

NEKI FORENZIČKI METODI ANALIZE SLIKARSKIH BOJA

Ljiljana Mašković *

Renata Samardžić **

Kriminalističko-policijska akademija, Beograd

Sažetak: U radu su izloženi forenzički metodi analize slikarskih boja, zasnovani na upotrebi zračenja iz elektromagnetnog spektra, koja daju najpouzdanije snimke iz kojih se izvode mnogi značajni zaključci vezani za autentifikaciju ili atribuciju umetničkog dela. Analizirane su karakteristike slikarskih boja i pigmenata, njihovih primesa i načina priprema, kao i njihova upotreba kroz različite umetničke epohe. Potom su dati rezultati analize slikarskih boja pomoću adekvatnih nedestruktivnih forenzičkih metoda zasnovanih na dejstvu sledećih talasa elektromagnetnog spektra: rendgenski, infracrveni i ultravioletni. Snimci koji nastaju kao rezultat interakcije slikarskog materijala i ovih zračenja mogu da se upotrebe kao dokazni identifikacioni materijal u sudskim postupcima.

Ključne reči: slikarske boje, pigmenti, forenzički metodi analize boja, X, IC i UV zraci.

Uvod

Boja je suštinski multimedijalno i interdisciplinarno polje i istraživač njenog statusa i funkcije na umetničkom delu suočava se sa više problema – materijalnim, tehničkim, fizičkim, hemijskim, optičkim, ikonografskim, znakovnim ili simboličkim.³ Boja je efekat koji u oku izaziva svetlost koju emituje neki izvor

* Redovni profesor, ljiljana.maskovic@kpa.edu.rs

** Istoričar umetnosti, renata@kpa.edu.rs

3 Z. Pavlović, *Svet boje*, Beograd, 1977, str. 11–67; M. Pasturo, *Plava : istorija jedne boje*, Beograd, 2011, str. 7; M. Krajger-Hozo, *Slikarstvo : metode slikanja : materijali*, Sarajevo, 1991, str. 254.

ili koju reflektuje neka površina. Različite frekvencije svetlosti u ljudskom oku stvaraju utiske različitih boja. Kao likovni znak u umetničkom delu, boja može imati pikturalni karakter, socijalna i simbolička značenja, ona može biti individualni izraz i predstava psiholoških i duhovnih stanja umetnika ili posmatrača. Njene funkcije su fenomenološki i značenjski različito upotrebljene u različitim pokretima u modernoj i postmodernoj umetnosti, što potvrđuju brojne teorije boje, počev od Itena (*Itten*), Kandinskog (*Кандинский*), Maljeviča (*Малевич*), kao i semiološke, semantičke i druge interpretacije u umetnosti XX veka.⁴ Dok istoričar umetnosti procenjuje umetničko delo pogledom, proučavanjem njegove kompozicije, ikonografije, značenja i integracije u društvu, uz pomoć fizike i hemije moguće je analizirati način slikanja, etape u realizaciji dela i njihovu evoluciju.⁵

Bilo da je reč o umetničkim delima, sredstvima ili materijalima kojima je raspolagao slikar, fizičke i hemijske analize materijala otkrivaju tehnički razvoj umetnika i materijalnu dimenziju umetničkog dela. Luj Paster (*Louis Pasteur*), koji je od 1863. bio profesor Umetničke škole u Parizu, jedan je od naučnika koji se interesovao za umetnost. Na inauguracionom predavanju on je studentima umetnosti sugerisao da jasno vidi blisku vezu između nauke i umetnosti, kao i da su nove tehnike od pomoći umetnicima u konfrontaciji sa materijalima tokom stvaralačkog procesa.⁶ Relaciju hemija – umetnost personifikuju Iv Klajn (*Yves Klein*) i Eduar Adam (*Edouard Adam*), dok se njihovim prethodnicima smatraju Majkl Faradej (*Michael Faraday*), koji je savete o pigmentima davao Tarneru (*Turner*), kao i nobelovac Vilhelm Ostvald (*Wilhelm Ostwald*), koji je 1920-ih saradivao sa nemačkom industrijom slikarskih boja i o čijoj je teoriji boja vođena živa debata na Bauhausu, na kome su predavali Kle (*Klee*) i Kandinski.⁷ Tokom XIX veka trgovci bojama postali su istinski pomagači umetnika, sa kojima su razvijali nove materijale *prilagođene njihovih kreativnim snovima*. Firmi Senelije (*Sennelier*), koju je 1887. osnovao hemičar Gustav Senelije, čiji butik boja se nalazio na keju Volter (*Voltaire*) naspram Luvra, bili su verni Sisli (*Sisley*), Van Gog (*Van Gogh*), Gogen (*Gauguin*), Moro (*Moreau*), Redon i Dega (*Degas*). Senelijeova ideja bila je da u ateljeu za pripremu boja zaposli radnika koji bi odgovorio na zahteve svakog pojedinačnog slikara. Pikaso (*Picasso*) je 1948. godine od ove firme tražio da kreira boju koja bi mu omogućila da se oslobodi tehničkih problema u vezi sa preparacijom podloge.⁸

Ogroman uticaj na evoluciju naučnog pristupa umetnosti imalo je Rendgenovo (*Röntgen*) otkriće x-zraka 1895. godine. X-zraci su deo elektromagnetnog spektra čiji je raspon talasnih dužina od 10 pm do 10 nm. Rendgen je ustanovio da su to nevidljivi zraci koji izazivaju fluorescenciju, prolaze kroz materiju i ne skreću u magnetskom polju. Nazvao ih je *X-zracima* zbog njihove nepoznate prirode. U komentaru engleskog časopisa *The Electric Review* iz 1897. naglašava se potencijalna korisnost radiografske tehnike za detektovanje krivotvorina

4 M. Šuvaković, *Pojmovnik moderne i postmoderne likovne umetnosti i teorije posle 1950*, Beograd, Novi Sad, 1999, str. 57–58.

5 P. Walter ; F. Cardinali, *L'Art-Chimie*, Paris, 2013, str. 30.

6 *Ibidem*, str. 28.

7 P. Ball, *Histoire vivante des couleurs*, Paris, 2010, str. 19–23.

8 P. Walter; F. Cardinali, *op. cit.*, str. 28.

umetničkih dela. Usledilo je zatim otvaranje volonterske laboratorije u Luvru 1923. od strane slikara Žan-Gabriel Gulina (*Jean-Gabriel Goulinat*), koja je prethodila aktuelnom Centra za istraživanje i restauraciju muzeja Francuske.⁹

1. Klasifikacija pigmenata

Slikarske pigmente Ž. Turinski definiše kao obojene praškaste materije netopive u vodi, vezivnim sredstvima i rastvaračima.¹⁰ Pigment pomešan sa prikladnim vezivnim sredstvom ima svojstvo da bojadiše, tj. prekrije neku podlogu. Kao sredstvo za bojenje u slikarskim tehnikama ponekad se koristi i bojilo, topiva supstanca organskog porekla. Bilo da su neorganskog ili organskog porekla, pigmenti se dele na prirodne (koji su nastali u prirodi putem određenih fizičkih i hemijskih akcija) i veštačke (koji su dobijeni planiranim i usmerenim hemijskim procesima).¹¹

Prirodni neorganski pigmenti (oker, siena, umbra itd.) dobijaju se kopanjem iz zemlje na određenim nalazištima ili usitnjavanjem različitih minerala (malahit, lapis lazuli).

Veštački neorganski pigmenti, od kojih je jedan od najstarijih olovna bela, dobijaju se hemijskom reakcijom između rastvora različitih soli iz koje nastaje boja.

Prirodni organski pigmenti dobijaju se od životinjskih ili biljnih organizama. Prirodne organske boje biljnog porekla su broćevina ili indigo, koji se dobijao kao ekstrat indijskih biljaka *indigo ferae*, dok su indijsko žuta ili sepija, životinjskog porekla.

Veštački organski pigmenti dobijaju se hemijskim reakcijama iz katrana kamenog ugljena. Veštačke organske boje su alizarin crvene, ftalocijanin plava, zelena itd.

