

ШТА ПОВЕЗУЈЕ ГЕОЛОГИЈУ ЈУГОИСТОЧНЕ СТИРИЈЕ И ЈЕДАН ОД ПРВИХ АУТОПОРТРЕТА У СРПСКОЈ УМЕТНОСТИ?

Наташа Ж. ИЛИЋ

Народни музеј у Београду, Београд

Апстракт: Током периода од више векова, посебно у XVII и XVIII, уметници су у Европи често сликали на платнима припреманим, најчешће комерцијално, слојем црвене глине, експлоатисане на бројним локалитетима широког европског простора. Како су све глине истог, алумо – силикатног састава, свако приближније лоцирање провинијенције материјала морало би да почива на специфичним обележјима порекла. Анализа узорака структурних слојева „Аутопортрета” Николе Нешковића, потврдила је да је вршачки сликар из XVIII века стварао у складу са технолошким обичајима у оквиру географских, и одредница епохе, којима је припадао. Испитивања инструменталним методама, са посебним фокусом на подлогу од црвене глине, открила су елементарни и минеролошки састав припремног нивоа слике и његове значајне специфичности. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектрометријом (SEM/EDX) је идентификовала елементарни састав карактеристичан за црвене глине (Si, Al, Fe, K, Na, Ca, Ti), а микро раманска спектроскопија (μ -RS) минерал изузетне реткости у природи – тратнерит $(\text{Fe,Mg})_2(\text{MgFe})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$. Резултати примењених аналитичких метода, и њихова интерпретација у контексту геолошких сазнања, омогућили су прелиминарно разматрање аустријске југоисточне Стерије као потенцијалног места географског порекла материјала.

Кључне речи: историјске сликарске технике, подлоге у боји, болус, карактеризација сликарских материјала

УВОД

Колорит на слици започиње подлогом, слојем којим се носилац – платно или даска, припремају за сликање. Запажање да припремни ниво у структури слике нема само улогу да амортизује текстуру носиоца и спречи да боја у њега потоне, већ да се на њему заснива и ликовно грађење дела, сликари су, на северозападу Европе, у XVI веку, превели у чест обичај бојења препаратуре. Током наредна два века, ова пракса ће ући у све сликарске приручнике и постаће доминантна у европском бароку. У тим уметничко-географским оквирима, прелазак са белих на бојене препаративске слојеве представља, у ликовном и технолошком смислу, револуционарну промену. У зависности од тога да ли је носилац

дрво или платно, која је изабрана уметничка тема и жељени финални колорит и тоналитет слике, промишљан је одабир боје и тона подлоге.¹ То се одразило на прилагођавање материјала постизању сликарског циља и, у крајњој инстанци, на само старење и трајање дела.

Подлога је често најдебљи слој слике и њено бојење пигментима је било скупо. Због тога су, инспирисани *terracotta* традицијом, Италијани своја сликарска платна почели да припремају далеко јефтинијим и већ природно обојеним материјалом – црвеном глином.² Иновација ће ускоро постати стандардна технологија барокног сликарства, посебно на простору Италије и централне Европе.

Велика већина барокних глинених подлога на платну је црвене боје. Избор је условљен ликовним квалитетима јер топла боја доњег слоја трансформише, *загрева*, завршне колористичке вредности. То указује на још један технолошки трансфер као могуће објашњење сликарског избора црвене глине за припремање платна. Од раног средњег века, *bolus rubra*, дубоке боје, лепљива, масна и глатка је коришћена као основа за позлату, јер, поред тога што представља добру основу за полирање, хладно-жути тон злата претвара у топли сјај. Мера квалитета је био јерменски болус. Скуп и веома тражен, због уметничких и, још више, медицинских потреба, до XVIII века је на европском тржишту замењен прво увезеним из медитеранских подручја, а потом локално експлоатисаним глинама. *Bolus Haffiaca rubra*, *bolus rubra Silesiaca* (са подврстама), *bolus rubra Bohemica*, *terra rubra Livonica*, *terra rubra Florentina* – *Etrusca*, *terra rubra Lemnia*, *bolus rubra Gallica*, *bolus Lusitanica rubra*, *bolus rubra Helvetica*, *bolus rubra Norvegica* (из Бергена), набројани су, и детаљно описани са својственим варијацијама, у *Природној историји фосила* Емануела Мендеза да Косте.³ Извор доказује како бројност налазишта, тако и потребу да се у време широке доступности и употребе открију разлике између ових, у основи, истоветних материјала.

Једнак значај и данас имају технолошко разликовање и повезивање материјала коришћених у сликарству са њиховим регионалним пореклом. Могу открити податке корисне за аутентификацију дела и лоцирати место њиховог настанка, подручја производње и путеве промета сликарских материјала, уметничке везе у одређеном историјском контексту. Информације значајне истраживачима историјских сликарских техника, историчарима уметности, конзерваторима. Како глине у боји није било економски оправдано увозити из удаљених подручја – због већ поменуте географске и геолошке доступности – испитивање подлога на барокним сликама може да представља пут до богатог извора таквих података. Изазов, међутим, представља чињеница да су све глине у природи, без обзира на геологију различитих географских области, истог елементарног и минеролошког састава као производи климатског дејства на алумо-силикатне стене, хидро-термалног вулканског деловања или продукти у зонама оксидације наслага гвоздене руде. У оквиру појма *црвени болус* из барокних извора, савремена геологија може да разликује, према механизмима формирања наслага, глине, Al – латерите и боксите.⁴ Како би се диференцирали по врсти и пореклу, захтевају детаљна

1 M. Stols-Witlox. "By no means a trivial matter. The influence of the colour of ground layers on artist's working methods and on the appearance of oil paintings, according to historical recipes from North West Europe, c. 1550–1900", *Oud Holland* 128–4 (2015), 171–186.

2 D. Hradil, et al. "The use of pottery clay for canvas priming in Italian Baroque – An example of technology transfer, *Applied Clay Science* 165 (2018), 135–147.

3 E.M. Da Costa. *A Natural History of Fossils*, London, 1757, 9–17.
https://books.google.rs/books?id=aueHMRGoAAC&pg=PP1&source=kp_read_button&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false [приступљено 05.04.2019.].

