



Nikole Tavelića 48– 21 000 Split, Hrvatska

Tel: + 385 21 47 35 48

Fax: + 385 21 47 37 63

IBAN HR71 23600001101479197

IBAN: HR34 24070001100339990

IBAN: HR55 25000091101364812

MB 00314862

OIB 38236450160

[neir@neir.hr](mailto:neir@neir.hr) [www.neir.hr](http://www.neir.hr)



**DIJAGNOSTIČKA ISTRAŽIVANJA, OPIS  
ZATEČENOG STANJA I PRIJEDLOG  
KONZERVATORSKO RESTAURATORSKOG  
ZAHVATA NA SPOMENIKU ROBERTA  
FRANGEŠA MIHANOVIĆA „UMIRUĆI VOJNIK“**

## Sadržaj

<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>POVIJESNO UMJETNIČKI PREGLED.....</b>	<b>2</b>
<b>OPĆI PODACI.....</b>	<b>6</b>
<b>ZATEČENO STANJE.....</b>	<b>7</b>
<b>Tehničke karakteristike spomenika .....</b>	<b>8</b>
<b>Anorganska i organska onečišćenja .....</b>	<b>10</b>
<b>DIJAGNOSTIČKA ISTRAŽIVANJA .....</b>	<b>36</b>
<b>Rezultati analize uzoraka .....</b>	<b>36</b>
<b>Pregled površine DinoLite Pro mikroskopom.....</b>	<b>45</b>
<b>Endoskopsko snimanje.....</b>	<b>51</b>
<b>Ispitivanje štetno topivih soli.....</b>	<b>55</b>
<b>PRIJEDLOG KONZERVATORSKO RESTAURATORSKOG ZAHVATA.....</b>	<b>61</b>
<b>PREVENTIVNA ZAŠTITA I ODRŽAVANJE SPOMENIKA.....</b>	<b>71</b>
<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>73</b>
<b>POPIS LITERATURE.....</b>	<b>75</b>

## UVOD



U svrhu procjene zatečenog stanja brončane skulpture „Umirućeg vojnika“ odrađena su dijagnostičkih istraživanja prema kojima će se obavljati daljnji konzervatorsko restauratorski zahvati. Kako bi se razumjelo te adekvatno umjetnički i povijesno interpretiralo samo djelo u elaboratu su iznesene povijesne činjenice vezane uz njegovo kiparsko ostvarenje. Osim detaljnog opisa zatečenog stanja rad će istaknuti informacije o autoru djela, pukovniku Josipu Šokčeviću, razlozima postavljanja, devastiranja i restauriranja spomeničke skulpture.

Fotografirano je zatečeno stanje i obavljen preliminarni vizualni pregled pomoću digitalnog mikroskopa Dino Lite Pro s polarizacijskim filtrom te endoskopski pregled unutrašnjosti skulpture. Kako bi se dobio kompletan uvid u razloge propadanja odrađeno je uzorkovanje štetno topivih soli. Također, uzeta su tri uzorka koja su poslana u centar za istraživanje materijala *Metris* u Puli.

U radu su s kratkim osvrtom opisane korozijske promjene te su date preporuke za prijeko potreban konzervatorsko restauratorski zahvat.

## **POVIJESNO UMJETNIČKI PREGLED**

### **“Vitam et Sanguinem consecramus — Život i krv žrtvujemo”**

Natpis je to koji piše na postamentu Šokčevićevog spomenika autora Roberta Frangeša Mihanovića. Spomenik je podignut u Osijeku u spomen palim vojnicima i časnicima 78. pješadijske domobranske pukovnije generala Josipa Šokčevića koja je svoje domicilno mjesto imala u Osijeku.

Šokčević Josip bio je slavonsko- dalmatinski ban koji je Vojnu Akademiju završio u Bečkom Novome Mjestu. Istaknuo se vojnim umijećem te je imenovan zamjenikom bana Josipa Jelačića, njegovim tajnim savjetnikom i zapovijedajućim generalom u Hrvatskoj i Slavoniji. Smrt hrvatskoga bana donijela mu je kapetansku i generalsku titulu u Banatu. 1860-te godine postaje vlasnikom 78. osječke pukovnije. Pukovnijska koja je nosila njegovo ime sudjelovala je u bitci kod mjesta Chlum između Kraljičinog Graca i Sadove u Češkoj u sastavu austrougarske vojne sile u Austrijsko-pruskom ratu. 3. srpnja 1866. godine, pukovnijska je žrtvovana i gotovo u cijelosti uništena.

Dvadesetak godina kasnije na poticaj tadašnjeg zapovjednika pukovnika Auffenberga pokrenuta je akcija da se u znak pijeteta na poginule, u Osijeku podigne spomenik “nepoznatom vojniku” u znak sjećanja palim vojnicima i časnicima pukovnije. Otvorena je zaklada koja je trebala osigurati novac potreban za izradu kipa. U ono vrijeme predračunski iznos bio je 7.500 forinti. Za izradu spomenika izabran je mladi, tada još ne afirmirani kipar Robert Frangeš Mihanović koji se odrekao velike novčane nagrade. Frangeš se školovao u Beču i Parizu te je kasnije postao jedan od važnijih pokretača i organizatora likovnog života u Zagrebu. Osim što je sudjelovao u osnutku mnogih likovno umjetničkih institucija godine 1908. u sastavu kiparskog odjela osniva ljevaonicu bronce gdje educira prve hrvatske ljevače i cizelire. Zapamćen je po oblikovnoj i izražajnoj konstanti; posebno razvijenom osjećaju za materijal, ponajviše bronzu. Njegov opus ranije faze oblikovanja skulpture najbolja su sinergija secesijskih, simbolističkih i impresionističkih dijela.

Zanimljiv je podatak da su do tada javne spomenike izrađivali strani kipari izuzev Ivana Rendića. U časopisu „Vijenac“ (1898/33) istaknuto je kako je djelom „umirući vojnik“ kipar osvjetlao lice i dokazao da je ozbiljan umjetnik i poznavalac ljudske duše.

Također, pohvale stižu i od strane časopisa „Preporod“ (1898/9) koji piše da je skulptura remek djelo hrvatske moderne umjetnosti.

Spomenik je dovršen 1897. godine, a otkriven je 17. srpnja 1898. godine. Na otkrivanju spomenika govor je održao pukovnik Auffenberg koji je tada naglasio da je spomenik podignut „zemlji i gradu na ures, ne kao znak pobjede, nego kao pijetetan spomenik vjerno izvršene dužnosti“ čime je predao spomenik na brigu i čuvanje gradu Osijeku.<sup>1</sup>

Kip izliven u svijetloj nepatiniranoj bronci postavljen je na visoko kameno postolje. Skulptura je oblikovana u pokretu, dinamičke kompozicije. Njegova umjetnička valorizacija ukazuje da je riječ o jednom od najvršnjih spomeničkih skulptura hrvatske moderne, a ujedno se radi i o prvoj skulpturi impresionizma u Hrvatskoj.

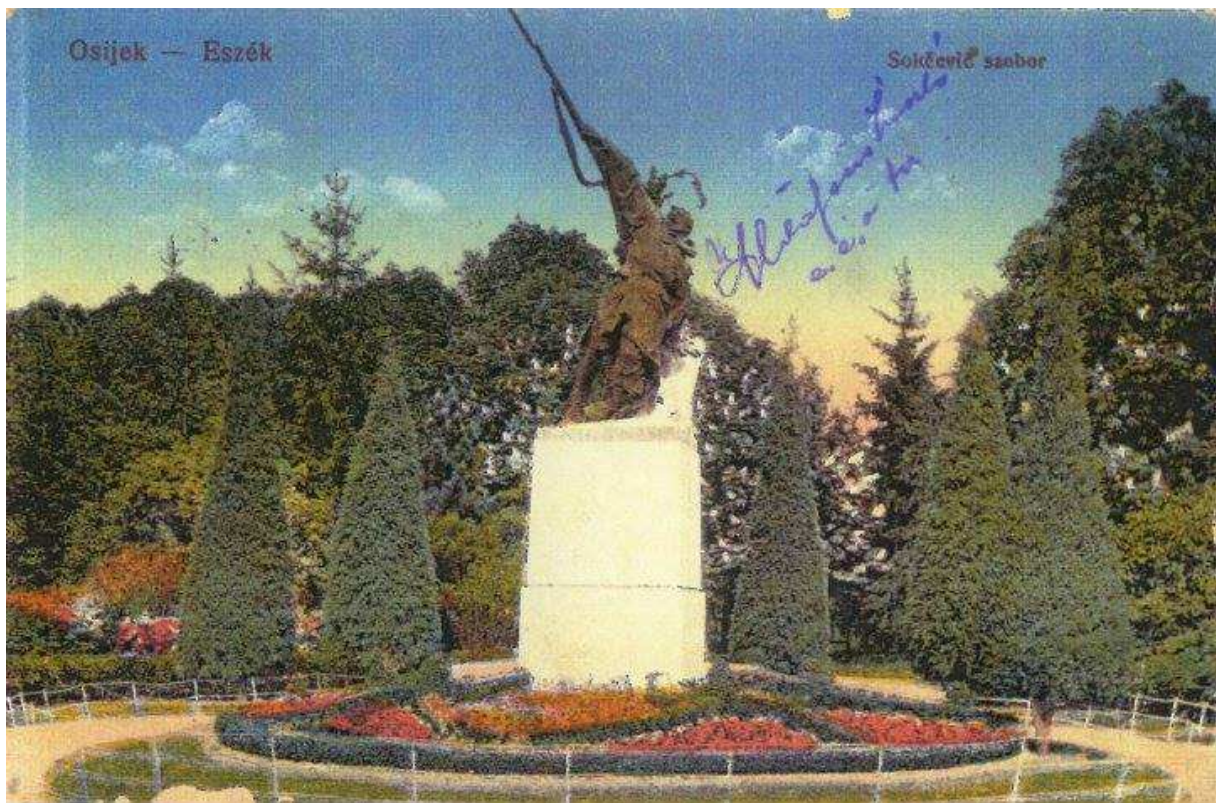
Spomenik se prvotno nalazio u današnjem perivoju kralja Tomislava, odakle je uklonjen 1945. te je na njegovo mjesto postavljen spomenik NOB. Prije uklanjanja spomenika bio je pokušaj miniranja spomenika od strane partizana pri čemu je znatno oštećen, ali ipak sačuvan. Nakon nekoliko „selidbi“ danas se nalazi u parku kralja Držislava.

Prema pisanim izvorima spomenik je bio devastiran nekoliko puta. Od dana postavljanja 1898. godine sve do 1922. spomenik je mirno stajao. Iako je naglašeno da je podignut kao spomen na tisuće i tisuće hrvatskih vojnika poginulih na svim ratištima po Europi, nepoznavanje povijesnih činjenica i politička nepristranost potaknula je nekolicinu građana da pokušaju srušiti spomenik i bace ga u Dravu. Godine 1922. povlačenjem uža uspjeli su pomaknuti spomenik. Šteta je ubrzo sanirana od strane općine koja ga je dala ponovno utvrditi. Na opće zaprepaštenje 1945. godine isti spomenik netragom je nestao. U „Glasu Slavonije“ objavljen je sljedeći tekst: „ Skidanje spomenika ropstva. Na ulazu u park kulture stoji spomenik koji je podigla Austrijska vojna uprava nakon okupacije BiH. Spomenik Predstavlja Austro- ugarskog vojnika koji pokazuje pravac juga, demonstrira osvajački kurs pokojne monarhije u porobljavanju zemlje naših naroda. Kako takav

---

<sup>1</sup> Službena dokumentacija Galerije likovnih umjetnosti u Osijeku; donacija dr. Antonija i Antun Bauer, Zagreb 1999.

spomenik ne samo da nije savremen , nego i vrijeđa osjećaje našeg naroda, gradski NO dat će ga skinuti i tako odstraniti i posljednje dokumente teškog sramnog ropstva, pod kojim je naš narod stoljećima čamio.“<sup>2</sup> Spomenik je odvojen aparatom za zavarivanje i dopremljen u osječku ljevaonicu da se preradi u sirovinu. Angažmanom kulturnih djelatnika i Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti (tadašnji JAZU), spomenik je izvučen iz ljevaonice i prebačen u Gliptoteku u Zagrebu. 1963. godine spomenik je vraćen u Osijek, ali ne u spomeničkom svojstvu već kao vrtna skulptura postavljena u dvorište Galerije likovnih umjetnosti. Još jedan politički čin i nepoznavanje vlastite povijesti uzrokovao je dodatnu štetu i devastaciji spomeničke skulpture pri kojoj je hrvatska umalo ostala bez jedinstvenog i neponovljivog djela hrvatskog kiparskog impresionizma.



*Spomenik u perivoju kralja Tomislava prije uklanjanja 1945. godine*

<sup>2</sup> Službena dokumentacija Galerije likovnih umjetnosti u Osijeku; donacija dr. Antonija i Antun Bauer, Zagreb 1999.