Slikarski pigmenti moraju biti otporni na svetlost, vlažnost, alkalije i kiseline, moraju biti postojani u odgovarajućem vezivnom sredstvu i u međusobnom kontaktu moraju biti hemijski neutralni. Transparentnost pigmenata zavisi od vezivnog sredstva, tj. što je manja razlika u indeksima refrakcije svetlosti između nekog vezivnog sredstva i pigmenta, boja je prozirnija. Funkcija veziva je da vezuje čestice pigmenta između sebe, kao i boje za preparaciju i nosilac i njihova svojstva utiču na kvalitet, trajnost i izgled boje.¹² Pigmenti koji su danas u upotrebi, prema počecima upotrebe, klasifikuju se na sledeći način¹³:

- Praistorijski period: crne od čađi, smeđe zemlje, crvene zemlje;
- Egipat, Grčka, Kina: olovna bela, cinober, zelena zemlja;
- Srednji vek: umbra, siena, napuljska žuta;
- XVIII vek: parisko plava;

9 *Ibidem*, str. 31.

10 Ž. Turinski, *Slikarska tehnologija*, Beograd, 1990, str. 9.

11 *Ibidem*, str. 9–10; M. Krajger-Hozo, *op. cit.*, 271–278; N. Brkić, *Tehnologija slikarstva, vajarstva i ikonografije*, Beograd, 1973, str. 19.

12 Ž. Turinski, *opus citatum*, str. 11–13.

13 *Ibidem*, str. 7–8.

- Prva polovina XIX veka: kobalt plava, kobalt zelena, kadmijum žuta, cinkova bela, veštački ultramarin;
- Druga polovina XIX veka: hrom hidroksid zelena (viridijan), kobalt violet, kobalt žuta, hrom-oksidi zelena, ceruleum plava, mangan plava, alizarin crvena;
- XX vek: kadmijum crvena, stroncijum žuta, ftalocijanin zelena i plava;
- Savremena paleta: olovna bela (*flake white*), cinkova bela, titanova bela (titanijum barijum), koštana crna, lozova crna, crna od čađi, mars crna, kadmijum crvena, kadmijum barijum crvena, indijsko crvena, pečeni oker, mars crvena, ultramarin, kobalt plava, ceruleum, mangan plava, ftalocijanin, kadmijum žute, kadmijum barijum žute, stroncijum žuta, hansa žuta, kobalt žuta, napuljsko žuta, mars žute, žuti oker, siena, siena pečena, umbra, pečena umbra, veridijan, ftalocijanin, hrom-oksidi, kobalt zelena, zelena zemlja.

1.1. Pigmenti – istorijski pregled

Na pećinskim crtežima iz Altamire i Laskoa, starim više od 30 000 godina, otkriveno je prisustvo crvene, crne, mrke i okera.¹⁴ U slikarstvu mlađeg paleolita korišćeni su mangan-oksidi i drveni ugalj kao crna, a gvođe-oksidi kao crvena boja. Egipćani su više od svih drugih civilizacija u delti Nila ulagali napor da proizvedu slikarske boje. Plavi pigment poznat kao egipatska plava (silikat bakra i kalcijuma), koji je identifikovan na objektima iz 2500 godine p. n. e, dobijen je sintetičkim putem, što je bio slučaj i sa olovnom belom, olovno crvenom, zelenom od bakra i dr.¹⁵ Ovaj sintetički pigment bio je uobičajen za mediteranski svet u doba antike. Nakon rimske epohe način njegove pripreme bio je zaboravljen, zbog čega je nestao iz upotrebe sve do XIX veka, kada je Žan-Antoan Šaptal (*Jean-Antoine Chaptal*), proučavajući arheološke ostatke, shvatio da se radi o pigmentu na bazi bakra, čija formula će biti otkrivena tek u XX veku.¹⁶ Egipatska paleta raspolagala je sa oko petnaest prirodnih i mineralnih pigmenata, među kojima su bili žuti (oker, auri pigment), zeleni (spraseni malahit, hrizokola), plavi (lapis lazuli, azurit), crni (galenit, piroluzit) i beli (kreda, gips).¹⁷

Grci i Rimljani poznavali su pigmente prirodnog i veštačkog porekla. Zbog malo tragova koji su ostali od grčkog slikarstva, osnovne podatke o slikarskim tehnikama i materijalima nalazimo u spisima, posebno rimskih pisaca – Plutarha, Vitruvija i Plinija Starijeg.¹⁸ U spisu *De architectura libri decem*, Vitruvije (*Vitruvius*) boje deli na one koje se vade iz zemlje kao gotovi proizvodi, kao što je oker, grčki nazvan ochra i na one koje se mešanjem spajaju i pripremaju.¹⁹ Prema pisanju Vitruvija, najbolji oker mogao se naći u Atini, u Sinopi na Pontu, u Egiptu, španskim Balearima i na Lemnosu. Bela je poticala iz rudnika na Melosu, zelena

14 P. Ball, *op. cit.*, str. 83.

15 *Ibidem*, str. 82, 105.

16 P. Walter; F. Cardinali, *opus citatum*, str. 141–157.

17 Ž. Turinski, *opus citatum*, str. 5.

18 P. Ball, *opus citatum*, str. 104.

19 R. Zajder, *Rimsko slikarstvo*, Beograd, 1976, str. 8.

kreda (*theodoteion*) iz Smirne, zlatnožuta iz rudnika na Pontu, dok je cinober nabavljan iz okoline grada Efesa.²⁰ Tekstovi o umetnosti Plinija Starijeg (*Plinius*), koji su uglavnom sadržani u poslednjih pet knjiga njegovog spisa *Istorije prirode* (iz 77. godine), omogućili su da se rekonstruiše istorija grčke i rimske umetnosti, kao i da se na osnovu kataloga slavnih umetnika i njihovih dela atribuiraju poznata umetnička dela.²¹ Prema Pliniju (XXXV, 6)²², boje su ili sumorne ili jarke, a te osobine zavise bilo od prirode supstance bilo od načina kombinovanja boja. Jarkim bojama, koje zbog njihove skupoće za slikare nabavlja naručilac, on smatra minijum, armenijum (*armenium*), cinober (*cinnabaris*), hrizokolu (*chrysocolla*), indikum (*indicum*) i purpurisum (*purpurissum*), dok su ostale boje sumorne.²³ Od te dve vrste, prema njegovom shvatanju, neke su prirodne boje (sinopa, rubrika, paraetonijum, melinum, kretrija i orpiment), a druge su veštačke (oker, usta ili spaljena ceruza, sandarak, sandiks, sirik i atramentum).²⁴ Posebni odlomci iz ovog spisa, u kojima Plinije govori o metalima i o vrstama zemlje, odnose se na pigmente.²⁵ Prema pisanju Plinija, paleta slikara u klasičnoj Grčkoj bila je ograničena na samo četiri boje: crnu, belu, crvenu i žutu.²⁶ On nabroja najslavnije slikare – Apela, Ehiona, Melantija i Nikomaha – koji su svoja besmrtna dela izveli koristeći melinum (*ceruse*) za belu, atičku zemlju za žutu, pontsku sinopu za crvenu i atramentum za crnu.²⁷ Ciceron (*Cicero*) je produžio listu slavnih slikara, navodeći i Polignota, Zeuksida i Timanta.²⁸ Ograničavanje palete na četiri boje, P. Ball je doveo u vezu sa Empedoklovim redefinisanjem pojma četiri elementa i Demokritovim hipotezama o atomima iz sredine V veka p. n. e. Grci su koristili čiste i bleštave boje za ukrašavanje svojih zdanja, tako da crvene i žute koje datiraju iz V i IV veka p. n. e nalazimo u drevnom gradu Olintu, dok je egipatska pečena plava pronađena na zidnim slikama koje datiraju iz 2100 godine p. n. e, u Knososu na Kritu, na zdanjima iz mikenskog perioda antičke Grčke (oko 1400 p. n. e), kao i na objektima iz vremena procvata i pada grčke civilizacije.²⁹ Teofrast piše da je jedan plavi veštački pigment uvožen iz Egipta, sugerišući da Grci nisu poznavali način njegove proizvodnje. Etrurci su se služili egipatskom plavom u VI veku p. n. e, kao i Rimljani koji su ih sledili. Ovu boju ne nalazimo samo na zidovima Pompeja, već i kod gradskih trgovaca bojama, kao i u grobnicama rimskih slikara. Dok u rimskom slikarstvu plavi tonovi uglavnom imaju ulogu boje u pozadini, oni su na rimskom mozaiku dominantni.³⁰ Pošto je mozaik poticao sa Istoka, njegova paleta bila je svetlija, sa više zelene i plave, što će se kasnije sresti u vizantijskoj i paleohrišćanskoj umetnosti.

