

Sveučilište u Zagrebu

Akademija likovnih umjetnosti

Odsjek za konzerviranje i restauriranje umjetnina

Valentina Meštrić

**Istraživanje degradacije slikanog sloja uzrokovanog protruzijom na slici *Samsonovo vjenčanje* iz  
19.st., nepoznati autor**

Zagreb, 2019.

Ovaj rad je izrađen u laboratoriju Odsjeka za konzerviranje i restauriranje umjetnina (Akademija likovnih umjetnosti u Zagrebu) pod vodstvom dr. sc. Domagoja Šatovića, doc. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

## POPIS KRATICA I SIMBOLA

FTIR – Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije/*Fourier transform infrared (spectrometry)*

XRF – Rendgenska fluorescentna analiza/*X-ray fluorescence*

RH – Relativna vlažnost/*Relative humidity*

UV – Ultraljubičasto (zračenje)/*Ultraviolet*

$\nu_s$  – vibracije rastezanja, simetrično rastezanje/*stretching vibration, symmetrical stretching*

$\nu_a$  – asimetrično rastezanje/*asymmetrical stretching*

$\delta$  – savijanje / *scissoring*

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI CILJEVI RADA</b> .....	4
<b>3. MATERIJALI I METODE</b> .....	5
<b>3.1. Opći podaci o slici i ikonografski opis</b> .....	5
<b>3.2. Tehnologija izrade izvorne slike</b> .....	5
<b>3.3. Metoda sušenja uljanog slikanog sloja</b> .....	8
<b>4. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	11
<b>4.1. Analize uzorkovanja izvornika i rezultati</b> .....	11
4.1.1. <i>Analiza uzorka uzorkovanog s izvornika – poprečni mikropresjek</i> .....	11
4.1.2. <i>Analiza uzorka uzorkovanog s izvornika – FTIR analiza</i> .....	13
<b>4.2. Simuliranje tehnologije izvornika izvedbom proba</b> .....	14
<b>4.3. Simuliranje ambijentalnih uvjeta</b> .....	16
<b>4.4. Analize uzorkovanja proba</b> .....	17
4.4.1. <i>Analiza uzorka uzorkovanog s probe – poprečni mikropresjek</i> .....	17
4.4.2. <i>Analiza uzorka uzorkovanog s probe – FTIR analiza</i> .....	18
<b>5. REZULTATI PROBA</b> .....	19
<b>5.1. Vizualna kompatibilnost</b> .....	19
<b>5.2. Poprečni mikropresjek</b> .....	21
<b>5.3. Rezultati FTIR analiza</b> .....	22
<b>6. RASPRAVA</b> .....	23
<b>7. ZAKLJUČAK</b> .....	25
<b>ZAHVALE</b> .....	26
<b>POPIS LITERATURE</b> .....	27
<b>SAŽETAK</b> .....	29
<b>SUMMARY</b> .....	30

## 1. UVOD

Fenomen protruzije<sup>1</sup> prvi puta je identificiran tijekom zahtjevne restauracije (1997. g.)<sup>2</sup> jedne od najslavnijih baroknih slika – *Sat anatomije dr. Nicolaesa Tulpa* (niz. *De anatomische les van Dr. Nicolaes Tulp*) koju je 1632. g. naslikao poznati nizozemski slikar Rembrandt Harmenszoon van Rijn.<sup>3</sup>

Cijela površina slike bila je zahvaćena kraterastim rupicama (promjera oko 100 mikrometara) ispunjenih bjeličastim materijalom koji je djelovao kao da izlazi iz njih. Ove izbočene rupice i srodni krateri rezultat su kemijskih promjena u sastavu temeljnog sloja koji sadrži osnovni olovni materijal.<sup>4</sup> Istraživanja pokazuju da opisani novoformirani bjeličasti materijal u kraterima sačinjavaju metalni sapunasti agregati. Cijeli taj proces formiranja metalnih sapunastih agregata, njihova migracija prema površini i na kraju sama destrukcija površine slikanog sloja opisana je kroz fenomen protruzije. Također, kasnija istraživanja pokazuju da se taj fenomen pojavljuje i na onim slikama naslikanim korištenjem pigmenta koji sadržavaju metale kao što su cink (ZnO, cinkova bijela),<sup>5</sup> bakar (verdigris, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)),<sup>6</sup> i kalij (smalt, CoO·K·Si).<sup>7</sup>

Iako je već mnogo radova objavljeno na temu protruzije, sam proces njezinog nastanka nije u potpunosti objašnjen, te postoji vrlo malo istraživanja koja identificiraju kritične uvjete potrebne za formiranje novonastalog bjeličastog materijala i njihov migracijski proces.<sup>8</sup>

U okviru ovog istraživanja, ispitivanje je provedeno na slici *Samsonovo vjenčanje*, naslikanoj u 19. st., na čijoj se površini slikanog sloja, uz rubna područja slike, nalaze oštećenja koja prema vizualnoj identifikaciji odgovaraju opisanom fenomenu protruzije.

Slika *Samsonovo vjenčanje* (sl. 1.), nepoznatog autora, nastala je u 19. st. kao kopija istoimene slike (sl. 2.) već spomenutog slavnog baroknog umjetnika Rembrandta. Cijela je površina slike prekrivena krakelirama i mjestimičnim zamagljenjem najvidljivijim na tamnije naslikanom području (vidi str. 2., sl. 1.). Na nekim područjima u manjoj mjeri nedostaje ili slikani sloj ili sloj osnove. Nakon uklanjanja ukrasnog okvira i podokvira, na rubnim područjima slike jasnije su vidljivi bjeličasti mjehurići veličine od nekoliko desetaka mikrometara do jednog milimetra (vidi str. 3., sl. 3.). Slikani

---

<sup>1</sup> Protruzija je vrsta oštećenja koja izgleda poput mjehurića, odnosno izbočenih rupa nalik kraterima ispunjenih metalnim sapunastim agregatima.,

FAUBEL WERNER, FRIEDRICH FRANK, HEISSLER STEFAN i dr., Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal m-XRF, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)*, 26 (5), 2011., str. 942. – 948 .,

<sup>2</sup> CENTENO A. SILVIA, MAHON DOROTHY, The Chemistry of Aging in Oil Paintings: Metal Soaps and Visual Changes, *The Metropolitan Museum of Art Bulletin, New Series*, 67 (1), New York, 2009., str. 12. – 19.

<sup>3</sup> FAUBEL WERNER i dr., Protrusions in a painting ...op.cit., str. 942. – 948.

<sup>4</sup> BOON J. JAAP, KEUNE KATRIENE, NOBLE PETRIA, van der WEERD JAAP, Mechanical and chemical changes in Old Master paintings: dissolution, metal soap formation and remineralization processes in lead pigmented ground/intermediate paint layers of 17th century paintings, *ICOM Committee for conservation*, 1, 2002., str. 401. – 406.

<sup>5</sup> HERMANS JOEN, LOON van ANNELISA, OSMOND GILLIAN et. al., Electron Microscopy Imaging of Zinc Soaps Nucleation in Oil Paint, 24 (3), *Microscopy Society of America (MSA)*, Chicago, 2018., str. 318. – 322.

<sup>6</sup> WIGGINS B. MARCIE, ALCÁNTARA-GARCÍA JOCELYN, BOOKSH S. KARL, Characterization of copper-based pigment preparation and alteration products, *MRS Advances&Cambridge University Press*, Purdue University, 2 (63), USA, 2018., str. 3973. – 3981.

<sup>7</sup> HIGGITT CATHERINE, SPRING MARIKA, SAUNDERS DAVID, Investigation of Pigment-Medium Interaction Process in Oil Paint containing Degraded Smalt, *National Gallery Technical Bulletin*, 26., London, 2005., str. 56. – 70.

<sup>8</sup> COLLECTIE WIJZER blog, <http://www.collectiewijzer.nl/2013/01/18/efflorescence-in-paintings-and-the-role-of-moisture-by-luciana-akerlund/?fbclid=IwAR3RTofRYhyQqFcA8viFhpNv1EvnjRK10hyQ6PDsindkleKDTX1E8hRWBgU>, pristupljeno, 20. travnja 2019.

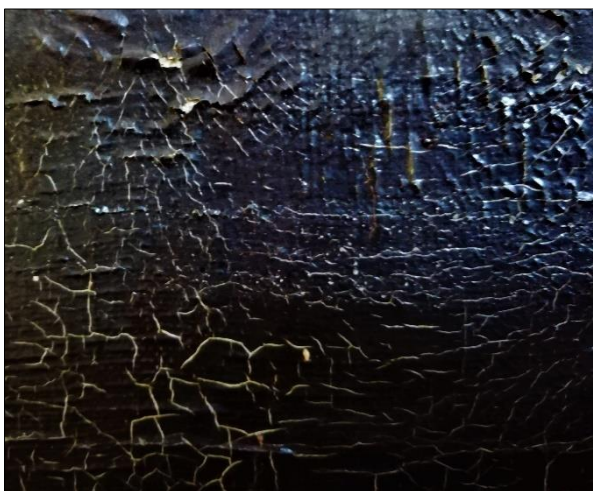
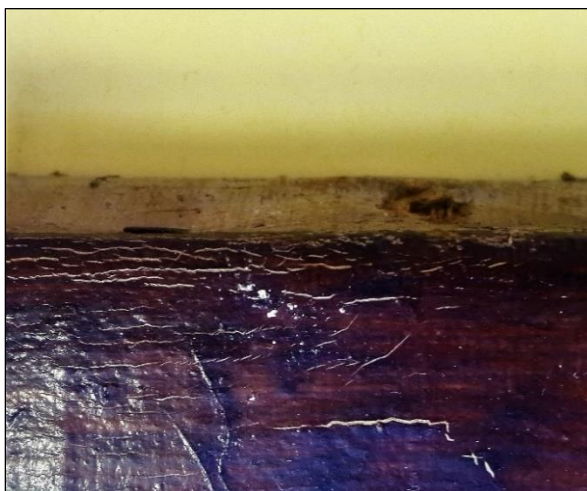
sloj oko tih mjehurića je omekšan, popucan i lako se odvaja. Moglo se zaključiti da se radi o jednoj, dosad nama nepoznatoj i nedovoljno istraženoj vrsti oštećenja s kojom se potrebno temeljito upoznati kako bi se mogao pronaći najučinkovitiji konzervatorsko-restauratorski tretman.



**Sl. 1. Rembrandt Harmenszoon van Rijn, *Samsonovo vjenčanje*, ulje na platnu, 1,26 m x 1,76 m, 1638. g., Gemäldegalerie Alte Meister, Dresden**  
Cjelina, original



**Sl. 2. Nepoznati autor, *Samsonovo vjenčanje*, ulje na platnu, 127,5 cm x 175,5 cm, 19.st., privatno vlasništvo, Zagreb**  
Cjelina, kopija (istraživana slika, izvornik), (fotografirao: Mario Braun, Zagreb, 2018.)



**Sl. 3. prikaz kraterastih rupica ispunjenih bjeličastim materijalom nakon ukljanjanja ukrasnog okvira**  
(fotografirala: Valentina Meštrić, 2018.)

## 2. OPĆI CILJEVI RADA

Na početku ovog rada, primarni cilj je potvrditi postojanje metalnih sapunastih agregata na izvornoj slici koji dovode do protruzije. U tu svrhu, s rubnih područja istraživane izvorne slike, uzeta su dva uzorka. Jedan uzorak je podvrgnut instrumentalnoj analizi pomoću FTIR (Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije) uređaja, a na drugom se promatrao poprečni presjek pod mikroskopom.

S obzirom da se radi o nedovoljno istraženoj vrsti oštećenja, ovaj rad uključuje još nekoliko ciljeva:

- 1) *Naglašavanje interdisciplinarnog pristupa u konzervatorsko-restauratorskoj struci i osvješćivanje konzervatora-restauratora te stručnjaka srodnih područja o važnosti prepoznavanja destruktivnog protruzivnog procesa*

Svako oštećenje zahtijeva specifične tretmane. Zbog toga je i u ovom slučaju potrebno napraviti dobru dijagnostiku jer u suprotnom dolazi do pogreške u tretmanima i zahvatima što rezultira još većim, a možda i ubrzanim propadanjem slikanog sloja. Za točno definiranje problema važno je uspostaviti stalnu interdisciplinarnu suradnju putem valjane komunikacije radi primjene znanstvenih dostignuća na poslovima konzervacije i restauracije.

- 2) *Proučavanje izvorne tehnologije na slici Samsonovo vjenčanje*

Uz pomoć instrumentalnih analiza (XRF-a i FTIR-a) te vizualnom identifikacijom istražena je tehnologija koju je nepoznati autor koristio prilikom izvedbe slike. Slika *Samsonovo vjenčanje* nepoznatog autora, izvedena kao kopija prema Rembrandtovoj slici, a u ovom radu se naziva izvornikom jer se na njoj i prema njezinoj tehnologiji provodilo istraživanje. Dakle, analize kopirane slike (izvornika) pokazuju njezinu stratigrafiju, a samim time i njezinu tehnologiju izrade što će biti od pomoći prilikom izrada proba u kojima će osim simulirane tehnologije izvornika biti simulirana i oštećenja koja se pojavljuju na samom izvorniku. Proučavanjem materijala s izvornika omogućava saznati metodologiju rada nepoznatog autora, redoslijed slikanja, ali i moguće razloge nastajanja određenih vrsta oštećenja.