1991. godine kip je otpremljen u Zagreb radi uvrštavanja u izložbu “Tisuću godina hrvatske skulpture”. Po završetku izložbe spomenik je podvrgnut zahvatu konzervacije restauracije u radionici hrvatskog kipara i restauratora Ivica Grošinića koji je svojedobno restaurirao i zagrebački spomenik bana Jelačića. Radionica je garantirala kvalitetu odrađenog posla. Zahvat je trajao tri mjeseca nakon čega je vraćen u Osijek.

Iako je 1990. godine ogranak Matice Hrvatske u Osijeku pokrenuo inicijativu za povratak spomenika u javni prostor grada ta ista inicijativa prekinuta je ratnim zbivanjima u Hrvatskoj. Prekinutu inicijativu je prihvatilo i obnovilo Poglavarstvo Županije Osječko-Baranjske 1994. godine, imajući u vidu i činjenicu da ovaj spomenik prerasta svoje kulturne i povijesne dimenzije u simbol univerzalnog značenja te poprima značenje simbola žrtvovanja hrvatskih branitelja za domovinu. Spomenik je 30. studenog 1996. godine vraćen u prostor Parka kralja Držislava, gdje se i danas nalazi.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> <https://medium.com/notan-media/seciranje-grad-a10k8Devic4%87ev-spomenik-675ba3707a15>

## OPĆI PODACI

PREDMET	Brončani spomenik „Umirući vojnik“ na kamenom postamentu
KLASIFIKACIJA	Memorijalna baština
OZNAKA KULTURNOG DOBRA	Z- 3871
VRSTA KULTURNOG DOBRA	Nepokretno kulturno dobro- pojedinačno
PRAVNI STATUS	Zaštićeno kulturno dobro
MJESTO	Grad Osijek; Park kralja Držislava
AUTOR	Robert Frangeš- Mihanović
TEHNIKA	Lijevanje, lemljenje, klesanje...
ZAHVAT	Dijagnostička istraživanja, opis zatečenog stanja i prijedlog konzervatorsko restauratorskog zahvata
NARUČITELJ	Galerija likovnih umjetnosti u Osijeku
NADLEŽNI KONZERVATORSKI ODJEL	Konzervatorski odjel u Osijeku Franje Kuhača 27, 31000 Osijek
IZVOĐAČ	Neir d.o.o. Nikole Tavelića 50, Split
VRIJEME PISANJA PONUDE	lipanj 2019. godine
AUTOR ELABORATA	Mag. konz. – rest. Ana Pleština

## ZATEČENO STANJE



Kako bi se razumjela onečišćenja evidentirana na površini skulpture i adekvatno klasificirala u uvodnom dijelu pojasniti će se definicija onečišćenja i uzročnike propadanja u konzervatorsko restauratorskoj struci. Vodeći se tim informacijama definirati će se vrste onečišćenja i razloge propadanja brončane skulpture.

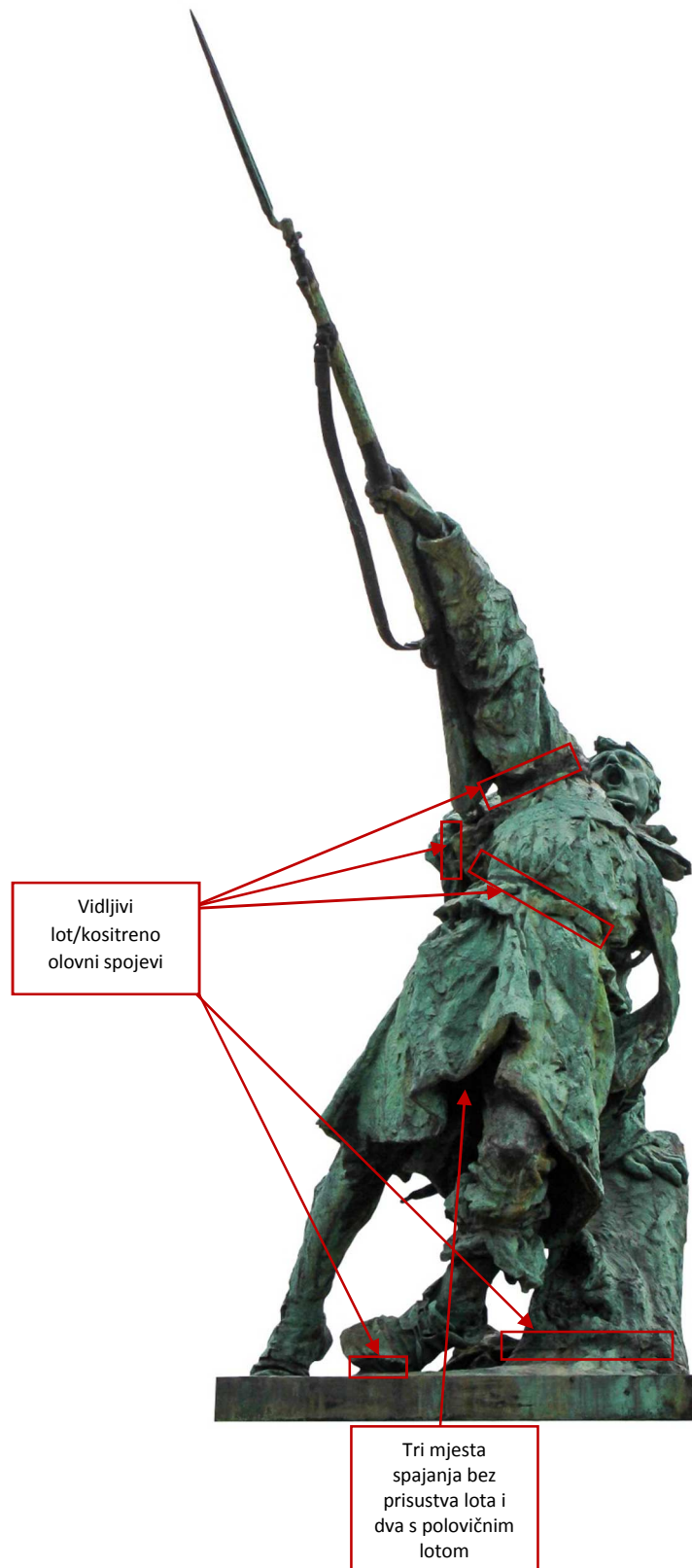
Kako bi se dobio adekvatan uvid u zatečeno stanje skulpture odrađeni su istražni radovi koji su obuhvaćali mikroskopsko snimanje površine, endoskopsko snimanje, uzorkovanje praškastih onečišćenja i štetno topivih soli. Prije navedenih zahvata obavljena je detaljna fotodokumentacija zatečenog stanja. Dokumentiranje je pružilo objektivnije prosuđivanje zatečenog stanja te obima onečišćenja i oštećenja bronce.

Foto- dokumentiranje poslužiti će pri savjetovanju o mogućim zahvatima koje će biti potrebno provesti na spomeniku.

Također, pri obradi rezultata zatečenog stanja proučena je zaprimljena dokumentacija prijedloga konzervatorskog zahvata iz 90-tih godina prošlog stoljeća.

### Tehničke karakteristike spomenika

- Brončani odljev iz više dijelova; na fotografijama nisu označena sva mjesta spajanja, nakon mehaničkog čišćenja potrebno je označiti i ucrtati sve lemове i međuprostore



- Brončana plinta; 124 x 106 x 12 cm
- Kameni postament – pravougaoni postament izveden iz više monolita

	DUŽINA	ŠIRINA	VISINA
Gornji blok	135,5 cm	118 cm	136 cm
Srednji blok	146 cm	129 cm	72 cm
Donji blok	244cm	227,5 cm	28 cm

- Obodni pojas na spoju donjeg i gornjeg dijela postamenta iznosi 4 cm
- Dimenzije skulpture: - visina od postamenta do vrha bajoneta iznosi 320 cm  
-visina od postamenta do vrha glave iznosi 222 cm  
-visina od postamenta do vrha desne šake vojnika iznosi 260 cm
- Odnos gornjeg dijela prema donjem je 1:2<sup>4</sup>
- Tehnikom klesanja na prednjoj/južnoj strani nalazi se natpis: „Vitam et Sanguinem consecramus“. Sa bočne strane (istočne strane postamenta) je ispisan tekst na hrvatskom jeziku: „Spomenik hrvatskom domobranu. U sjećanje na sve domoljube koji su položili živote za domovinu. Obnovila je i postavila županija Osječko- baranjska ljeta gospodnjeg 1996.“ Na stražnjoj strani postamenta u donjem lijevom kutu uklesana je godina postavljanja spomenika 1898., a na zapadnoj strani srednjeg monolitnog bloka uklesano je: „Junačkim častnikom i momčadi domaće pješačke pukovnije br.78. što poginuše pred vatrom neprijateljskom vršeći najsvetiju dužnost svoju. Podigoše spomenik ovaj grad Osijek, Virovitička i Požeška županija, te časnički zbor te pukovnije.“
- Opis: brončana skulptura postavljena na kameni postament prikazuje ranjenog vojnika iskrivljenog tijela u umirućem grču koji pada pogođen neprijateljskim metkom. Frangešov jedinstven i slobodan izražaj osobnog viđenja patnje i gubitka, suvremeni prikaz trenutačnog pokreta u prirodi/ na ratištu te spajanje „ozračja“ najbolje opisuju njegovo veliko kiparsko ostvarenje.

<sup>4</sup> Službena dokumentacija Galerije likovnih umjetnosti u Osijeku; donacija dr. Antonija i Antun Bauer, Zagreb 1999.

## Anorganska i organska onečišćenja

Preliminarnim vizualnim pregledom površine brončane skulpture evidentirani su mnogobrojni tipovi onečišćenja uzrokovani interakcijom različitih čimbenika. U struci se onečišćenje može definirati kao materija na krivome mjestu. Može biti strano tijelo (prašina, masnoća, mrlje, ljepila, kitovi..) ili produkt alteracije originalnog materijala (produkti korozije).<sup>5</sup>

Svako onečišćenje narušava umjetnikovu originalnu kreaciju. Nečistoća se primarno definira kao materija koja se deponira iz zraka ili neodgovarajućim direktnim kontaktom. Prašina i zaprljanja, osobito u atmosferi zagađenih gradova, mogu biti kemijski (potencijalno) aktivni. Pri povišenoj vlazi, temperaturi i svjetlosti mogu biti uzročnikom ubrzane kemijske destrukcije materijala.

**Tablica 1.** Čimbenici onečišćenja

Čimbenici koji se odnose na vanjski okoliš	Čimbenici koji se odnose na samo onečišćenje	Čimbenici koji se odnose na površinu materijala/bronce
Onečišćenost zraka, relativna vlaga i temperatura, raspored i brzina zračnih strujanja	Kemijska kompozicija, veličina i raspored čestica, oblik i kemijsko fizikalne osobine poput elasticiteta/plasticiteta i kvasivosti.	Sastav legure i svojstva primjesa unutar sastava, hrapavost površine

Obzirom na podrijetlo onečišćenja, na površini se primarno nalaze prljavštine dospjele iz atmosfere odnosno zraka. Brončana skulptura izložena je na otvorenome samim time na njen izgled utječe niz čimbenika.

<sup>5</sup> Vokić, Čišćenje, lakiranje, pozlata, retuširanje: tehnologija i primjena u konzervatorsko- restauratorskim radovima, 2007/8, str. 13 i 14

**Tablica 2. Vrste onečišćenja**

Tip onečišćenja	Vrsta onečišćenja	Pozicija	Uzrok
Površinska prašina (zemlja), nevezano onečišćenje	Organsko onečišćenje	Evidentirana na cijeloj brončanoj površini	Iz okoliša, preneseno cirkuliranjem zraka
Pelud	Organsko onečišćenje	Evidentirana na cijeloj brončanoj površini	Iz zraka, spomenik se nalazi u središtu parka okružen stablima, cirkuliranje zraka
Ptičji izmet	Organsko onečišćenje	Mjestimično po brončanoj površini	Iz atmosfere/zraka, uzročnik su ptice
Gnijezda kukaca	Organsko onečišćenje	Evidentirano na uvučenijim dijelovima skulpture između brončane plinte i noge umirućeg vojnika te na predjelima ispod šinjela	Iz atmosfere/zraka, uzročnik su ose i pauci
Lišajevi	Organsko onečišćenje	Na mjestima koja su manje izložena zrakama sunca, mjesta na kojima se zadržava vlaga	Iz zraka/ atmosfere, uzročnik je vlaga
Korozivni produkti legure i željeznih ispuna i nosača	Anorgansko onečišćenje	Oksidi bakra evidentirani na cijeloj brončanoj površini, Izražena kositrena oksidacija na mjestima spajanja brončanih dijelova. Pojedini dijelovi oštećeni ispiranjem nestabilnih oksida željeza.	Utjecaj atmosferilija i oscilacije temperature; atmosferska korozija
Silikon	Anorgansko onečišćenje	Zatečen pri detaljnom vizualnom pregledu površine sa zapadne strane	Ljudski čimbenik
Lazurni slojevi ispušnih plinova	Anorgansko onečišćenje	Na cijeloj brončanoj površini	Iz zraka/ atmosfere, uzročnik je ljudski čimbenik
Novčići i kamenje različitih granulata	Anorgansko onečišćenje	Na brončanoj plinti	Ljudski čimbenik
Žvakaća guma	Anorgansko onečišćenje	Zapadna strana između šinjela i lijeve noge vojnika zapletena u paukovu mrežu	Ljudski čimbenik

Različita mjesta postavljanja brončanih skulptura podrazumijevaju i različite utjecaje okoliša i atmosferilija. Atmosferska korozija najrašireniji je oblik korozije, a rezultat je djelovanja dvaju čimbenika; kisika i vlage. Bronca je izložena većoj relativnoj vlažnosti zraka i velikim temperaturnim oscilacijama zbog geografskog položaja grada. Zbog neposredne blizine rijeke Drave, male nadmorske visine (90m), poprilično vlažnog zraka posebice preko jeseni i zime kada ima dosta magle, prosječna količina vlage tokom godine iznosi cca 70%. Pri relativnoj vlažnosti zraka od 60% i više dolazi do kondenzacije vlage, a ista je uvjetovana temperaturom zraka i predmeta<sup>6</sup> na kojem se kondenzacija odvija. Vlaga koja se stvara na površini bronce ima veću mogućnost apsorpiranja agresivnih supstanci poput sumporovodika, ugljikovodika...<sup>7</sup>

Osijek je veliko hrvatsko prometno i industrijsko središte, samim time može se zaključiti da je količina kemijski aktivnih supstanci i ispušnih plinova u zraku velika. Spomenuto je da utjecaj atmosferilija i onečišćenja iz zraka pogoduje stvaranju korozivnih procesa. Kritični nivo vlažnosti u kombinaciji sa ispušnim plinovima odnosno sumpornom kiselinom iz zraka stvara tanki lazurni sloj na površini materijala.