4 D. Hradil, et al. "Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional poliment material "Armenian bole": Truly red clay, or rather bauxite?", *Applied Clay Science* 135 (2017), 271–281.

испитивања са физичко-хемијског и геолошког аспекта. Аналитичке методе треба да покажу суптилне, квалитативне и квантитативне, елементарне и минеролошке разлике и открију особености у саставу, које се, потом, могу довести у релацију са узорцима узетим на историјским локалитетима експлоатације. То је трагање за јединственом компонентом материјала која ће омогућити географску идентификацију. За оних што истраживачи називају *оџисак џрсиа*. Он се скрива у структурама на граници могућности детекције – специфичној микрокристалној форми минерала, изотопима, микрофосилима, елементима присутним у траговима.⁵ Због недостатка информација о прецизним историјским местима ископавања, а са тим и одговарајућих референтних узорака, као и трагања за најпрецизнијим аналитичким методама за таква суптилна открића, на том пољу, за сада најчешће говоримо о индицијама и претпоставкама.

У контексту наведеног, анализа узорака узетих са слике Аутопортрет Николе Нешковића из 1762. године издвојила се резултатом. Добијени подаци упућују на могуће географско порекло глине у подлози и дају основ за испитивање узорака из природе како би се на мапи историјских налазишта могло лоцирати једно, неспоминано ни у изворима богатим попут да Костиног (da Costa).

АНАЛИТИЧКИ ПРЕГЛЕД ИЗВОРА

За црвене глине, било да су коришћене као припрема за позлату или сликање, у ренесансним и барокним изворима користи се један термин – болус, док описи жељених особина материјала откривају квалитативну разноврсност. Тако Ченини (Cennini) у сто тридесет првом поглављу своје *Il libro dell' arte*, препоручује проверу квалитета стављањем испод доње усне – „онај који се лепи, тај је добар”. Њега назива јерменским.⁶ Да Коста је много детаљнији у опису квалитативних особености, разликујући боју, тон, лепљивост, масноћу, глаткоћу, компактност, тежину, топливост, растворљивост у води.⁷ Да је због широке доступности истоврсних материјала и непознавања хемијског састава, владала извесна конфузија, сведочи уопштавање појма болус и постојање више синонима. Све их наводи Дехн (Dahn) у изузетно детаљном прегледу уметничко-технолошких извора од XIV до XIX века, заједно са набрајањем географских налазишта у изворима од антике до XIX века.⁸

Савремена истраживања рађена у оквиру рестаураторских лабораторија су открила врсте и квалитет барокних подлога испитујући их на елементарном нивоу. Глинене се препознају јер су у основи алумо-силикатни материјали, обојени оксидима гвожђа.⁹ Варијације, које утичу на боју и текстуру, корисне за класификацију, постоје у присуству и различитим концентрацијама Ti, K, Mg, Na, S, Ca, Mn.¹⁰ Још прецизније разврставање омогућава анализа минеролошког састава и утврђивање класа

5 D.Hradil, et al. “The use of pottery clay for canvas priming in Italian Baroque – An example of technology transfer, *Applied Clay Science* 165 (2018), 135–147.

6 C. Cennini, C. *Il libro dell'arte o Trattato della pittura*, Firenze, 1859, 209.
<https://www.liberliber.it/online/nuovo-epub-il-libro-dellarte-o-trattato-della-pittura-di-cennino-cennini/> [приступљено 05.04.2019.].

7 E.M. Da Costa. *A Natural History of Fosyls*, London, 1757, 13–22.
https://books.google.rs/books?id=aueHMrGoAAC&pg=PP1&source=kp_read_button&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false [приступљено 05.04.2019.].

8 E. Dehn, *Über Armenicshen Bolus* (Diploarbeit), München, 2005.

9 D.Hradil, et al. “Clay Minerals in Pigments of Medieval and Baroque Paintings”, *Geological Carpathica* 53–2 (2002), 123–126.

10 T. Grygar, et al. “Analysis of earthly pigments in grounds of Baroque paintings”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003), 1154–1160. C. Barata, et al. “Synchrotron X-ray diffraction of bole layers

и врста минералних структура и њихове квантитативне заступљености. Увек су присутни хематит $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, кварц $[\text{SiO}_2]$ и каолинит $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, ређе гипсит $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, боемит $[\text{Al}(\text{OH})]$, анатас $[\text{TiO}_2]$, гетит $[\alpha\text{-FeO}(\text{OH})]$.¹¹ Присуство структура склоних експанзији (смектита – монтморилонита) и(ли) оних које то нису (*mica* – илит) утиче на хигроскопност подлога.¹² Њихов садржај је у директној релацији са квалитетом. Са већим процентом смектита, материјал је порознији и више упија влагу, па је склонији пропадању.

Већа концентрација минералних зрна у глини је квалитет са становишта препарирања платна, јер обезбеђује бољу адхезију за површину.¹³ То, са друге стране, не представља предност када се ради о подлози за позлату, будући да она мора да буде глатка и са што мање агрегата у текстури.

Испитивања су потврдила и различите праксе припремања подлога. Као везива се користе туткало, уље и албумин. Честа је била корекција еластичности додавањем пластификатора, као што је мед, и боје, додавањем пигмената. Средњоевропске подлоге су ограничене на бојење оловним или угљениковим пигментима, док су у италијанским нађени разноврсни – цинобер, умбра, битумен, напуљско жута, коштано црна.¹⁴ У контексту класификације глина, која би водила ближе одређивању регионалног порекла, истраживања су усмерена на морфологију минерала. Минерали глине су алумо – силикатни кристали за које су везани јони метала. Њихова кристална организација је сачињена од слојева са бројним молекуларним листовима, у којима се понављају атомске структуре.¹⁵ Утврђено је, међутим, да сви адитиви утичу на базално растојање у кристалној решетки експанзији склоних смектита. Ово сазнање је неопходно узети у обзир приликом одабира инструменталне анализе и тумачења резултата који би требало да дају информације за разликовање минералних врста и група.¹⁶

from Portuguese gilded baroque retables”, *Applied Clay Science* 116–17 (2015), 39–45. D.Hradil, et al. “The use of pottery clay for canvas priming in Italian Baroque – An example of technology transfer, *Applied Clay Science* 165 (2018), 135–147. D. Hradil, et al. “Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional pigment material “Armenian bole”: Truly red clay, or rather bauxite?”, *Applied Clay Science* 135 (2017), 271–281.