- 3) *Razumijevanje mehanizama koji dovode do nastanka i razvoja protruzije*

Najvažniji cilj ovog rada je istražiti i objasniti nepoznati proces protruzije putem kemijskih mehanizama te koji su ambijentalni i fizikalni uvjeti doveli do njezinog nastanka i razvitka. Pritom je važno razumijeti i samo građenje i "sazrijevanje" slikanog sloja kroz proces sušenja tijekom kojeg se razvija i protruzija. A da bi proces sušenja bio razumljiv opet je bitno prethodno istražiti tehnologiju jer se npr. svako vezivo, svaki pigment suši i otvrdnjava na specifičan način.

- 4) *Shvaćanje važnosti izvođenja proba*

U ovom radu izvedene su probe na temelju prethodno istražene izvorne tehnologije. Osim tehnologije, na probama će se pokušati simulirati i vrsta oštećenja prisutnih na izvornoj slici (površinski izgled, krakelire, pojava metalnih sapunastih agregata). Ukoliko se postignu oštećenja koja vizualno odgovaraju izvornoj slici, može se pretpostaviti u kakvim je uvjetima slika boravila tijekom svoje povijesti. Nadalje, probe će također biti uzorkovane kao i izvornik, s ciljem potvrđivanja i dokazivanja metalnih sapunastih agregata na molekularnoj razini pri čemu će se koristiti FTIR uređaj. Uspoređivanjem poprečnih presjeka uzoraka prikupljenih sa proba i izvorne slike moguće je potvrditi točnost kopiranja tehnologije izvornika, kao i mogućnost postojanja vidljivih metalnih sapunastih agregata.



### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Opći podaci o slici i ikonografski opis

Kao što je već spomenuto u uvodnom poglavlju, istraživanje je provedeno na slici *Samsonovo vjenčanje*, nepoznatog autora, naslikanoj u 19. st. što je dokazao prof. Vladan Desnica pomoću XRF analiza.<sup>9</sup> Slika se generacijama nasljeđuje ili se poklanja, stoga je u privatnom vlasništvu, a trenutno se nalazi na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu, na Odsjeku za konzerviranje i restauriranje umjetnina.

*Samsonovo vjenčanje* (vidi str. 2., **sl. 1.**) uprikazuje rijedak biblijski događaj u kojem je Samson, posljednji od 12 sudaca, prvi puta izdan. Radnja je smještena u Jemenskom gradu Timni. U središtu teatralnog prikaza sjedi Samsonova zaručnica, mlada Filistejka čija je prisutnost naglašena svjetlom, dok s njezine lijeve strane sjedi Samson, prepoznatljiv po dugoj crnoj kosi. Likovi sa slike su podjeljeni u dvije grupe – s lijeve strane sjede parovi, a s desne neženje. Samson filistejskim neženjama postavlja zagonetku koju oni moraju odgonetnuti sedam dana nakon trenutne gozbe, uoči vjenčanja. Ukoliko odgonetnu zagonetku, Samson će ih darovati lanenim odijelima i košuljama, ako je ne odgonetnu, neženje će darovati Samsona haljinama i finom odjećom.

Zagonetka se odnosi na njegovu borbu s lavom prilikom dolaska u grad Timnu. Samson je svladao lava rasporedivši ga rukama, a kasnije je u njegovoj utrobi našao med. Zagonetka je zbog toga glasila: "Od onog koji jede izišlo je jelo, od jakoga izišlo je slatko." Filistejci dakako nisu znali rješenje zagonetke te su zaprijetili Samsonovoj zaručnici da mora na prijeveru saznati odgovor od Samsona ili će je spaliti zajedno s očevom kućom. Filistejka je ustrajano navaljivala na Samsona da joj odgonetne zagonetku što je on i učinio sedmi dan. Ona je rješenje prenijela upitanim filistejcima koji su je posljednjeg dana izrekli Samsonu: "Što ima slađe od meda i što ima jače od lava?". Kada Samson shvati da je prevaren, ljutit ode u grad Aškelon gdje pobije trideset ljudi, uzme im odjeću te se vrati kući. Samsonovu zaručnicu udaju za Samsonovog prijatelja koji mu je bio svadbeni pratilac.<sup>10</sup>

Rembrandt naglašava zloćudnu konotaciju Samsonove zaručnice naslikajući iza nje draperiju tako da nam se čini kao da ima zlokobne rogove. Njezinu zlu narav naglašava kaležom, koji se nalazi ispred nje, obavijenim zmijom kao simbolom Sotone i prijevera iz Rajskog vrta.<sup>11</sup>

Na izvedenoj kopiji, pozadina je nejasna zbog oštećenja, zbog toga je fotografija originalne Rembrandtove slike poslužila kao predložak za ikonografski opis (vidi str. 2., **sl. 1.**).

#### 3.2. Tehnologija izrade izvorne slike

Tehnološki gledano, svaka slika kao cjelina promatra se kroz stratigrafske dijelove koji ju najčešće čine: nosilac ili podloga (platno, drvo...), osnova, slikani sloj (pigmenti + vezivo) i završni sloj (lak).<sup>12</sup>

---

<sup>9</sup> DESNICA VLADAN, *Laboratorijski izvještaj, Dvije slike nepoznatog autora, ulje na platnu, privatno vlasništvo*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2014., str. 2. – 4.

<sup>10</sup> Biblija (Knjiga o sucima, 14:10-18)

<sup>11</sup> PERLOVE SHELLY, SILVER LARRY, *Rembrandt's Faith, Church and the Temple in the Dutch Golden Age*, Penn State Press, Pennsylvania, SAD, str. 110.

<sup>12</sup> Royal Academy Talens, <https://www.royaltalens.com/information/the-construction-and-finishing-of-an-oil-painting/>, pristupljeno 2. veljače 2019.

Na istraživanoj slici *Samsonovo vjenčanje*, nosilac je laneno platno, istkano na način tzv. *ukrštenog prepleta* ili *tkanje u 2 nita*. Ovakav način tkanja je najstariji način i daje čvrste i stabilne nosioce koji s obje strane izgledaju jednako. Površina tkanja je jednolična<sup>13</sup> zbog toga što niti potke naizmjenično prolaze ispod dignutih i iznad spuštenih niti osnove u zijevu, stoga omjer niti u odnosu, tj. jedinici veza koja se ponavlja u dužini i širini tkanine, iznosi 1:1.<sup>14</sup>

Već spomenuto istraživanje profesora Vladana Desnice izvedeno 2014. god. pomoću rendgenske fluorescentne analize (XRF) otkrilo je da je nepoznati autor u receptu za pripremu osnove koristio bijeli olovni pigment ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , korišten od davnina)<sup>15</sup> i kredu.<sup>16</sup> Istraživanja profesora Domagoja Šatovića FTIR uređajem daju nešto detaljniju analizu osnove u kojoj je pronađen bijeli cinkov pigment (ZnO, pigment u uporabi tek od 19. st.)<sup>17</sup> te različite vrste ulja (npr. laneno i terpentinsko).<sup>18</sup> Navedene tvari se koriste za pripremu poluuljane osnove.<sup>19, 20</sup>

Na fotografiji snimljenoj pod infracrvenim svjetlom, vidljiv je linijski pripremni crtež uz mjestimične konture (sl. 4.).



**Sl. 4. Nepoznati autor, *Samsonovo vjenčanje*, ulje na platnu, 127,5 cm x 175,5 cm, 19.st., privatno vlasništvo, Zagreb**  
Cjelina, kopija, slika snimljena pod infracrvenim svjetlom (snimio Mario Braun, Zagreb, 2018.)

Na pripremni crtež nastavlja se slikani sloj također identificiran već spomenutim analitičkim metodama XRF-a i FTIR-a. Pomoću elementne analize XRF uređaja utvrđeno je da je nepoznati autor

<sup>13</sup> KONDA-LABAŠ LUCIJA, *Autorizirana predavanja iz kolegija Slikarska tehnologija, skripta Tkanje*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2016., str. 2.

<sup>14</sup> ECKHEL NERINA, *Uzgoj i obrada tekstilnih sirovina i proizvodnja tekstila, Čarolija niti, Vještina narodnog tkanja u Jugoslaviji*, Zagreb, 1988., str. 33.

<sup>15</sup> Pigments through the ages, <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/zincwhite.html>, pristupljeno 2. veljače 2019.

<sup>16</sup> DESNICA Vladan, *Laboratorijski izvještaj, Dvije slike nepoznatog autora, ulje na platnu, privatno vlasništvo*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2014., str. 2. – 4.

<sup>17</sup> Ibid.

<sup>18</sup> Analize izvodio prof.dr. sc. Domagoj Šatović u laboratoriju na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu, 10. prosinac 2018.

<sup>19</sup> MAX DÖERNER, *The material of the artist and their use in painting with notes on the techniques of the old masters*, A Harvest Book, New York, 1984., str. 25.

<sup>20</sup> SUMMERECKER SIGO, *Podloge štafelajske slike*, Umjetnička Akademija u Beogradu, Beograd, 1973., str. 131. – 139.

prilikom slikanja koristio pigmente kao što je npr. litopon ( $ZnS+BaSO_4$ ) koje je u uporabi tek od 19. st.<sup>21</sup> što je pomoglo kod datacije samog djela.<sup>22</sup> Laneno ulje korišteno je kao vezivo, što je utvrđeno FTIR analizama.<sup>23</sup>

Za utvrđivanje i identifikaciju laka korištena je metoda izlaganja slike UV svjetlu te fotografiranje fluorescencije s površine slike fotoaparatom s UV filterom (ne propušta UV zračenje). Na slici je zabilježena specifična fluorescencija žutozelenog, narančastog tona koja, uz analize, potvrđuje da je površina prelakirana šelakom<sup>24</sup> (sl.5).<sup>25</sup>



**Sl. 5. Nepoznati autor, *Samsonovo vjenčanje*, ulje na platnu, 127,5 cm x 175,5 cm, 19. st., privatno vlasništvo, Zagreb**

Cjelina, kopija, snimak ultraviolettne fluorescencije pokazuje stanje i vrstu laka (snimio Mario Braun, Zagreb, 2018.)

Neuobičajeno je i specifično za ovu sliku da je tijekom istraživanja, tj. analiziranja uzoraka FTIR uređajem na laku otkriven još jedan sloj koji u kemijskoj strukturi sadrži polisaharide.<sup>26</sup> Pretpostavlja se da se radi o sloju otopljene arapske gume što je i ispitano na probama u eksperimentalnom dijelu (4.2.). Otvara se nekoliko pitanja: da li je i zašto je autor sliku premazao arapskom gumom ili je slika možda bila premazana naknadno tijekom nekih od neadekvatnih zahvata.

<sup>21</sup> Pigments through the ages, op.cit...

<sup>22</sup> DESNICA VLADAN, *Laboratorijski izvještaj...*op.cit., str. 7.

<sup>23</sup> Analize izvodio prof.dr. sc. Domagoj Šatović u laboratoriju na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu, 10. prosinac 2018.

<sup>24</sup> Šelak je prirodna plastomerna smola koja nastaje ubodom ženke štitne uši, *Coccus lacca*, u grane različita istočnoindijskoga drveća, uglavnom na vrstama *Ficus religiosa*, *F. bengalensis* i *F. laccifera* iz porodice dudova. Iz ozljede curi balzam, koji se, kada se osuši, struže s grana (sirovi šelak). Ovisno o načinu prerade dolazi u različitim bojama (crvena, tamnonarančasta, žuta, svijetlije nijanse). Može se vrlo dobro glačati, pa se, otopljen u špiritu, često rabi za poliranje drva. Sastojak je nekih ljepila, lakova (u slikarstvu), tuševa i sprejeva za kosu, služi za izradbu dugmadi, primjenjuje se i za električnu izolaciju.

Izvor: Leksikografski zavod Miroslava Krlež, <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=59427>, pristupljeno 21. ožujka 2019.

<sup>25</sup> UKRAINČIK TAMARA, *Lakovi u restauriranju štafelajnih slika*, Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2018., str. 17.

<sup>26</sup> Analize izvodio prof.dr. sc. Domagoj Šatović u laboratoriju na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu, 10. prosinac 2018.