Onečišćenje zraka prouzrokuju:

- Točkasti nepokretni izvori onečišćenja zraka u koje spadaju razni dimnjaci, tvornička postrojenja s nekontroliranim ispuštanjem kemijskih tvari u zrak.
- Točkasti pokretni izvori su općenito sva prijevozna sredstva koja koriste naftu i naftne derivate.<sup>8</sup>

Vodena para sa sobom povlači onečišćenja iz atmosfere u vidu atmosferskog taloga, a kako je bakrena legura sklona koroziji „lazurni film“ koji se taloži na površinu za posljedicu može imati razaranje konstrukcije materijala i uzrokovati gubitak plemenite patine te degradaciju brončane površine. Ukoliko se spomenuti „lazurni film“ ne ukloni može izazvati otapanje metala, te stvaranje mikroskopski sitnih nepravilnosti u strukturi materijala poput onih evidentiranih na površini skulpture „umirući vojnik“.

9

---

<sup>6</sup> Metali su hladni materijali

<sup>7</sup> Vladimir Čabraja, Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012. str. Od 6 – 13.

<sup>8</sup> [https://hr.wikipedia.org/wiki/Kemija\\_okoli%C5%A1a](https://hr.wikipedia.org/wiki/Kemija_okoli%C5%A1a)

<sup>9</sup> Vesna Alar, Kemijska postojanost metala, Zagreb, 2015., str. 41

Kod legure bronce u navedenim uvjetima iz njenog kovinskog sastava najprije će oksidirati bijeli metali (olovo, cink, kositar) zatim bakar.<sup>10</sup>

Preliminarnim vizualnim pregledom skulpture na površinama koje nisu direktno izložene utjecajem atmosferilija poput kiše i snijega evidentirana je tamno smeđa do crna divlja patina na bronci. Naime, na tim površinama došlo je do većeg nakupljanja sumpornih spojeva. Nakon stvaranja početnog smeđeg sloja počinju se formirati kristali bakrovog sulfida zbog čega površina postaje tamna. Higroskopi sloj bakar sulfida na sebe je vezao onečišćenja iz zraka poput zemljane prašine, peludi i sl. Vremenom sloj je postao krt i grub na dodir.



*Tamni sloj bakrovog sulfida uzrokovan nakupljanjem velike količine sumpornih spojeva na uvučenijim dijelovima.*

Pojedini dijelovi brončane skulpture kao da su „premazani“ kositrom/olovom. Zabilježeni su tamni oksidi kositra/olova, a da je riječ baš o navedenim metalima dokazuje njihova izrazita mekoća strukture i sjajnost teksture. Pretpostavlja se da su na površinu preneseni za vrijeme lemljenja ili je riječ o namjernom „premazivanju“ oštećenih dijelova prilikom prijašnjeg zahvata.

---

<sup>10</sup> Klarić, Uvod u konzervaciju kovina, Hrvatski Pomorski muzej Split, UMAS, 1998., str. 63



*Tragovi olova na brončanoj skulpturi u tankom nanosu kao da je metal „razmazan“ po površini.*

U neadekvatnoj industrijskoj atmosferi koja sadrži sulfate na bronci se pojavljuje tzv. *sulfatna patina* koja najčešće ima sastav  $Cu_4(SO_4)(OH)_6$  kao mineral *brochantit* ili s molekulom vode  $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$  kao mineral *posnjakit*. Ova dva sastava patine veoma su slična, a karakterizira ih zeleno plavkasta boja.<sup>11</sup>

Osim tamnih higroskopskih oksida bakrovog sulfida na uvučenijim dijelovima detaljnim vizualnim pregledom na većoj površini skulpture uočeni su tragovi praškastog zeleno plavkastog bazičnog bakar sulfata<sup>12</sup>. Riječ je o općoj koroziji, a patina koja prekriva veći dio skulpture štiti materijal od direktnog utjecaja atmosferilija. Oksidirani sloj je kompaktan u debljem nanosu. Također, na pojedinim dijelovima evidentirani su tragovi nestabilnog higroskopskog svijetlo zelenog bakar sulfata i blijedo plavog bakar (II) hidroksida koji pokazuje amfoterna svojstva. Bakrov hidroksid je termički nestabilan i razgrađuje se pri višim temperaturama. Prisustvo nestabilnih korozivskih produkata evidentirani su na glavi vojnika, puški, dijelovima šinjela i sl.

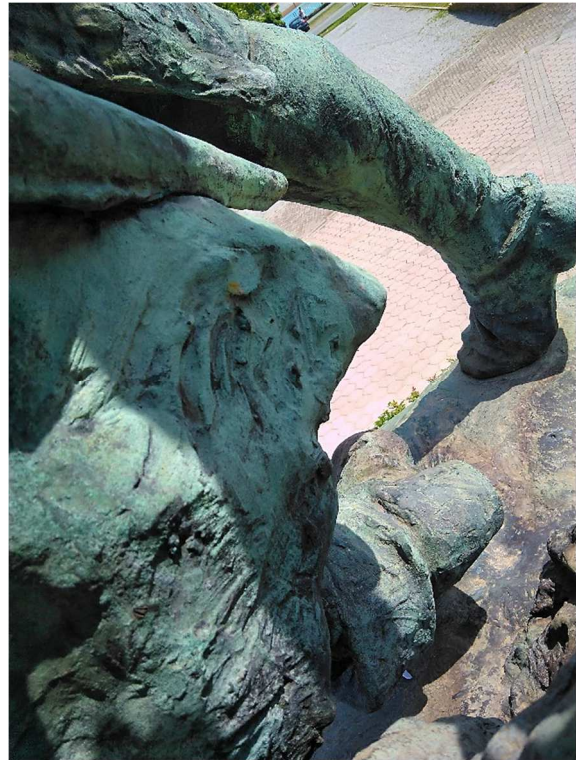
Bakar ili bronca izloženi urbanoj atmosferi kroz niz desetljeća pokazuju zelenkastu boju. Ton zelene potamnjen je uz prisutnost bakrovog sulfida ili olova a posvijetljen uz prisutnost kositrenog oksida. Vodeći se ovom činjenicom zaključuje se da je riječ o pravoj kositrenoj bronci. Kositrene bronce otpornije su prema sumpornoj kiselini i lužinama.<sup>13</sup>

<sup>11</sup> Markusi Mirna, Zaštita brončane kulturne baštine ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015

<sup>12</sup>  $CuSO_4/3Cu(OH)_2$

<sup>13</sup> Korozivska svojstva pojedinih tehničkih materijala

[https://www.pfri.uniri.hr/web/dokumenti/uploads\\_nastava/20180308\\_093522\\_sakan\\_2.Korozivska.svojstva.pojedinih.tehnickih.materijala.pdf](https://www.pfri.uniri.hr/web/dokumenti/uploads_nastava/20180308_093522_sakan_2.Korozivska.svojstva.pojedinih.tehnickih.materijala.pdf)



*Površine skulpture prekrivene slojem bazičnog bakar sulfata*

Zbog difuzije na površini skulpture došlo je do neujednačenog stvaranja nestabilnih oksida na površini. Na mjestima koja su manje izložena ispiranjem kiša te su uvučenija u odnosu na ostale dijelove formirao se deblji i kompaktniji sloj nestabilnih bakrenih oksida i hidroksida zelenkaste boje. Ovi oblici patine nemaju zaštitnu funkciju na brončanoj površini i prijelazna su faza prema stabilnijim mineralnim oblicima bazičnog bakar sulfata.

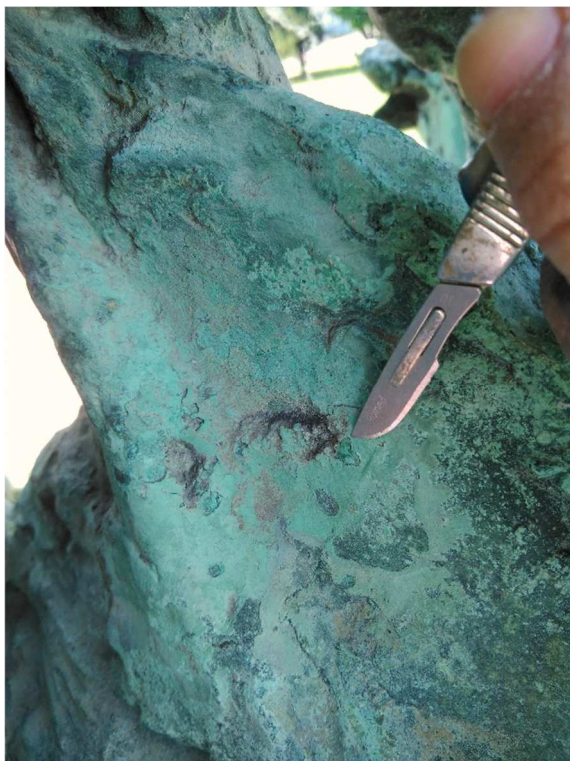
14

---

<sup>14</sup> Vokić, Čišćenje, lakiranje, pozlata, retuširanje: tehnologija i primjena u konzervatorsko- restauratorskim radovima, 2007/8, str. 20



*Fotografija zatečenog stanja desne ruke „umirućeg vojnika“ i puške. Patina je na ovim dijelovima svijetlozelene boje s tamnosivim oksidima bijelih metala.*



*Deblji slojevi nestabilnih korozivnih produkata uzrokovani difuzijom*

Također, postoji mala mogućnost da destruktivno djelovanje materijala utjecajem vlage i kisika uzrokuje bazni kupro klorid, odnosno paratakamit kojeg struka definira kao „bolest/rak bronce“. Poznato je da ako u koroziji bronce nisu nazočni kloridi ni u manjem postotku neće doći do stvaranja paratakamita ni u najvlažnijim uvjetima. Vodeći se ovim činjenicama možemo zaključiti kako su na površini bronce zasigurno prisutni spojevi sumpora uz manju prisutnost klora.<sup>15</sup>

<sup>15</sup> Klarić, Uvod u konzervaciju kovina, Hrvatski pomorski muzej Split, 1998., str. 63



*Bazični bakar sulfat*

Iako se spomenik ne nalazi u blizini mora gdje bi bio izložen direktnom utjecaju klorida u zraku postoji mala mogućnost da su isti na površinu dospjeli putem ljudskog dodira ili iz zraka. Prenašanjem ljudskog znoja na površinu kovine uzrokuje koroziju. Ljudski znoj sadrži organske kiseline i soli od kojih na kovinu najviše utječu maslena i izovalerijanska kiselina.<sup>16</sup>