- 11 T. Grygar, et al. “Analysis of earthly pigments in grounds of Baroque paintings”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003), 1154–1160. D.Hradil, et al. “The use of pottery clay for canvas priming in Italian Baroque – An example of technology transfer, *Applied Clay Science* 165 (2018), 135–147. D. Hradil, et al. “Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional pigment material “Armenian bole”: Truly red clay, or rather bauxite?”, *Applied Clay Science* 135 (2017), 271–281. V. Simova, et al. “X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings”, *Powder Diffraction/Journal of Materials Characterization* PDJ 20–3(2005), 224–229.
- 12 D. Hradil, J. Hradilova and B. Hřebíčková, “Clay Minerals in Pigments of Medieval and Baroque Paintings”, *Geological Carpathica* 53–2 (2002), 123–126. D. Hradil, et al. “Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques”, *Microchemical Journal* 125 (2016), 10–20.
- 13 V. Simova, et al. “X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings”, *Powder Diffraction/Journal of Materials Characterization* PDJ 20–3(2005), 224–229.
- 14 T. Grygar, et al. “Analysis of earthly pigments in grounds of Baroque paintings”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003), 1154–1160. D. Hradil, et al. “Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional pigment material “Armenian bole”: Truly red clay, or rather bauxite?”, *Applied Clay Science* 135 (2017), 271–281. D. Hradil, et al. “Differentiation between anonymous paintings of the 17th and the early 18th century by composition of clay-based grounds”, *Applied Clay Science* 118 (2015), 8–20.
- 15 L.R. Wesley, (ed.), *Clays and Clay Minerals. Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Applications*, New York, 2014, 6.
- 16 D. Hradil, et al. “Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques”, *Microchemical Journal* 125 (2016), 10–20.

Комплексност задатка захтева преклапање резултата различитих аналитичких метода. Основно је узимање узорака са слика и испитивање њихових попречних пресека под оптичким и скенирајућим електронским микроскопима. Енергетски дисперзивна рендгенска флуоресцентна анализа (ED-XRF од Energy Dispersive X-ray Fluorescence) даје податке о елементарном саставу. За информације о везивима, адитивима и већинском минералном саставу одговарајућа је инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR од Fourier transform infrared spectroscopy). Микро-раманска спектроскопија (μ -RS од micro-Raman spectroscopy) је веома поуздана и ефикасно примењива за минеролошку микроанализу јер омогућава идентификацију на молекуларном нивоу. Ширина пика снимљеног раманског спектра открива степен кристализације, а стање поларизације молекула даје информације о кристалној симетрији и оријентацији. Рендгенска дифракциона анализа (XRD од X-Ray Diffraction) је најчешће средство у истраживањима, јер даје најпоузданије резултате за диференцијацију група и врста минерала.¹⁷

Велики је истраживачки допринос групе научника који су анализирали узорке са барокних слика чешких и италијанских аутора и утврдили разлику између глина, коришћених за подлоге, извађених на тлу Италије, Немачке (баварски болус) и Чешке (боемски болус). Њихово је откриће да су Италијани на платна стављали грнчарску глину. Сазнање је резултат добијен аналитичким поређењем узорака сликарских подлога са сегментима стауета од теракоте и идентификацијом бројних, истих, микрофосила.¹⁸ Црвене барокне подлоге из средњоевропске регије увек садрже различите пропорције каолинита и *mica* минерала (илит и(ли) мусковит), кварца, хематита и анатаса. Анализом узорака са слика чешких, словачких и румунских сликара, је откривено да, оно што је сматрано болусном подлогом, геолошки може прецизније да се окарактерише као боксит. Показатељ за то је већи проценат гибсита и боемита, везаних за претходно поменуто минерале.¹⁹ Значај има и податак да болуси у средњој Европи имају претежан садржај каолинита (смектит), док нас историјски извори обавештавају да је јерменски хигроскопног карактера, а што је једнако доминацији монтморилонита.²⁰ Информација може да буде посредна потврда чињенице да у бароку глине нису уважене из далеких регија, већ су набављане из најближих центара експлоатације.

Негативна корелација елемената Ti/K показала се као особина на којој се може засновати диференцијација, јер су то елементи који у материјал нису могли доспети као адитиви за корекцију квалитета, а зависе од различитих климатских услова под којима се одвијала седиментација. Титанијум је најчешће присутан у форми анатаса и карактеристичан је за екстремније климатске услове, док је калијум заступљенији у глинама из подручја умерене климе.²¹ Климатски услови карактеришу

17 D. Hradil, et al. "Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques", *Microchemical Journal* 125 (2016), 10–20. C. Barata, et al. "Synchrotron X-ray diffraction of bole layers from Portuguese gilded baroque retables", *Applied Clay Science* 116–17 (2015), 39–45. V. Simova, et al. "X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings", *Powder Diffraction/Journal of Materials Characterization PDJ* 20–3(2005), 224–229. D. Hradil, J. Hradilova and B. Hřebíčková, "Clay Minerals in Pigments of Medieval and Baroque Paintings", *Geological Carpathica* 53–2 (2002), 123–126.

18 D. Hradil, et al. "The use of pottery clay for canvas priming in Italian Baroque – An example of technology transfer", *Applied Clay Science* 165 (2018), 135–147.

19 D. Hradil, et al. "Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques", *Microchemical Journal* 125 (2016), 10–20

20 D. Hradil, J. Hradilova and B. Hřebíčková, "Clay Minerals in Pigments of Medieval and Baroque Paintings", *Geological Carpathica* 53–2 (2002), 123–126.

21 D. Hradil, D. et al. "Clay and iron oxide pigments in the history of painting", *Applied Clay Science* 22 (2003), 223–236.