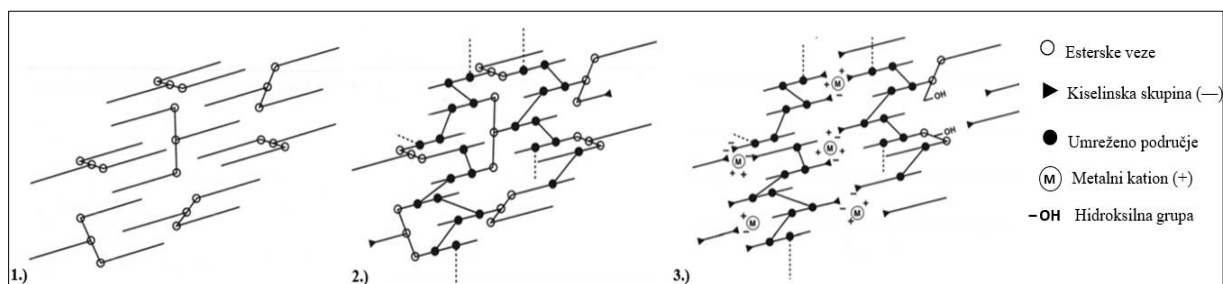
### 3.3. Metoda sušenja uljanog slikanog sloja

Istraživana slika je naslikana tehnikom ulja na platnu. Kemijski gledano, uljane slike predstavljaju nestabilne objekte. Sušivo ulje,<sup>27</sup> u ovom slučaju laneno, polimerizira unutar nekoliko tjedana, ali dugotrajan degradacijski proces koji se odvija godinama (u nekim slučajevima i stoljećima) utječe na izgled i strukturalni integritet same slike.

Uljane boje suše kompleksnim procesima oksidacije i (stupnjevite) polimerizacije,<sup>28</sup> koja se može shvatiti kroz upoznavanje kemijskih i fizikalnih svojstava komponenata koje čine sâm slikani sloj.

Laneno ulje pripada skupini sušivih ulja i sastoji se uglavnom od miješanih glicerilnih estera oleinske, linolne, linolenske i eleostearinske kiseline<sup>29</sup> te manje količine slobodnih masnih kiselina kao što su palmitinska i arahidna.<sup>30</sup> Navedene masne kiseline su nezasićene i tijekom sušenja se podvrgavaju oksidativnim promjenama i međusobno se umrežuju. Ovaj brzi proces uključuje stvaranje masnih kiselina supstituiranih hidroperoksidom čija razgradnja dovodi do formiranja visoko reaktivnih radikala i njihovog naknadnog povezivanja.<sup>31</sup> Proces razgradnje se ubrzava (katalizira) prisutnošću (prijelaznih) metala<sup>32</sup> iz pigmentata ili dodataka koji pospješuju sušenje. Nastale križane veze su kovalentni eteri, peroksidi i veze ugljik-ugljik.

Kod stvrdnjavanja boje formira se trodimenzionalna mreža jer postoji više od jednog reaktivnog mjesta na nezasićenim masnim kiselinama, stoga i više od jedne točke za umrežavanje (sl. 6. 1.). Slika 6.1. predstavlja prostornu raspodjelu reaktivnih molekula ulja, koje tvore trodimenzionalnu mrežu unakrsnim povezivanjem (sl. 6. 2.). Nastala mreža je poliester.



Sl. 6. Shematski prikaz procesa sušenja slikanog sloja: 1.) svježi slikani sloj, 2.) nakon otvrdnjavanja i 3.) nakon "sazrijevanja"

Osim reakcija umrežavanja, slijede degradacijske reakcije koje transformiraju trigliceridne radikale u niskomolekulske (ne)zasićene aldehide, ketone, alkohole, kiseline i ugljikovodike odgovorne

<sup>27</sup> Sušiva ulja, biljna ulja koja pospješuju sušenje slikarskih boja na platnu.,

Izvor: Hrvatski leksikon <https://www.hrleksikon.info/definicija/susiva-ulja.html>, pristupljeno 21. ožujka 2019.

<sup>28</sup> Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj se veliki broj monomera povezuje kovalentnim vezama polimere. Reakcija se može žprovesti u masi, otopini, emulziji, suspenziji, plinskoj fazi, a prema reakcijskom mehanizmu i kinetici može biti stupnjevita i lančana.,

Izvor: Leksikografski zavod Miroslava Krležę, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49182>, pristupljeno 21. ožujka 2019.

<sup>29</sup> WEXLER HERMAN, Polimerization of drying oils, *Chemical reviews*, 64. (6), Corporate Research and Development Department, Continental Can Co., Inc., Chicago, 1964., str. 591. – 611.

<sup>30</sup> The Chemistry of Paints and Painting, [http://www.vias.org/church\\_paintchem/church\\_paint\\_018\\_04.html](http://www.vias.org/church_paintchem/church_paint_018_04.html), pristupljeno 21. ožujka 2019.

<sup>31</sup> MAOR YONAH, *Delamination of oil paint from acrylic grounds*, Queen's University, Kingston, Ontario, Kanda, 2008., str. 10. – 20.

<sup>32</sup> Prijelazni elementi ili prijelazni metali su kemijski elementi u sredini tablice periodnoga sustava elemenata, tj. oni koji čine prijelaz između njezine lijeve i desne strane i popunjavaju unutrašnje podljuske *d i f*. Tu spadaju: cink, bakar, zlato, srebro...

Izvor: Leksikografski zavod Miroslava Krležę, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=50339>, pristupljeno 21. ožujka 2019.

za tipičan miris uljenih boja. Većina tih manjih isparljivih molekula nastaje iz ugljikovodičnih lanaca visoko nezasićenih masnih kiselina koje isparavanjem izlaze iz filma boje, dok se kratkolančane masne kiseline mogu zadržati unutar slikanog sloja duže vrijeme. Tipični produkti oksidativne razgradnje koji ostaju u filmovima uljane boje su tzv. "masne dikiseline".

Vrsta metalnih iona u filmu boje ima jasan utjecaj na nastale hlapljive spojeve i njihove relativne količine,<sup>33</sup> zbog čega se može zaključiti da će priroda otopljenih metalnih iona od pigmentata, koji se tradicionalno koriste u tehnici slikanja uljanim bojama, utjecati i na sastav organske frakcije na starijim slikama. Ulje može biti kemijski promijenjeno tijekom proizvodnje i prije nego što će se koristiti kao vezivni medij. Moguće su modifikacije u (toploj) fazi prešanja, u rafiniranju (npr. degumiranje, kisele i alkalne faze pranja) i manipulaciji viskoznosti pomoću topline. Određene korištene metode dovode do povećanih količina slobodnih, oksidiranih, cikličkih i izomeriziranih masnih kiselina i djelomično oksidiranog polimernog materijala. Budući da se kisik raspršuje s površine, gornji sloj će prvo postati čvrst. Ukoliko se taj proces umjetno ubrzava sušilima ili ako je film predebeo, slojevi koji se nalaze ispod će se osušiti sporije. Zbog ugradnje kisika težina filma se povećava i postaje polarnija. U ovoj fazi, boja je vrlo osjetljiva na organska otapala zbog nekoliko razloga: otvorene strukture mreže, veće količine materijala koji se može ekstrahirati i fleksibilnosti sustava boje.<sup>34</sup>

Iako je film uljane boje tvrd na dodir, još uvijek je fleksibilan i proces oksidacije se nastavlja, što dovodi do povećanja relativne količine kiselih oksidacijskih produkata. Zbog toga se smanjuje hidrofobni karakter filma boje. Više molekula vode može se ugraditi uz pomoć vodikovog H-vezanja, čime se povećava sadržaj vlage. Kao rezultat toga, dolazi do hidrolize početnih spojeva estera triglicerida, ostavljajući zaostalu umreženu frakciju sa slobodnim skupinama karboksilne kiseline, slobodne masne kiseline i dikiseline te glicerol. Glicerol i neke masne kiseline niže molekularne težine s vremenom ispare. Oslobođene kisele skupine polimerne mreže i slobodnih masnih kiselina su imobilizirane reakcijom s metalnim ionima do metalnih karboksilata, što dovodi do tzv. ionomera.<sup>35</sup>

Metalni ioni na površini čestica pigmenta kao i otopljeni ioni (od pigmentata ili aditiva za sušenje) mogu djelovati kao točke vezanja za grupe karboksilnih kiselina. Multivalentne interakcije dovode do složenih veza između različitih dijelova mreže polimera. Fizička svojstva dobivenog ionomera uvelike će ovisiti o količini anionskih skupina, količini i tipovima prisutnih metala, te o stupnju neutralizacije anionskih skupina. **Slika 6. 3.** (vidi str. 8.) predstavlja rezultate procesa starenja (sazrijevanja) uljane boje od faze poliestera do polianionske ionomerne faze.

Fizičke promjene uzrokovane prijelazom iz očvrstnute u "zrelu" uljanu boju vrlo su značajne. Slikani sloj gubi na težini zbog isparavanja više hlapljivih spojeva zbog čega dolazi do skupljanja sloja. Ovaj proces će također započeti na površini, a pukotine mogu nastati zbog neravnomjernog skupljanja gornjih i donjih slojeva. Poznato je da nastajanje metal karboksilata u polimerima (do ionomera) dovodi do velikog povećanja tvrdoće i krutosti filma boje.<sup>36</sup> Zbog povećane kompaktnosti elektrostatičkim silama, vjerojatnost bubrenja se snažno smanjuje i boja postaje malo krhka. Osjetljivost otapala u pravom ionomernom filmu uljane boje bit će snažno smanjena, jer su ne-umrežene masne kiseline u filmu boje kemijski zarobljene u obliku soli stabilne na djelovanje otapala. S druge strane, osjetljivost

<sup>33</sup> HANCOCK RA, LEEVES NJ. Studies in autoxidation, Part I. The volatile by products resulting from the autoxidation of unsaturated fatty acids, *Progress in organic coatings*, 17, 1989., str. 321. – 336.

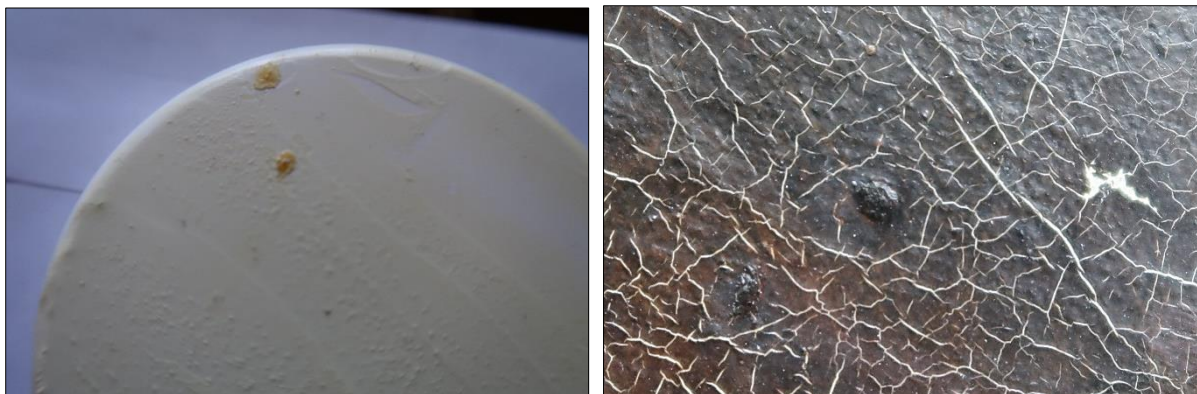
<sup>34</sup> J. VAN DEN BERG JORRIT D., JAN VAN DEN BERG KLAS, BOON J. JAAP, Chemical changes in curing and ageing oil paints, *ICOM Committee for Conservation*, Nizozemska, 1., 1999., 248. – 253.

<sup>35</sup> Ionomer je polimer sastavljen od ponovljenih struktura električno neutralnih i ionizirajućih jedinica. Te su jedinice kovalentnim vezama vezane na polimernu okosnicu kao bočni lanci funkcionalnih grupa. Obično se ionizira do 20% mola nabijenih ili ionskih vrsta kao dio njihove strukture. Ionizirane jedinice su često skupine karboksilnih kiselina.,

Izvor: Science direct, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/ionomers>, pristupljeno 22. travanj 2019.

<sup>36</sup> J. VAN DEN BERG JORRIT D. i dr., Chemical changes...op.cit., str. 248. – 253.

na kisele, bazne i ionogene deterdžente je veća jer utječu na koordinacijsku kemiju ionomera. Bez stabilizacije hidrolizirane boje metalnim ionima, film boje bit će podložniji bubrenju. U tom slučaju oslobođene masne kiseline mogu se pojaviti na površini (u obliku cvjetanja), mogu ispariti ili se izlučiti.<sup>37</sup> **Slika 7.** prikazuje moguće pojave izlučivanja slobodnih masnih kiselina na površini probe slikanog sloja kojeg čine olovna bijela (pigment) povezana s hladno prešanim lanenim uljem i na površini izvorne slike koja se istražuje.



**Sl. 7.** Izlučivanje slobodnih masnih kiselina na probnom uzorku – olovna bijela + laneno ulje na polietilenskoj podlozi (lijevo) i na istraživanoj slici Samsonovo vjenčanje, detalj (desno)

---

<sup>37</sup> J. VAN DEN BERG JORRIT D. i dr., *Chemical changes...* op.cit., str. 248. – 253.