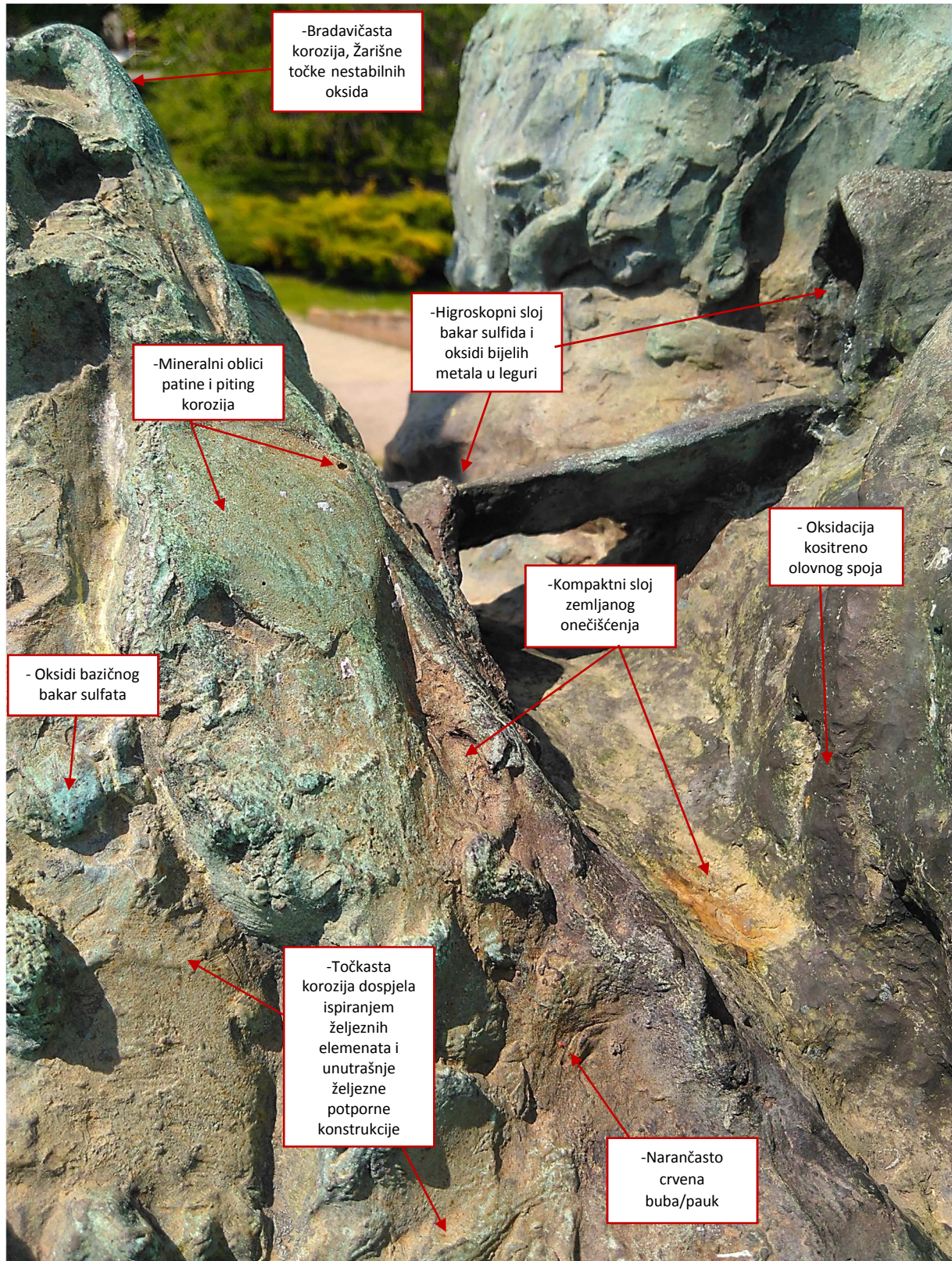
17

*Paratakamit,  $Cu_3(Cu,Zn)(OH)_6Cl_2$*

Pregledom brončane površine uočeno je nekoliko žarišnih točaka s destruktivnim djelovanjem na kovinu. Žarišne točke promjera cca 2mm karakteriziraju deblje korozivne nakupine tamnozeleno- zelene boje sa svijetlo- zelenom prašnom sredinom.

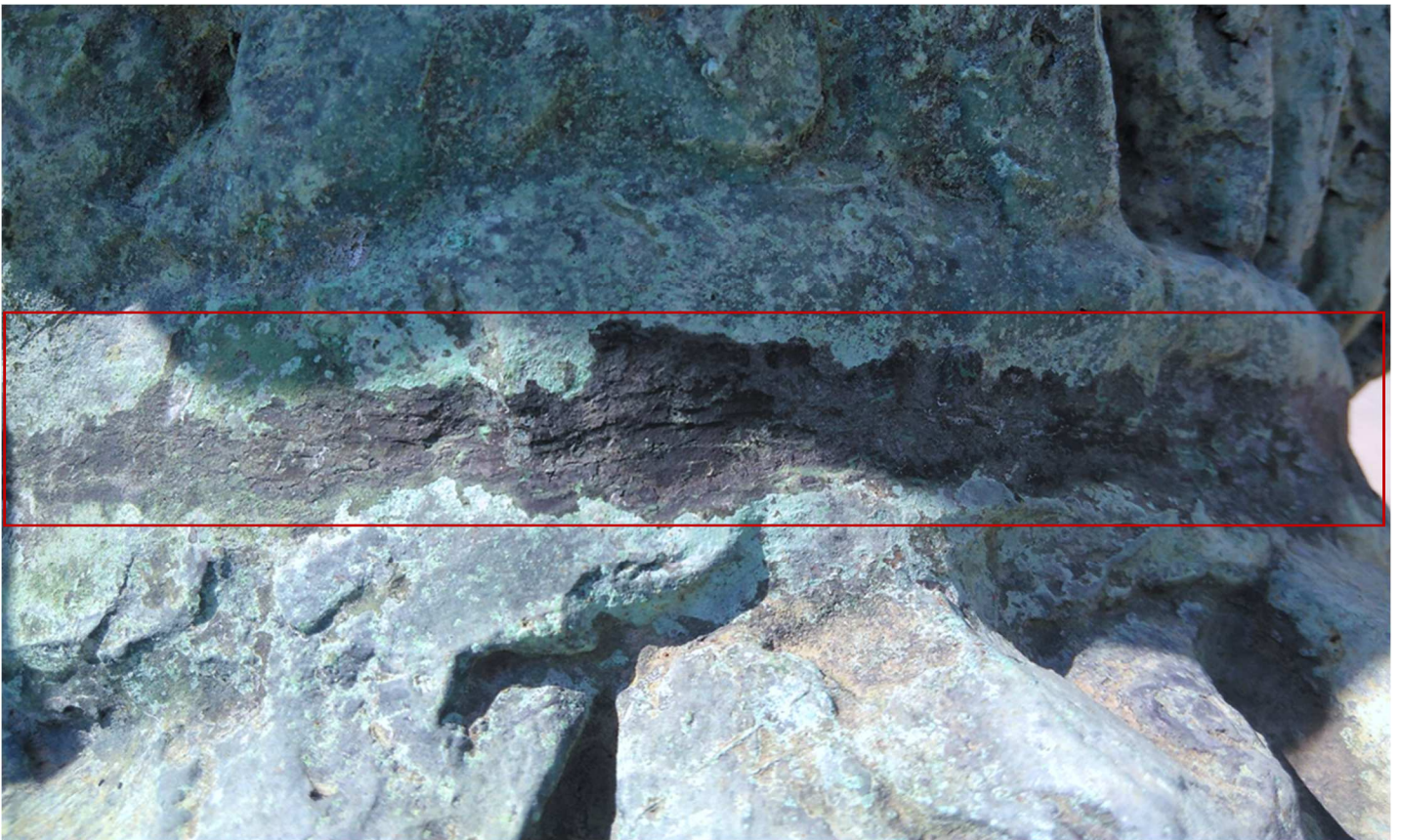
<sup>16</sup> Klarić, Uvod u konzervaciju kovina, Hrvatski pomorski muzej Split, 1998., str. 63 i 64

<sup>17</sup> <https://www.mindat.org/min-3115.html>



Fotografija zatečenog stanja sjeverozapadne strane skulpture

Također, detaljnijim pregledom površine uočene su nepravilnosti na kositreno- olovnim spojevima. Zbog svog kovinskog sastava na njima su evidentirana oštećenja u vidu mnoštva sitnih otvora do kojih je došlo trošenjem metala utjecajem atmosferilija. Utjecajem vlage i temperaturnih razlika gotovo na svim spojevima uočena su napuknuća. Do napuknuća je došlo zbog velikih temperaturnih oscilacija, naime kositar pri temperaturama nižim od 13 stupnjeva Celzija prelazi u sivi kositar, mijenja mu se struktura i gustoća zbog čega dolazi do krтости materijala i tzv. kositrene kuge. Pojava tamnosive do crne kositrene kuge evidentirana je na svakom vidljivom lemu/spoju.<sup>18</sup>



*Oksidacija kositreno olovnog spoja (unutar pravokutnika)*

Uzrokom takvih nepravilnosti i pojavom sitnih otvora/rupica na metalu omogućava se prodiranje kišnice unutar same skulpture što uzrokuje nakupljanje vode tj. pojavu kondenzata. Na skulpturi nisu uočeni odušci za zrak kako bi kondenzati pronašli put prema van, samim time potiče se oksidacija brončane površine unutar skulpture.

<sup>18</sup> Klarić, Uvod u konzervaciju kovina, Hrvatski pomorski muzej Split, 1998., str. 101 i 105

Preliminarnim vizualnim pregledom vidljivih spojeva ustanovljeno je da neki lemovi nisu izvedeni u cijelosti. Naime, mjesta spajanja evidentirana ispod šinjela vojnika polovično su popunjavana ili nema vidljivih tragova lemljenja.

Prema prethodnoj dokumentaciji odrađenih zahvata ne zna se razlog ovakve izvedbe vidljivih spojeva. Jedna od pretpostavki je da su spojevi nevidljivi oku koje promatra skulpturu namjerno nedovršeni kako bi kondenzacija koja se odvija unutar skulpture mogla pronaći put prema van. No moguće je da navedena mjesta spajanja nisu ispunjena lotom zbog nemara.



*Neadekvatni lot na mjestu spajanja dvaju dijelova. Lotanje je obavljeno do polovice spoja.*

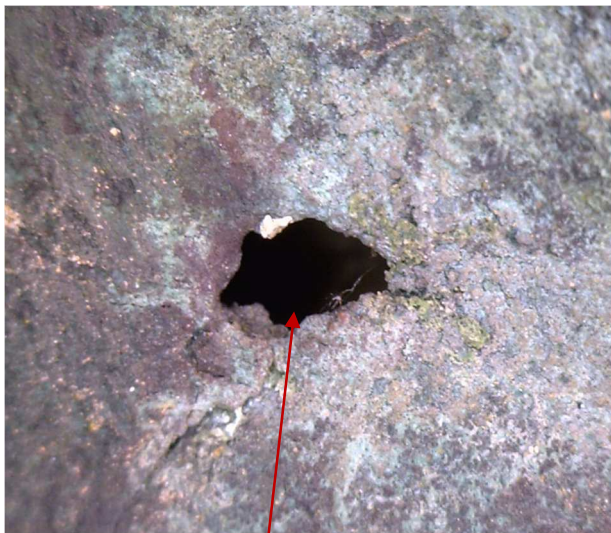
Spomenuto je da su lemovi utjecajem atmosferilija postali krti. Krtost materijala na pojedinim dijelovima uzrokovalo je odvajanje lema od brončane površine.



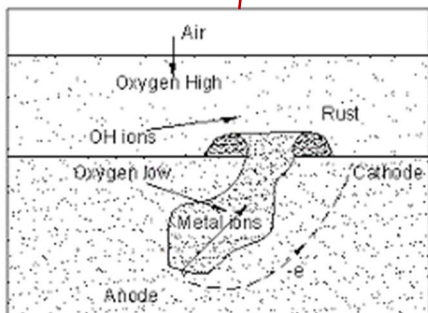
*Odvajanje  
lota/kositreno olovnog  
spoja od brončane  
stijenke*

Kao i kod većine brončanih odljeva pri hlađenju materijala u kalupu dolazi do stezanja legure. Hlađenje i stezanje uzrokuje pojavljivanje nepravilnosti na brončanoj površini koje se očituju u

vidu sitnih rupica. Direktnim utjecajem atmosferilija dolazi do ispiranja i slabljenja materijala, a navedene nepravilnosti u vidu pravilnih otvora se šire i tako dolazi do slabljenja stijenke i degradacije bronce. Također, na skulpturi je zabilježena tzv. *pitting* ili jamičasta korozija. Riječ je o mjestimičnoj koroziji kod koje nastaju jamičasta oštećenja, odnosno šupljine koje se protežu od površine u metal.



*Degradacija površine u vidu nedostatka materijala/otvora na površini stijenke (gore lijevo) i nakupljanje kondenzata na mjestu gdje je bronca izrazito porozna (gore desno, unutar pravokutnika)*



<sup>19</sup>Većina ovakvih oštećenja nastaje u neutralnim do kiselim otopinama koje sadrže agresivne ione. Jamice na površini skulpture teško su uočljive jer su prekrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite metal. Jednom kada pit nastane dolazi do lokaliziranog korozijskog procesa. Također, dolazi do znatnih promjena medija

unutar pita<sup>20</sup>. Ovakvo stanje površine izuzetno je opasno jer osim što uzrokuje trošenje legure, dovodi i do pucanja kristalnih rešetaka unutar materijala i destabilizacije čitave skulpture.<sup>2122</sup>

Spomenuto je da prodiranje kišnice unutar skulpture uzrokuje kondenzaciju i zadržavanje vode unutar. Pri naglom padu temperature zimi uz maglu i led dolazi do degradacije materijala

<sup>19</sup> <http://metalcorrosion.blogspot.com/2010/11/differential-aeration-corrosion.html>

<sup>20</sup> Snižava se pH vrijednost, a agresivni medij napreduje u dubinu materijala.