геолошка раздобља и слојеве седиментације у одређеним регијама.²² Немачки болус, према овој дистинкцији, припада Ti типу, док је чешки K тип.²³ Сумпор је у узорцима индикација за вулканску седиментацију и(ли) садржај минерала јаросита $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, чија повезаност са конкретним историјским налазиштем није откривена.²⁴ Анализа микро-фрагмената који припадају португалском бароку, је показала да је у том делу Европе чест обичај био да се болусу додаје калцијум сулфат као пунилац.²⁵

ПРЕДМЕТ АНАЛИЗЕ, ПРИПРЕМА УЗОРАКА И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ УСЛОВИ

Предмет испитивања је био Аутопортрет Николе Нешковића из 1762. године. Дело се у националној историји уметности води као један од два прва аутопортрета у новијој српској уметности и припада збирци Јоце Вујића у власништву Универзитета у Београду. Чува се и излаже у оквиру сталне поставке Народног музеја у Београду. Са слике је узето шест узорака подлоге и бојених слојева, величине неколико милиметара, од којих је пет утопљено у епокси-смолу *Araldite 2020*. Када је смола отврднела, узорци су исполирани помоћу папира за шмирглање финоће П100, П240, П500, П800 и П1000. Тако добијени попречни пресеци посматрани су на металографском микроскопу Olympus BX51M опремљеним УВ лампом и Olympus U-RFL-T и U-MWUS3 и U-MWBS3 филтерима. Увећања коришћена за посматрање су 50 $\times$, 100 $\times$ и 200 $\times$. Дигитална снимања су рађена Olympus SC 180 камером.

Електронска микроскопија и елементарна микроанализа

Као припрема за електронску микроскопију, узорци су прекривени злато/паладијум легуром помоћу апарата за облагање путем распршивања (Polaron SC503, Fisons Instruments, Ipswich, UK). Енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопска анализа (EDX) је изведена на Oxford Inca 3.2 куплованом са скенирајућим електронским микроскопом SEM Jeol JSM 5800, под радним условима од 20 keV.

Микро-раманска спектроскопија

Инструмент употребљен за микро-раманску спектроскопску анализу је Thermo Scientific, са DXR спектрометром и ласером од 780 nm. Снимљени спектри су у опсегу 150 – 600 cm^{-1} . Објектив 50 $\times$ је коришћен за све узорке.

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ)

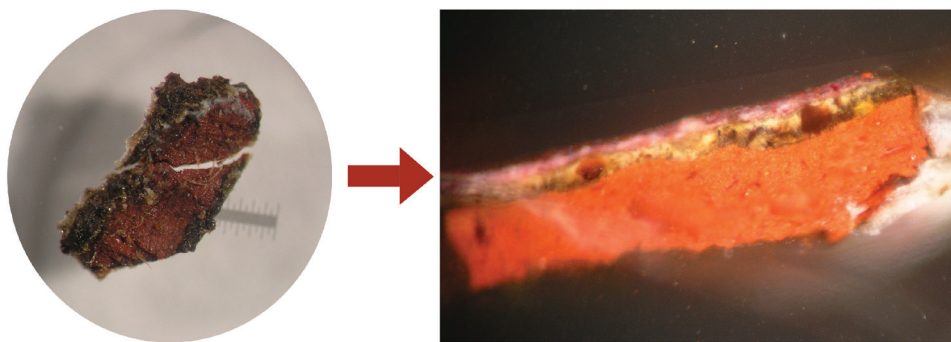
Један од узорака узетих са слике је било зрно чисте болусне подлоге и оно је, без претходног потапања у епокси смолу анализирано на Thermo Nicolet iS10 са ATR модулом како би се добили резултати инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом. Спектри су снимљени у опсегу 3800 – 2800 cm^{-1} .

22 T. Grygar, et al. "Analysis of earthly pigments in grounds of Baroque paintings", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003), 1154–1160.

23 D. Hradil, et al. "Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques", *Microchemical Journal* 125 (2016), 10–20.

24 V. Simova, et al. "X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings", *Powder Diffraction/ Journal of Materials Characterization PDJ* 20–3(2005), 224–229.

25 C. Barata, et al. "Synchrotron X-ray diffraction of bole layers from Portuguese gilded baroque retab-les", *Applied Clay Science* 116–17 (2015), 39–45.



Слика 1

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Прелиминарна посматрања под оптичким микроскопом и снимања, у видљивој и UV области спектра, показала су да је подлога на слици хомогене текстуре и уједначене наранџасто-црвене боје (сл. 1). Боја црвене глине потиче од садржаја хематита. Већа зрна овог минералног пигмента, од око микрометар величине, као хематит прецизно идентификована микро-раманском спектрометријом у наставку испитивања, су тамно љубичасте боје и могуће их је уочити као ретке агрегате у слоју. То не утиче на претпоставку да се ради о природно обојеном материјалу, јер светло црвена боја слоја је карактеристика педогеног хематита, односно, оног који је обојио материјал у процесу формирања седимената.²⁶ Да је основном материјалу, приликом припреме додата, уместо минералних пигмената, органска црвена, открила би карактеристична – ружичаста луминисценција оваквих мешавина у UV области спектра. Велики и јасно уочљиви агрегати у слоју су препознати као кварц и плочасти *mica* минерали.

Посебно су аналитички занимљиви били узорци, узети са сегмената слике на којима су снимања, рендгенско и у ИЦ области спектра показала ауторско пресликавање.²⁷ У њиховој слојевитој структури се јасно разликују два слоја подлоге са малом варијацијом у тону и текстури. Претпоставка је да је први, доњи, комерцијална препаратūra, са којом је купљено платно, а да је други нанео сам аутор. Њу дозвољавају доминантни технолошки обичаји у барокном периоду, међутим, потврда не постоји јер оригиналне ивице за затезање на рам, које чувају информацију о комерцијалној препараттури, нису сачуване.

²⁶ D. Hradil, D. et al. "Clay and iron oxide pigments in the history of painting", *Applied Clay Science* 22 (2003), 223–236.