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

Prije pripreme proba za eksperiment, još jedanput su izvedena uzorkovanja izvornika. Uzorci su ponovno ispitani FTIR analizama i analizi mikroskopiranja poprečnog presjeka. Rezultati analiza otkrivaju točne informacije o stratigrafiji i prethodno pretpostavljenoj prisutnosti metalnih sapunastih agregata (metal karboksilata).

Na temelju prethodnih i naknadno obavljenih analiza izvedene su probe koje simuliraju tehnologiju izvornika (**vidi poglavlje 3.1.**):

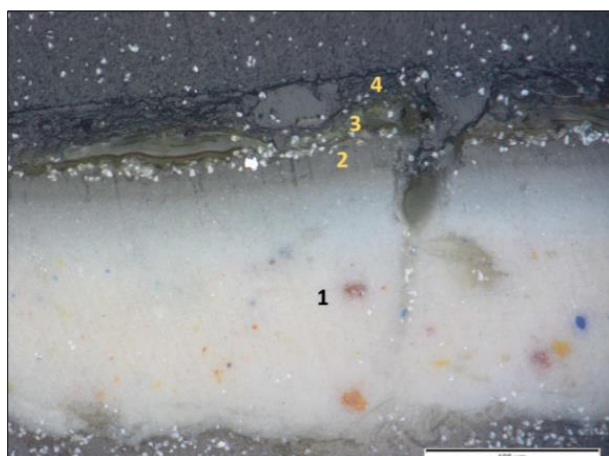
- za nosioce je korišteno laneno platno jednolične površine tkanja napeto na manje podokvire
- poluuljena osnova pripremljena je po receptu Sige Summereckera i Maxa Döernera
- koštana crna pomiješana je sa lanenim uljem i nanešena na osušenu osnovu u pastoznom nanosu
- djelmično lakiranje proba 5%-tnom otopinom šelaka u etanolu
- djelomično premazivanje površine laka otopinom arapske gume u destiliranoj vodi (1:2)

Svaka je ispitivana proba podvrgnuta specifičnim ambijentalnim uvjetima koji podrazumijevaju manipuliranje relativnom vlagom, temperaturom i UV zračenjem s ciljem postizanja sličnih vizualnih oštećenja prisutnih na izvorniku.

### 4.1. Analize uzorkovanja izvornika i rezultati

#### 4.1.1. Analiza uzorka uzorkovanog s izvornika – poprečni mikropresjek

Tehnologija izrade slike kao i njezina stratigrafija osim što je analizirana XRF i FTIR analizama potvrđena je i analizom poprečnog mikropresjeka. Uzorkovanje izvornika je izvedeno skalpelom na manje vidljivom rubnom području s ciljem da uzorak sadržava sve slojeve – od osnove pa do završnog sloja. Prikupljen uzorak je poslan na analizu u centar za istraživanje materijala Istarske županije METRIS. Analize koje je provodila dott.ssa mag., Tea Zubin Ferri potvrđuju opisanu stratigrafiju prikazanu na **slici 8.**



4 – sloj polisaharida (arapska guma)

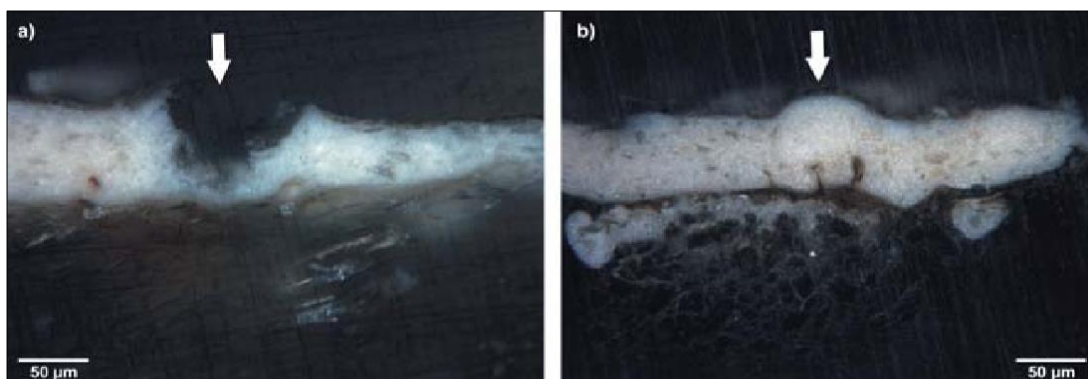
3 – sloj laka (šelak)

2 – slikani sloj

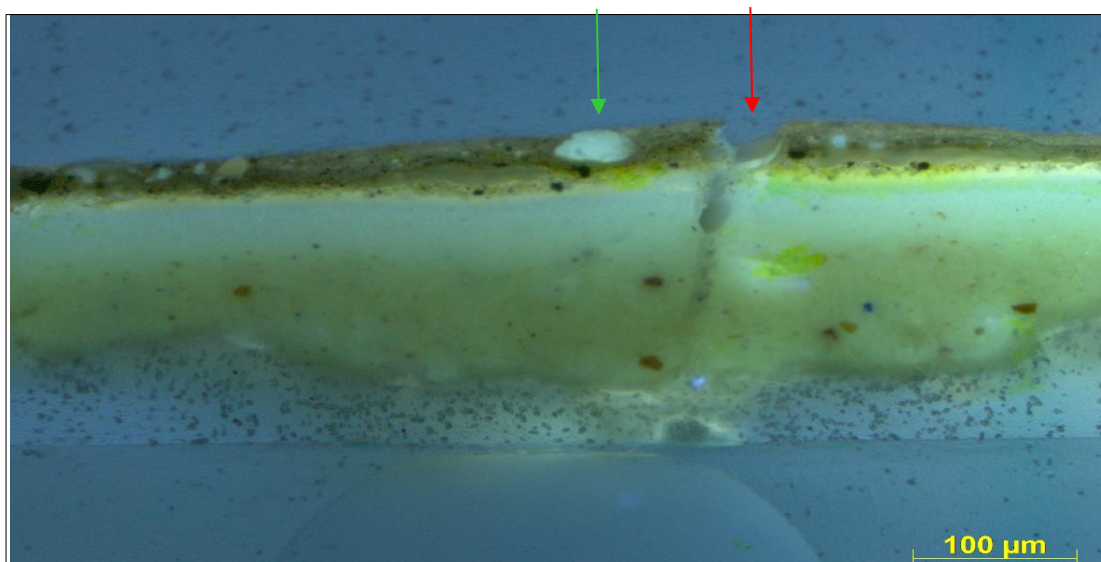
1 – sloj osnove (poluuljana osnova)

**Sl. 8.** stratigrafski prikaz poprečnog mikropresjeka uzorka uzorkovanog s izvornika i promatranog pod optičkim mikroskopom u polariziranoj svjetlosti uz povećanjem od 1500x

Osim stratigrafije, poprečni mikropresjek ukazuje na prisustvo bjeličastih agregata. Uspoređivanjem dobivene slike poprečnog mikropresjeka uzetog s ruba izvornika (slike *Samsonovo vjenčanje*) sa slikom poprečnog mikropresjeka objavljenog u radu *Protruzija na slici Maxa Beckmanna ispitana konfokalnim  $\mu$ -XRF-om/Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal  $\mu$ -XRF*, potvrđena je još veća mogućnost na postojanje metalnih sapunastih agregata što je u početku rada bilo pretpostavljeno. Autori (Faubel i dr.) spomenutog rada navode kako su na mikropresjeku vidljiva različita područja s izbočinama. Neke izbočine su zatvorene i djeluju kao mjehurići (sl. 9. b), a druge oblikuju rupe nalik krateru ispunjene beličasto prozirnim agregatima ili su, jednostavno, prazne (sl. 9. a).<sup>38</sup> U ovom slučaju, mikropresjek pokazuje značajne podudarnosti s opisanom situacijom. Crvenom strelicom na slici 10. označena je prazna rupa oblikovana metalnim sapunastim agregatom koji je migracijom iz sloja osnove dospio na površinu i pritom oštetio slikani sloj. Zelena strelica, također pokazuje bjeličasti agregat koji se nalazi u gornjim slojevima, ali je još uvijek unutar zatvorene izbočine.



Sl. 9. poprečni mikropresjek uzorka sa slike Maxa Beckmanna, *Pierrette i klaun* (1925., ulje na platnu); a) strelica pokazuje otvorenu rupu u kojoj je prije bio metalni sapunasti agregat, b) strelica pokazuje zatvoreno područje agregata koje djeluje poput mjehura (fotografirao: H. Becker, Kunsthalle Mannheim, Leitz Aristomet Variophot, 120, reflektirano svjetlo, tamno polje s Leica DMC 300).



Sl. 10. poprečni mikropresjek uzorka sa slike *Samsonovo vjenčanje* (19. st., ulje na platnu); bjeličasti agregat unutar zatvorene izbočine (zelena strelica), otvorena prazna rupa zajedno sa migracijskim putem kroz koji je vjerojatno putovao sapunasti agregat (crvena strelica) (fotografirala: Tea Zubin Ferri, svjetlosni mikroskopi Olympus BX51 i Carl Zeiss Axio Imager m2M, ultraljubičasto svjetlo, povećanje 1200x)

<sup>38</sup> FAUBEL WERNER i dr., *Protrusions in a painting by Max Beckmann...* *op.cit.*, str. 942. – 948

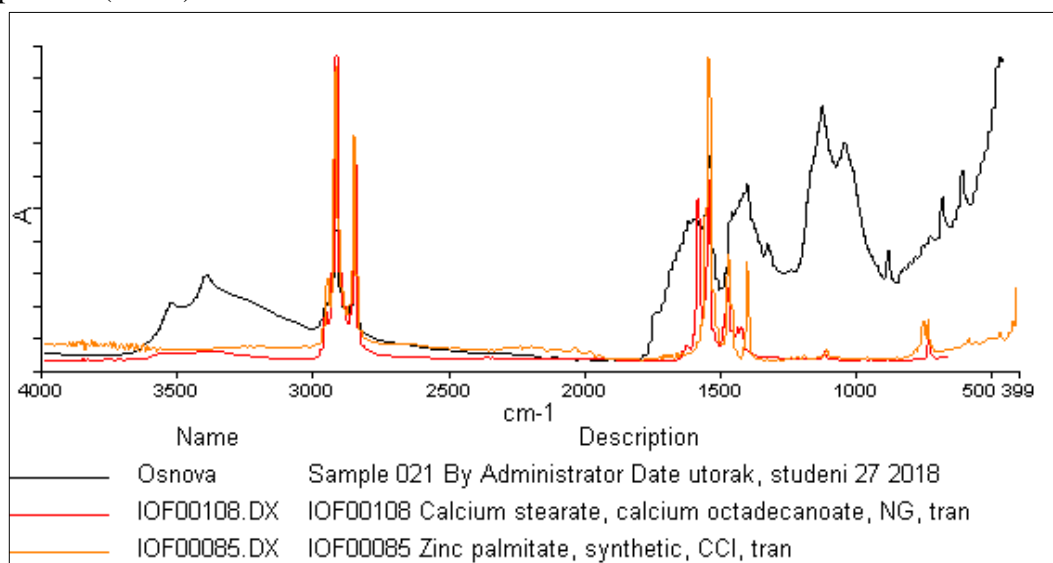


#### 4.1.2. Analiza uzorka uzorkovanog s izvornika – FTIR analiza

Za konačno potvrđivanje prisustva metalnih sapuna, pomoću skalpela je također uzorkovan manji dio, ali ovog puta samo sloja osnove s rubnog područja slike (zbog pretpostavke da formiranje metalnih sapuna započinje u sloju osnove). Na uzorku su provedene analize FTIR (Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije/*Fourier transform infrared (spectrometry)*) uređajem (vidi str. 18., sl. 20., 21.) koji funkcionira po principu mjerenja apsorpcije (A), tj. transmisije (T) propuštanjem infracrvenog zračenja kroz ispitivani materijal pri čemu se posljedično određuje molekularni sastav tog ispitivanog materijala. Molekule emitiraju infracrveno zračenje zbog svojih internih vibracija. Apsorbiranjem infracrvenog zračenja molekulske vibracije se pobuđuju te molekule počinju jače vibrirati. Svaka vibracija je svojstvena određenoj vrsti molekule na temelju čega je moguće odrediti funkcionalne skupine koje čine ispitivane molekule. S obzirom na karakterističan infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija se koristi pri identifikaciji tvari.