<sup>21</sup> <https://www.coursehero.com/file/p1pv8ac/6-JAMI%C4%8CASTA-KOROZIJA-PITTING-Jami%C4%8Dasta-korozija-je-mjestimi%C4%8Dna-korozija-kod/>

<sup>22</sup> Vesna Alar, Kemijska postojanost metala, Zagreb, 2015., str. 21- 25.

odnosno napuknuća. Istu degradaciju površine mogu uzrokovati iznimno visoke temperature. Do ovakvih oštećenja ponajprije dolazi na mjestima gdje je brončana stijenka tanja.

Pregledom stijenke zaključeno je da njena debljina varira. Najtanja je na dijelovima plinte, šinjela, torbe i čuture gdje je i zabilježeno oštećenje na njenom donjem dijelu sa zapadne strane spomenika. Zbog velike količine prašne patine degradacije površine u vidu napuknuća na ostalim dijelovima nisu uočene.



*Fotografija napuknuća brončane stijenke i plavičastog kondenzata koji se formirao uzduž napuknuća (unutar pravokutnika)*

Anorgansko onečišćenje na površini bronce, uz degradirajući učinak svakako imaju željezni elementi. Zabilježeno je nekoliko željeznih ispuna zaostalih nakon lijevanja. Utjecajem vlage željezo bubri, njegova masa se povećava i do 6x što može uzrokovati napuknuće stijenke bronce, ujedno i slijevanje hrđe po površini. Tragovi hrđe odnosno željezovog (III) oksida i željezovog hidroksida uočeni su obliku točkaste korozije po čitavoj površini brončane plinte, u vidu širokih sigastih curaka na lijevom bedru „umirućeg vojnika“ te na površinama blage praškaste teksture oko zaostalih željeznih ispuna. Ljuskanje i pucanje stijenke bronce zabilježeno je oko željezne ispune sa zapadne strane ispod šinjela.

Pretpostavlja se da je uzrok širokih sigastih curaka na nozi vojnika uzrok korodiranja željeznog nosača unutar brončane skulpture, dok je točkasta korozija na plintu dospjela prskanjem pri padu tokom ispiranjem hrđave cjedine.

23



*Tragovi željeznog (III) oksida i hidroksida u vidu cjedina; uzročnik je željezni nosač unutar skulpture koji je utjecajem vlage zahrđao te kroz napuknuće u spoju ispod halje (fotografija gore lijevo, unutar pravokutnika) preko kondenzata iscurio na broncu. Zaostala korodirana željezna ispuna (fotografija gore lijevo, unutar pravokutnika) s praškastim onečišćenjem okolne brončane površine.*

---

<sup>23</sup> Miroslav Klarić, Uvod u konzervaciju kovina, UMAS, Hrvatski pomorski muzej Split, 1998., str.



*Točkasta hrđa na brončanoj plinti (fotografija gore lijevo) i željezna ispuna evidentirana ispod šinjela sa zapadne strane (unutar pravokutnika) s narančastim oksidima na okolnoj brončanoj stijenci.*

Na zapadnoj strani skulpture na više mjesta uočeni su ostaci silikona. Polimerni spoj na sebe je vezao onečišćenja poput korozivnih produkata, prašine i peludi što upućuje na to da se duže vrijeme nalazi na spomeniku. Jedina mogućnost prenošenja silikona na bronzu uzrokovana je ljudskim čimbenikom. Možemo pretpostaviti da je mogući trag prijašnje restauracije spomenika prije tridesetak godina. Uz činjenicu da silikon odbija vodu te je kemijski i termo stabilan moguće je imao svoju svrhu kod prethodnog zahvata.



*Tragovi silikona*

Osim tragova silikona kao anorgansko onečišćenje zabilježeni su ostaci bijelog praškastog punila koje je pronađeno unutar spojeva ispod šinjela. Pretpostavlja se da je riječ o gipsu. Međuprostori su namjerno zapunjeni vrlo vjerojatno tijekom prethodne restauracije. Kako bi se dobio detaljniji uvid u prethodne zahvate i razumio ondašnji pristup prema predmetu uzet je uzorak punila te je poslan na mikroanalizu analizu u Pulu.



*Ostaci praškaste bijele ispune*

Na brončanoj plinti unutar zavučenijih dijelova pronađeni su ostaci stakla, kamenčići i jedan novčić. Na spomenik su preneseni utjecajem čovjeka. Evidentirana su i oštećenja također uzrokovana ljudskim čimbenicima. Na dva mjesta sa sjeverne strane plinte zatečena su oštećenja u vidu napuknuća bronce. Prema oštećenjima zaključilo se da je debljina stijenke brončane plinte tanka te iznosi cca 3 mm.

Unutar otvora nazire se cementna/betonska ispuna iako se ne može sa sigurnošću utvrditi. Ukoliko je zaista riječ o cementu/betonu unutar brončane baze on može imati degradirajući učinak na materijal. Ovisno o vrsti on na sebe može vezati vodu i time potaknuti bubrenje ispune, a kao posljedica se javljaju napuknuća na bronci.

Prema prikupljenim podacima o prijašnjim zahvatima i postojećem prijedlogu konzervatorsko restauratorskog zahvata iz prošlog stoljeća za kamenu postament predviđena je izvedba pune armirano- betonske jezgre. Vodeći se ovim informacijama može se pretpostaviti postojanje iste ispune unutar brončane plinte.



*Oštećenje plinte*



*Novčić (fotografija gore lijevo) i kamenčići i staklo (fotografija gore desno, staklo označeno unutar pravokutnika).*

Osim anorganskih onečišćenja i oštećenja na spomeniku su preliminarnim vizualnim pregledom evidentirani organska onečišćenja. Nejednolika distribucija kisika i njegova koncentracija na nekim mjestima uzrokovala je stvaranje lišajeva. Lišajevima svakako pogoduje svjetlost i zagađeni zrak. Metabolizam stvara korozivne produkte, uglavnom je riječ o organskim kiselinama. Djelovanje organskih kiselina iz lišajeva svakako uzrokuje razaranje metalne prevlake tzv. plemenite patine.

Mikrobiološka kontaminacija skulpture uzrokuje elektrokemijsku koroziju kod metala koji nisu elektrokemijski homogeni, a elektrokemijskoj koroziji pogoduje voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli.<sup>24</sup>

Štetan učinak na broncu ima i ptičji izmet evidentiran na pojedinim dijelovima skulpture. Na bronci su jasno vidljivi žuto-zelenkasti tragovi u vidu cjedina kao trag izmeta. Kiselina koja se nalazi u biološkom otpadu ptica<sup>25</sup> ima nagrizajući učinaka na površinu.



<sup>24</sup> Mirna Markusi, ZAŠTITA BRONČANE KULTURNE BAŠTINE EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIM INHIBITOROM KOROZIJE, Zagreb, 2015., str. od 3- 6.

<sup>25</sup> Golublji izmeti ima veliku količinu dušika i fosfora



*Tragovi paučine u zavučenijim dijelovima na koju se nakupila prašina i ostale vrste nečistoća različitih veličina (fotografija gore lijevo) i biološki obraštaj u vidu tamno i svijetlo zelenih korastih lišajeva (fotografija gore desno)*



*Biološki obraštaj*

Skulptura je smještena u parku, a oko kamenog postamenta nalazi se zemlja. Cirkuliranjem vjetra čestice prašine i zemlje dospjele su na površinu brončane skulpture te tvore tanki topivi sloj zemljanog onečišćenja koji također nagrđuje intenciju umjetničkog dijela. Uz pretpostavku da se cvijeće hranilo umjetnim gnojivima koja sadrže određenu količinu sulfata, klorida i nitrata jedan je od mogućih čimbenika oksidacije bronce.



*Površinsko onečišćenje unutar reljefnih formi u vidu nevezanih čestica prašine i sitnih granulata zemlje (fotografija gore lijevo) te ostaci ptičjeg izmeta (fotografija gore desno)*

Također, cirkuliranjem zraka na brončanu površinu prenaša se i pelud s okolnih borova. Osim različitih šećera, ugljikohidrata i bjelančevina pelud u svom sastavu sadrži preko 20 vrsta aminokiselina. Baš poput drugog organskog onečišćenja može imati negativan učinak na plemenitu patinu bronce.<sup>26</sup>

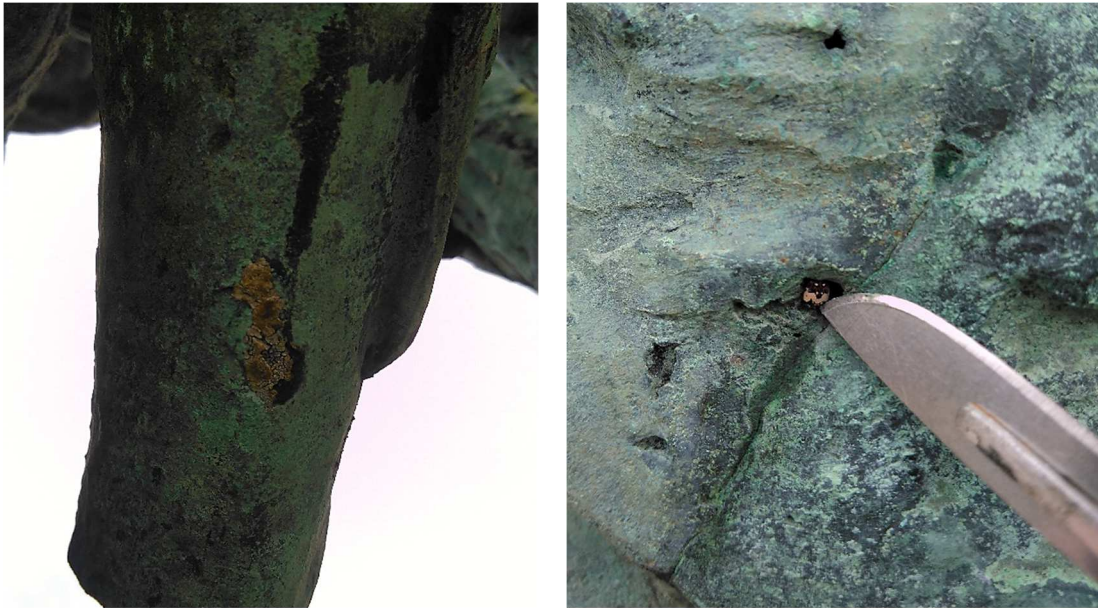


*Fotografija zatečenog stanja sa zapadne strane skulpture ispod šinjela i lijeve noge vojnika. Vidljivo kompaktno zemljano onečišćenje, intenzivna žarišta nestabilnih oksida legure, tragovi paučine unutar koje se nalaze ostaci žvakaće gume.*

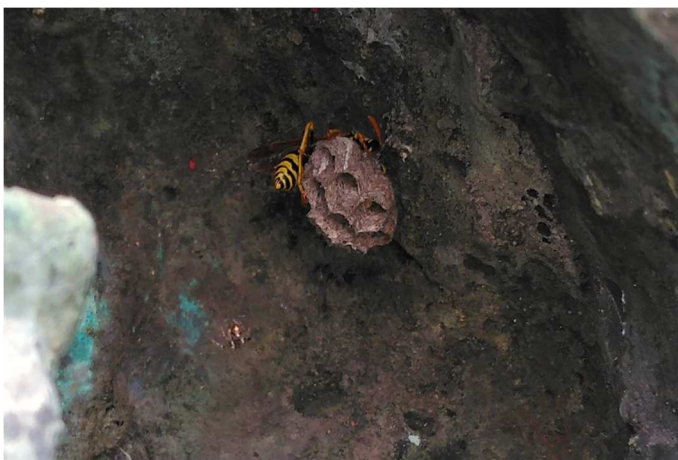
<sup>26</sup> Pelud kompletna hrana, inPharma, Časopis za stručnu javnost, autorica članka: mr.sc. Jasminka Papić, dipl.ing  
<http://www.inpharma.hr/index.php/news/48/19/Pelud-kompletna-hrana>

Preliminarnim vizualnim pregledom uočena je žvakaća guma sa zapadne strane skulpture. Ljudska slina može potaknuti korozivne procese na bronci. Naime, ona sadrži različite anorganske ione poput klora i fluora, te različite organske tvari poput enzima.