²⁷ За добијање рефлектограма коришћена је IC InGaAs камера NIT WiDy SWIR 640v-S резолуције 640x512 пиксела од 15µm. Индијум-галијум-арсенски детектор је омогућио снимање у опсегу таласних дужина од 900–1700 nm. За осветљење су коришћене халогене лампе и рефлектор са тунгстеновом лампом ARRI 150 Watt Tungsten Frensel, ради повећања удела IC електромагнетног спектра изнад 1000 nm. Рефлектограми су показали да се испод опортрета који се види налази још један. Због оштећења и присуства тешких метала, утицајних када се ради о редгенском снимању, није јасно да ли је у слојевима испод такође аутопортрет.

Elmt	Узорак 1			Узорак 3		
	Spect. type	Element %	Atomic %	Spect. type	Element %	Atomic %
Al	ED	17.34	21.99	ED	21.88	24.48
Si	ED	43.98	53.60	ED	56.40	60.63
K	ED	2.40	2.10	ED	3.13	2.42
Ca	ED	1.31	1.12	ED	1.84	1.39
Ti	ED	0.63	0.45	ED	0.82	0.52
Fe	ED	33.49	20.53	ED	13.06	7.06
Ba	ED	0.85	0.21	ED	—	—
Na	ED	—	—	ED	2.08	2.73
P	ED	—	—	ED	0.79	0.77
Total		100.00	100.00		100.00	100.00

Слика 2

Класификација главних елемената

Први корак у карактеризацији да ли је подлога на платну црвена глина јесте класификација главних елемената у њеном саставу. Болус се већински састоји од алумосиликата и потврдан одговор на прелиминарно питање је дала скенирајућа електронска микроскопија са ренденском спектрометријом (SEM/EDX). Упоредени су резултати испитивања два узорка – 1 и 3. Упоредни квалитативни и квантитативни састав подлоге у узорку 1 су сабрани у табелу (сл. 2). Садржај Si је далеко највиши, затим следе Fe и Al, што одговара подацима о заступљености ових елемената у примарним стенама и рудама, од којих климатским дејством настају други депозити.²⁸ Однос мањинских елемената K/Ti, досадашњим истраживањима потврђен као посебно индикативан за даља разматрања квалитета и порекла, је у корист K.²⁹

Елементарно испитивање узорака 3 и 4 са два слоја црвене подлоге, на сегментима ауторског преликавања на портрету, открило је значајну разлику међу материјалима који у стратиграфији слике чине основу за боју. Други ниво подлоге се, такође, може интерпретирати као глина, по концентрацији Si, Al и Fe, али је присуство K и Ti изједначено. Најзначајнија разлика између два припремна слоја је садржај S у великом проценту и не мала количина Ca, што је индикација за накнадно мешање сировог материјала са пуниоцем – гипсом (CaSO₄). То објашњава и суптилну разлику у тону два упоређена слоја.

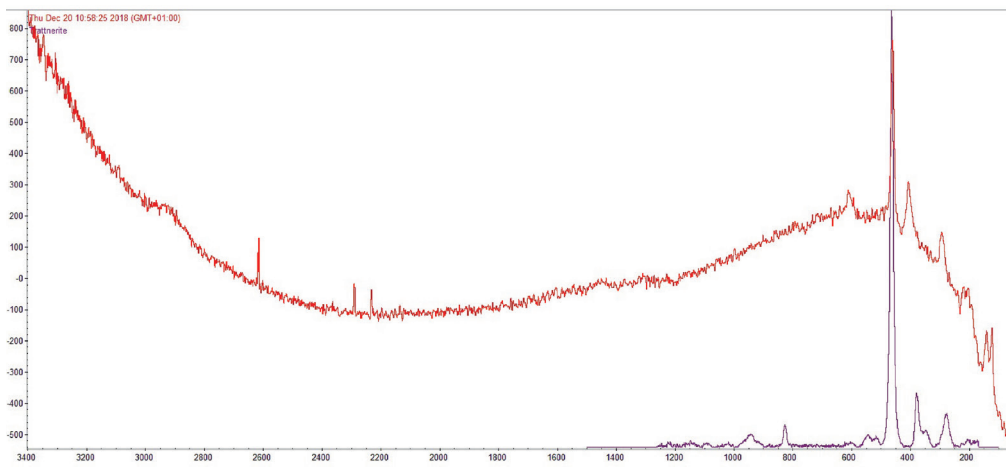
Минеролошка анализа

Инфрацрвена спектрометрија са Фуријеовом трансформацијом није најпоузданија метода за препознавање материјала који се јављају у траговима, али поуздано даје податке о ономе што чини већи проценат у саставу. У узорку чисте подлоге, са ознаком б, открила је висок садржај каолинита, што је, са осталим резултатима, показатељ да је испитивани материјал болус. Налаз је у сагласности са прикупљеним у другим истраживањима – да минерали из групе каолинита чине доминантан садржај у средњоевропским барокним подлогама од црвене глине.³⁰

28 R.M. Cornell and U.Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Weinheim, 2003, 409.

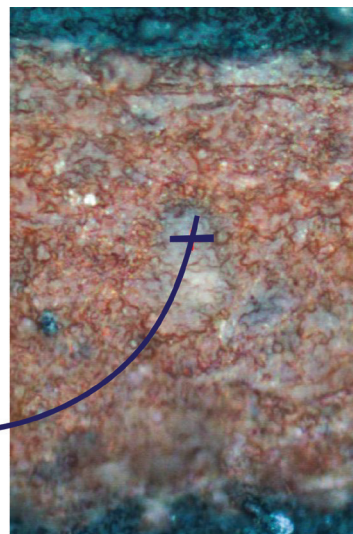
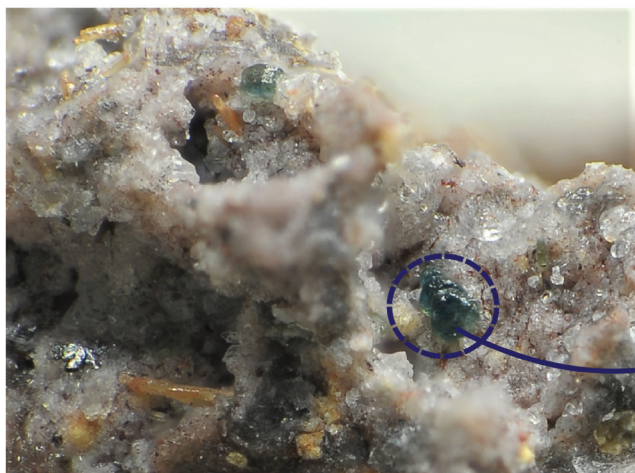
29 D. Hradil, D. et al. "Clay and iron oxide pigments in the history of painting", *Applied Clay Science* 22 (2003), 223–236.