FTIR je, dakle, metoda dobivanja infracrvenog spektra prikupljanjem interferograma signala uzorka koristeći interferometar, zatim provedenje Fourierove transformacije (FT) interferograma da bi se na kraju dobio spektar. FTIR spektrometar sakuplja i digitalizira interferogram, provodi FT funkciju i prikazuje konačan spektar.<sup>39</sup>

Spektar na sl. 11. pokazuje prisustvo metalnih sapuna, tj. sapuna cinkovog palmitata – područje i oblik asimetričnih vibracijskih istežanja karboksilatnih grupa metalnih sapuna ( $\nu_a \text{COO}^-$ ) je karakteristično za tip metalnih iona, tj. jedan oštiji *peak* na  $1538 \text{ cm}^{-1}$ , te područja dobro definirano s  $\delta \text{CH}_2$  i  $\nu_s \text{COO}^-$  vrpčama na  $1450 \text{ cm}^{-1}$  i  $1400 \text{ cm}^{-1}$  potvrđuju prisutnosti cinkovog sapuna,<sup>40,41</sup> odnosno cinkov palmitat (sl. 11.).<sup>42</sup>



**Sl. 11. Rezultati analize prevedene FTIR instrumentom pokazuju prisutnost kalcijevog stearata te cinkovog palmitata (narančasta linija) u sloju osnove**

<sup>39</sup> DESNICA VLADAN, Skripta *Instrumentalna analiza uz istoimeni nastavni kolegij na Odsjeku za restauriranje i konzerviranje umjetnina*, Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, 2012., 47. – 49.

<sup>40</sup> Cinkovi sapuni sadrže smjese masnih kiselina ili metala,

Izvor: HERMANS J.J., KEUNE K., van LOON A., STOLS-WITLOX M.J.N., CORKERY R.W., IEDEMA P.D., urednik: BRIDGLAND J., *The synthesis of new types of lead and zinc soaps: a source of information for the study of oil paint degradation, ICOM-CC 17th Triennial Conference: Building Strong Culture through Conversation*, Melbourne, Australia, 2014.

<sup>41</sup> ROBINET L., CORBEIL M.-C., *The characterization of metal soaps, Studies in Conservation*, 48(1), 2003., str. 23. – 40.

<sup>42</sup> HERMANS J.J., *Metal soaps in oil paint: Structure, mechanisms and dynamics*, University of Amsterdam, 2017., str. 55.

## 4.2. Simuliranje tehnologije izvornika izvedbom proba

Slikarsko laneno platno napeto je na podokvire dimezija 10 x 10 cm.

Analizama je utvrđena poluuljena osnova za koju je prema recepturama Sige Summereckera i Maxa Döernera potrebno:

1 volumni dio krede ( $\frac{1}{2}$  šampanjska +  $\frac{1}{2}$  bolonjska)

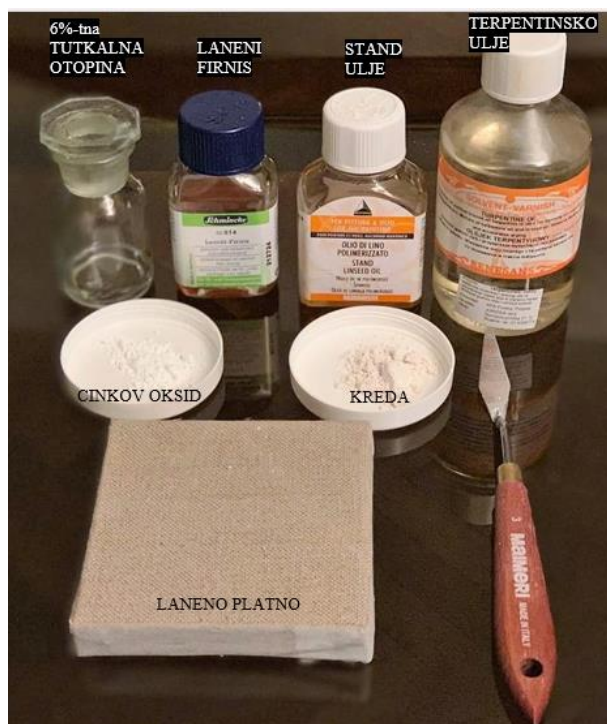
2 volumna dijela cinkovog bjelila (ZnO) uz manji dodatak olovnog bjelila<sup>43</sup>

3-6% -tna tutkalna otopina (začje tutkalo)

$\frac{1}{6}$  –  $\frac{1}{3}$  volumnog dijela razrijeđenog štand ulja sa  $\frac{1}{4}$  vol. dijela terpentinskog i potrebnom količinom lanenog firnisa<sup>44</sup>

Za slikani sloj korištena je koštana crna<sup>45</sup> (utvrđena FTIR analizama) pomiješana lanenim uljem.<sup>46</sup>

Nakon sušenja slikanog sloja, površine proba su djelomično prelakirane 5%-tnim šelakom (pripremljen u etanolu) i otopljenom arapskom gumom (u dest. vodi 1:2).



Sl. 12. Materijali korišteni za prepariranje platna

### Postupak pripreme:

Nakon napinjana platna na podokvire, osnova je pripremljena na sljedeći način:

kreda i cinkovo bjelilo izmiješana je uz dodatak toliko tople tutkalne otopine da masa bude jednolično gusta. Njoj se postepeno dodaje uljana komponenta i dobro se emulgira miješanjem. Nakon toga dodaje se još toliko tutkalne otopine, uz stalno miješanje, dok masa ne postane dobra za razmazivanje. Gotovu osnovu potrebno je procijediti. Za vrijeme nanošenja osnove na platno, osnova se drži u toploj kupelji (sl. 13.).<sup>47</sup> Tijekom pripreme osnove za jednu od proba (P4), dodana je manja količina natrijevog hidroksida, NaOH, kako bi se kemijskim putem dobili sapuni cinkovog palmitata utvrđenog na istraživanju slici.<sup>48</sup>

Za sušenje ovako pripremljenih osnova za probe potrebno je 2 do 3 tjedna.

<sup>43</sup> MAX DÖERNER, *The material of the artist ...op.cit.*, str. 25.

<sup>44</sup> Štand ulje manje žuti, a laneni firnis brže suši. Tutkalna otopina je slab emulgator i ne dozvoljava direktno miješanje sa uljenom komponentom, zbog toga bijeli pigmenti služe kao stabilizatori. Oni vežu vodene i uljene dijelove tako čvrsto da se dobiva bijela tutkalna tempera iz koje se ulje više ne odvaja.

<sup>45</sup> Koštana crna (bone black), elefantium ili crna od slonovače dobiva se žarenjem slonove kosti. Suvremena koštana crna dobiva se kalcinacijom životinjskih kostiju i sadrži veću količinu nečistoća koje se teže odstranjuju prilikom proizvodnje pa umanjuju vrijednost ovog pigmenta.

Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/technology/bone-black>, pristupljeno 17. ožujka 2019.

<sup>46</sup> Analize izvodio prof.dr. sc. Domagoj Šatović u laboratoriju na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu, 10. prosinac 2018.

<sup>47</sup> SUMMERECKER SIGO, *Podloge štafelajske slike...op.cit.*, str. 131. – 139.

<sup>48</sup> HERMANS J.J., *Metal soaps in oil pain...op.cit.*, str. 59.

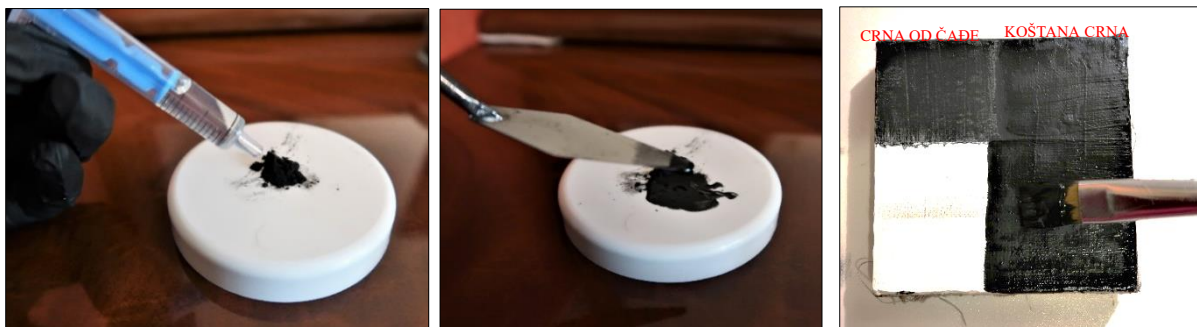


**Sl. 13. Slike prikazuju pripremu i nanošenje poluuljane osnove – dodavanje uljane komponente, emulgiranje i prepariranje platna**  
(fotografirala: Anita Meštrić, 2019.)

Na osušene osnove, nanešena je crna uljana boja, iz dva razloga:

- 1.) jer je protruzija uočljivija na rubnim područjima slika koja su naslikana tamnijim tonovima
- 2.) ukoliko se pojave krakelire, bit će uočljivije zbog kontrasta između crnog slikanog sloja i bijele osnove.

Iako je autor izvorne tehnologije kao crni pigment koristio koštanu crnu,<sup>49</sup> radi usporedbe, na probe su nanešena dva različita crna pigmenta, s lijeve strane tzv. crna od čađi<sup>50</sup> pomiješana s lanenim uljem, a s desne, gotova kupljena uljana boja crna od slonovače ili koštanu crna (Nero d'avorio 535, Maimeri, Olio Classico) (sl. 14.).<sup>51</sup>



**Sl. 14. Slike prikazuju miješanje crnog pigmenta (crna od čađe) s lanenim uljem te nanošenje koštane crne na osušeni sloj poluuljane osnove (preparirano platno)**

Sveukupno je pripremljeno 5 proba koje su kasnije različito tretirane (vidi str. 16., **tablica 1.**).

Proba P1 je korištena kao referentna proba. Pohranjena je u uvjetima konstantne relativne vlage i temperature te je zaštićena od UV zračenja.

Probe P2, P3, P4 i P5 su podvrgnute djelovanju ambijentalnih promjena na način opisanom u *poglavlju 4.3.*

<sup>49</sup> Analize izvodio prof.dr. sc. Domagoj Šatović u laboratoriju na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu, 10. prosinac 2018.

<sup>50</sup> Crna od čađi (carbon black) je crna boja nastala sagorijevanjem drveta ili grančica vinove loze. Slikarska tehnologija, materijali i tehnike, <https://slikarskatehnologija.wordpress.com/2014/03/20/72/>, pristupljeno 17. ožujka 2019.

<sup>51</sup> Vizualno, razlika je u sjaju i površinskoj teksturi. Područje na kojem je slikano koštanom crnom sličnije je ispitivanom originalu nego područje slikanom pigmentom crne dobivene od čađe

Nakon djelomičnog sušenja slikanog sloja površine proba su prelakirane 5%-tnim šelakom otopljenim u etanolu. Na probu P5 je nanešena otopljena arapska guma nakon što se šelak osušio, na probu P4 je arapska guma nanešena na neosušen šelak i na probe P3 i P2 je arapska guma nanešena na površinu bez šelaka. Nakon sušenja arapske gume i sloja šelaka, usporedbom probe s izvornika možemo zaključiti u kojoj fazi je nepoznati autor prelakirao površinu izvornika arapskom gumom (**tablica 2.**).

**Tablica 1. Prikaz izvedenih proba sa svojstvenim ambijentalnim uvjetima i specifičnim tretmanima**

NAZIV PROBE	AMBIJENTALNI UVJETI	SPECIFIČNOSTI
<b>P1</b>	Pohranjena na uvjetima konstantne temp, RH, zaštićena od UV zračenja	Referentna/kontrolna proba
<b>P2</b>	Uvjeti simulirani prema postupcima opisanim u <b>poglavlju 4.3.</b>	U osnovu dodan kemijski spoj natrijevog hidroksida, NaOH (u svrhu dobivanja sapuna), otopina arapske gume nanešena na površinu bez šelaka
<b>P3</b>		Otopina arapske gume nanešena na površinu bez šelaka
<b>P4</b>		Otopina arapske gume nanešena na površinu vlažnog šelaka
<b>P5</b>		Otopina arapske gume nanešena na površinu osušenog šelaka, Proba prskana kišnicom (ph =5)

### 4.3. Simuliranje ambijentalnih uvjeta

Sve su probe, osim referentne, bile izložene promjenama relative vlage, temperature i UV zračenja u svrhu umjetnog starenja. Nakon što su probe prirodno površinski osušene, ostavljene su u peći *Instrumentaria ST-01/02* sveukupno 504h (tj. 3 tjedna) unutar kojih je peć 156h i 35 min bila zagrijana na 50°C (**sl. 16.**).<sup>52</sup> Probe su nakon toga bile izložene ambijentu relative vlage od 70% do 90%.

Proba P5 bila je prskana kišnicom (ph = 5) u četiri navrata i naglo sušena. Prskanje kišnicom uvedeno je u tijek eksperimenta jer je cilj bio ispitati vizualni izgled oštećenja u slučaju da je istraživana slika nastradala prilikom mogućih poplava, te stvaranje metalnih sapuna za što se pretpostavlja



**Sl. 16.** umjetno sušenje proba u peći *Instrumentaria ST-01/02* (fotografirala: Valentina Meštrić, 2019.)

<sup>52</sup> CeROArt, <https://journals.openedition.org/ceroart/3207#ftn7>, pristupljeno 27. veljače 2019.