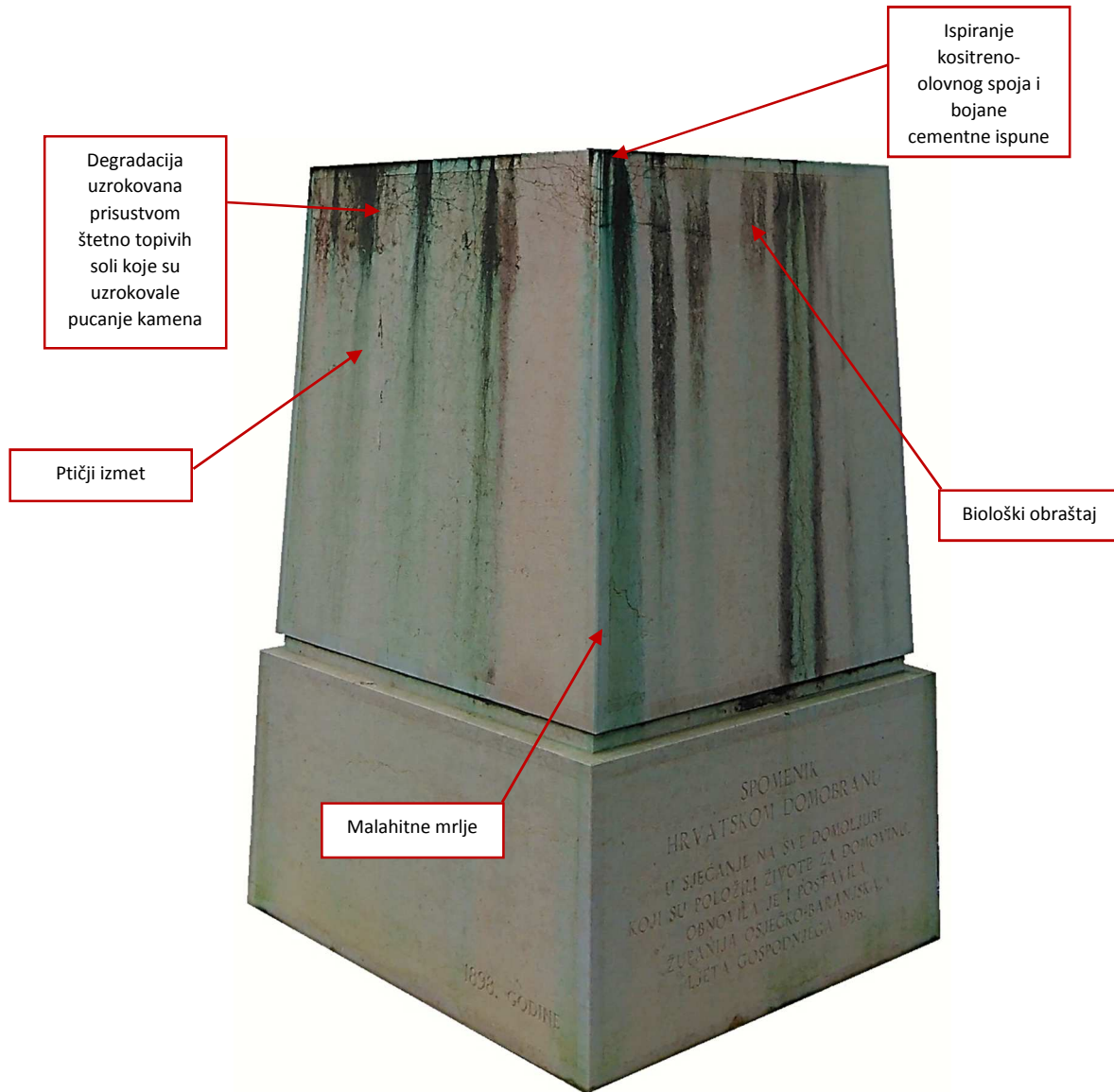
Osim biološkog obraštaja te ostalih navedenih čimbenika skulptura je dom mnogobrojnih buba, paukova i osa. Na površini su evidentirane različite vrste sitnih buba koje svoje stanište pronalaze unutar reljefnih formi baš poput osa čije je gnijezdo zabilježeno na dva mjesta sa sjeveroistočne strane skulpture.



*Biološki obraštaj u vidu korastog žutog lišaja (fotografija gore desno) i buba (fotografija gore desno).*



*Osinje gnijezdo, evidentirano na sjevernoj strani brončane skulpture.*



Prema prijedlogu konzervatorsko restauratorskog zahvata iz prošlog stoljeća preporučeno je rješenje odvodnje oborinskih voda s brončane plinte sistemom ugradnje cijevi i obodnih žlijebova na spoju skulpture i kamenog postamenta. Cijev je trebala biti ugrađena u betonsku jezgru i izvedena u teren pored objekta s potrebnom drenažom, sve skupa nevidljivo s ciljem sprječavanja cijedenja brončanih oksida niz kameni postament.<sup>27</sup>

Pri vizualnom pregledu nisu uočena drenažna rješenja, a prema zatečenom stanju kamenog postamenta ne može se sa sigurnošću tvrditi da su ista provedena.

Na monolitnim blokovima, zabilježene su malahitne mrlje. Ispiranjem površine bronce oborinskim vodama došlo je do slijevanja nestabilnih oksida na kameni postament.

<sup>27</sup> Službena dokumentacija Galerije likovnih umjetnosti u Osijeku; donacija dr. Antonija i Antun Bauer, Zagreb 1999.

Kamen je prirodni materijal s upijajućim svojstvima koji je kao takav u svoju strukturu primio nestabilne okside bronce. Malahitne mrlje dodatno narušavaju izgled cijelog spomenika.



*Nakupljanje kondenzata uz rubove kamenih blokova sa jugoistočne strane spomenika (fotografija gore lijevo) i malahitne mrlje (fotografija gore desno)*

Intenciji umjetničkog dijela/spomenika svakako ne pridonosi biološki obraštaj tamnih obojenja te ptičji izmet (fotografija dolje).



Na kamenim blokovima vizualnim pregledom uočeno je mnoštvo krakelira. Kamen je kao materijal podložan različitim procesima starenja i propadanja. Pretpostavlja se da je uzrok propadanja monolitnih blokova kamenog postamenta vlaga i štetno topive soli. Kada vlaga dospije u porni prostor kamena kapilarnim putem s tim da na sebe veže soli iz tla i okoline uzrokuje složene fizikalno kemijske promjene unutar strukture materijala. Također kamenu škode i soli oksida brončane skulpture. Kristalizirane soli u mikroporama kamena rastu te svojim rastom uzrokuju pucanje kamena.<sup>28</sup>



*Fotografije cementne ispune na mjestu spajanja brončane plinte s kamenim postamentom. Na većim dijelovima ispuna nedostaje kao i kamena obloga.*

Prema zatečenim oštećenjima i onečišćenjima i detaljnim vizualnim pregledom zaključilo se da su dodirne točke brončane plinte s kamenim postamentom popunjavane cementnim punilom/mortom s tragovima pijeska u svom sastavu. Utjecajem vlage i soli spojevi su popucali. Jedan od mogućih prenašanja soli na cijeli spomenik jest posipanje cesta solju tijekom zimskih perioda. U tekstu je spomenuto kako je spomenik smješten u parku neposredno u blizini ceste. Vožnjom automobila moguće je došlo do prskanja/prenašanja soli na spomenik te uzrokovalo dodatnu degradaciju kamena i bronce.

<sup>28</sup> Miliša Jakšić, Restauracija i konzervacija nadgrobnog spomenika obitelji Vodanović; rad kipara Ivana Rendića, Donji Humac, 2009. godine; PDF [https://www.academia.edu/2400982/Restauracija\\_i\\_konzervacija\\_nadgrobnog\\_spomenika\\_obitelji\\_Vodanovi%C4%87\\_rad\\_kipara\\_Ivana\\_Rendi%C4%87a\\_Restoration\\_and\\_conservation\\_of\\_the\\_Vodanovi%C4%87\\_family\\_gravestone\\_the\\_work\\_of\\_sculptor\\_Ivan\\_Rendi%C4%87](https://www.academia.edu/2400982/Restauracija_i_konzervacija_nadgrobnog_spomenika_obitelji_Vodanovi%C4%87_rad_kipara_Ivana_Rendi%C4%87a_Restoration_and_conservation_of_the_Vodanovi%C4%87_family_gravestone_the_work_of_sculptor_Ivan_Rendi%C4%87)

Bočne plohe oštećene pri prijašnjim degradacijama spomenika sanirane su kositreno olovnim lemom. Ispiranjem oborinskih voda došlo je do cijeđenja kositrene kuge na monolitne kamene blokove.

## DIJAGNOSTIČKA ISTRAŽIVANJA

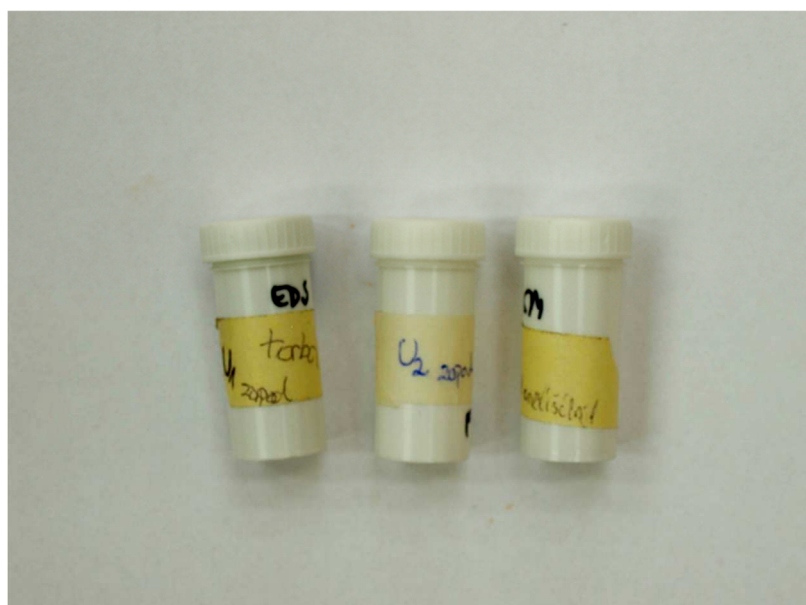
### Rezultati analize uzoraka

U svrhu dobivanja kompletnog uvida u oksidacijske prevlake, biološki obraštaj i tragove prijašnjeg zahvata uzeta su tri uzorka sa brončane površine te su poslana na analizu u *METRIS*.

Analize obavila Tea Zubin Ferri, dott. ssa mag.

#### **Tablica** Metode ispitivanja uzoraka

Metoda ispitivanja	SM analiza - analiza svjetlosnim mikroskopom (SM), FT-IR spektroskopija analiza kemijskog sastava pomoću IR spektroskopije izradom KBr pastile, RU-KSMP-4/1-55/2015*-EDS metali
Ispitna oprema	FT-IR spektroskop Tensor 27, Bruker, Stereomikroskop Olympus ZX10, Camera Olympus e-620, QUANTA FEG 250 SEM FEI pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja, detektor Oxford PentaFET
Broj uzoraka i opis	3 kruta uzorka u praškastom stanju



Fotografija uzoraka

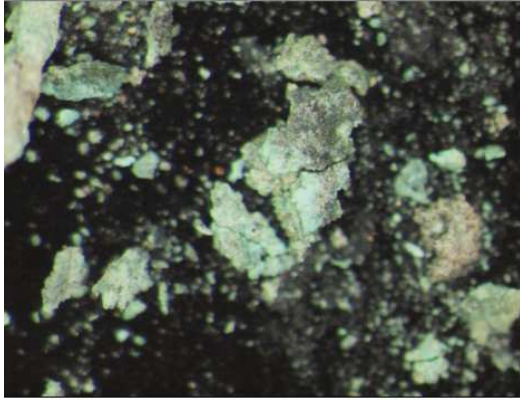
**Tablica Uzorci**

UZORAK/POZICIJA	METODA ISPITIVANJA UZORKA
U1 torba	RU-KSMP-4/1-5/2015
U2 ispod šinjela, bijelo punilo	FT-IR, RU-KSMP-4/1-5/2015
U3 onečišćenje, organsko onečišćenje	SM

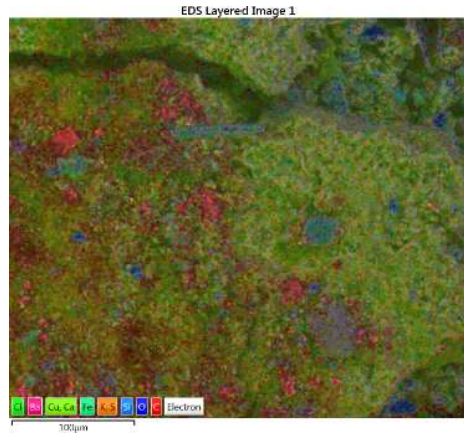
## 1. Uzorak 2019/44-1 (U1 torba)

Pri elementarnom mapiranju površina ispitnih uzoraka svakom je kemijskom elementu dodijeljena boja kako bi se lakše uočila razlika u sastavu.