30 D. Hradil, J. Hradilova and B. Hřebíčková, "Clay Minerals in Pigments of Medieval and Baroque Paintings", *Geological Carpathica* 53–2 (2002), 123–126. D. Hradil, et al. "Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional pigment material "Armenian bole": Truly red clay, or rather bauxite?", *Applied Clay Science* 135 (2017), 271–281.

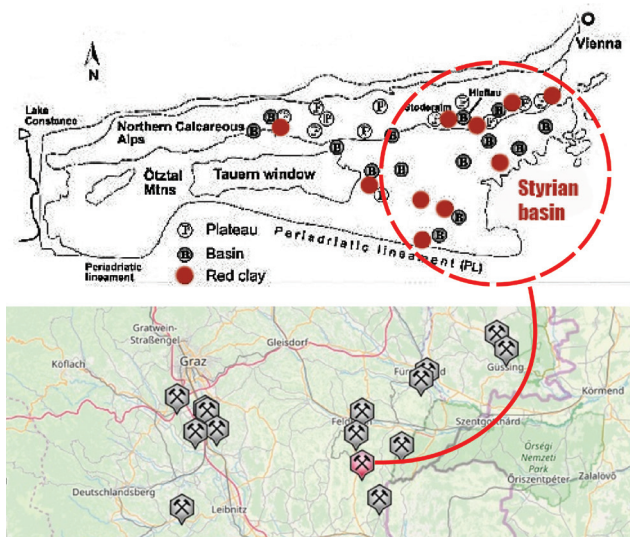


Слика 3

У другом аналитичком кораку примењена је микро-раманска спектроскопија која је дала информације о присуству типичних и карактеристичних минерала. Подаци су квалитативни, без информација о квантитативној заступљености у слоју. Показатељ су онога што постоји у подлози на нивоу микро-морфологије кристала. Снимање неких крупних агрегата је потврдило садржај хематита $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$. Његово порекло у слоју може бити педогено, јер се у природи формира као масивни чист кристал, или накнадним додавањем минералног пигмента, што као што је већ речено, не утиче на закључак да је и основни материјал већ природно црвено обојен. Под оптичким и електронским микроскопом примењена су и угласта зрна кварца $[\text{SiO}_4]$, идентификована као таква и у овој аналитичкој фази.



Слика 4



Слика 5

Ова инструментална аналитичка метода дала је и један изузетно значајан резултат у контексту разматрања провинијенције глине у подлози Нешковићеве слике. Релативно велико тамно зрно у узорку 1 је јединственим Рамановим спектром (сл. 3) препознато као у природи изузетно редак минерал – **тратнерит** $(\text{Fe,Mg})_2(\text{MgFe})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ (сл. 4). Његови кристали су пронађени само на два места у Европи и због тога у контексту овог истраживања има вредност *ошиска њрсиша*.

РАЗМАТРАЊЕ ГЕОГРАФСКОГ ПОРЕКЛА

Као што је већ речено, црвене глине су коришћене за препарирање платна у бароком периоду, а будући да су експлоатисане у свим земљама Европе није било потребно увозити их из удаљених регија. Географско порекло болуса за подлоге, тако, упућује на близину места на коме је уметник стварао. Никола Нешковић је живео у Вршцу, а кретао се између Темишвара, Пожуна и Аустрије, где се после пада аустријске управе у Србији, 1739. године школовао у „долњим пределима”.³¹

Путоказ у трагању за могућим пореклом црвене глине у подлози Нешковићеве слике је једина и изузетна специфичност њеног састава – минерал **тратнерит**. Кристали исте врсте као откривен у узорку 1, пронађени су само на два места у свету, оба на европском тлу – на северу Немачке, у руднику између вулканских планина Ettringer Bellerberg и Büden и у аустријској области Стирија, на њеном југоистоку, у руднику Stradner Kogel, Wilhelmsdorf, Bad Gleichenberg.³² Због удаљености и чињенице да у вулканским планинама на северу Немачке не постоје места експлоатације црвених глина, као једина област на коју би могао да указује садржај тратнерита остаје аустријска Стирија, где је примерак први пут и пронађен заслугом геолога Валтера Тратнера. Налазиште је окружено глиненим седиментима обојеним црвено (сл.5). Иако за потребе овог истраживања нису

31 Ј.С. Поповић, „Одломак песме једне од године 1776. Примедба”, *Гласник друштва српске словесно-сци* свеска I (1841), 258–261. <http://digital.bms.rs/ebiblioteka/pageFlip/reader/index.php?type=un-merated&id=5375&m=2#page/7/mode/1up> [приступљено 12.07.2019].

32 О налазиштима минерала вид. <https://www.mindat.org/loc-23056.html>

били доступни референтни узорци тих наслага, постоје геолошки подаци који дају основу за закључивање. Таложење црвених глина у природи се везује за геолошке периоде палеозоик, мезозоик и кенозоик, а боја за садржај хематита.³³ Поређење резултата истраживања групе геолога, које је предводио Јоаким Кулеман (Joachim Kuhlemann), фокусираном на минерале глине и геохемијску композицију стратума земљишта из доба кенозоика у Источним Алпима, и откритим карактеристикама подлоге Нешковићеве слике, могуће је извести неколико значајних релација.