Za tehniku enkaustike, koju su grčki i rimski umetnici koristili za slikanje na drvenim panoima, kao vezivo za pigmente korišćen je pčelinji vosak, čiji kvalitet

20 *Ibidem*

21 Z. Bojić, Plinije stariji o umetnosti, u: Plinije, st., *O umetnosti*, Beograd, 2011, str. 13–63.

22 Plinije, st., *O umetnosti*, Beograd, 2011, str. 111.

23 *Ibidem*

24 *Ibidem*

25 Z. Bojić, *opus citatum*, str. 34.

26 P. Ball, *opus citatum*, str. 81, 102.

27 Plinije, st., *opus citatum*, str. 91–110.

28 P. Ball, *opus citatum*, str. 104.

29 *Ibidem*, str. 105

30 M. Pasturo, *opus citatum*, str. 30.

se poboljšavao dodavanjem mastike sa Hiosa ili gumiarabike.³¹ Za dobijanje enkaustičnih boja, vosak se rastapao i potom mešao sa pigmentima, da bi se dobila gusta pasta. Bojeni sloj Fajumskih portreta (iz doba rimske vlasti u Egiptu), slikanih tehnikom enkaustike na drvetu, sastojao se od četiri boje: bele (olovna bela), žute (oker), crvene (zemljane boje) i crne (ugljena). Na nekim portretima otkrivena je organska boja, a na drugim cinabarit, a takođe i zelena zemlja, umbra, organska crna u smesi sa indigom i bakarno plavom. Ovom tehnikom rađene su i najstarije sačuvane ikone iz riznice manastira Sv. Katarine na Sinaju, kao i druge koptske ikone iz VI i VII veka.³² Umetnici iz epohe ranog hrišćanstva nasledili su od antičkih umetnika enkaustiku, kao najsavršeniju tehniku slikanja, ali i druge tehnike – mozaik, fresku, temperu. Nakon epohe ikonoborstva tehnika enkaustika nije obnovljena, pa su počev od IX veka ikone slikane temperom, za koju se pigment dobijao mlevenjem kamena (minerala i zemlje), metala (zlata, srebra, oksida olova), ostataka organskog porekla (korenja, grančica bilja, insekata). Kao vezivo najčešće su korišćeni emulzija žumanca, belance i smola. Fizičko-hemijska analiza slojeva boja vizantijskih, staroruskih i ranoitalijanskih ikona pokazala je da srednjovekovni slikari nisu koristili suviše veliki broj pigmenata i da je tajna očuvanosti kolorita na srednjovekovnim ikonama krije u korišćenju posebnih pigmenata i veštini da se od njih sastave smese, kao i u načinu nanošenja bojenih slojeva.³³ Pravoslavni zografi su tokom rada koristili slikarske priručnike ili erminije, koji su sadržavali uputstva o slikarskim tehnologijama i ikonografiji. Jedna od sačuvanih je erminija Dionisija iz Furne, iz prve polovine XVIII veka, čiji prvi deo je posvećen pripremanju i upotrebljavanju materijala u crkvenom živopisu.³⁴

U srednjovekovnom slikarstvu, kako ukazuje Turinski, koriste se uglavnom isti pigmenti kao u klasičnom periodu i značajnijih inovacija nije bilo sve do početka XVIII veka. Od novih pigmenata pojavilo se zlato, a najveću cenu imali su plavi pigmenti – lapis lazuli, smalte, minium itd.³⁵ U traktatu o srednjovekovnim tehnikama slikarstva *Diversarum artium Schedula*, s kraja XI i početka XII veka, benediktinski monah Teofil (*Theophilus*) piše da su za slikarsku umetnost osnov pravljenje boja i njihovo mešanje.³⁶ On napominje mogućnost da se pigmenti drobe u ulju, bez vode, i da se tom smešom boje figure ili odeća. U Firenci, u kojoj se tokom XIV veka umetnička kritika zasnivala na antičkim i srednjovekovnim principima i tradiciji Đotovog slikarstva, Čenino Čenini (*Cennino Cennini*) u svom traktatu o slikarstvu, *Libro dell'Arte*, daje umetnicima praktična uputstva, ne samo o pripremi pigmenata i panoa ili slikarskim tehnikama *a fresco* i *a secco*, već i instrukcije o načinu na koji se boje telo, draperije i voda. Za Čeninija, *osnova umetnosti je crtanje i bojenje*; on posebno naglašava lepotu azurne boje na haljanima Bogorodice, kao i zlata, koje *ukrašava sva dela naše umetnosti*.³⁷

31 N. Brkić, *opus citatum*, str. 80–82.

32 P. Ball, *opus citatum*, str. 107.

33 A. Jakovljeva, Техника иконе, у: *Историја иконописа од VI до XX века : извори, традиције, савременост*, Подгорица, 2007, стр. 31–40.

34 М. Медић, *Стари сликарски приручници. 3. Ерминија о сликарским вештинама Дионисија из Фурне = Dionysiou tou ek Phourna Ermineia tis zographikis technis*, Београд, 2005.

35 Ž. Turinski, *opus citatum*, str. 6.

36 P. Ball, *opus citatum*, str. 119.

37 Ч. Ченини, *Трактат о сликарству*. Св. 2. Београд, s. a.

Tek sa pojavom slikanja uljanim bojama, kojima se Jan van Ajk (*Eyck*) u prvoj polovini XV veka služio savršeno, mogle su se postići prava prefinjenost, slojevitost i preciznost. Inače su italijanski i flamanski slikari počev od XV veka težili da postignu veći stepen realizma, što je zahtevalo tehničke inovacije u pogledu novih materijala, koji u kontaktu sa svetlošću ostavljaju bolji utisak na posmatrača. Italijanski humanista Bartolomeo Facio (oko 1456), beleži da je Jan van Ajk učinio mnoga otkrića u vezi sa svojstvima boje.³⁸ Kako je otkriveno u transkripciji jednog rukopisa iz XV veka, braća Van Ajk su kuvali laneno ili orahovo ulje sa prahom kalcinirane kosti i usitnjenim staklom i u ovako pripremljeno vezivo dodavali pigment koji su nanosili na sliku, što je omogućavalo fino slikanja³⁹. Italijanski slikar Antonelo da Mesina (*Messina*) poboljšao je teksturu veziva, dodavanjem olovne soli, što je doprinelo bržem sušenju.⁴⁰ Analiza slike *Bogorodica kancelara Rolena* pokazala je da je Jan Van Ajk od pigmenata koristio smeđi verdačio, crvenu organskog porekla (broćevina), prirodni ultramarin (lapis lazuli), žuti oker, zelenu zemlju, orpiment, sinopiju, crnu od čađi drveta i olovnu belu.⁴¹

Značajan izvor za izučavanje umetničkih shvatanja epohe rane renesanse čine Albertijevi traktati, među kojima *Tri knjige o slikarstvu* (*Tre libri della pittura*), koje sadrže smele metafore i primere iz istorije antičke umetnosti.⁴² Osnovnu pažnju u prvoj knjizi traktata Alberti posvećuje problemu perspektive, koji razrađuje na matematičkoj i geometrijskoj osnovi. Sledeći firentinsku tradiciju, on boji javno dodeljuje sekundarno mesto i o njoj piše na poslednjem mestu u drugoj knjizi. Za razliku od Teofila, on se ne nadahnjuje lepotom dragocenih pigmenata, već ga boja više zanima kao sredstvo modelovanja forme. Za njega mešavina belog i crnog stvara bezbrojne *raznovrsnosti boja*, koje su mu potrebne za razrađivanje svetlosti i senke. *Istinskim*, Alberti naziva samo četiri boje – crvenu, plavu, zelenu i sivu, dok ga svetlost privlači samo na planu delovanja sa formom (*receptione di lumi*). Alberti priznaje da među bojama postoje nekakvi odnosi, takvi da *jedna, kada se spoji s drugom, daje joj dostojanstvo i lepotu*. Roze boja, zelena i plava dobro se slažu jedna s drugom, *tamne boje nisu lišene izvesnog dostojanstva u okruženju svetlih*, i obratno. Jedina boja koja ga razdražuje je zlatna, tako cenjena među srednjovekovnim i poznogotičkim slikarima. On savršeno shvata da se modelovane svetlo-tamnim, forma i perspektiva loše slažu sa zlatnim fonom, zbog čega on dopušta zlato samo na sekundarnim ukrasima. Ali, koloritu Alberti nije sklon da pridaje veliki značaj. On piše: *hteo bih da dobar crtež i dobra kompozicija imaju takođe dobar kolorit*, navodeći ovde elemente slikarstva po redosledu karakteritičnom za Firentinca.⁴³ U poglavlju o bojama u *Traktatu o slikarstvu* Leonardo da Vinči, koji je je insistirao na značaju nauke u umetnosti, govori o relativnosti kolorističkih vrednosti koje se menjaju pod uticajem refleksa i odnosa između boja.⁴⁴ Za Leonarda, obojene senke nisu crne,

38 Vidi: E. Danens, *Hubert i Jan van Ajk*, Beograd, 1988.

39 P. Walter; F. Cardinali, *opus citatum*, str. 90.

40 *Ibidem*.