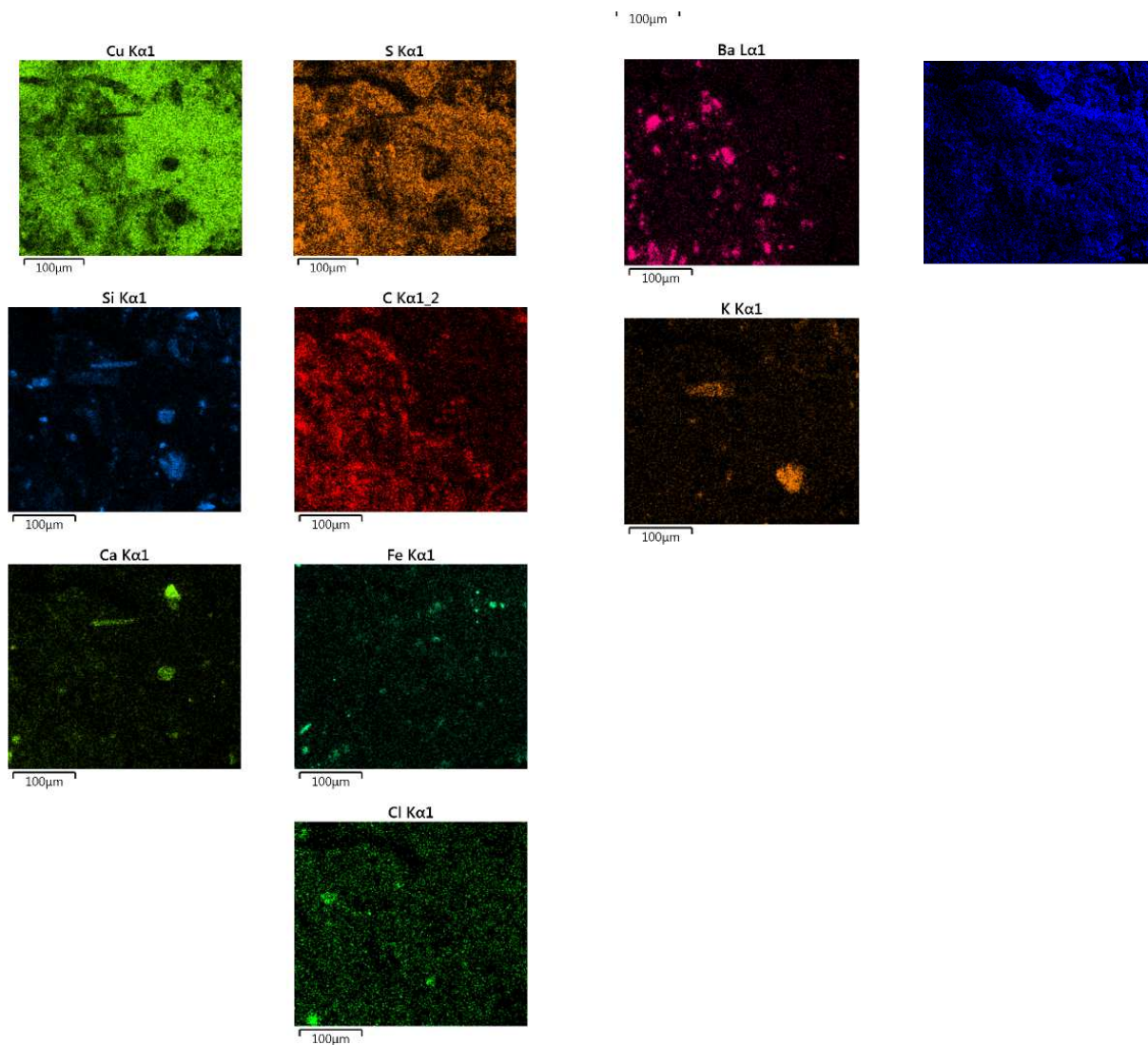
Slika uzorka

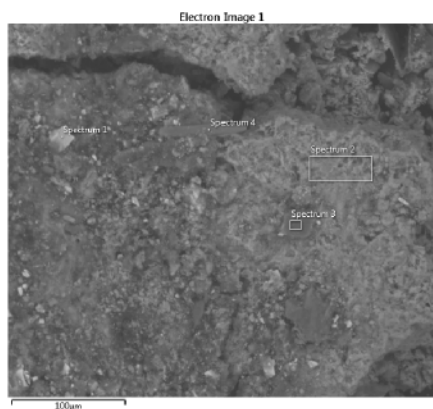


OBOJENA MAPA POVRŠINE



## MAPE POJEDINIYH ELEMENATA





Slika analize površine

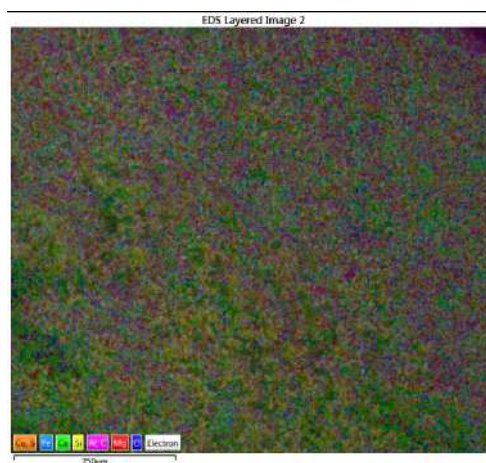
Slika analizirane površine uzorka	MJERENJE 1	MJERENJE 2	MJERENJE 3	MJERENJE 4
<b>Ba</b>	28.40	-	0.71	0.55
<b>Cu</b>	6.36	38.33	5.73	7.21
<b>S</b>	5.90	5.62	0.88	1.30
<b>Si</b>	0.53	0.97	15.20	10.90
<b>O</b>	19.73	39.70	41.40	45.03
<b>C</b>	39.08	14.94	20.13	24.23
<b>Fe</b>	-	0.44	1.32	1.21
<b>Ca</b>	-	-	5.58	3.49
<b>Al</b>	-	-	0.37	-
<b>Mg</b>	-	-	8.68	6.08

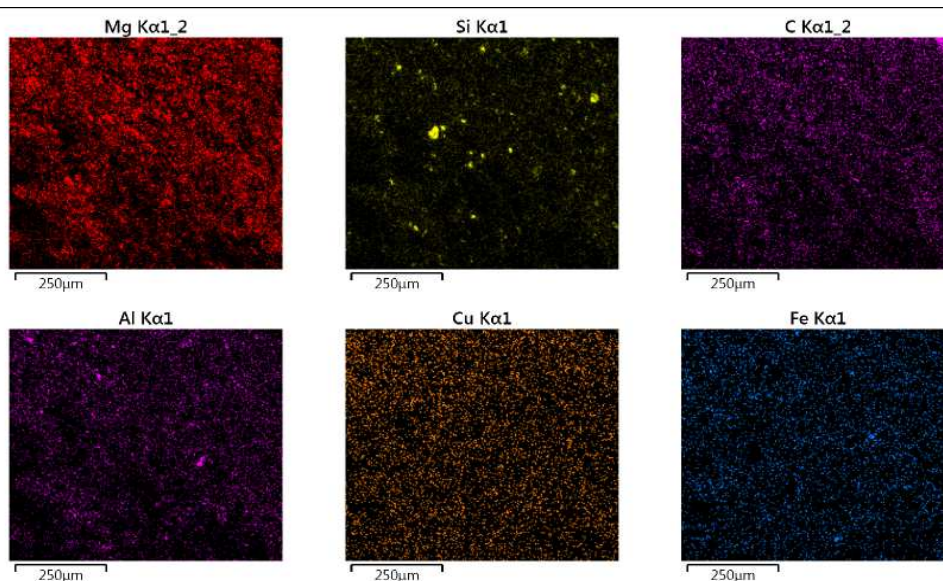
## 2. Uzorak 201 9/44-2 (U2 ispod šinjela)

Slika uzorka



OBOJENA MAPA POVRŠINE



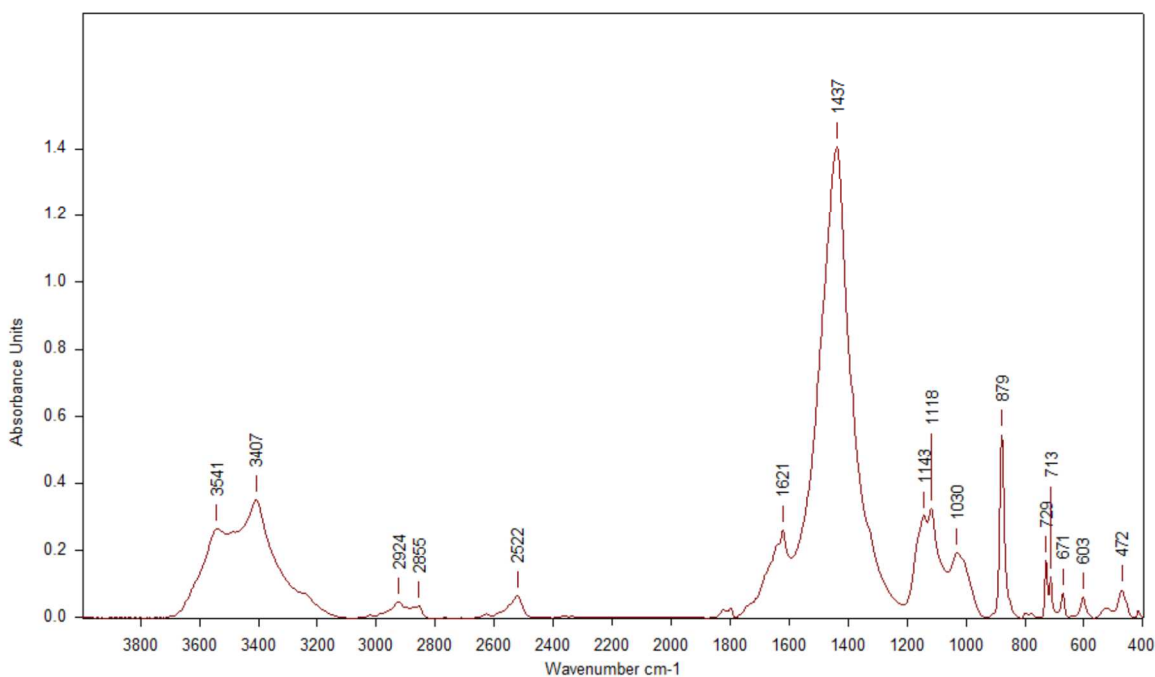


Slika analizirane površine uzorka	w/%	MJERENJE	MJERENJE	MJERENJE	MJERENJE
		1	2	3	4
	<b>C</b>	11.00	18.06	12.96	12.94
	<b>O</b>	50.79	54.33	59.43	54.28
	<b>Mg</b>	2.48	4.77	4.08	7.94
	<b>Al</b>	0.27	0.75	-	0.44
	<b>Si</b>	0.60	2.44	-	1.19
	<b>S</b>	7.48	2.48	6.66	2.23
	<b>Ca</b>	26.60	15.70	16.43	20.31
	<b>Cu</b>	0.79	0.82	0.37	0.67
	<b>K</b>	-	0.39	-	-
	<b>Fe</b>	-	0.27	-	-
	<b>Ta</b>	-	-	0.06	-

NAPOMENA: EDS mikroanalizom kemijskog sastava uz pomoć SEM-a analizira se kemijski sastav u malom segmentu uzorka te pod određenim uvećanjem, pri čemu rezultati nisu kvantitativno usporedivi, odnosno mjerenja međusobno značajno variraju uslijed samih nehomogenosti ispitivanih uzoraka, onečišćenja površine, segregacije elemenata te osjetljivosti metode. Rezultati EDS analize ne predstavljaju kemijski sastav uzorka već kemijski sastav ispitane točke/polja na površini.

## Rezultati FT-IR spektroskopije

FT-IR analizom izradom KBr pastile, analizirano je oko 3 miligrama ispitnog uzorka **2019/44-2 (U2 ispod šinjela)**. Nakon izrade, pastila je sušena na 60 °C kroz 4 sata kako bi se uklonila suvišna vlaga. Dobiveni spektar rezultat je srednje vrijednosti 64 snimljena spektra, a rezolucija snimanja je 4 cm<sup>-1</sup>. Na spektru su označene vrijednosti dobivenih vrpci.



### 3. SM analiza - analiza svjetlosnim mikroskopom

Stereomikroskopom analiziran je sadržaj uzorka **2019/44-3 (U3 onečišćenje)**. Fotografije na idućoj stranici.



Fotografije uzorka 201 9/44-3 pri uvećanju P= 40X.

## INERPRETACIJA REZULTATA

EDS mikroanaliza sastava pokazala je kako se ispitni uzorak **2019/44-1 (U1 torba)** sastoji uglavnom od kisika, bakra, sumpora, barija i magnezija. EDS mapa pokazala je kako se barij i sumpor uglavnom nalaze u istim područjima što ukazuje da uzorak vjerojatno sadrži barij sulfat. S obzirom na boju uzorka te da je uz bakar mjestimice na uzorku pronađen klor te sumpor u visokoj koncentraciji, moguće je da isti sadrži bakar klorid i bakar sulfat.

EDS mikroanalizom sastava ispitnog uzorka **2019/44-2 (U2 ispod šinjela)** utvrđeno je kako uzorak uglavnom sadrži kalcij, kisik, ugljik, sumpor i magnezij. U FT-IR spektru istog uzorka vidljive su vrpce koje je moguće asignirati kalcijevu karbonatu (na 1437, 879 i 713  $\text{cm}^{-1}$ ), dolomitu kemijske formule

$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  (na 729  $\text{cm}^{-1}$ ), te one koje je moguće asignirati kalcijevu sulfatu dihidratu (gipsu) (na 3541, 3407, 1143, 1118, 671 i 603  $\text{cm}^{-1}$ ). Vrpca na 1030  $\text{cm}^{-1}$  moguće je povezati sa prisustvom silikata i/ili alumosilikata u ispitnom uzorku.