Стиријске насlage се налазе у источном делу Источних Алпа, у басенима из кенозоика, таложених у олиго-миоцену.³⁴ У том геолошком раздобљу у подручју је владала умерена, суптропска, клима која је довела до доминације, или велике заступљености, каолинита и присуства илита ($K,H^3O)(Al, Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2(H_2O)]$ у наслагама. Други податак је значајан показатељ, узимајући у обзир да је К мобилан елемент, везан за минерале реликте стена које су се распале, у овом случају компонента илита. Његово присуство веома зависи од количине падавина, односно интензитета дејства климатских услова на примарне стене. Као што је потврђено претходним испитивањем болусних подлога барокних слика, калијум је, као остатак из времена таложења, који није могао доспети у слој евентуалним накнадним корекцијама квалитета подлоге, важна веза са седиментима у природи.³⁵ Елементарна анализа микросегмената узорокованих са Нешковићевог *Аушйоршреша* је открила садржај индикованог К, као и предоминантни каолинит.

Дистинктивна компонента стиријских седимената, коју наглашава Кулеман, а на којој се заснива још једна индикативна релација са анализираним узорцима слике, је у глинама редак, елемент у траговима **баријум**. Није пронађен ни у једном претходном испитивању подлога европских барокних слика. Због тога, говоримо о још једној важној особености Нешковићеве подлоге. Поред Ва, Кулеман помиње садржај Mg у наслагама са појединих локација у стиријском басену, у форми минерала вермикулита ($Mg,Fe^{+2}, Fe^{+3})_3[(Al,Si)_4O_{10}]$. EDXRF анализом магнезијум је детектован у ниским процентима у неким сегментима узорокованог слоја подлоге.

Минерали глине су кристалне супстанце, алумо-силикати који садрже јоне метала (Wesley 2014:6). Неке кристалне структуре имају јоне Na, као што су хигроскопни смектити (монтморилонити) нађени у траговима у црвеним глиненим наслагама Источних Алпа – беиделит [$Na_{0.5}Al_2(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$] и нонтронит [$Na_{0.3}Fe^{++2}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$]. Иако је натријум чест елементарни садржај глине, може да допуни аналогију са саставом узорака испитиване сликарске подлоге. Исто је и са доминацијом силицијума у Нешковићевој припреми платна. Тратнерит се налазиштем везује за веће присуство Si. Већинска заступљеност овог елемента, у односу на алуминијум, у стиријским седиментима одражава механизам депоновања – климатско дејство на силикатне стене.³⁶ Макроскопски, материјал препарацијског слоја слике је пластичан и у сваком узорку су уочена зрна кварца, као што су и насlage из Источних Алпа релативно песковите глине.³⁷

33 R.M. Cornell and U.Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Weinheim, 2003, 413.

34 J. Kuhlemann et al. "Clay mineral and geochemical composition of Cenozoic paleosol in the Eastern Alps (Austria)", *Austrian Journal of Earth Sciences* 101, 60–61 (2008), 60–69.

35 T. Grygar, et al. "Analysis of earthly pigments in grounds of Baroque paintings", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003), 1157–1158.

36 ИСТО.

37 ИСТО.

ЗАКЉУЧАК

Елементарни и минеролошки састав узорака црвених болусних подлога барокних слика одражавају геолошко порекло материјала коришћеног за сликарске потребе. Знања, сабрана истраживањем природних седимената о хемијским и физичким, микроскопским и макроскопским квалитетима глина обојених оксидима гвожђа представљају добар извор за закључивање о пореклу, производњи, припреми и доступности глина коришћених у барокној сликарској технологији. Највећи изазови су, међутим, добро скривене разлике, у основи истих материјала, и недовољно дефинисане аналитичке методе за њихово откривање.

Испитивање хемијског састава и минерала у узоркованим сегментима Аутопортета Николе Нешковића, потврдило је прелиминарну претпоставку да је црвени препарацијски слој слике глина. У њему је откривено присуство аутентичне кристалне структуре минерала тратнерита, чија изузетна реткост у природи сужава разматрање могућег географског порекла материјала на југоисточну аустријску област Стирију, богату седиментним слојевима црвених глина. Откривене композитне аналогии између геолошких истраживања налага у Стирији и материјала из слике дају основу за дубља испитивања, посебно минеролошких сличности, уз помоћ рендгенске дифракционе анализе (XRD) и поређењем са узорцима из природе, а чији циљ би могао да буде прецизније утврђивање места производње и промета сликарских материјала у XVIII веку. Прецизније и у смислу евентуалног детаљнијег мапирања историјских места експлоатације на, тим подацима већ богато обележеној, географској карти Европе.

Резултате презентованог истраживања треба вредновати и у контексту националне историје уметности јер откривају да је Никола Нешковић стварао у складу са сликарско-технолошким обичајима у централној Европи барокног периода. Када имамо у виду историјске околности, које су обележили аустро-турски ратови, за које се везују живот и стваралаштво овог вршачког уметника, и чињеницу да су наша сазнања о његовој личној и уметничкој биографији веома скромна, изузетно значајним се чини сваки нови податак о ауторској сликарској пракси. О томе куда се кретао и на ком је тржишту могао да купи болус или већ комерцијално препарирано сликарско платно.

Захвалница:

Ауторка захваљује на сарадњи кустосу саветнику Народног музеја у Београду Петру Петровићу. Захвалност упућује и хемичарки Народног музеја у Београду мр Милицы Марић Стојановић и хемичарки – саветници Републичког завода за заштиту споменика културе Татјани Трипковић, за изузетан допринос истраживању кроз припрему узорака, извођење инструменталних аналитичких метода и експертизу.