41 M. Krajerger-Hozo, *opus citatum*, str. 280.

42 В. Х. Лазарев, Трактагы – Альберти и Гиберти, у: *Начало раннего Возрождения в италийском искусстве*. Москва, 1978, стр. 191–200.

43 *Ibidem*

44 Leonardo da Vinči, *Traktat o slikarstvu*, Beograd, 1988, str. 74–95; P. Ball, *opus citatum*, str. 17.

već plave; on otkriva da su crvena i žuta boja najizražajnije na svetlosti, dok zelena i plava imaju veću vrednost u senci. Leonardo, u stvari, otkriva stepen svetlosti boja (grč. *tonon*) i zahteva slobodan potez u slikanju, da bi se slikalo koloristički, prethodeći tako idejama Venecijanaca XVI veka.⁴⁵ Kako navode Walter & Cardinali⁴⁶, renesansni slikari mogli su boje da kupuju kod apotekara. Oni su koristili olovno belu, plavu u formi azurita ili lapis lazulija (ultramarin), okere ili olovne žute i sintetičko olovo. Crvena je poticala od oksida gvožđa ili minerala cinabarita, dok je crna bila od čađi, kostiju ili slonovače. Za slikanje *Dokonde*, Leonardo je mešao olovno belu sa okerima i cinoberom, kako bi dobio lep ružičasti tonalit.



Slika1. David III Rejkart (Ryckaert): Atelje slikara (drobljenje pigmentata, desno), 1638.

Sve do XVIII veka, slikari su uglavnom sami pripremali i mešali pigmente, ili su pripremu boja nadgledali u svojim ateljeima⁴⁷ (slika 1). Početkom XVIII veka otkriven je veći broj novih pigmentata, među kojima je retka i skupa prusko plava. Ovu boju otkrio je nemački proizvođač boja Disbah (*Diesbach*), kao rezultat hemijske sinteze plavog pigmenta kompleksiranog gvožđa i ona je ubrzo počela da se proizvodi u Berlinu.⁴⁸ Disbahov student, De Pjer (*De Pierre*), po njegovoj recepturi proizveo je ovaj pigment u Parizu (*Blue de Paris*).⁴⁹ Prusko plava bila je omiljena među slikarima XVIII veka, a posebno su je koristili Gejnsboro (*Gainsborough*) i Vato (*Watteau*). U XIX veku, pomešanu sa zelenom nalazimo je kod Hogarta (*Hogarth*), Blejka (*Blake*) i Konstejbla (*Constable*), kao i kod Monea (*Monet*), Van Goga i Pikasa.⁵⁰ Sledeće važno otkriće bilo je izolovanje

45 *Ibidem*

46 P. Walter; F. Cardinali, *opus citatum*, str. 97–115.

47 P. Ball, *opus citatum*, str. 16.

48 P. Ball, *opus citatum*, str. 351–352.

49 *Ibidem*, str. 352.

50 *Ibidem*, str. 353.

metalnog cinka, 1721. godine, dok je dobijanje cink-oksida u vidu belog praha ustanovljeno 1746. godine. Krajem XVIII veka pronađeni su šelova i kobalt zelena (kombinacija kobaltovog i cinkovog oksida), koja je bila omiljena među viktorijanskim akvarelistima.

Misija francuskog hemičara Tenara (*Thenard*) bila je da pronađe sintetičku analogiju prirodnom ultramarinu. Inspirisan recepturama keramičara iz Sevra, koji su za plavi verni koristili soli koje sadrže kobalt, on je 1803. godine sintetizovao kompaktnu plavu, mešanjem kobaltne soli i aluminijuma.⁵¹ Ovaj pigment među slikarima bio je poznat kao kobaltno plava, i posebno omiljen među impresionistima. Francuski hemičar Žan-Batist Gime (*Jean-Baptiste Guimet*) sintetisao je 1826. veštački ultramarin, koji je zamenio prirodni (*lapis lazuli*), otkrivena je kadmijeva žuta, hrom viridian zelena, kao i hrom-oxid, zeleni pigment hladne i blede zelene nijanse, koji je u paletu uveden 1862. Sredinom XIX veka na tržištu su se pojavile kobalt zelena, komponovana od kobaltovog i cinkovog oksida. Prvu katransku boju – movein, sintetizovao je Perkin 1856. Sintetizovanje alizarina 1868, takođe je predstavljalo značajan korak u otkrivanju novih sintetičkih boja. Postojani kobalt violet pigmenti počeli su da se koriste u drugoj polovini XIX veka. Sve do XIX veka, jedini dostupan beli pigment bio je belo olovo, čija upotreba je 1902. zabranjena usled toksičnosti. Zamenio ga je moderni beli pigment – titanova bela (titan dioksid), čija tehnika proizvodnje je usavršavana sve do 1941, kada je definitivno proizveden u SAD. Kako zapažaju Walter & Cardinali⁵², od sredine XIX veka umetnici su upotrebljavali nove proizvode proizašle iz hemijske industrije, bilo iz estetskih razloga, manipulacije ili cene. Jedan od simbola tehničke evolucije, prema njihovom shvatanju, odnosi se na upotrebu akrilika u slikarstvu, čije efekte su popularizovali Endi Vorhol (*Andy Warhol*) u seriji *Campbell soup*, a potom Pjer Alešinski (*Pierre Alechinsky*) i dr.

2. Forenzički metodi analize

Konkretne analize boja vrše se primenom forenzičkih metoda koji su zasnovani na dejstvu pojedinih zračenja iz elektromagnetnog spektra (slika 2) na umetničku sliku,⁵³ ili se koriste uzorci naslikanog sloja boje čiji se mikropresek analizira elektronskom mikroskopijom uz pomoć dodatnih uređaja. Dejstvo elektromagnetnog zračenja na slikarske materijale, koje izaziva apsorpciju, emisiju, fluorescenciju i slične optičke efekte, pruža mogućnosti da se slika analizira, i kao krajnji rezultat, da se identifikuje njen autor. Elektromagnetni spektar čiji je opseg talasnih dužina od 0,1 nm do 10 km, sadrži pored vidljivog zračenja (400–800 nm) i zračenja koja su nevidljivi za ljudsko oko.⁵⁴ Tako je moguće dobiti snimke pomoću rendgenskog, infracrvenog i ultravioletnih zračenja.

51 P. Walter; F. Cardinali, *opus citatum*, str. 127.

52 *Ibidem*, str. 141–142.

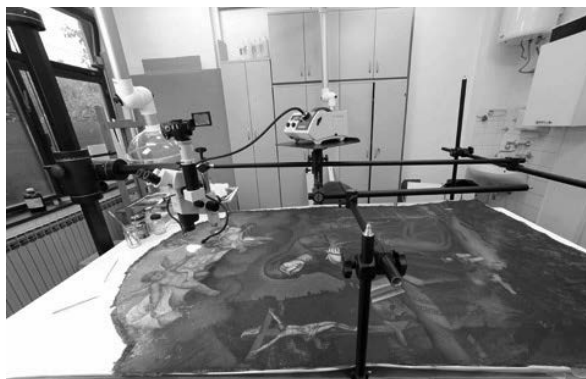
53 R. Henderson, *Wavelength considerations*, Instituts für Umform-und Hochleistungs, 2007.

54 S. C. Liew, *Electromagnetic Waves*. Centre for Remote Imaging, Sensing and Processing, 2006.



Slika 2. Elektromagnetni spektar

Forenzički metodi zasnovani na upotrebi ovog zračenja⁵⁵ spadaju u grupu nedestruktivnih metoda ispitivanja, odnosno njihovom primenom ne oštećuju se analizirane površine, što ih čini nezamenjivim metodama (slika 3). Biće pokazano kako pomenuta zračenja elektromagnetnog spektra interaguju sa slikarskom bojom, odnosno njenim pigmentom, pre svega.