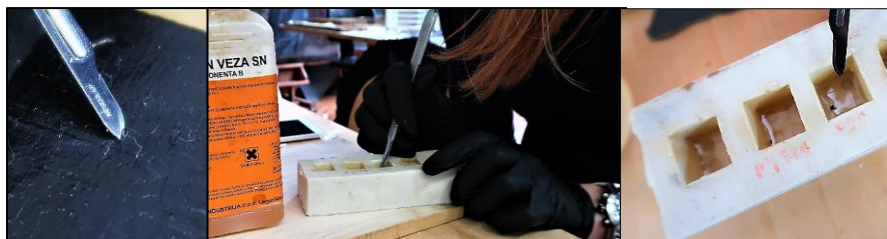
da je vlaga jedan od značajnijih inicijatorskih i promotorskih faktora u razvoju protruzivnog procesa. Sve su probe ostavljene utjecaju prirodnog UV zračenja, sveukupno 173 sunčanih sati.

#### 4.4. Analize uzorkovanja proba

Uzorkovanje je izvedeno na probi P5 jer su oštećenja vizualno najviše sličila oštećenjima prisutnih na izvorniku. Uzorak s probe P5 se promatra u odnosu na uzorake prikupljene s referentne probe P1 i izvornika (u kojem je identificiran cinkov palmitat). Uzorci s proba P1 i P5 podvrgnuti su analizama poprečnog mikropresjeka i FTIR analizama.

##### 4.4.1. Analiza uzorka uzorkovanog s probe – poprečni mikropresjek

Proba P5 je uzorkovana na nasumično odabranim područjima. Uzorak se polaže u epoksi smolu koja je pripremljena na način da je komponenta A (EPOCON VEZA SN) pomiješana sa komponentom B (EPOCON VEZA SN) u omjeru 2:1. Manja količina pripremljene smole ulivena je u silikonski kalup (dovoljno da prekrije dno kalupa) kockastog oblika (sl. 18.). Ispitivani uzorak je položen u smolu što bliže rubu da bi se uzorak kasnije morao što manje brusiti. Nakon nekoliko minuta, uzorak se zalije sa ostatkom smole tako da u potpunosti bude prekriven. Nakon sušenja smole, slijedilo je brušenje i poliranje uzoraka (sl. 19.) te promatranje pod mikroskopom.



**Sl. 18. fotografije prikazuju uzorkovanje proba skalpelom te polaganje i zalijevanje uzorka smolom u silikonskom kalupu**  
(Pripremu uzoraka i analizu izvodila: Valentina Meštrić, fotografirala: Anamaria Udovičić, Zagreb 2019.)



**Sl. 19. brušenje i poliranje uzorka**  
(Pripremu uzoraka i analizu izvodila: Valentina Meštrić, fotografirao: prof. Anton Vrlić, Zagreb 2019.)

#### 4.4.2. Analiza uzorka uzorkovanog s probe – FTIR analiza

Uzorak prikupljen uzorkovanjem osnove probe P5 je polažen na mjernu točku instrumenta te dodatno mehanički pričvršćen. Na zaslonu računala se pojavljuje spektar čijim očitavanjem saznajemo koji su spojevi prisutni u ispitivanoj osnovi.



**Sl. 20.** FTIR uređaj (Perkin Elmer Spectrum Two FTIR) spojen s računalom



**Sl. 21.** Uzorak sloja osnove s probe P5 na mjernoj točki instrumenta




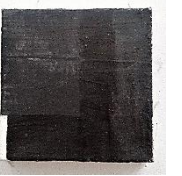






## 5. REZULTATI PROBA

### 5.1. Vizualna kompatibilnost

U knjizi *Kompletna knjiga o bojama i dekorativnim tehnikama Kevina McClouda/ Kevin McCloud's Complete book of Paint and Decorative Techniques* navedeno je kako se arapska guma upotrebljava kao jedna od tehnika kojom se vizualno mogu stariti površinski slojevi. Arapskom gumom bi se premazala šelakirana površina (slike) i već unutar nekoliko minuta, površina (slike) bi popucala.<sup>53</sup>

U **tablici 2.** proba P5 je nakon tretmana pokazala najveću vizualnu kompatibilnost s izvornikom (str. 20., **sl. 22.**). Arapska guma je aplicirana na osušeni šelak, a cijela proba je bila prskana kišnicom u četiri navrata. Iz navedenog se može zaključiti da je nepoznati autor vjerojatno dobio narudžbu za izradu Rembrandtove kopije koju je morao završiti u relativno kratkom periodu, stoga je arapska guma poslužila kao glavni pokretač za stvaranje krakelira, koje su, nažalost, s vremenom progresivno napredovalne u neželjenom pravcu. Krakelire su prerasle u primarno i najupečatljivije oštećenje na slici zahvaćajući pritom sloj laka i sve slikane slojeve do osnove. Važno je naglasiti da su se slične krakelire pojavile samo u slučaju probe P5 koja je prskana kišnicom zbog čega nije moguće poreći da postoji mogućnost u kojoj je istraživana slika stradala prilikom izravnog izlaganja vodi ili pak prekomjerno vlažnom ambijentu. Svemu tome idu u prilog obrisi vlažnih mrlja naknadno uočenih na poleđini izvornika (**sl. 23.**).

**Tablica 2. Izgled proba prije i poslije eksperimenta (različiti vremenski intervali nanošenja otopine arapske gume u odnosu na agregatno stanje šelaka, manipuliranje ambijentalnih uvjeta)**

<b>NAZIV PROBE</b>	<b>P1</b> (referentna/ kontrolna proba)	<b>P2</b> (otopina a.gume na desnoj strani probe, bez šelaka)	<b>P3</b> (otopina a.gume na donjoj strani probe, bez šelaka)	<b>P4</b> (otopina a.gume na desnoj strani probe, aplicirana na vlažan šelak)	<b>P5</b> (otopina a.gume na desnoj strani probe, aplicirana na osušeni šelak)
<b>PRIJE</b>					
<b>POSLIJE</b>					

<sup>53</sup> McCLOUD KEVIN, *Kevin McCloud's Complete book of Paint and Decorative Techniques*, Simon&Schuster Editions, New York, 1997., str. 168.



**Sl. 22. Fotografije prikazuju izgled površine slikanog sloja oštećen krakelirama na probi P5 (lijevo) i izvornoj slici (desno)**  
(fotografirala: Valentina Meštrić (P5), Anamaria Udovičić (izvornik), Zagreb, 2019.



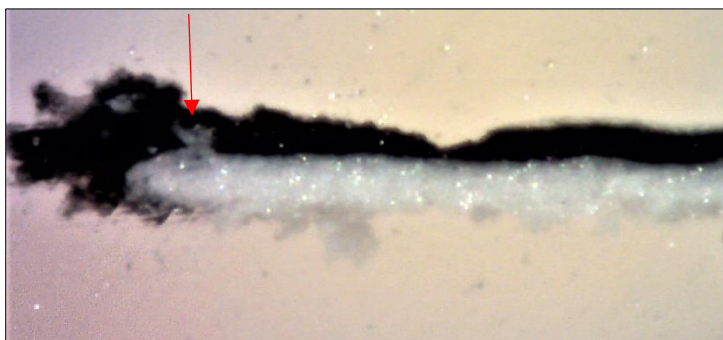
**Sl. 23. Prikazi obrisa vlažnih mrlja na poledini nosioca izvornika**  
(fotografirala: Anamaria Udovičić (izvornik), Zagreb, 2019.



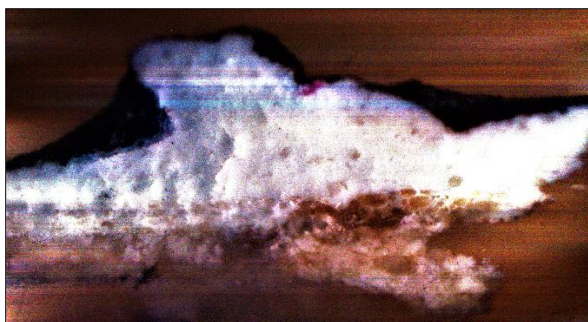
## 5.2. Poprečni mikropresjek

Proba P5 poslužila je za uzorkovanje jer je vizualno najbližnja izvorniku. Prikupljeni uzorci s probe P5 sadržavaju četiri sloja (osnova, slikani sloj, lak – šelak,<sup>54</sup> arapska guma) najvidljivijih na **sl. 26.**) koja prema analizama tehnološki odgovaraju slojevima izvornika. Na uzorku P5<sub>a</sub> (promatran pod lupom, povećanje 40x) vidljivi su manji bijeli agregati u slikanom sloju (**sl. 24.**).

Uzorak P5<sub>b</sub> sadrži deblju osnovu jer je uzorkovan sa sredine probe. Promatranjem uzorka P5<sub>b</sub> pod polarizacijskim mikroskopom (povećanje 50x), u donjem dijelu uzorka, prvom sloju osnove, uočene su ovalne nakupine narančasto smeđih tonova (**sl.25.**). Opisani agregati uzorka P5<sub>b</sub> djelomično se naziru promatranjem uzorka pod lupom (**sl. 26.**).



**Sl. 24.** Uzorak P5<sub>a</sub> snimljen pod lupom uz povećanje od 40x, bijeli agregati u slikanom sloju označeni crvenim strelicama (fotografirala: Valentina Meštrić, 2019, Zagreb)



**Sl. 25.** Uzorak P5<sub>b</sub> snimljen pod polarizacijskim mikroskopom (povećanje 50x), u donjim slojevima vidljivi tamniji agregati narančasto smeđih tonova (fotografirala: Valentina Meštrić, 2019, Zagreb)



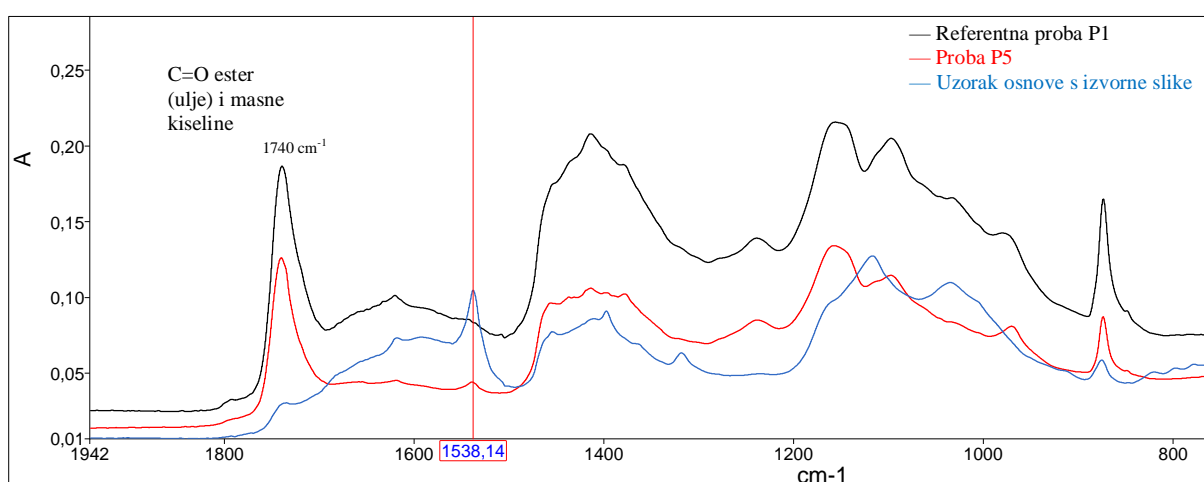
**Sl. 26.** Uzorak P5<sub>b</sub> snimljen pod lupom (povećanje 40x), manje uočljivi agregati, Vidljivi slojevi osnove (1), slikanog sloja (2), sloja arapske gume (4) (fotografirala: Valentina Meštrić, 2019, Zagreb)

<sup>54</sup> Sloj šelaka je pretanak da bi bio vidljiv pod povećanjem od 40x.

### 5.3. Rezultati FTIR analiza

FTIR spektar (sl. 23.) pokazuje analizirane uzorke prikupljene s referentne probe P1, probe P5 i sa izvorne slike na kojoj su prethodno utvrđeni sapuni cinkovog palmitata (vidi. str. 13., sl.11.). Analizirano je područje *fingerprint*-a.<sup>55</sup> Sva tri ispitana uzorka sadrže grupu CH<sub>2</sub> oko 1460 cm<sup>-1</sup> i COO<sup>-</sup> vibracija simetričnih rastezanja oko 1400 cm<sup>-1</sup> što je karakteristično za metalne sapune.<sup>56</sup> Za cinkove sapune je karakteristično da je vrh odaziva (*peak*), smješten na području 1538 cm<sup>-1</sup>, a ukazuje na vibracije asimetričnog rastezanja glavnih karboksilatnih grupa ( $\nu_a$  COO<sup>-</sup>). Uočljivo je da se u spektru P5 nalazi *peak* (valnog broja 1538 cm<sup>-1</sup>) koji se poklapa s *peak*-om izvornog uzorka odgovornim za detekciju cinkovog palmitata. Na referentnoj probi P1 opisani *peak* nije uočljiv.