ИЛУСТРАЦИЈЕ

- 1: Микрофотографија узорка 1 и његовог попречног пресека под оптичким микроскопом, увећање 200 ×.
Microphotography of sample 1 and it's cross section, optical microscopy, magnification 200 ×
- 2: Елементарни састав узорака 1 и 3, резултат SEM/EDX анализе.
Elemental composition of samples 1 and 3, SEM/EDX analysis.
- 3: Снимљени Раманов спектар тратнерита у узорку 1.
Raman spectrum of Trattnerite in sample 1.
- 4: Минерал тратнерит пронађен у Стирији, у Stradner Kogel, Wilhelmsdorf, Bad Gleichenberg

Преузето са: <https://www.mindat.org/loc-284676.html> [приступљено 07.04.2019.]; место снимања Рамановог спектра тратнерита у узорку 1.
 Mineral Trattnerite, specimen found in Stiria, Stradner Kogel, Wilhelmsdorf, Bad Gleichenberg. Taken from: <https://www.mindat.org/loc-284676.html> [accessed 07.04.2019.]; Trattnerite Raman spectra point of analysis, sample 1.
 5: Геолошка скица Источних Алпа са налазиштима црвених глина из кенозоика (Kuhlemann et al. 2008); позиција рудника Stradner Kogel, Bad Gleichenberg, Стирија, Аустрија. Преузето са: <https://www.mindat.org/loc-23056.html> [приступљено 07.04.2019.].
 Points with red clay deposit on geological sketch of Eastern Alps (Kuhlemann et al. 2008); position of quarry Stradner Kogel, Bad Gleichenberg, Styria, Austria. Taken from: <https://www.mindat.org/loc-23056.html> [accessed 07.04.2019.].

ЛИТЕРАТУРА

- Barata, Carolina. et al. "Synchrotron X-ray diffraction of bole layers from Portuguese gilded baroque retables", *Applied Clay Science* 116–17 (2015), 39–45.
- Bleam, William F. *Clay Mineralogy and Clay Chemistry*, Academic Press – Elsevier, Cambridge, Massachusetts, 2012.
- Cennini, Cennino. *Il libro dell'arte o Trattato della pittura*, F. Le Monnier, Firenze, 1859.
<https://www.liberliber.it/online/nuovo-epub-il-libro-dellarte-o-trattato-della-pittura-di-cennino-cennini/> [приступљено 05.04.2019.].
- Cornell, Rochelle M. and Schwertmann, Udo. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, WILEY- VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2003.
- Da Costa, Emanuel Mendez. *A Natural History of Fossils*, Royal Society, London, 1757.
https://books.google.rs/books?id=aueHMrGoAAC&pg=PP1&source=kp_read_button&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false [приступљено 05.04.2019.].
- Dehn, Eike. Über Armenicshen Bolus (Diploarbeit), Technische Universität München, 2005.
- Grygar, Tomas et al. "Analysis of earthly pigments in grounds of Baroque paintings", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003), 1154–1160.
- Hradil, David et al. "Clay Minerals in Pigments of Medieval and Baroque Paintings", *Geological Carpathica* 53–2 (2002), 123–126.
- Hradil, David et al. "Clay and iron oxide pigments in the history of painting", *Applied Clay Science* 22 (2003), 223–236.
- Hradil, David et al. "Differentiation between anonymous paintings of the 17th and the early 18th century by composition of clay-based grounds", *Applied Clay Science* 118 (2015), 8–20.
- Hradil, David. et al. "Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques", *Microchemical Journal* 125 (2016), 10–20.
- Hradil, David "Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional pigment material "Armenian bole": Truly red clay, or rather bauxite?", *Applied Clay Science* 135 (2017), 271–281.
- Hradil, David et al. "The use of pottery clay for canvas priming in Italian Baroque – An example of technology transfer", *Applied Clay Science* 165 (2018), 135–147.
- Kuhlemann, Joachim et al. "Clay mineral and geochemical composition of Cenozoic paleosol in the Eastern Alps (Austria)", *Austrian Journal of Earth Sciences* 101, 60–61 (2008), 60–69.
- Поповић, Јован Стерија. „Одломак песме једне од године 1776. Примедба", *Гласник грушџи ва српске словесности свеска I* (1841), 258–261. <http://digital.bms.rs/ebiblioteka/pageFlip/reader/index.php?type=numerated&id=5375&m=2#page/7/mode/1up> [приступљено 12.07.2019].
- Postl, Walter et al. "Trattnerite, (Fe,Mg)₂(MgFe)₃[Si₁₂O₃₀], a new mineral of the milarite group: mineral data and crystal structure", *European Journal of Mineralogy* 16 (2004), 375–380.
- Simova, Veronika et al. "X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings", *Powder Diffraction/Journal of Materials Characterization PDJ* 20–3(2005), 224–229.

Stols-Wiltox, Margaret. "By no means a trivial matter". The influence of the colour of ground layers on artist's working methods and on the appearance of oil paintings, according to historical recipes from North West Europe, c. 1550–1900", *Oud Holland* 128–4 (2015), 171–186.

Тодић, Бранислав. *Српски сликари од XIV до XVIII века*, Покрајински завод за заштиту споменика културе, Нови Сад, 2013.

Wesley, Liam R. (ed.) *Clays and Clay Minerals. Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Applications*, Nova Publishers, New York, 2014.

Nataša Ž. Ilić

WHAT CONNECTS THE GEOLOGY OF SOUTHEAST STYRIA AND ONE OF THE FIRST SELF-PORTRAITS IN SERBIAN ART?

Summary: In order to determine the nature of composite materials and potential causes of degradation, in relation to the painter's technique, samples of ground and colour layers of *Self-portrait* by Nikola Nešković, painted in 1862, were investigated. The preliminary assumption that the red preparatory layer is bole, was confirmed by SEM/EDX, FTIR and μ -RS. Apart from standard elemental and mineralogical composition of clay grounds, in one of the samples, micro-Raman spectroscopy revealed the presence of exceptionally rare mineral Trattnerite. Its rarity in the nature pointed to possible geographical origin of the material. One of two localities in which the crystal was found – the Austrian region of Styria, is rich in red clay deposits, sedimented in geological period of the Cenozoic. By comparison of the results of research focused on clay minerals and geochemical composition of Cenozoic paleosol in the Eastern Alps and detected characteristics of Nešković's painting, several significant relations were discovered. Rare trace element Ba, and climatic sensitive and mobile element K, are distinctive for Styrian sediments and for investigated bole ground. Together with prevailing kaolinite mineral group and abundant quartz they make indicative compositional similarities for geographical provenance hypothesis. Analytical results give the basis for deeper research leading to discovery of production places and trading routes of artistic materials in the XVIII century Europe.

Keywords: historical painting techniques, coloured grounds, red bole, characterization of painting materials