Slika 3. Analize slikarskog materijala dejstvom elektromagnetnog zračenja

2.1. Rendgenska radiografija (XR)

Ovaj metod je zasnovan na dejstvu X ili rendgenskih zraka na materijale koje sadrži umetnička slika. Iz ove interakcije moguće je izvesti analizu slike.⁵⁶ Pomoću rendgenskih ili X-zraka koje apsorbiraju slikarski materijal moguće je otkriti šta se nalazi ispod površine slike: elemente od kojih je sastavljen drveni nosač, šavove i zakrpe na platnu, oštećenja slikanog sloja, staru sliku ispod nove slike i sl. Apsorpcija X-zraka zavisiće od hemijskog sastava materijala, odnosno od njegove atomske mase i debljine sloja kroz koji zraci prolaze. Teži hemijski elementi ga više apsorbiraju što se prikazuje u rasponu boja od bele, preko tonova sive pa do crne. Na slikama je debljina sloja boje uglavnom ujednačena, a odnos pigmenta i veziva konstantan, pa se uspešno otkriva raspored pigmenta koji sadrže elemente višeg atomskog broja (teški metali, npr. olovo). Ova analiza otkriva promene u kompoziciji koje je autor izvodio u procesu stvaranja slike.

55 R. Ramaswami, Optical Fiber Communication: From Transmission to Networking, u: *Communications Magazine*, IEEE, Vol. 40, no. 55/2002, str. 138-147.

56 Vidi: A. Gilardoni et al., *X-Rays In Art*, Como, 1977.

Rendgenski zraci se prostiru pravolinijski, brzinom svetlosti. Njihove putanje ne mogu biti promjenjene ni električnim ni magnetskim poljem. Prolaze kroz materijal dok se ne sudare sa atomskim česticama. Dubina prodiranja zavisi od energije koju poseduju X zraci i prirode materijala kroz koji prolaze. Praktično imaju dovoljno energije da jonizuju materijal. Čovekova čula nisu u mogućnosti na prepoznaju X zrake..

Rendgensko zračenje spada u visokoenergijski deo elektromagnetskog spektra, nalazi se između UV i gama zračenja. Zbog svoje energije ubrajaju se u jonizirajuće zračenje. Primenuju se u dijagnostičkoj radiografiji i kristalografiji.

Rendgensko zračenje nastaje na dva načina:

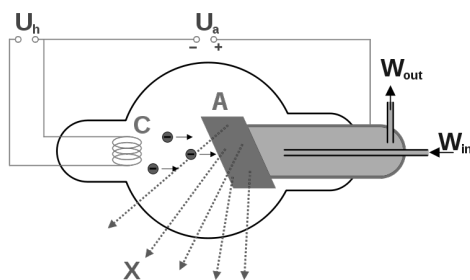
- kočenjem elektrona pri udaru u anodu (antikatodu) – *zakočno zračenje*
- izbijanjem elektrona iz *K* ili *L* sloja elektronskog omotača (iz dubljih slojeva elektronskog omotača atoma) – *karakteristično zračenje*.

Zakočno zračenje nastaje tako što se elektron, ubrzan naponom od 50 000 V do 200 000 V, pri udaru u antikatodu usporava dejstvom odbojne sile i pri tome zrači elektromagnetne talase, *X-zrake*. Znači, dolaskom elektrona u neposrednu blizinu atomskog jezgra, on se naglo usporava i brzina mu se smanjuje. Posledica toga je i veliko smanjenje početne energije, a razlika energije se pretvara u foton elektromagnetskog zračenja. Ako se problem posmatra sa aspekta Ajnštajnovе teorije fotoefekta nalazi se da kvant X-zraka ima maksimalnu energiju kad se sva kinetička energija elektrona emituje u vidu X-zraka. To znači da fotoni imaju različite talasne dužine jer svaki elektron ima različiti stepen kočenja. Tako nastaje *kontinualni apsorpcioni spektar*.

Karakteristično zračenje, može nastati izbijanjem elektrona iz *K* ili *L* sloja elektronskog omotača atoma antikatore. Nastala prazna mesta se popunjavaju elektronima iz daljih slojeva *L*, *M*, *N*... elektronskog omotača. Na taj način nastaje zračenje tačno određene frekvencije ili talasne dužine. Postoje svojsva X-zraka koji nastaju na ovaj način zavisna od atoma od kojih je napravljena antikatora, nazvani su *karakteristični X zraci*, a njihov dobijeni spektar je *diskretan (linijski)*.

Uz karakteristično rendgensko zračenje uvek nastaje i *zakočno rendgensko zračenje*.

Glavni izvori rendgenskog zračenja koji se koriste u forenzičkim analizama umetničkih dela mogu biti radioaktivni materijali (npr. Am 241) ili rendgenska cev (slika 4). Danas se kao izvori rendgenskog zračenja u većini slučajeva ipak najčešće koriste rendgenske cevi.



Slika 4. Rendgenska cev

Rendgenska, odnosno vakuumska cev sadrži katodu koja je na znatno višem naponu u odnosu na anodu. Kada se uključi električna struja katoda se zagreje i počne da izbacuje elektrone koji se ubrzavaju u električnom polju između katode i anode. Elektroni udaraju u anodu koja je napravljena od materijala koji su otporni na visoku temperaturu, poput molibdena i volframa, a ujedno se i vrti kako bi imala što bolje hlađenje. Pri ovom procesu se 99 % energije elektrona pretvara u toplotu, a samo 1 % odlazi u obliku jonizirajućeg zračenja koje pod pravim uglom izlazi kroz mali otvor na rendgenskoj cevi.

Kad se rendgenskim zračenjem ozrači materijal, neki fotoni prolaze, a neki su ili apsorbovani ili reflektovani. Na taj način dolazi do smanjenja intenziteta upadnog snopa X zraka usled interakcije fotona i materijala. Broj fotona koji prođe zavisiće od debljine, gustine, atomske mase materijala i energije fotona. Ako je poznata energija primarnog snopa rendgenskog zračenja kojim je ozračen neki predmet kao i razlika u intenzitetu zračenja pre i posle prolaska kroz taj predmet, moguće je izvesti zaključke o debljini, gustini i vrsti materijala. Ta činjenica koristi se prilikom dobijanja radiograma postupkom rendgenske radiografije (Janssens, K. et al., 2013).

Postupak rendgenske radiografije zasnovan je na sposobnosti da umetnička dela apsorbuju X-zrake, što zavisi od njegovih sastavnih delova. Sastavni delovi su obično: baza ili potpora (platno ili drvo), pripremljeni sloj, sloj boje (koju kreira sam autor), zaštitni sloj (prozirni filmovi i lakovi), pigmenti...

Kako se apsorpcija X-zraka povećava se porastom atomskog broja i atomske mase materijala, moguće je klasifikovati apsorpcione moći pojedinih slikarskih materijala kao:

- nisku moć apsorpcije imaju slikarsko platno, drvena podloga do 20 mm debljine, organske boje,
- srednju moć apsorpcije imaju debele drvene podloge, lakše mineralne boje,
- visoku moć apsorpcije imaju oksidi gvožđa i cinka (oker i bela boja) i ostali mineralni pigmenti,
- vrlo visoku moć apsorpcije imaju olovni karbonat i drugi pigmenti teških metala.

Metod rendgenske radiografije (XR) koristi činjenicu da je svaki materijal osetljiv na elektromagnetno zračenje specifične talasne dužine, dok se svi drugi materijali pri toj istoj talasnoj dužini ponašaju različito. Postupak XR analize se sprovodi tako što se najpre predmet postavi između izvora rendgenskog zračenja i rendgenskog filma ili detektora. Kada je predmet analize umetnička slika, dobija se snimak (radiogram) sa sledećim karakteristikama: pigmenti koji sadrže teške metale (visoki atomski broj), npr. olovno bela i olovno žuta, apsorbuju rendgensko zračenje bolje i lokalno blokiraju zatamnjivanje filma, pa je radiogram na tim mestima svetliji.

Metod radiografije primenjen u umetnosti vrši analize bez ikakvih oštećenja umetničkog dela. Na osnovu njega mogu se doznati mnogi podaci o samom delu i konačno moguće je utvrditi i originalnost samog dela. Zbog toga se vrlo često koristi u restauratorskim ateljeima i muzejima.

Radiogram može da pokaže i da je slikarsko delo izrađeno na prethodno korišćenom platnu, da nije izrađeno iz jednog komada, već od više manjih delova i sl.