Uvjeti kojima je proba P5 bila izložena rezultirali su nastankom metalnih sapunastih agregata koji će s vremenom, ukoliko će proba P5 biti skladištena u istim uvjetima, vjerojatno dovesti do nastanka protruzije.



**Sl. 23. Prikaz FTIR spektra uzorka osnove s izvornika, probe P1 i P5. Proba P5, za razliku od probe P1, pokazuje manji odaziv na području 1538 cm<sup>-1</sup> (cinkov palmitat), *peak* na 1740 cm<sup>-1</sup> dominira u spektru uzorka P1 i P5 i ukazuje na nepolimerizirano laneno ulje (FTIR analize izvodila: Valentina Meštrić, Zagreb 2019.)**

Dominacijski karbonilni *peak*-ovi (C=O) na uzorcima proba P1 i P5 se nalaze na području 1740 cm<sup>-1</sup> koji ukazuju na estere i masne kiseline (laneno ulje koje još nije polimeriziralo).

<sup>55</sup> Svaka tvar (spoj) ima svoj jedinstveni vibracijski spektar, područje otiska prsta („*fingerprint*“). Usporedbom dobivenog vibracijskog spektra s obrazcima iz baza podataka (ili spektara objavljenih u radovima istraženim na sličnu temu) zaključujemo o materijalu.

<sup>56</sup> HERMANS J.J., *Metal soaps in oil paint...*op.cit. , str. 9. – 10.

## 6. RASPRAVA

Ispitane probe u ovom radu predstavljaju sredstva za bolje upoznavanje i shvaćanje izvorne slike nad kojom će se provoditi konzervatorsko-restauratorski postupci. Probe su pokazale da je nepoznati autor sliku prelakirao šelakom, nakon čijeg je sušenja aplicirao sloj arapske gume kako bi postigao raspucanu površinu. Slika je bila izložena vlažnom ambijentu ili je došla u izravan doticaj s vodom pri čemu su se krakelire proširile i produbile kroz sve slikane slojeve.

Željeni cilj ovog istraživanja je bio potaknuti i osvjestiti konzervatore-restauratore i ostale stručnjake koji se bave sličnim područjem, da zbog kompleksnosti materijala korištenih kroz povijest i onih koji su u upotrebi i danas, te zbog ambijenta, klime i raznih vanjskih čimbenika koji se konstantno mijenjaju, pojavljuju nove i nedovoljno istražene vrste oštećenja koje mogu biti kobnije ukoliko se pravovaljano ne identificiraju i ne tretiraju. Jedna od neistraženih vrsta oštećenja je upravo protruzija koju je primarno potrebno shvatiti na molekularnoj razini kako bi se moglo odlučiti o sljedećem zahvatu.

U ovom radu su kemijski mehanizmi nastanka i razvoja protruzivnih oštećenja objašnjeni na jezgrovit način. Uljane slike predstavljaju heterogene sustave koji su s kemijskog stajališta u suštini nestabilni. Ambijetalni uvjeti koji okružuju slike potiču kompleksne i teško kontrolirane kemijske reakcije.

Nakon izvedenih proba, uočeno je da je u ovom slučaju vlaga bila glavni pokretač formiranja metalnih sapunastih agregata (metalnih karboksilata) što potvrđuju i mnoge studije istraživane na tu temu.<sup>57,58</sup> Pretpostavlja se da postoji veza između formiranja metalnih sapuna i vlage zbog toga što se formiranje metalnih sapuna oslanja na "slobodne" zasićene masne kiseline preko hidrolize esterskih veza na polimeriziranima molekulama triacilglicerida (TAG) i reakcijama hidrolize koje zahtijevaju molekule vode (hidroliza uljanih boja u slikanim slojevima je opisana u poglavlju 3.3.).<sup>59</sup> Međutim, prisustvo vode može također utjecati na plastičnost filma, izmijeniti svojstva površine čestica pigmenta ili povećati mobilnost metalnih iona i masnih kiselina.<sup>60</sup>

Sapuni formirani reakcijom cinkovog oksida (ZnO) sa zasićenim masnim monokarboksilnim kiselinama nisu povezani s mrežom slikanog sloja i mogu se kretati te progresivno agregirati sukladno rastu njihove koncentracije. Kako slikani sloj oksidira i postaje polarniji, dugolančani zasićeni cinkovi karboksilati (u ovom slučaju cinkov palmitat) postaju manje kompatibilni sa slikanim matriksom te su skloniji formiranju zasebnih faza ili ciklusa.<sup>61</sup>

Dakle, zasićene masne kiseline reagiraju na površinama čestica pigmenta, nakon čega čestice migriraju kroz sustav slikanog sloja kao same molekule ili entiteti. Promjena polarosti vezivnog medija i neprekidna oksidacija uljane mreže je imenovana mobilnom snagom za odvajanje faza većih metalnih sapuna.<sup>62</sup>

Prijašnjim istraživanjima i izvedenim probama u ovom radu potvrđeno je uzajamno djelovanje viših temperatura i povećane vlažnosti na uljani slikani sloj koji sadržava metalne čestice pigmenta.

<sup>57</sup> Proba P5 je bila najviše izložena vlažnim uvjetima i jedina je pokazala najveću kompatibilnost s izvornikom kako u vizualnom, tako i u kemijskom smislu. Zbog toga se smatra da je vlaga glavni uzrok nastanka protruzije.

<sup>58</sup> KEUNE KATRIN, *Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint crosssections*, Swammerdam Institute for Life Sciences, Sveučilište u Amstrdamu, Amsterdam, 2005., str. 159.

<sup>59</sup> ERHARDT DAVID, TUMOSA S. CHARLES, MECKLENBURG F. MARION, *Long-term Chemical and Physical Process in Oil Paint Film*, *Studies in Conservation*, 50(2), 2013., str. 143. – 150.

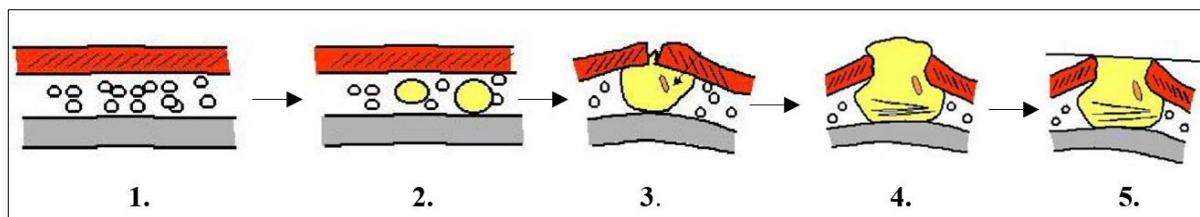
<sup>60</sup> HERMANS J.J., *Metal soaps in oil paint...* op.cit., str. 12.

<sup>61</sup> OSMOND GILLIAN, EBERT BETTINA, DRENNAN JOHN, *Zinc oxide-centred deterioration in 20th century Vietnamese paintings by Nguyễn Trọng Kiệm (1933–1991)*, *AICCM Bulletin*, 34, 2014., str. 4. – 14.

<sup>62</sup> Van LOON A., *Color changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil paintings*, Swammerdam Institute for Life Sciences, Sveučilište u Amstrdamu, Amsterdam, 2008., str. 33.

Veće temperature i vlažnost potiču hidrolizu u sloju boje, a metalni pigmenti poput olovnog oksida, olovnog bijelog i cinkovog oksida potiču deesterifikaciju boje, što objašnjava zašto se u ovim vrstama slikanih slojeva vide metalne sapunaste inkluzije,<sup>63</sup> odnosno fenomen protruzije. Ester-vezane dikiseline se oslobađaju de-esterifikacijom, ali su puno bolje ugrađene u mrežu jer su bifunkcionalne i mogu se promatrati kao bipolarni građevinski elementi što je još jedan razlog zašto se otkrivaju u malim količinama, tj. u obliku agregatima.

Radi lašeg razumijevanja **sl. 24.** prikazuje jednostavan shematski prikaz nastanka protruzije ili formiranja metalnog sapunastog agregata u osnovi uljane slike, njegovo migriranje kroz slikani sloj prema površini i izgled nakon mogućeg restauratorskog zahvata.



- 1.) Netaknuta slika sa većim česticama pigmenta olovne ili cinkove bijele,
- 2.) Agregiranje, rast i kretanje sapuna prema površini
- 3.) Ekspanzija okludirane mase koja sadrži čestice olova ili cinka što dovodi do eventualne erupcije na površini
- 4.) Destrukcija površine slikanog sloja izazvane erupcijom metalnog sapuna olova ili cinka zbog širenja volumena i migriranja prema površini
- 5.) Izgled protruzijskog oštećenja nakon ponovljenog (restauratorskog) čišćenja što dovodi do eventualne dekapitacije, abrazije, naknadnog punjenja sa sekundarnim lakom ili površinskom prljavštinom

Rezultati analitičkih istraživanja FTIR uređajem pokazuju da je proba P5 pokazala najveću kompatibilnost s izvornikom na molekularnoj razini dok je vizualna kompatibilnost uočljiva na **sl. 22.** (str. 20.). Proba P5, na temelju dobivenih rezultata, može poslužiti i kao testna proba u svrhu ispitivanja otapala za čišćenje (ili sredstava za podljepljivanje) koja će se upotrijebiti za tretiranje na izvorniku prilikom konzervatorško-restauratorskih postupaka.

<sup>63</sup> ELLIOTT B. STANLEY, *The alkaline-earth and heavy-metal soaps*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964, str. 25.

## 7. ZAKLJUČAK

Istraživanjem na slici *Samsonovo vjenčanje* iz 19.st., nepoznatog autora, je potvrđeno postojanje cinkovih sapuna palmitinske kiseline (putem FTIR analiza) koji su i inače najčešće prisutni metalni sapuni na uljanim slikama. Do njihovog formiranja dolazi nakon reakcije između anorganskih pigmentata (često olovne bijele –  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , cinkova bijela  $\text{ZnO}$ ) i lanenog ulja kao vezivnog medija u procesu sušenja slikanog sloja ili nakon polimerizacije slikanog sloja. Kristali metalnih sapuna vidljivi na slikanim slojevima uljanih boja su formirani preko mehanizma u kojem metalni ioni iz pigmentata pronalaze svoj put u polimerizaciji uljane mreže što je povezano sa karboksilatnom stranom lanaca. Takvi kristali metalnih sapuna se lako formiraju zbog izlaganja metalnog iona, koji sadrži laneno ulje, slobodnim masnim kiselinama. Reagiranje zasićenih masnih kiselina na površinama čestica pigmentata rezultira migriranjem čestica kroz sustav slikanog sloja kao samostalnih molekula s krajnjim ciljem uništavanja slikanog sloja. Ukoliko na slici nisu vidljiva protruzivna oštećenja nastala pod utjecajem metalnih sapunastih agregata, ne znači da ih slika ne sadržava ispod nama nevidljivih slikanih slojeva. Ovi, pojednostavljeno objašnjeni kemijski mehanizmi dovoljni su za razumijevanje nastanka protruzije i za razumijevanje njezinih karakteristika.

Kroz ispitivane probe utvrđeno je da je na izvornoj tehnologiji otopina arapske gume nanešena na osušeni šelak, te da je izvorna slika bila izložena uvjetima visoke vlage ili čak direktno izložena vodi. Vlaga je u ovom slučaju bila važan faktor za nastajanje cinkovog palmitata koji je identificiran na probi P5 (proba najviše izložena utjecaju vlage) FTIR analizom. Nakon usporedbenog istraživanja na probama i izvorniku, osim što se može zaključiti metodologija stvaranja slike, ambijent koji je sliku okruživao kroz njezinu povijest, može se zaključiti i naglasiti važnost preliminarnog istraživanja koje je preporučeno provoditi prije ikakvog zahvata na bilo kojem objektu, pa tako i na ovoj slici. Proba P5 može poslužiti kao testna proba na kojoj se može obavljati čišćenje otapalima te drugi konz.-rest. tretmani, umjesto da se obavljaju na izvorniku.

## ZAHVALE

Zahvaljujem se kolegici Animariji Udovičić na velikom strpljenju i pomoći oko dijeljenja potrebnih informacija.

Zahvaljujem svom mentoru dr. sc. Domagoju Šatoviću, doc. koji je omogućio izradu ovog istraživanja i na velikom razumijevanju, dr. sc. Vladanu Desnici, izv. prof. na susretljivosti i odobrenju korištenja laboratorija, prof. Antonu Vrliću za pomoć oko pripreme uzoraka, dr. sc. Marinu Gennaru, prof. emer. (Sveučilište u Napulju, Federico II) na čiji je poticaj ovaj rad izveden.

Također zahvale dugujem, gđi. Senki i gđi. Štefici za pomoć oko pripreme proba, sestri Aniti Meštrić za pomoć oko napinjanja platna i, naravno, Fivipu za posebnu pomoć i pažnju.

Cijelokupno istraživanje i rad posvećen je MS.

