон 1: 6 тачака FTIR анализа



Слика 16: Икона Тајна вечера
са обележеним иситијаним FTIR тачкама

4. 3. Резултатии EDXRF анализа



Слика 17: Икона Тајна вечера са приказаним тачкама на којима је рађена EDXRF анализа.

БОЈА	БРОЈ АНАЛИЗИРАНЕ ТАЧКЕ	САСТАВ ЕЛЕМЕНАТА	ПРОНАЂЕНИ ПИГМЕНТИ
црвена	1, 5, 6, 7, 11, 13, 14, 15, 16, 32, 33, 38	Hg, Pb, Fe (Zn, Ca, Cu, Ba, Mn, Sr, As)	вермилион, црвена земља, цинк, баријум и оловна бела
зелена	10, 17, 18, 29, 30, 34, 35, 36, 37, 42	Cu, Cr, Fe, Pb (Ba, Ca, Zn, Hg, Sr)	хром зелена, виридиан зелена, бакрова зелена, напуљска жута, цинк, баријум и оловна бела
браон	2, 3, 9	Fe, Pb, Mn (Zn, Hg, Ba, Ca, Sr)	умбра, цинк, баријум и оловна бела, вермилион
жута	4, 25, 26	Fe, Pb, Sb, Zn (Cu, Sr, Ba, Ca, Hg)	напуљска жута, окер, цинк, баријум и оловна бела
плава	8, 20, 21, 27, 28	Fe, Pb, Ba, Hg, Zn, Ca, Sr	индиго
бела	12	Pb, Ba, Zn (Ca, Fe, Hg)	цинк, баријум и оловна бела
розе	22, 23, 24	Ba, Pb, Fe, Hg (Ca, Zn, Sr)	цинк, баријум и оловна бела са мало црвене земље и вермилиона
инкарнат	19, 31	Hg, Pb, Fe, Zn (Mn, Ca, Ba)	мало земљаног пигмента уз податак вермилиона и цинк, баријум или оловне беле
оштећење	39, 40	Ca, Pb, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba	калцијум, оловна бела, и оксид гвожђа у подлози

Табела 1: са бројевима анализираних њачака које су обележене на икони Тајна вечера (Слика 17.) и добијеним резултатима о садржају хемијских елемената и њимена.

БОЈА	БРОЈ АНАЛИЗИРАНЕ ТАЧКЕ	САСТАВ ЕЛЕМЕНАТА	ПРОНАЂЕНИ ПИГМЕНТИ
црвена	10, 18, 19, 27	Hg, Pb, Fe, K (Zn, Ca, Cu, Ba, Mn, Sr)	вермилион, црвена земља, цинк, баријум и оловна бела, бакарни пигмент, умбра
зелена	1, 2, 3, 4, 6, 21, 22, 23, 24, 25	Co, Cu, Zn, Fe, Pb, Mn (Ba, Ca, Sr, Zn)	кобалт зелена, пруска плава за сенке, баријум, цинк и оловна бела, земљани пигмент, умбра, органске пигменте је тешко детектовати са XRF анализом
браон	13	Fe, Pb, Mn (Zn, Hg, Ba, Ca, Sr)	умбра, земљани пигмент, цинк, баријум и оловна бела
жута	9, 20	Pb, Fe, Sb, Zn (Mn, Cu, Sr, Ba, Ca, Hg)	напуљска жута, окер, цинк, баријум и оловна бела, умбра
плава	16, 17, 26	Fe, Sr, Cu, Pb, Ba, Zn, Mn (Ca, Hg)	пруска плава, зелена земља, бакров пигмент, цинк, баријум и оловна бела
бела	14, 15	Pb, Ba (Ca, Fe, Sr)	оловна и баријум бела, земљани пигмент
злато	7	Cu, Zn, Au, Pb, Fe (Ca, Sr)	месинг (легура Cu и Zn) - шлаг метал, испод злато (оригинална позлата изгледа рађена на полименту због присуства земљаног пигмента)
оштећење	8	Ca, Pb, Cu, Zn, Au (Sr, Fe)	највише калцијума и оловно беле из подлоге, а има и остатака злата и шлаг метала (ово значи да је оштећење настало након наношења шлаг метала преко)
инкарнат	11, 12	Hg, Pb, Fe, Zn, Ba (Cu, Mn, Ca, Sr)	земљани пигмент, вермилион, цинк, баријум и оловна бела, бакарни пигмент у проплазми, а у осветљењу цинк, баријум и оловна бела, вермилион, окер

Табела 2: са бројевима анализираних њачака које су обележене на икони Свeтeи Стeфан Првовeнчани (Слика 18.) и добијеним резултатима о садржају хемијских елемената и њимена.



Слика 18: Икона Свѣти Сїефан Првовенчани са анализираним EDXRF тачкама.



Слика 19: Икона Бојородица на престоу са анализираним EDXRF тачкама.

БОЈА	БРОЈ АНАЛИЗИРАНЕ ТАЧКЕ	САСТАВ ЕЛЕМЕНАТА	ПРОНАЂЕНИ ПИГМЕНТИ
црвена	3, 6	Hg, Pb, Fe, Zn (Cu, Ca)	вермилион, црвена земља, оловна и цинк бела
зелена	2, 5, 8, 9, 13, 15, 16	Cu, As, Fe, Zn, Pb, Cr, Cd (Ca, Hg, Sb)	бакрова зелена, емералд зелена, пруска плава, оловна и цинк бела, оловна жута, хромов пигмент
црна	1, 7	Fe, Pb, Co, Cd, Cu, Sb, Zn (Hg, Ca)	кобалт и пруска плава, земљани пигмент, цинк и оловна бела
жута	10	Cd, Pb, Zn, Fe, Cu (Ca, Hg)	кадмијум жута, мало бакрове зелене, цинк и оловна бела
плава	4, 11, 12, 14	Co, Fe, Cu, Hg (Pb, Zn, Ca)	кобалт плава, пруска плава за сенке, вермилион за подслик, мало бакарне зелене, цинк и оловна бела за посветљења

Табела 3: са бројевима анализираних тачака које су обележене на икони Бојородица на престољу (Слика 19.) и добијеним резултатима о садржају хемијских елемената и имената.