Posebnu pažnju istraživači Centra za istraživanje i restauraciju muzeja Francuske 2004. godine posvetili su otkrivanju načina na koji je konstruisana Leonardova *Dokonda*. Kako ukazuju Walter & Cardinali⁵⁷, radiografija je u osnovi pokazala distribuciju pigmenta olovno bele, upotrebljenog kao podlogu za boje i za njihovo osvetljenje. Kako je ova materija veoma gusta, ona dobro apsorbuje X-zrake i što je više prisutna – slika je jasnija. Ukoliko je neki deo slike preslikan u skorije vreme bez ovog pigmenta, to odmah upada u oči, jer zone slike postaju crne. Ovde radiografija otkriva male delove slike na kojima je originalno slikarstvo odsutno, što je posledice vandalskog čina iz 1956, kada je slika oštećena. Infracrvena reflektografija otkrila je pigmente crne od čađi, čija je upotreba bila uobičajena među slikarima renesanse u realizaciji podcrteža, kao i proziran veo na *Dokondinom* licu.⁵⁸

X-radiografijom je potvrđeno da je Ticijan na slici *Bahanalije bogova* iz 1568, preslikao Belinijev krajolik, kako bi ga uskladio sa svojom slikom. Radiogrami su pokazali da je u periodu između završetka slike i Ticijanove intervencije, sloj na levoj polovini pejzaža radio još jedan umetnik čije ime se ne spominje u pisanim izvorima. Analiza slike sprovedena 1950. u Nacionalnoj galeriji umetnosti u Vašingtonu pokazala je da je Belinijev krajolik skriven ispod Ticijanovog, ali da postoji i potpuno novi, treći krajolik, koji se ne navodi u istorijskim izvorima o slici. U ovoj zoni slike vidljivi su i otisci prstiju, a poznato je da je upravo Bellni prstima oblikovao mokri nanos boje. Analizom narandžasto-žutog pigmenta primenom metoda disperzije X-zračenja, utvrđeno je da se radi o silikatu s malo gvožđa i antimona.

Rendgenska kompjuterska tomografija (XCT) je savremeniji kompjuterizovan metod baziran na istom fizičkom principu kao i klasična radiografija.⁵⁹

Rendgenska fluorescentna analiza (XRF) takođe spada u nedestruktivne metode koje vrše analizu pigmenata slikarske boje.⁶⁰ Procesi starenja dovode do brojnih hemijskih reakcija koje imaju za posledicu izvesno smanjenje početnih količina nekih supstanci. Oni otežavaju identifikaciju slikarskih boja. Za analizu neorganskog materijala, ovaj metod daje dobre rezultate. Mogu se dobiti i neki zaključci o organskim supstancama koje su prisutne u neorganskoj smeši. Za ovakvu vrstu analize boje se koristi infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).⁶¹ Ipak, organske supstance su uglavnom previše složene za ovakav pristup. Stoga je neophodno uzorkovati deo predmeta i analizirati organski materijal ekstrahovan iz njega. Potreba da se za analizu koristi što manja količina uzorka dovela je do upotrebe jako selektivnih i osetljivih metod

57 P. Walter; F. Cardinali, *opus citatum*, str. 97–115.

58 *Ibidem*

59 J. McCreary, *Infrared (IR) basics for digital photographers – capturing the unseen*, Digital Photography For What It's Worth, 2004.

60 L. de Viguierie *et al.*, Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy, u: *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 49, no. 35/16 August 2010, str. 6125–6128.

61 V. Desnica ; M. Schreiner, A LabVIEW controlled portable x ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, u: *X-Ray Spectrometry*, Vol. 35, no. 5/ 2006, str. 280–286.

Savremeni uređaj za analizu boje je prenosivi spektrometar „Bruker AXS Arttax μ XRF spectrometer“. Ovim uređajem se deluje direktno na umetničku sliku i vrši se analiza površinskog sloja boje. Tada dolazi do fotoelektričnog efekta (XRF fluorescentna spektroskopija zasnovana je na ozračivanju uzorka X zracima), pri čemu nastaju karakteristični rendgenski zraci za svaki elementarni deo uzorka. Ti novonastali rendgenski zraci nazivaju se rendgenska fluorescencija, a njihovom detekcijom i analizom moguće je ustanoviti prisustvo hemijskih elemenata neorganskog porekla u pigmentu slikarske boje.

2.2. Infracrvena reflektografija (ICR)

Infracrveni zraci (IC), koji su nevidljivi za ljudsko oko, koriste se u slikarstvu za otkrivanje skrivenih slojeve boje na umetničkim slikama.⁶² Na osnovu snimaka koji nastaju usled dejstva infracrvenih zraka na slikarsku boju, zaključuje se da li je slika original ili kopija, ili je slika izmenjena u postupku restauracije.

Infracrveno zračenje prodire u slojeve slike u koje vidljiva svetlost ne može da dosegne. Ono prodire sve dok ne bude ili apsorbavano ili reflektovano. Pojedine vrste materijala različito reaguju na infracrvene zrake. Tako grafit dobro apsorbuje, a gips i kreda dobro reflektuju IC zrake. Slabo prodiru kroz plave i zelene boje, dok znatno više kroz bele, crvene i smeđe tonove. Interakcija zavisi od veličine, oblika i gustine čestica u sloju boje. Infracrveno zračenje može učiniti slojeve boje prozirnim, jer pokrivenost pigmenta zavisi od talasne dužine svetlosti. To se najčešće koristi za otkrivanje podcrteža. Najbolji rezultati postižu se na slikama kod kojih je podcrtež izveden crnom bojom na beloj preparaciji, a takva je većina renesansnih slika. Crna boja kojom je skica izvedena apsorbuje IC zračenje, dok ga bela preparacija reflektuje.

Infracrveno zračenje je deo spektra elektromagnetskog zračenja koji obuhvata talasne dužine od 700 do 3000 nm.

Za IC reflektografiju iskoristivi deo IC spektra je blisko IC zračenje, opsega talasnih dužina od 320 do 3000 nm, koje je najbliže vidljivom delu elektromagnetskog spektra.

Prva snimanja IC zracima (refraktografija) rađena su pomoću filma osetljivog na infracrveno zračenje, koja su davala snimke lošeg kvaliteta.

Danas se koriste savremene CCD (*Charge Coupled Device*) kamere opremljene odgovarajućim filterima koji registruju reflektovano zračenje, prečišćavaju ga i prevode u ljudskom oku vidljivu sliku. Kamera je povezana s monitorom koji trenurno pokazuje rezultate snimanja, što omogućava podešavanje parametara snimanja u toku samog procesa. Tako dobijene digitalizovane slike nazivaju se reflektogrami. Pomoću posebnog programa, niz reflektograma se integriše u celoviti infracrveni snimak slike. On sadrži informacije koje se odnose na površinu slike, ali i na njenu 'unutrašnjost'. CCD kamera je danas osnovno sredstvo za izradu reflektograma. Sadrži spektar senzora koji primljene elektromagnetske signale prevode u električne signale. Može se vršiti snimanje u ultravioletnom i vidljivom delu spektra. Stare CCD kamere (sa silikonom) za

62 W. Reusch, *Infrared Spectroscopy*, Michigan State University, 1999.

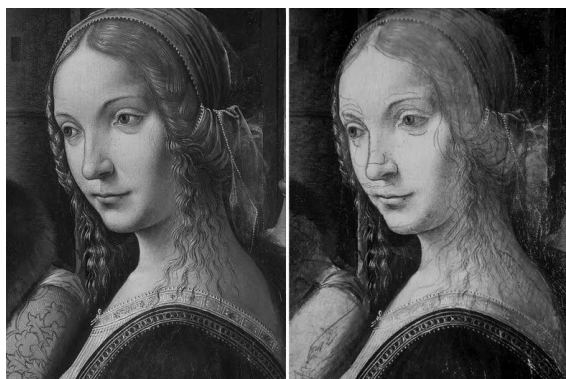
dobijanje reflektograma koristile su zračenje od oko 1100 nm. Davale su dobru rezoluciju, ali ne i kontrast.

Infracrveno zračenje prolazi kroz slikani sloj, reflektuje se na nosiocu ili na preparaciji ili ga pak apsorbuje crtež. Reflektovani deo IC zračenja reaguje s pigmentima. Dobija se snimak koji je rezultat kontrasta između zračenja reflektovanog na preparaciji i onog apsorbovanog od materijala koji sačinjavaju slikarski materijal. Princip dobijanja reflektograma je takav da usled fenomena transmisije blisko IC zračenje prolazi kroz površinske slojeve slike i doživljava procese refleksije i apsorpcije. Dobijeni snimak je tako spoj rezultata procesa refleksije, apsorpcije i transmisije. Kontrast snimka zavisi od materijala koji je korišćen za izradu crteža i od stepena refleksije preparacije. IC zračenje najviše apsorbuju materijali koji sadrže ugljenik, dakle crni pigmenti i bojila. Tada je IC apsorpcija veća i kontrast je bolji. U ovim slučajevima crtež može biti odlično vidljiv čak i kada oslikani sloj nije previše transparentan. Kada korišćeni materijal za crtanje ne apsorbuje dovoljno IC zračenje ili je refleksija preparacije niska, originalni crtež može biti nevidljiv.