## POPIS LITERATURE

1. BIBLIJA (Knjiga o sucima, 14:10-18)
2. BOON J. JAAP, KEUNE KATRIENE, NOBLE PETRIA, van der WEERD JAAP, Mechanical and chemical changes in Old Master paintings: dissolution, metal soap formation and remineralization processes in lead pigmented ground/intermediate paint layers of 17th century paintings, *ICOM Committee for conservation*, 1, 2002.
3. CENTENO A. SILVIA, MAHON DOROTHY, *The Chemistry of Aging in Oil Paintings: Metal Soaps and Visual Changes*, The Metropolitan Museum of Art Bulletin, New Series, 67.(1), New York, 2009.
4. DESNICA VLADAN, *Laboratorijski izvještaj, Dvije slike nepoznatog autora, ulje na platnu, privatno vlasništvo*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2014.
5. DESNICA VLADAN, *Skripta Instrumentalna analiza uz istoimeni nastavni kolegij na Odsjeku za restauriranje i konzerviranje umjetnina*, Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
6. ECKHEL NERINA, *Uzgoj i obrada tekstilnih sirovina i proizvodnja tekstila, Čarolija niti, Vještina narodnog tkanja u Jugoslaviji*, Zagreb, 1988., str. 33.
7. ELLIOTT B. STANLEY, *The alkaline-earth and heavy-metal soaps*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964.
8. ERHARDT DAVID, TUMOSA S. CHARLES, MECKLENBURG F. MARION, Long-term Chemical and Physical Process in Oil Paint Film, *Studies in Conservation*, 50(2), 2013.
9. FAUBEL WERNER, FRIEDRICH FRANK, HEISSLER STEFAN i dr., Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal m-XRF, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)*, 26 (5), New York, 2009.
10. HANCOCK RA, LEEVES NJ. Studies in autoxidation, Part I. The volatile by products resulting from the autoxidation of unsaturated fatty acids, *Progress in organic coatings*, 17 (3), 1989.,
11. HERMANS J.J., *Metal soaps in oil paint: Structure, mechanisms and dynamics*, University of Amsterdam, 2017.,
12. HERMANS JOEN, LOON van ANNELISA, OSMOND GILLIAN et. al., Electron Microscopy Imaging of Zinc Soaps Nucleation in Oil Paint, *Microscopy Society of America (MSA)*, 24 (3), Chicago, 2018.,
13. HIGGITT CATHERINE, SPRING MARIKA, SAUNDERS DAVID, Investigation of Pigment-Medium Interaction Process in Oil Paint containing Degraded Smalt, *National Gallery Technical Bulletin*, 26, London, 2005.
14. J. VAN DEN BERG JORRIT D., JAN VAN DEN BERG KLAS, BOON J. JAAP, Chemical changes in curing and ageing oil paints, *ICOM Committee for Conservation*, vol 1., Nizozemska, 1999.,
15. KEUNE KATRIN, *Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint crosssections*, Swammerdam Institute for Life Sciences, Sveučilište u Amstrdamu, Amstrdam, 2005.
16. KONDA-LABAŠ LUCIJA, *Autorizirana predavanja iz kolegija Slikarska tehnologija, skripta Tkanje*, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb, 2016.
17. MAOR YONAH, *Delamination of oil paint from acrylic grounds*, Queen's University, Kingston, Ontario, Kanda, 2008.
18. MAX DÖERNER, *The material of the artist and their use in painting with notes on the techniques of the old masters*, A Harvest Book, New York, 1984.
19. McCLOUD KEVIN, *Kevin McCloud's Complete book of Paint and Decorative Techniques*, Simon&Schuster Editions, New York, 1997.
20. OSMOND GILLIAN, EBERT BETTINA, DRENNAN JOHN, Zinc oxide-centred deterioration in 20th century Vietnamese paintings by Nguyễn Trọng Kiệm (1933–1991), *AICCM Bulletin*, osmo34, 2014.
21. PERLOVE SHELLY, SILVER LARRY, *Rembrandt's Faith, Church and the Temple in the Dutch Golden Age*, Penn State Press, Pennsylvania, SAD
22. ROBINET L., CORBEIL M.-C., The characterization of metal soaps, *Studies in Conservation*, 48(1), 2003.

23. SUMMERECKER SIGO, *Podloge štafelajske slike*, Umjetnička Akademija u Beogradu, Beograd, 1973.
24. UKRAINČIK TAMARA, *Lakovi u restauriranju štafelajnih slika*, Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2018.
25. Van LOON A., *Color changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil paintings*, Swammerdam Institute for Life Sciences, Sveučilište u Amstrdamu, Amsterdam, 2008.
26. WEXLER HERMAN, Polimerization of drying oils, *Chemical reviews*, 64. (6), Corporate Research and Development Department, Continental Can Co., Inc., Chicago, 1964.
27. WIGGINS B. MARCIE, ALCÁNTRA-GARCÍA JOCELYN, BOOKSH S. KARL, Characterization of copper-based pigment preparation and alteration products, *MRS Advances & Cambridge University Press, Purdue University*, 2 (63), USA, 2018.,
28. HERMANS J.J., KEUNE K., van LOON A., STOLS-WITLOX M.J.N., CORKERY R.W., IEDEMA P.D., urednik: BRIDGLAND J., *The synthesis of new types of lead and zinc soaps: a source of information for the study of oil paint degradation*, ICOM-CC 17th Triennial Conference: Building Strong Culture through Conversation, Melbourne, Australia, 2014.

#### INTERNETSKE STRANICE:

- Science direct, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/ionomers>
- CeROArt, <https://journals.openedition.org/ceroart/3207#ftn7>
- Royal Academy Talens, <https://www.royaltalens.com/information/the-construction-and-finishing-of-an-oil-painting/>
- COLLECTIE WIJZER blog, <http://www.collectiewijzer.nl/2013/01/18/efflorescence-in-paintings-and-the-role-of-moisture-by-luciana-akerlund/?fbclid=IwAR3RTofRYhyQqFcA8viFhpNv1EvnjRK10hyQ6PDsindkleKDTX1E8hRWBgU>
- The Chemistry of Paints and Painting, [http://www.vias.org/church\\_paintchem/church\\_paint\\_018\\_04.html](http://www.vias.org/church_paintchem/church_paint_018_04.html)
- Pigments through the ages, <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/zincwhite.html>,
- Slikarska tehnologija, materijali i tehnike, <https://slikarskatehnologija.wordpress.com/2014/03/20/72/>
- Leksikografski zavod Miroslava Krlež, <http://www.enciklopedija.hr/Natuk>



## SAŽETAK

Valentina Meštrić

### Istraživanje degradacije slikanog sloja uzrokovanog protružijom na slici *Samsonovo vjenčanje* iz 19.st., nepoznat autor

Slika *Samsonovo vjenčanje*, nepoznatog autora, nastala je u 19.st. kao kopija istoimene slike (*Samsonovo vjenčanje*, 1632.) slavnog nizozemskog baroknog slikara Rembrandta Harmenzsoona van Rijna. Vizualnom identifikacijom utvrđen je neobičan destruktivan fenomen kojeg je moguće opisati kao protružiju. To je vrsta oštećenja koja izgleda poput mjehurića, odnosno izbočenih rupa nalik kraterima ispunjenih metalnim sapunastim agregatima. Za utvrđivanje postojanja metalnih sapuna na izvornoj, istraživnoj slici nepoznatog autora, osim metode vizualne identifikacije, korištena je i analitička instrumentalna metoda pomoću FTIR-a (*Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije*) uređaja te analiza poprečnog mikropresjeka.

Istraživanje je, prije svega, uključivalo analizu slike u tehnološkom i kvalitativnom smislu kako bi se ustanovili razlozi nastanka i razvoj protružije. Pri tome se koristila literatura i izvještaji ranije izvedenih istraživanja koja su uključivale analitičke metode XRF-a (*rendgenske fluorescentne analize*) i već spomenutog FTIR-a. Izvorna slika je također uzorkovana i tijekom ovog istraživanja, a uzorci su ponovno ispitivani FTIR uređajem te su povrgnuti analizi poprečnog mikropresjeka. Rezultati navedenih analiza otkrivaju stratigrafiju slike sastavljenu od osnove, slikanog sloja (vrste pigmenata), laka (šelaka) i završnog sloja polisaharida (otopljene arapske gume). Korištenjem informacija iz ovih analiza, izvedeno je pet vrsta proba (P1, P2, P3, P4 i P5) putem kojih je ispitan redoslijed i način nanašanja završnog sloja laka i otopljene arapske gume. Pod pretpostavkom da su nagle promjene u vlazi i temperaturi glavni pokretači protruživnog procesa, proba P5 je direktno izložena prskanju prikupljenom kišnicom, zatim naglo sušena prilikom čega je ubrzan proces starenja same probe. Uzorkovane su referentne probe P1 i proba P5. Prikupljeni uzorci su korišteni za mikroskopsku analizu (poprečni presjeci) i analizu pomoću FTIR uređaja. Rezultati uzoraka s proba su uspoređivani s rezultatima dobivenih s izvornika. U tom slučaju, uzorak s probe P5 je pokazao najveću podudarnost s izvornikom pri čemu su, uz pomoć literature, identificirani metalni sapunasti agregati cinkovog palmitata prisutni i na izvornoj slici. Ustanovljeni su čimbenici koji su doveli do razvoja protružije, a proučavanjem tehnologije izvornika, utvrđena je metodologija nepoznatog autora prilikom izrade kopije. Uspoređivanjem oštećenja moguće je zaključiti u kakvim je uvjetima slika bila skladištena tokom svoje povijesti.

Ovaj rad lapidarno opisuje kemijske mehanizme nastanka protruživnog destruktivnog procesa koji posljedično mogu poslužiti kao ishodište ka otkrivanju najbezbolnijeg konzervatorsko-restauratorskog tretmana. Dakle, na probi P5 kasnije mogu biti ispitana npr. otapala za uklanjanje neželjenih površinskih slojeva prije nego će se upotrijebiti za tretiranje izvornika prilikom konzervatorsko-restauratorskih postupaka. Ovakav pristup bi ujedno odgovarao najvišim etičkim standardima propisanim prema pravilima struke u čemu i leži važnost ovog preliminarnog istraživanja.

**Ključne riječi:** protružija, *Samsonovo vjenčanje*, slikarska tehnologija, FTIR, poprečni mikropresjek

## SUMMARY

**Valentina Meštrić**

**Investigation of painted layer degradation caused by protrusion in the painting *The Wedding Feast of Samson*, 19th-century, an unknown author**

*The Wedding Feast of Samson*, painting by an unknown author, was created in the 19th century as a copy of an equally titled painting (The Wedding Feast of Samson, 1632) painted by the famous Dutch baroque painter Rembrandt Harmenzsoon van Rijn. Visual inspection of this painting led to identification of an unusual destructive phenomenon that can be described as a protrusion. This is a type of painting surface damage that has a bubble-like appearance, or crater-like protruding holes, filled with metallic soap aggregates. In order to determine the existence of metal soaps in this explored painting of an unknown author, in addition to visual inspection, an analytical instrumental method was also used, with the help of FTIR (Fourier Transformation of Infrared Spectroscopy) instrument and micro-sectional analysis (cross-section).

The research primarily consisted of the painting's analysis in a technological and qualitative sense, in order to determine reasons for the emergence and development of described protrusions. During this time, literature and reports of previously performed research, which included XRF analytical methods (X-ray fluorescence analysis) and the above-mentioned FTIR, was also used. During the study, the original painting was also sampled, and the samples were re-examined with the FTIR device and micro-sectionally analyzed. The results of the above analysis revealed the painting's stratigraphy, composed from ground, painted layer (pigment type), varnish (shellac) and final polysaccharide layer (dissolved Arabic gum). Using the information from these analyzes, five types of probes (P1, P2, P3, P4 and P5) were performed, through which the order and the method of finish varnish and dissolved Arabic rubber was examined. With the assumption that sudden changes in humidity and temperature are the main drivers of the protrusion process, the P5 probe was directly exposed to spraying with collected rainwater, and then abruptly dried in order to accelerate the aging process of the sample itself. Control probe P1 and probe P5 were sampled. The collected samples were used for micro-sectional analysis and analysis by FTIR device. The test sample results were compared with the results obtained from the painting itself. In this case, the sample from the P5 probe showed the highest correlation with the painting, where, with the help of literature, metallic soap aggregates of zinc palmitate were identified as present in the original image as well. The factors that led to the development of protrusion were determined, and by studying original painting's technology, the methodology of this unknown author was identified during the creation of this copy. By comparing the damage, it is possible to conclude the conditions in which the paintings were stored during their history.

This paper concisely describes chemical mechanisms of an emergence of a destructive protrusive process, which can consequently serve as a starting point for discovering the least disturbing conservation-restorative treatment. Thus, the P5 probe can later be tested for, in example, solvents for unwanted surface layers removal, before being used for treating the originals during conservation and restoration procedures. Such approach would also correspond to the highest ethical standards prescribed by the rules of the conservation and restoration professions, in which lies the importance of this preliminary research.

**Key words:** protrusion, *The Wedding Feast of Samson*, art technology, FTIR, micro-sectional analysis (cross-section)