4. 4. Пронађени именуи и крајак осврт на њихов историјски развјак

Пигменти су уситњене супстанце, различитих хемијских састава, који мешањем са жељеним везивом, дају боје. Од присуства одређених хемијских елемената зависиће и боја пигмента. Деле се на природне (земљане и минералне) и синтетичке. Човек је кроз дугу технолошку историју откивао нове начине за добијање пигмената помоћу којих је добио тканине, сликао... Данас постоје детаљни приручници у којима су описани разни начини добијања боја за разне сврхе. Међу најбитнијима су они сабрани у „Старим сликарским приручницима“ (Медић, 1999, 2002. и 2005).

Многи пигменти имају врло дугачку историју коришћења, док су неки од оних пронађених у анализама, били непосредно откривени у доба када је Никола Марковић осликавао Пожаревачки иконостас. Помоћу EDXRF анализа утврђено је присуство белих, плавих, црвених, зелених, жутих, браон и црних боја.

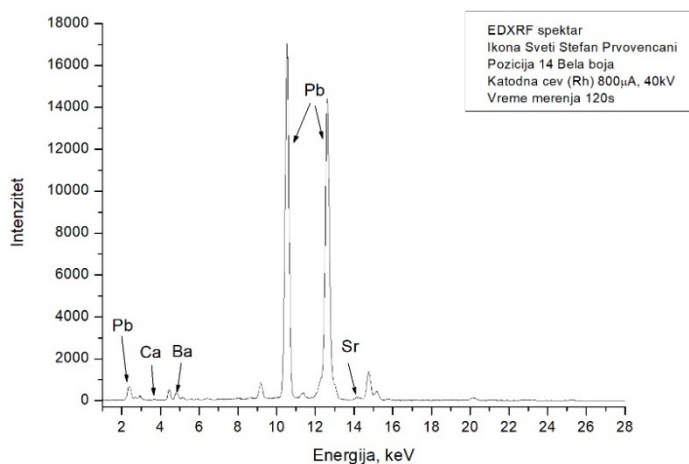
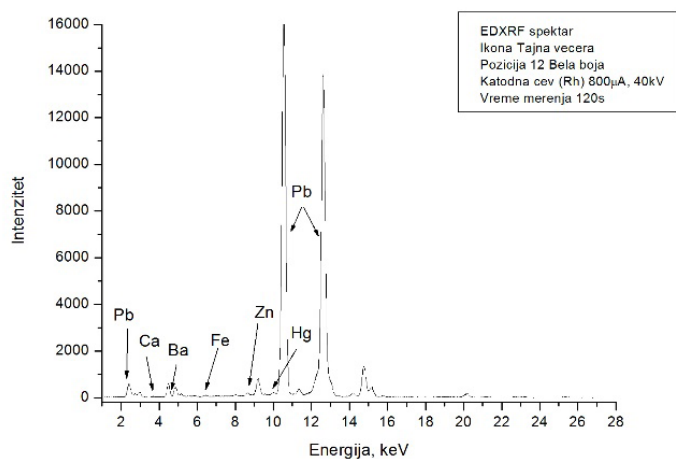
4. 4. 1. Бели именуи

Међу свакако најпознатијим и најстаријим белим пигментима налази се оловна бела, коришћена још од 3. века. У 19. веку, због своје токсичности и стварања црног талог у контакту са кисеоником, замењена је новим синтетичким пигментима као што су титан, баријум, цинк и литопон бела. На свим узорцима са EDXRF анализа, присуство оловне беле у највећој количини (Слика 1. и 2.) и на свим тачкама, указује на њену употребу у препаратури и током сликања. У многим приручницима сликарске технологије, писаним до краја 19. века, а и касније, могу се наћи рецептуре за припрему препарата које се највећим делом ослањају управо на коришћење оловне беле.

Поред оловне беле на анализираним узорцима пронађена је баријумова и цинкова бела (Слика 2. и 3.). Природна баријумова бела се користи као

сликарски пигмент од око 1782, али њена комерцијална употреба почиње између 1810. и 1820. Карактеришу је хемијска инертност и нетоксичност. Примарну употребу у сликарству проналази као додатак оловној белој и као база за припрему органских (*lakes*²) *йиіменайіа* (L. Feller, 2012a, стр. 47).

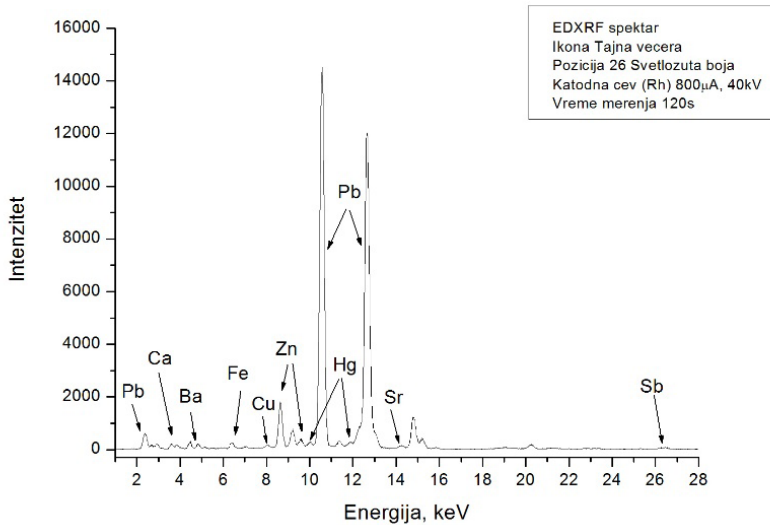
Сйекітри 1. и 2.: Изражени йикови даријума(Ba) и