Transparentnost zavisi od slikanih slojeva i od sastava pigmenta koje je umetnik koristio. Ako je za analizu slikarskog dela korišćeno IC zračenje talasne dužine niže od 1000 nm rezultati mogu biti beskorisni pošto takvo zračenje teško prodire kroz oslikani sloj. Konačni snimak se dobija kao spoj niza manjih snimaka koji obuhvataju pojedine segmente površine slike i međusobno se delomično preklapaju.

ICR metod otkriva crtež, podslike, autorov rukopis, pentimente, ranije restauratorske zahvate i sve promene kroz koje je slika prolazila (slika 5). Ti podaci govore o načinu nastanka dela, otkrivaju njegov stepen očuvanosti, a ponekad su i važan izvor podataka kod određivanja autentičnosti dela.

Za infracrvenu reflektografiju bitno je svojstvo transmisije, tj. propuštanja elektromagnetskog zračenja. Materijali korišćeni za izradu slike su selektivno propusni što znači da propuštaju samo neke talasne dužine dok druge apsorbiraju. Apsorpcijom dolazi do zagrevanja materijala.



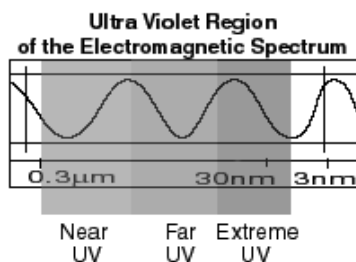
Slika 5. *Madona sa detetom, sv. Varvarom i sv. Katarinom* (detalj), ulje na platnu, oko 1525, kolekcija Rhode Island School of Design – IC snimak otkriva podcrtež ispod slojeva boje⁶³

63 Slika preuzeta iz: S. L. Webber, *Technical Imaging of Paintings*, u: *Technical Bulletin*, Williamstown Art Conservation Center, 2008, str. 3.

2.3. Ultravioletna fluorescencija i ultravioletna reflektografija

Informacije o sastavu slikarskog materijala, pigmenata, detalja i sl. dobijaju se dejstvom ultravioletnih zraka (UV) na umetničku sliku.⁶⁴ (Hockberger, P. E. 2002).

UV zračenje je deo elektromagnetnog spektra zračenja čiji je opseg talasnih dužina od 10–400 nm. Ultraljubičasto zračenje predstavlja nevidljivi deo elektromagnetnog spektra. Sastoji se iz (slika 6): bliskog, dalekog ili vakuumskeg i ekstremnog zračenja.



Slika 6. Regioni UV zračenja

Po efektima koje izaziva, UV zračenje pripada grupi nejonizujućih zračenja, a po talasnoj dužini nalazi se između X-zračenja (jonizujuće zračenje manjih talasnih dužina) i vidljivog dela spektra. Glavni izvor ultraljubičastog zračenja je Sunce. U spektru Sunčevog zračenja na ultraljubičasto zračenje otpada 10% energije.

Ultravioletna fluorescencija (UVF)

Fluorescentna spektroskopija je tip elektromagnetne spektroskopije kojom se analizira fluorescencija uzorka. To podrazumeva korišćenje najčešće ultraljubičastog zračenja, koje pobuđuje elektrone u molekulima određenih jedinjenja i uzrokuje da oni emituju zračenje niže energije. Komplementarna tehnika je apsorpciona spektroskopija. Fluorescentni pigmenti pored toga što imaju visoku refleksiju u određenom delu spektra vidljive svetlosti apsorbuju svetlost i u UV oblasti koju ljudsko oko ne može da detektuje. Ova apsorbovana svetlost podiže energiju emitovane svetlosti i stvara utisak da se emituje više svetlosti nego što zapravo pada na pigment. Ovo daje efekat fluorescentne boje.

Generalno, fluorescencija je pojava koja nastaje kada je materijal izložen dejstvu elektromagnetnog zračenja.⁶⁵ Materijal apsorbuje određeno zračenje i pri tom molekul dobija određeni iznos energije tako da prelazi u više energetske stanje (pobuđeno stanje). Da bi se vratio u osnovno (nepobuđeno) stanje taj višak energije molekul može okolini da preda u vidu toplote sudarom sa molekulima okoline, povećavajući im kinetičku energiju, odnosno temperaturu. Molekul može da pređe u osnovno stanje i ako emituje odgovarajući kvant energije. Postoje dva tipa emisije deaktivacije molekula: fluorescencija i fosforescencija. Ove pojave se razlikuju prema mehanizmu nastajanja i vremenu trajanja.

64 R. V. Lapshin *et. al.*, Vacuum ultraviolet smoothing of nanometer-scale asperities of poly(methyl methacrylate) surface, u: *Journal of Surface Investigation X-ray*, vol. 4, no. 1/2010, str. 1–11; P. E. Hockberger, A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms, u: *Photochemistry and Photobiology*, no. 6/2002, str. 561–579.

65 Vidi: J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, New York, 2006.

Fluorescencija prestaje odmah po uklanjanju izvora pobuđivanja, odnosno njeno trajanje je od 10^{-8} do 10^{-6} s. Fosforescencija ne prestaje po uklanjanju izvora zračenja, a njeno trajanje se kreću od 10^{-3} s do nekoliko minuta, pa i duže.

Osnovna karakteristika fluorescentnog zračenja je niža frekvencija (manja energija) od frekvencije apsorbovanog zračenja, odnosno veća talasna dužina fluorescentnog zračenja od talasne dužine apsorbovanog zračenja. Tako npr. ozračivanjem uzorka UV zracima očekuje se fluorescentna emisija u vidljivoj oblasti.

Emisija vidljivog zračenja koju objekat emituje kada se osvetli UV zracima, traje sve dok traje njegovo osvetljavanje UV zracima. Kako fluorescenciju pokazuju samo određeni materijali te jedinstvene karakteristike pojedinih materijala su osnova njihove identifikacije. Materijali koji fluoresciraju mogu se detektovati u vrlo niskim koncentracijama. Struktura i izgled fluorescentnog spektra može da pruži informacije o stanju, jačini veze i stabilnosti molekula u osnovnom stanju, dok obični molekularni apsorpcioni spektri karakterišu pobuđeno stanje molekula. Na karakteristike fluorescentnih spektara utiče struktura molekula, frekvencija pobuđivačkog zračenja, rastvarač (ako je molekul u rastvoru), koncentracija, pH vrednost rastvora i temperatura.

UVF nalazi posebnu primenu u slikarstvu. Može se koristiti za identifikaciju veziva, lakova i pigmentata, na osnovu čega se zaključuje da li je slika ikada bila lakirana. UV fluorescencija je nezamenljiv metod za detekciju naknadnih intervencija na slici.

Stari slojevi boje i laka jako fluoresciraju pa se naknadne intervencije obično uočavaju kao tamne mrlje. Intenzitet i boja emitovanog zračenja menja se starenjem. UV zraci prodiru samo kroz sloj laka i na osnovu tog dejstva daju njegovu pouzdanu analizu. Tako lakovi od prirodnih smola (damar, mastiks) imaju mlečno-žutu fluorescenciju, šelak fluorescira narandžasto, a pigment cink beli žuto.

Dobijanje fluorescentnog snimka umetničke slike ili njenih pojedinih delova, vrši se fotografisanjem fluorescencije fotoaparatom. Snimci pokazuju da stare boje i pigmenti uglavnom jače fluoresciraju od novih, različiti pigmenti fluoresciraju različitim bojama i sl. (slika 7).



Slika 7. *Bogorodica s detetom*, XVI vek –
UV fluorescencija otkriva tragove ranije restauracije⁶⁶

66 Slika preuzeta sa stranice *Pigments through the Ages* [online], dostupno na: <http://www.webexhibits.org/pigments/> (18. 12. 2013).

UV reflektografija (UVR)

Osvetljavanjem umetničke slike UV zračenjem moguće je utvrditi promene nastale na pigmentu. UV reflektografija nadmašuje učinak vidljivog i IC zračenja. Reflektovano UV zračenje od slikarskog materijala daje snimak na bazi kojeg se izvode zaključci o različitosti pigmenata, različitosti vrste i koncentracije veziva i različite zaštićenosti od fotohemijskih promena koje nastaju tokom starenja.