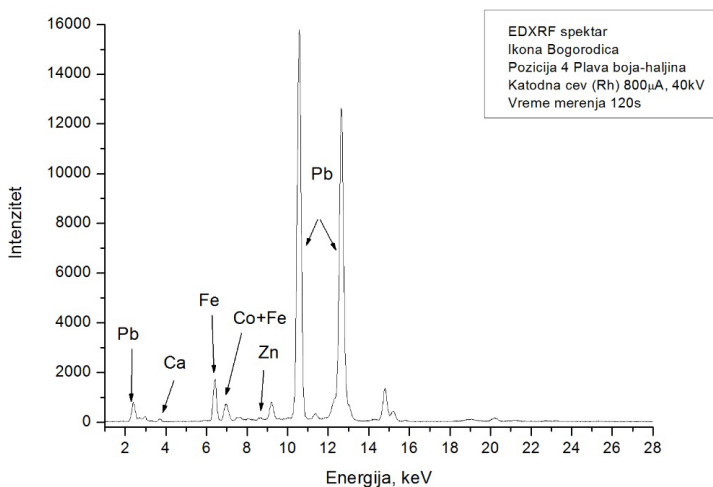
олова(Pb) каракітерисіични за йа два йиіменйа

² Енглеска реч која у српском језику нема свој дуквалан превод, а односи се на обојене органске пигменте који се добијају различитим процесима припреме као деривати неких врста биљака и инсеката, и као такви вековима се употребљавају за бојење различитих тканина (нпр. корен броћа који даје крапак - црвену боју, чија је хемијска основа карминска киселина).

Цинкова бела није коришћена у сликарству све до краја 18. века. Њена употреба у различитим областима попут медицине, фармакологије, металургије, чак и алхемије позната је још од античких времена. Први покушај представљања цинкове беле као сликарског пигмента догодио се 1780. Ова замисао је спроведена захваљујући филантропској идеји да се примитивне методе индустријске производње које су захтевале употребу отровне оловне беле замене како би се сачували животи многобројних радника који су били свакодневно изложени овој штетној материји (L. Feller, 2012a, стр. 170).



Слика 3: Пример употребе цинкове беле у иконостасима.
Висок ниво цинка (Zn) на тачки 26. на икони Тајне вечере.

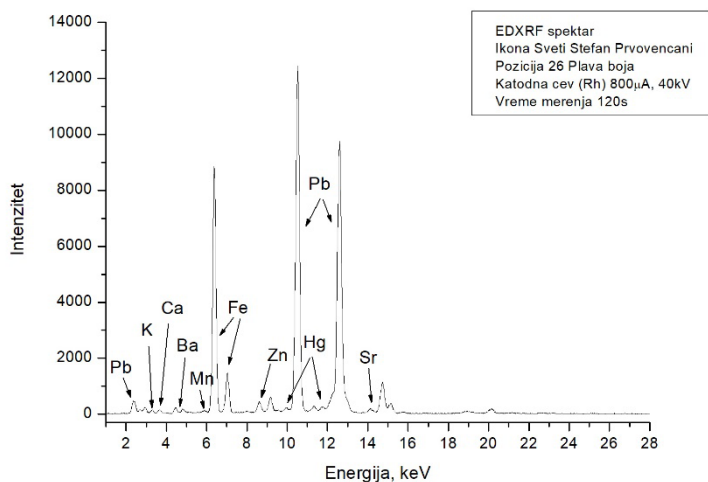


Слика 4: Пикови Fe и Co указују присуство њених именујемо
кобалта и њених на тачки 4. на икони Богородице.

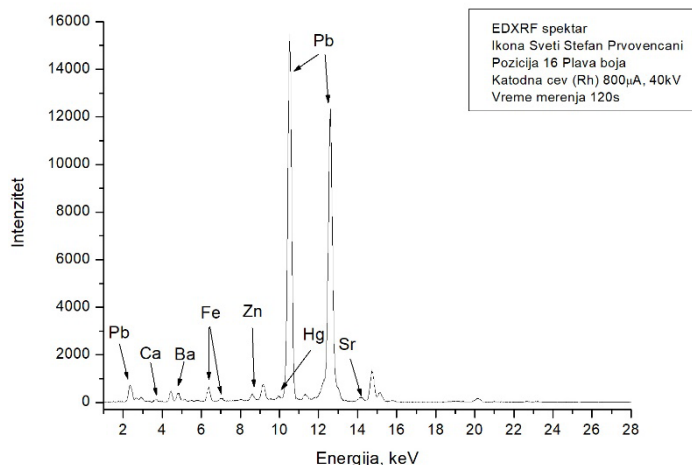
4. 4. 2. Плави њимени

Плава боја коришћена у сврхе сликања или бојења тканина била је међу најређим бојама налаженим у природи. Индиго и египатска плава најстарији су плави пигменти, коришћени 4000 година п.н.е. Египатска плава коришћена је на просторима старог Египта, на фрескама. Њена оригинална рецептура је изгубљена. Индиго се више употребљавао у сврхе бојења тканина. Најстарији пример тканине бојене индигом пронађен је 2009. у Нуаса Приета, Перу (Splitstoser, Dillehay, Wouters и Claro, 2016). Због своје скупocenости и реткости, тек у новом веку, синтетисањем плавих пигмената, плава постаје широко доступна боја. **EDXRF** анализама утврђено је присуство кобалтове и пруске плаве на икони Богородице. Комбиновање ова два пигмента који садрже атоме гвожђа (**Fe**) и кобалта (**Co**) види се на *тачки 4. (Слика 4.)* на икони Богородице. Кобалтова плава је откривена у Француској 1802, а открио ју је научник Louis Jaques Thénard.

На анализама иконе Стефана Првовенчаног испитани узорци и висок садржај гвожђа (**Fe**) јасно показују присуство пруске плаве (*Слика 5.*). Због одсуства других карактеристичних елемената на тачки 16. (*Слика 6.*) претпоставља се да је у питању индиго боја. Спектри анализираних тачака (*Тачке 8, 20, 21, 34*) иконе Тајне вечере на светлоплавим хаљинама приказују висок ниво баријума, који је коришћен као подлога за везивање органских пигмената биљног порекла у уљаном сликарству. Његово присуство на *Слика 7*, а одсуство других елемената садржаних у плавим пигментима указује да се баријум користио за везивање индиго плаве коју није могуће детектовати **XRF** анализама.

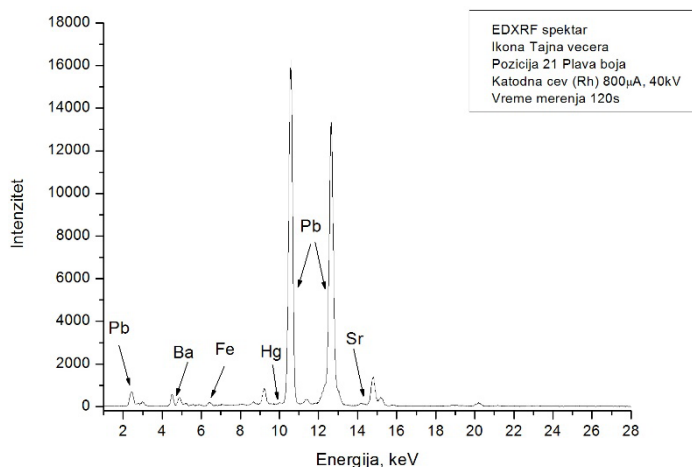


Слика 5: Тачка 26. на љавом украсу Свешћана.



Спектар 6: Тачка 16. љаве доје на кули Свешої Сшефана Првовенчаної.

Почетком 18. века почела је да се користи пруска плава и она се сматра првим модерним пигментом. Прва сликарска боја у којој је коришћена пруска плава произведена је у Берлину, док је комерцијална производња започета у Паризу. Открио ју је човек по имену *Diesbach* (L. Feller, 2012б, стр. 193–194).



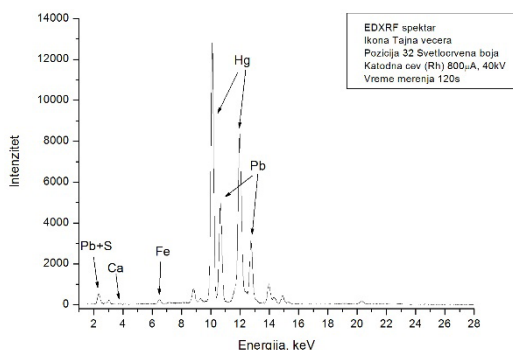
Спектар 7: Једна од љачака љаве доје на икони Тајне вечере, са високим садржајем баријума.

4. 4. 3. Црвени љименїи

Од црвених у **EDXRF** анализама на све три иконе пронађени су вермилион (**HgS**) и црвена земља (**Fe₂O₃**). Црвени пигменти су најстарији коришћени пигменти, а датирају још од праисторије (Douma, 2008a). Тада је, још у пећинама коришћен природни минерал хематит, сачињен пре-тежно од оксида гвожђа, познатим и као црвени окер или црвена земља.

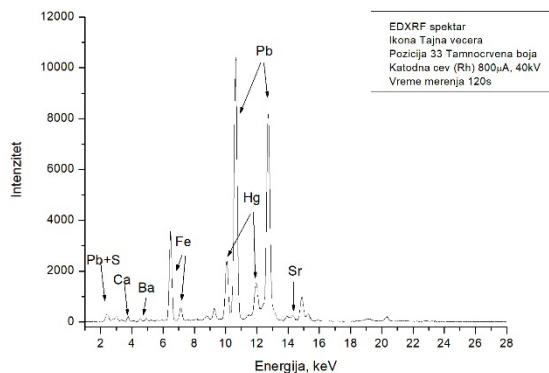
Присуство овог пигмента може се уочити на већини анализираних тачака које представљају делове сенки.

Вермилион, у основи сулфид живе, присутан је у свом природном облику као руда живе чији је назив цинабарит. Ради се о веома отровном минералу, с обзиром да у себи поседује живу. Најстарији пронађени пример употребе пигмента вермилиона пронађен је на зидној слици у неолитском граду Чатал Хојук у Туркој, а датира између 7000–8000 г.п.н.е. Једно од древних налазишта је у руднику Шупља стена, на планини Авала. Винча, неолитска цивилизација, која се налазила крај Дунава, 20 km од Авале, користила га је за бојење керамике. Коришћен је још и у старој Грчкој и древној Кини. У Грчку је већински добављан са подручја Сисапу у Шпанији, док су у Кини постојала налазишта која су присутна до данашњег дана. Првобитно пигмент се добијао уситњавањем овог минерала, а добија се и синтетисањем, вероватно још од 4. века п.н.е у древној Кини (Hirst, 2008).



Сџекџар 8.

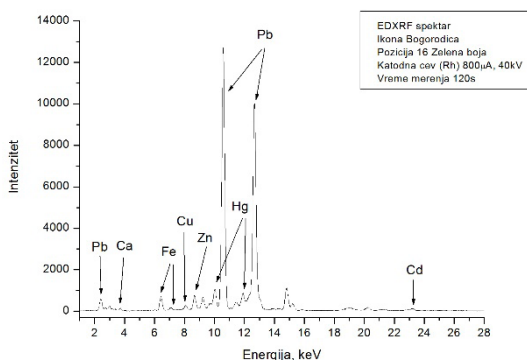
Узорци анализирани на тачкама осветљења црвених драперија показују највеће концентрације живе (*Сџекџар 8.*). Уметник је преко тамнијих делова (*Сџекџар 9.*) у којима је садржано више црвене земље (оксида гвожђа) стављао осветљења у којима је присуство вермилиона најзаступљеније.



Сџекџар 9.

4. 4. 4. Зелени пйіменійи

Најстарији зелени пигменти у употреби још од антике су минерал малахит, а нешто касније зелена земља и бакрова зелена³. Анализирана места показују на зелено обојеним површинама — бакров зелени, кобалт зелени, хром зелени и емералд зелени пигмент. Најстарији пигмент међу њима свакако је бакров. У односу на **EDXRF** резултате немогуће је са сигурношћу рећи да ли је реч о малахиту, минералном бакровом пигменту или његовим оксидима као што је вердигрис. С обзиром да се коришћење малахита знатно смањује након 16. века због његове скупocenости, а на тржиште ступају јефтиније алтернативе, највероватније је сликар Никола Марковић користио вердигрис као уљану боју на икони Богородице и Тајна вечера, и то на понеким детаљима (*Тачке — 1, 2, 13, 14, 15, 16*) где је бакар примећен у малим количинама (*Сљекћар 10.*). На тачкама на икони Богородице (*Сљекћар 11.*) присутне су веће количине бакра али и арсеника, што указује на нови бакров пигмент откривен у 19. веку, емералдову зелену⁴. Ова зелена, названа још и смртоносна зелена⁵, синтетисана је у покушају побољшања Шилеове зелене⁶ између 1800. и 1814. године. Између 1960. и 1980. године њена производња је потпуно прекинута због великог броја смртних случајева до којих је дошло због тровања овом бојом (L. Feller, 2012б, стр. 219. и 225).