UV refraktografija omogućava da se preko određivanja hemijskih i fizičkih parametara, koji utiču na slikarsko delo tokom vremena, pronađu nastale promene i uspostavi identitet umetničkog dela.

Ovaj metod analize obuhvata najpre fotografisanje reflektujućeg zračenja umetničke slike fotoaparatom s UV propusnim filterom. Potrebno je da filter propušta UV zračenje, a zaustavlja vidljivo zračenje. Različiti materijali imaju različitu refleksivnost pod dejstvom UV zračenja u odnosu na vidljivo ili IC zračenje. Variranjem uslova zračenja kojim se obasjava slika i raznom filtracijom zračenja koje se propušta u kameru postiže se kvalitetan radiogram iz kojeg je moguće očitati nastale razlike.

Visoko efikasna tačna hromatografija (HPLC) je najčešće upotrebljavani metod u analizi prirodnih boja (Surowiec, I. et al., 2007). On omogućava razdvajanje i identifikaciju velikog broja molekula iz male zapremine uzorka. S obzirom da su boje uglavnom organski materijali koji apsorbuju u vidljivom delu elektromagnetnog spektra, HPLC se može kombinovati sa UV/Vis detekcijom kada je potrebno izvršiti analizu prirodnih boja ekstrahovanih iz biljnih ili životinjskih tkiva. Najviše primene nalazi detektor sa nizom dioda (DAD), čiji izbor omogućava da identifikaciju ne ostvarujemo samo na osnovu retencionih vremena karakterističnih za hromatografiju, već i na osnovu poređenja UV/Vis spektara izdvojenog jedinjenja sa standardnom supstancom.

Zaključak

Boja je suštinski multimedijalno i interdisciplinarno polje i istraživač njenog statusa i funkcije na umetničkom delu suočava se sa više problema – materijalnim, tehničkim, fizičkim, hemijskim, optičkim, ikonografskim, umetničkim i simboličkim. Uz pomoć fizike i hemije moguće je analizirati način slikanja, etape u realizaciji dela i njihovu evoluciju i ustanoviti listu pigmenata koji su bili u upotrebi u različitim umetničkim epohama. Konkretno analize boja vrše se primenom forenzičkih metoda koji su zasnovani na dejstvu pojedinih zračenja iz elektromagnetnog spektra na umetničku sliku ili se koriste uzorci naslikanog sloja boje čiji se mikropresek analizira elektronskom mikroskopijom uz pomoć dodatnih uređaja.

Savremeni forenzički metodi omogućili su gotovo savršene analize slikarskih boja i stvorili mogućnost identifikacije spornog slikarskog materijala i njegovog autora. Predmet analiza primenom X, IC i UV zračenja su uglavnom strukture pigmenata od kojih se ovi zraci odbijaju ili u kojima se apsorbuju. Proizvodnja sintetičkih pigmenata uvela je i neke nove postupke analize koje se znatno razlikuju od analiza prirodnih pigmenata. Njihov razvoj i primena otvoriće

nove identifikacione mogućnosti slikarskih materijala. Forenzički metodi, čija je primena opisana u ovom radu su nedestruktivni pristupi, što ih preporučuje za pouzdane analize slikarskih materijala, a samim tim i nepobitne dokaze na sudu.

Literatura

1. Ball, P; *Histoire vivante des couleurs*, Hazan, Paris, 2010.
2. Bojić, Z; Plinije stariji o umetnosti, u: Plinije, st; *O umetnosti*, Zavod za udžbenike, Dosije, Beograd, 2011.
3. Brkić, N; *Tehnologija slikarstva, vajarstva i ikonografije*, Umetnička akademija, Beograd, 1973.
4. Ченини, Ч; *Трактат о сликарству*, Св. 2, Штампарија Култура, Београд, s. a.
5. da Vinči, Leonardo; *Traktat o slikarstvu*, Miodrag Dramičanin, Beograd, 1988.
6. de Viguerie, L; Walter, P; Laval, E; Mottin, B; Solé, V. A; Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy, u: *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 49, no. 35/16 August 2010.
7. Desnica, V; Schreiner, M; A LabVIEW controlled portable X ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects, u: *X-Ray Spectrometry*, vol. 35, no. 5, September/October 2006.
8. Gilardoni, A; Orsini, R. A; Taccani, S; *X-Rays In Art*, Gilardoni, Como, 1977.
9. Henderson, R; *Wavelength considerations*, Instituts für Umform und Hochleistungs, 2007.
10. Hockberger, P. E; A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms, u: *Photochemistry and Photobiology*, vol. 76, no. 6/2002.
11. Јаковљева, А; Техника иконе, у: *Историја иконописа од VI до XX века : извори, традиције, савременост*, Октоих, Подгорица, 2007.
12. Janssens, K; Alfeld, M; Van der Snickt, G; De Nolf, W; Vanmeert, F; Radepon, M. et al; The Use of Synchrotron Radiation for the Characterization of Artists' Pigments and Paintings, u: *Annual Review of Analytical Chemistry*, 6/2013.
13. Krajer-Hozo, M; *Slikarstvo – metode slikanja – materijali*, Svjetlost, Sarajevo, 1991.
14. Lakowicz, J. R; *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
15. Lapshin, R. V; Alekhin, A. P; Kirilenko, A. G; Odintsov, S. I; Krotkov, V. A; Vacuum ultraviolet smoothing of nanometer-scale asperities of poly(methyl methacrylate) surface, u: *Journal of Surface Investigation X-ray*, Vol. 4, no. 1/2010.
16. Лазарев, В. Н; Трактаты – Альберти и Гиберти, у: *Начало раннего Возрождения в итальянском искусстве*, Искусство, Москва, 1978.
17. Liew, S. C; *Electromagnetic Waves*. Centre for Remote Imaging, Sensing and Processing, 2006.
18. McCreary, J; Infrared (IR) basics for digital photographers-capturing the unseen, u: *Digital Photography For What It's Worth*, 2004.
19. Медих, М; *Старисликарски приручници. 3, Ерминија о сликарским вештинама*

- Дионисија из Фурне = Dionysiou tou ek Phourna Ermineia tis zographikis technis*, Републички завод за заштиту споменика културе, Београд, 2005.
20. Pasturo, M; *Plava : istorija jedne boje*, Službeni glasnik, Beograd, 2011.
 21. Pavlović, Z; *Svet boje*, Turistička štampa, Beograd, 1977.
 22. Plinije, st; *O umetnosti*, Zavod za udžbenike, Dosije, Beograd, 2011.
 23. Reusch, W; *Infrared Spectroscopy*, Michigan State University, 1999.
 24. Ramaswami, R; Optical Fiber Communication, u: *From Transmission to Networking. Communications Magazine*, IEEE, vol. 40, no. 55/2002.
 25. Stuart, B. H; *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons, Chichester, England, Hoboken, NJ, 2007.
 26. Surowiec, I; Szostek, B; Trojanowicz, M; HPLC-MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archeological objects, u: *Journal of Separation Science*, vol. 30, no. 13/2007.
 27. Šuvaković, M; *Pojmovnik moderne i postmoderne likovne umetnosti i teorije posle 1950. godine*, Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd; Prometej, Novi Sad, 1999.
 28. Turinski, Ž; *Slikarska tehnologija*, Univerzitet umetnosti, Beograd, 1990.
 29. Zajder, R; *Rimsko slikarstvo*, Jugoslovenska revija, Beograd, 1976.
 30. Walter, P; Cardinali, F; *L'Art-Chimie*, Fondation de la Maison de la Chimie, Paris, 2013.

SOME FORENSIC METHODS OF THE PAINTING COLOUR ANALYSIS

Ljiljana Maskovic

Renata Samardzic

The Academy of Criminalistic and Police Studies, Belgrade

Summary: In the work are presented the methods of the painting colour analysis founded on the use of the electromagnet spectrum radiation, from which a lot of important conclusions about the identification or attribution of the works of art are drawn. The characteristics of the painting colours and pigments, their admixtures and ways of preparations, as well as their usage in the different artistic epochs have been analyzed. Then the results of the painting colours analyses through the adequate indestructive forensic methods founded on the effect of the following electromagnet spectrum waves: X-rays, infrared and ultra red have been given. The recording which appear as the result of the interaction of the painting materials and this radiation can be used as an evidence identification material in the court procedure.

Keywords: painting colours, pigments, forensic methods of the colour analysis, X, IR an UR rays.