Сљекћар 10.

Хромови пигменти откривени су после 1804. године, првобитно као хромова жута. Непосредно након открића почела је да се користи и хромова зелена која се припремала мешањем хромова жуте и пруске плаве (L. Feller, 2012а, стр. 189). Могуће да је уметник користио и другу врсту

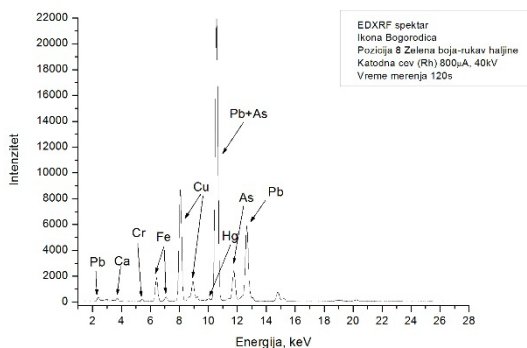
³ Среће се и под називом вердигрис (verdigris).

⁴ Позната је и под називом Париска зелена.

⁵ Сматра се најотровнијим пигментом који је икад постојао, због поседовања велике количине арсеника.

⁶ Шилеова зелена је синтетисана 1778.

хромовог пигмента, названу виридиан. Она је откривена 1838. у Паризу, и за разлику од осталих до тада коришћених зелених пигмената, њено коришћење није представљало велики ризик по здравље.



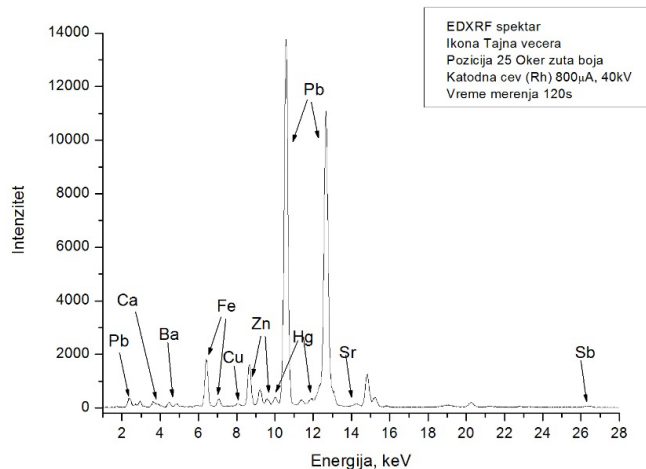
Слика 11.

Кобалт зелена откривена је 1780. године и коришћена је у скоро свим сликарским техникама. Њена лоша пигментација и висока цена утицале су да коришћење не буде широко распрострањено (Douma, 2008b).

4. 4. 5. Жути и њени

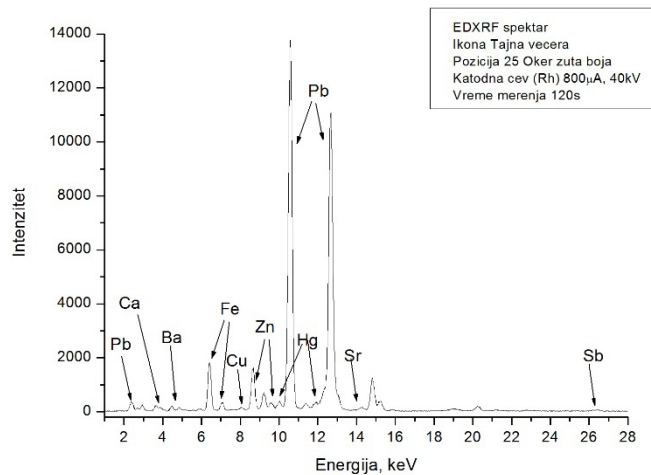
Од жутих пигмената примећено је коришћење окера, напуљске и кадмијум жуте. На иконама Свети Стефан Првовенчани и Тајна вечера коришћене су окер и напуљска жута, док је на једној тачки осликаног дела иконе Богородице коришћена кадмијумова жута.

Окер жута спада међу најстарије пигменте, заједно са црвеним окером, и користи се од праисторије до данас. Пигмент се добија уситњавањем минерала лимонита који у себи садржи атоме гвожђа. (Слика 12.)

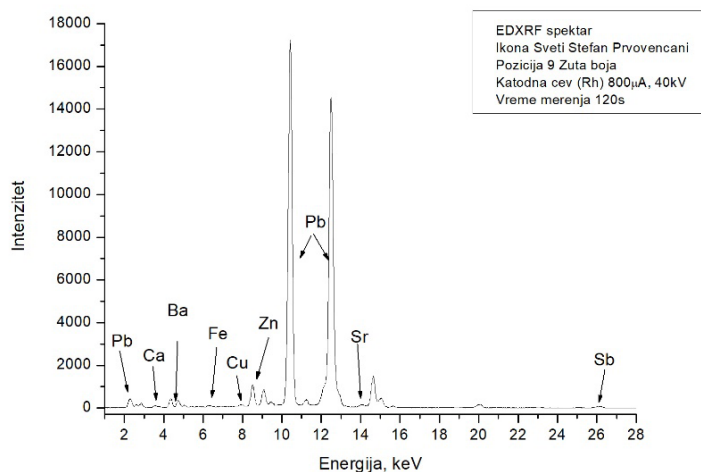


Слика 12.

Напуљска жута ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$) заједно са египатском плавом спада у најстарије синтетичке пигменте. Коришћена је у старом Египту за бојење стакла још у 2. веку п.н.е (L. Feller, 2012a, стр. 220). Добија се грејањем оксида олова (**Pb**) и оксида антимона (**Sb**). Она је коришћена на икони Тајне вечере и Стефана Првовенчаног (*Сїекїри 13. и 14.*), док је на икони Богородице евидентирано присуство кадмијумове жуте.

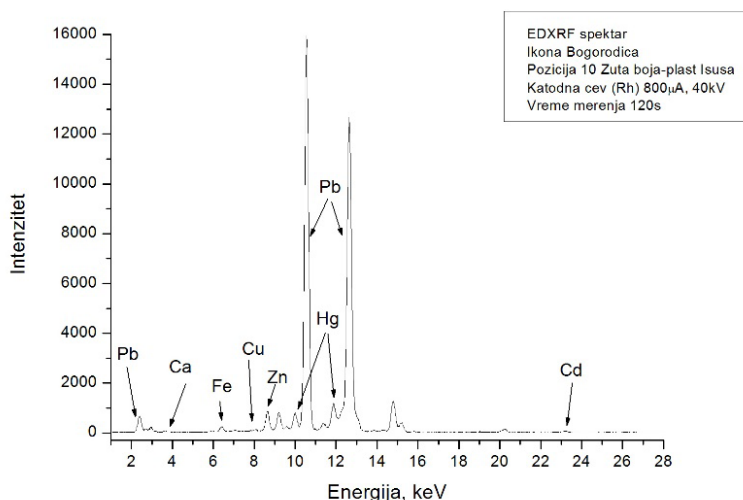


Сїекїар 13: Тачка 9. на икони Свейой Сїефана Првовенчаной



Сїекїар 14: Тачка 25. на икони Тајна вечера

Кадмијумов пигмент (**CdS**) користи се у сликарству од 1818. када је откривена у Немачкој, а шира употреба је почела средином 1840-тих. У својој основи је сулфид кадмијума, а у зависности од хемијских варијација, тако да варира од лимун жуте до наранџасте обојености. Кадмијумова жута (**Сџекџар 15.**) у својој хемијској структури садржи и цинк (L. Feller, 2012a, стр. 65).



Сџекџар 15: Тачка 10. на икони Бојородице

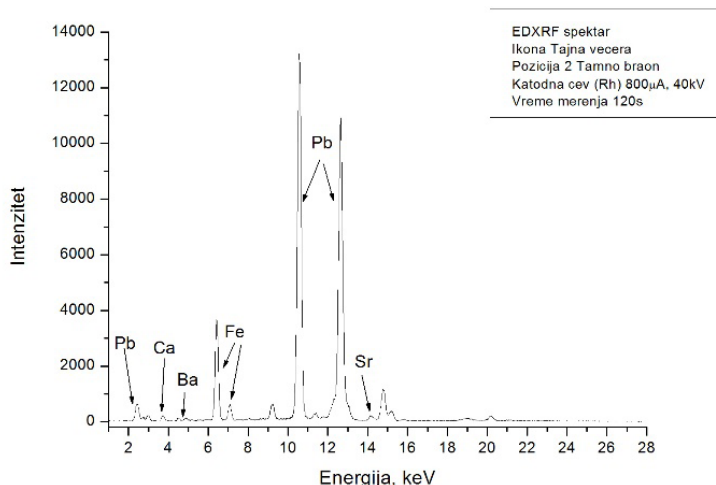
4. 4. 6. Браон њијменџи

Земљани браон пигменти само су још једна од варијација пигмената који у себи садрже гвожђе, а међу њиховом хемијском структуром могу се срести оксиди и хидроксиди мангана. Спадају у породицу окера, најстарије коришћене пигменте, због своје лаке доступности у природи. Умбре могу да варирају од крем до тамно браон нијанси, а то ће зависити од количинског односа гвожђа и мангана. Уколико поседују више мангана, биће тамнији. Могуће је пећи их и на тај начин добијати тамније нијансе. Умбра је пронађена претежно на тамнијим партијама икона Светог Стефана Првовенчаног и Тајна вечера. (**Сџекџри 16. и 17.**)

4. 4. 7. Црни њијменџи

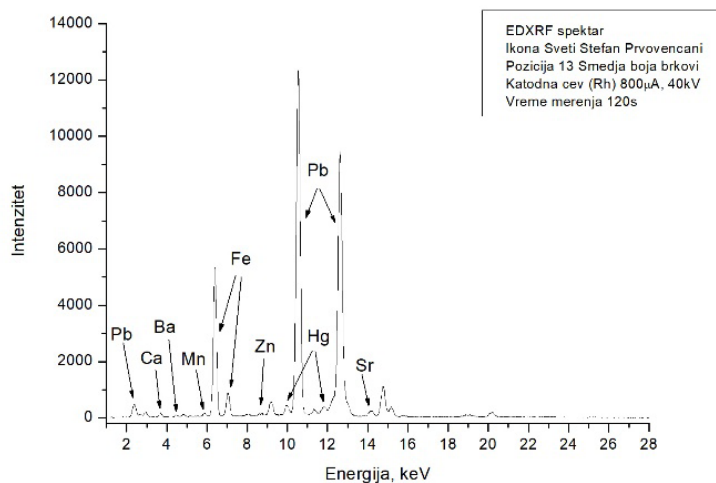
Анализе икона јасно указују да је сликар од црних пигмената користио угљену и коштану црну боју. Иако оба пигмента у себи садрже угљеник који ни **FTIR**, ни **XRF** анализама није могуће детектовати. Управо одсуство других атома карактеристичних за неку црну боју на многим тачкама говори о коришћењу угљене црне. Овом податку иду у прилог и снимци **IR** фотографија који на тамнијим местима показују високу апсорпцију, што

је карактеристично за угљену црну. Присуство калцијума (**Ca**) и стронцијума (**Sr**), углавном на тамнијим тачкама садржи се у коштаној црној. (Сликари 18. и 19.)

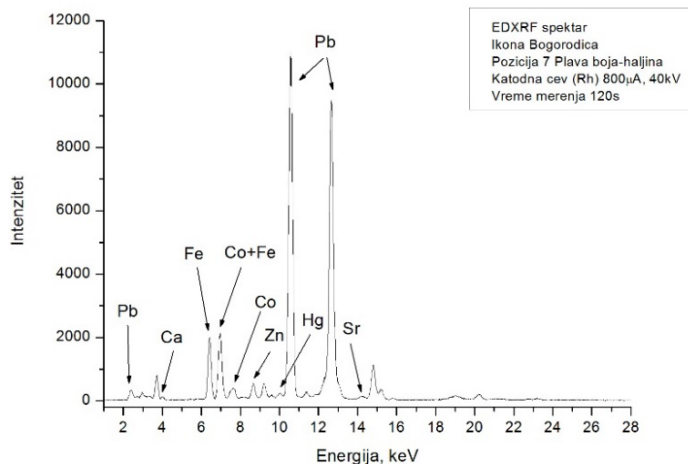


Сликари 16: На слици 13, висок ниво јовжја указује на умбру

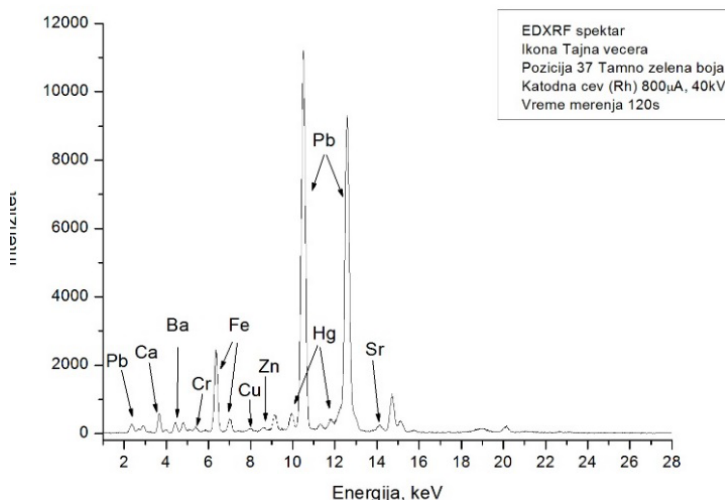
Угљена црна боја имала је своју употребу још од најстаријих времена, вероватно због једноставног начина прављења загревањем дрвета уз ограничено снабдевање ваздухом. Најчешћи производ од угљен црне су цртачки штапићи, мада не треба занемарити њену примену у уљаним бојама и акварелу. Њен уопштени назив је угљена, али се може срести под многим именима која ближе објашњавају од које врсте дрвета је направљена — попут винске црне, која се производи спаљивањем сувих гранчица винове лозе (Douma, 2008в).



Сликари 17.



Спектар 18.



Спектар 19.

5. Закључак

Никола Марковић је обишао, током студијских путовања, значајне културне центре, Немачку и Француску, и тамо се упознао са најмодернијим токовима и делима европске уметности. Био је један од пионира који је са својим учитељем, а касније и дугогодишњим пријатељем Стевом Тодоровићем, у Србију доносио нове сликарске методе Бечке школе, по угледу на немачко и римско назаренско сликарство.

О том новитету Стева пише: „Али је у то време био најпривлачнији метод Бечке школе: сликање уљем на платну, не само профаних него и

иконографских мотива, које нам је дошло са запада“ (Тодоровић, 1951, стр. 19). Ово је имало велики утицај на избор сликарског материјала Николе Марковића, а с обзиром на резултате истраживања, потврђена је употреба везива и пигмената који су тада били актуелни, а неки и у то доба синтетисани.

„Никола Марковић је актуелан сликар, очигледно добро снабдевен страним предлошцима и спреман да понуди најбоље у домену црквеног сликарства. Иако је у реализацији иконостаса учествовало више помоћника, Марковић нам се открива као уметник чија обавештеност и образовање превазилазе оквире мале српске средине“ (Богдановић и др, 2000, стр. 312). Велики утицај на Марковићев рад је имало то што се школовао у Италији, у Фиренци, и што је одлазио на студијска путовања у Немачку и Француску, што се може приметити и према предлошцима које он користи, а који су претежно преузети из немачких илустрованих библија са средине XIX века (Јовановић, 1976, стр. 112). То су била нова илустрована издања библије Јулијуса Шнорфа фон Каролсфелда из 1860. и Гистава Дореа из 1868. године (Јовановић, 1968, стр. 304).

По свему горе наведеном види се Марковићева везаност за немачке назаренске предлошке. Марковић је такође био пријатељ са Стевом Тодоровићем код којег је и изучавао сликарство, а који се такође угледао на назаренско црквено сликарство. Из овога се може закључити да је и сам избор боја, тј. пигмената Марковић конституисао према палети тадашњих немачких мајстора, па и да је саме тубе са уљаним бојама добављао преко Беча или Будимпеште из западне Европе. Комерцијална производња уљаних боја је у то време била увелико актуелна, а и пигменти који су пронађени на узорцима анализираних икона са иконостаса у Пожаревцу показују присуство пигмената чије се откриће догодило у 19. веку на просторима западне Европе. Ово доводи до закључка да другим путем ове боје нису могле да стигну до Марковића, и да су тубе које је користио биле направљене у комерцијалне сврхе. Овим се потврђује чињеница да је аутор иконостаса Н. Марковић своје уметничке погледе базирао и шире од простора Србије, угледајући се на тада модерне токове уметности и технологије.

Резултати добијени помоћу рађених анализа, утврђени су са великом тачношћу. Друге инструменталне методе могу да употпуне и дају ширу слику о коришћеним материјалима. Тренутни резултати служиће реставраторима и стручњацима других области, приликом разматрања неких од евентуалних будућих интервенција и како би могли да приступе свом раду са већом сигурношћу и знањем о аутору и његовом делу.

ПИГМЕНТ	ВРЕМЕ НАСТАНКА	ОТРОВНОСТ
оловна бела	3. век н.е.	отровна, ствара црни талог
цинкова бела	крај 18. века	
баријум бела	1782. год.	
индиго	4. миленијум п.н.е.	
кобалт плава	1802. год.	
пруска плава	почетак 18. века	
црвени окер	од праисторије	
вермилион	8 милениум п.н.е.	отрован
вердигрис	од антике	отрован
виридиан	1838 год.	отрован
емералд зелена	почетак 19. века	смртоносан
кобалт зелена	1780. год.	
окер	од праисторије	
напуљска жута	2. век п.н.е.	отровна
кадмијум жута	1818. год.	
умбра	од праисторије	
коштана црна	од праисторије	
угљена црна	од праисторије	

Табела 4: Прејлед ђалетје Николе Марковића.

Литература

- Богдановић, М., Новчић, С. (2000). *Храм Силаска Св. Духа у Краљеву (архитектура и иконоста)*. Београд–Краљево: Балканолошки институт САНУ, посебна издања, књ. 76 и Народни музеј Краљево.
- Десница, В. (2012). *Скрипта: Инструментална анализа*. Загреб: Одсек за рестаурирање и конзервирање умјетнина, Академија ликовних умјетности.
- Douma, M. (2008a). *Pigments through the Ages*. Преузето 10. 04. 2019. <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/redochre.html>
- Douma, M. (2008b). *Pigments through the Ages*. Преузето 08. 04. 2019. <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/cogreen.html>
- Douma, M. (2008c). *Pigments through the Ages*. Преузето 09. 04. 2019. <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/carbonblack.html>
- Iwanicka, M., Moretti, P., van Oudheusden, S., Sylwestrzak, M., Cartechini, L., Jan van den Berg, K., Targowski, P., Miliani, C. (2018). Complementary use of Optical Coherence Tomography (OCT) and Reflection FTIR spectroscopy for in-situ non-invasive monitoring of varnish removal from easel paintings. *Microchemical Journal*, 138, 7–18.
- Јовановић, М. (1968). Илустроване Библије из библиотеке у Бечу и Минхену. *Зборник Филозофског факултета, X-1*, 299–307.
- Јовановић, М. (1976). *Српско сликарство у доба романтизма 1848–1878*. Нови Сад: Матица српска.
- Catalano, J., Murphy, A., Yao, Y., Yap, G.P., Zumbulyadis, N., Centeno, S.A., Dybowski, C. (2015). *Coordination geometry of lead carboxylates—spectroscopic and crystallographic evidence*. *Dalton T.* 44
- Li, Y., Guo, M., Peng, S., Lu, G., Li, S. (2009). Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5629–5636.
- Макуљевић, Н. (1996). Прилог познавању сликаних програма владарских трона у Србији (1804–1914). *Саопштења, XXVII–XXVIII*, 229–235.
- Марковић, Д. (2013). Видљиво и невидљиво. *Живойис* 7.
- Машковић, Љ., Самарџић, Р. (2014). Неки форензички методи анализе сликарских доја. *НБП Журнал за криминалистику и право*, 95–114.
- Медић, М. (1999). *Сликарски приручници I*. Београд: Републички завод за заштиту споменика културе.
- Медић, М. (2002). *Сликарски приручници II*. Београд: Републички завод за заштиту споменика културе.

- Медић, М. (2005). *Сџари сликарски ѓприручници III*. Београд: Републички завод за заштиту споменика културе
- NASA (оригинал), <https://mydasdata.larc.nasa.gov/basic-page/electromagnetic-spectrum-diagram>. (превео Цика, М.).Plater, M.J., De Silva, B., Gelbrich, T., Hursthouse, M.B., Higgitt, C.L., Saunders, D.R. (2003). The characterisation of lead fatty acid soaps in ‘protrusions’ in aged traditional oil paint. *Polyhedron*, 22, 3171–3179.
- Rosi, F., Daveri, A., Moretti, P., Brunetti, B.G., Miliani, C. (2016). Interpretation of mid and nearinfrared reflection properties of synthetic polymer paints for the non-invasive assessment of binding media in twentieth-century pictorial artworks. *Microchemical Journal*, 124, 898–908.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristic group frequencies — tables and charts*, 3rd ed., United States: John Wiley & Sons.
- Splitstoser, J.C., Dillehay, T.D., Wouters, J. F. R. и Claro, A. (2016). Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru. *Science Advances*.
- Stuart, B. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. JohnWiley&Sons.
- Тодоровић, С. (1951). *Ауџодоџрафија Сџеве Тодоровића*. Нови Сад: Матица Српска.
- Feller, R.L. (2012a). *Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characterists Volume 1*. Washington: National Gallery of Art.
- Feller, R.L. (2012б). *Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characterists Volume 3*. Washington: National Gallery of Art.
- Hirst, K. (2018). *Cinnabar, the Ancient Pigment of Mercury*. Преузето 08. 04. 2019. [https://www.thoughtco.com/cinnabar-the-ancient-pigment -of-mercury-170556](https://www.thoughtco.com/cinnabar-the-ancient-pigment-of-mercury-170556)
- Црквењаков, К., Д., Андрић, В., Марић-Стојановић, М, Гајић-Квашчев, М., Гулан, Ј., Марковић, Н. (2012). *Иконосџас цркве манасџира Крушедола: научно-конзерваџорска сџудија*. Нови Сад: Галерија Матице српске и Београд: ИНН „Винча“.

Luka Novaković

Christian Cultural Centre dr Radovan Bigović, Belgrade

Physical Chemical Analysis of Structural Layers on Wooden and Canvas Paintings: On the Examples of the Altar Barrier Icons From Orthodox Cathedral in Požarevac

Iconostasis from Orthodox cathedral in Požarevac were painted at the end of 19th century. Today, after more than one hundred years, there is a need for restoration of these icons from altar barrier that were painted by Nikola Marković. Restoration was done in the conservation ateliers of the Academy of Serbian Orthodox Church for Fine Arts and Conservation. In order to get detailed insight of painting materials and paints used to make these icons, few instrumental analysis were done. Under research Visible, IR and UV images were photographed at the Central Conservation Institute in Belgrade. At the Institute for Nuclear Sciences "Vinča" EDXRF and FTIR spectroscopy instrumental analyses were performed on the icons of the Virgin on the throne, the Last Supper and St. Stefan First King of Serbia. The EDXRF analyses revealed the chemical composition of the pigments used at the analysed points, while the FTIR analyses revealed the composition of the binder. All analysis in this scientific work was done as master thesis.

Key words: iconostasis, altar barrier, Orthodox cathedral, Požarevac, physical chemistry, spectroscopy, instrumental analyses, pigments, Nikola Marković.

Датум пријема чланка: 11. 05. 2019.

Датум прихватања чланка за објављивање: 07. 10. 2019.