Analiza stereomikroskopom uzorka **2019/44-3 (U3 onečišćenje)** pokazala je kako je riječ o grumenima čestica zelene, smeđe, crvenkaste i crne boje. Na temelju sličnosti s uzorkom **2019/44-1** moguće je pretpostaviti da ispitni uzorak sadrži soli na bazi bakra (zelene boje).

**Zaključak:** Uspoređujući rezultate analiza dobivenih uzoraka s zaključcima i pretpostavkama pri preliminarnom vizualnom pregledu brončane površine može se zaključiti da se isti poklapaju. Analiza praškastog uzorka zelenkasto plavkastog oksida potvrdila je da je riječ o pasiviziranom sloju bazičnog bakar sulfata uz prisustvo bazičnog bakar klorida koji se prethodno u tekstu definirao kao paratakamit. Nepoznanica pri definiranju oksida kod vizualnog pregleda površine je svakako prisustvo barija u sastavu oksidiranog sloja.

U Osijeku i to u neposrednoj blizini mjesta postavljanja spomenika nalazi se aerodrom. Barij se nalazi kao aditiv u sastavu katalizatora avionskih benzinskih motora. Sumpor iz motornih goriva reagira s barijem pri čemu nastaje barijev sulfat koji je otporan na visoke temperature. No, pri paljenju zrakoplovnog motora postiže se temperatura viša od 650°C pri čemu barij sulfat ponovo prelazi u barij i tako dospijeva u atmosferu. Čisti barij u atmosferi je topiv u sumpornoj kiselini te prelazi u barij sulfat. To je jedan od mogućih razloga prisustva barija/barij sulfata na brončanoj površini. Poznato je također, da se barijev sulfat od 18.-og stoljeća koristio u umjetnosti kao punilo i pigment. Upotrebljavao se u plastici elektrokemiji, premazivanju, emaljiranju, staklu i sl. Postoji manja vjerojatnost da je na površinu dospio pri prethodnom zahvatu.

Rezultati drugog praškastog uzorka potvrdili su da je riječ o gipsu koji je u ovom slučaju korišten kao punilo unutar spojeva.

Treći uzorak je uzet kao dio biološkog obraštaja. Iako analiza datog uzorka nije potvrdila da je riječ o korastom lišaju već da je riječ o grumenima zelenkaste, smeđe, crne i crvene boje kao dio kemijskog sastava oksida bronce i željeza, mikroskopskim snimanjem uzorka jasno je vidljivo da je riječ o lišaju koji je u sebe apsorbirao metalne okside.

### **Pregled površine DinoLite Pro mikroskopom**

Mikroskopskim snimanjem skulpture dobiven je bolji uvid u zatečeno stanje. Odrađena su snimanja pod povećanjem od x50 i x200.

Pregledom površine mikroskopom zaključeno je da se na površini nalaze različite vrste lišajeva kojima pogoduju različiti uvjeti. Lišajevi svjetlijih obojenja hrane se dušičnim i drugim spojevima iz ptičjeg izmeta, a intezitet obojenja ovisi o izloženosti površine sunčevim zrakama te o tome jesu li namočeni kišom ili suhi.<sup>29</sup> Zbog toga su lišajevi snimljeni sa sjeverne strane sivog obojenja. Iako su nepravilnosti na površini teško vidljive golim okom, mikroskopski pregled pokazao je loše stanje brončane površine. Mikroskopom su zabilježene bube/pauci koji pronalaze stanište na skulpturi i unutar nje. Evidentirana su mnoga oštećenja i nepravilnosti poput ljuskanja površine, sitnih otvora i napuknuća koja sežu do unutrašnjosti skulpture.

Površina bronce ponajviše je degradirana piting ili jamičasto točkastom korozijom. Oštećenja se na pojedinim dijelovima protežu do unutrašnjosti skulpture. Postojanje oksidiranog sloja, agresivno djelovanje iona klora i sumpora te različite pokretačke sile uvjetuju pojavu ovakve vrste korozije.

Također mikrosnimci pokazuju vrste i stupanj oksidacijskih produkata i onečišćenja na površini. Zaključuje se da je legura utjecajem niza negativnih čimbenika znatno destabilizirana.

---

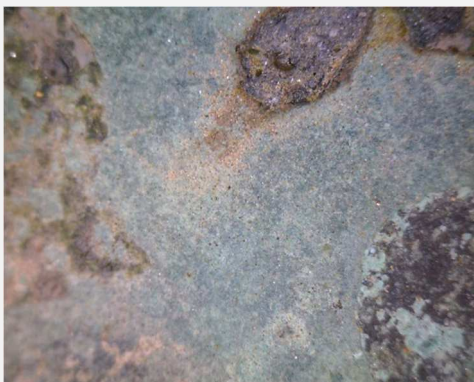
<sup>29</sup> <https://belivisitorcentre.eu/2019/01/zasto-su-lisajevi-cesto-zivo-obojeni/>

**Tablica 3.** Tablica mikroskopskih snimaka

**JUŽNA STRANA**



*Biološki obraštaj; tamno sivi lišajevi različito raspoređeni po površini šinjela s južne strane. Riječ je o lišaju koraste građe koji je otporniji na onečišćenja iz zraka zbog čega lako opstaje na površini skulpture.*



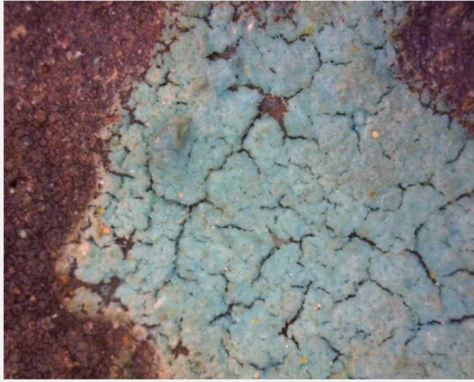
*Mikroskopski snimak korozivnih produkata prekrivenih lazurnim slojem sivkasto smeđeg zemljanog onečišćenja.*



*Napuknuće stijenke bronce. Može se uočiti taloženje slobodnih onečišćenja unutar stijenke kao i oksidacijski produkti svijetlo plavičaste boje. Mikroskopski snimak dokaz je širenja korozije unutar mikrostrukture legure.*



*Tragovi narančasto smeđe hrđe na brončanoj površini kao posljedica oksidacije željezne ispune evidentirane na potplati desne čizme „umirućeg vojnika“.*



*Formiranje plavičasto zelenog bazičnog bakar sulfata na hrđi. Tamnosmeđi kompaktni sloj nestabilnih željeznih oksida na ovom dijelu primio je unutar brončane legure uzrokujući destabilizaciju materijala.*

#### ZAPADNA STRANA



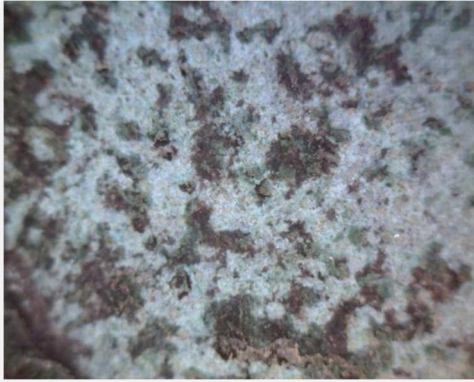
*Oštećenje brončane stijenke u vidu mikropukotina koje su gotovo nevidljive golim okom. Do degradacije površine došlo je zbog oksidacijski procesa, a uzrok je tzv. pitting korozija. Na snimku je vidljivo nakupljanje onečišćenja unutar nepravilnosti na brončanoj površini*



*Mikroskopski snimak narančasto crvene bube/pauka koji/a je pronašao/la stanište na skulpturi. Snimljeno na donjem dijelu šinjela.*



*Oksidi bazičnog bakar sulfata u kombinaciji s zemljanim onečišćenjem na koja su se vezala onečišćenja iz zraka.*

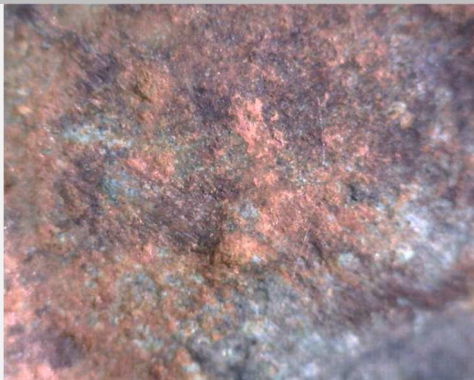


*Prašasti plavičasto zeleni oksidi bazičnog bakar sulfata.*



*Mikroskopski snimak korodirane zaostale željezne ispune ispod šinjela. Bronca oko željezne zapune poprimila je tamno-narančastu boju oksida željeza. Brončana stijenka oko ispune zbog bubrenja željeza počela je pucati (napuknuće označeno unutar pravokutnika) uzrokujući time degradaciju površine.*

#### ISTOČNA STRANA



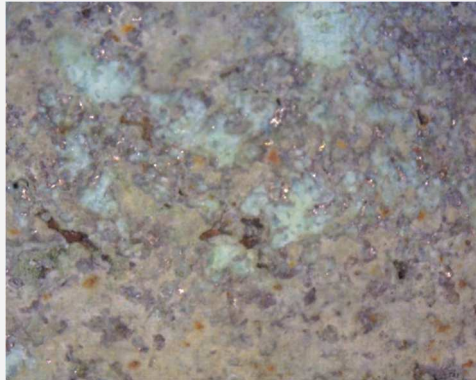
*Tragovi nepoznatog crvenkastog obojenja na oksidima legure. Pretpostavlja se da je riječ o biološkom obraštaju (nitrofilni lišajevi).*



*Mikroskopski snimak bradavičaste korozije na desnoj nozi „umirućeg vojnika“. Snimljena površina najizloženija je direktnim utjecajem klorida iz zemlje ili putem ljudskog dodira. Formirana patina prepoznatljiva je po bradavičastim izbočinama koje se formiraju bubrenjem patine zbog utjecaja klora. Žarišta procesa su reljefno izdignuti dijelovi, a vremenom se širi u dubinu i širinu predmeta.*



*Mikroskopski snimak oštećenja brončane stijenke. Oko otvora uočljivi su tragovi sirove legure zlatno žute boje. Također, uočljivo je formiranje plavičasto zelene nestabilne patine bakar (II) hidroksida u kombinaciji s ostalim onečišćenjima koja su cirkuliranjem zraka dospjela na brončanu površinu. Otvori na bronci omogućuju ulaz vode, onečišćenja i kukaca/buba unutar skulpture čime se dodatno potiče oksidiranje.*



*Mikroskopski snimak oksidirane površine prekrivene lazurnim slojem sumpornih spojeva i zemljanog onečišćenja. Vidljivi su i tragovi hrđe u vidu svijetlo- narančastih točkica.*

#### SJEVERNA STRANA



*Mikroskopski snimak otvora ispod šinjela između dvije noge „umirućeg vojnika“. Skulptura je izlivena iz više dijelova, evidentirani otvor mjesto je spajanja dvaju dijelova koji nije popunjen lemom kao ostali vidljivi lemljeni dijelovi. Mikrosnimak pokazuje da su kroz otvore svoje stanište unutar skulpture pronašle sitne bube/pauci; sapletena paukova mreža unutar skulpture na samom otvoru.*



*Neidentificirano narančasto onečišćenje s bijelim obojenjem na površini (unutar pravokutnika) poput onog evidentiranog na istočnoj strani skulpture. Pretpostavlja se da je riječ o vrsti lišaja kojima odgovaraju podloge obogaćene ptičjim izmetom (nitrofilni lišajevi) zbog čega se odlikuju žarkim bojama.*



*Piting/rupičasta korozija oko kojeg je formiran deblji kompaktni sloj tamnosmeđeg onečišćenja koje na površinu dospjelo zrakom. Unutar crnog kvadrata označeno je oštećenje stijenke uzrokovano aktivnim djelovanjem atmosferilija i sumpornih iona unutar žarišne točke.*

## Endoskopsko snimanje

Na skulpturi preliminarnim pregledom površine nisu evidentirani otvori za cirkuliranje zraka odnosno ventilacijski otvori. Da bi se dobio uvid u zatečeno stanje bronce s unutarnje strane te postojanje željezne konstrukcije donesena je odluka o otvaranju brončane stijenke. Kako bi se mogao obaviti endoskopski pregled unutrašnjosti skulpture otvorena je sonda promjera 2 cm na lijevoj natkoljenici (lijevom bedru) neposredno ispod šinjela kako bi se izbjeglo nakupljanje vode kroz otvor do obavljanja konzervatorsko restauratorskih zahvata kada će ujedno biti donesena odluka o zatvaranju otvora ili njegovog oblikovanja u svrhu ventilacijskog otvora skulpture. Sonda je otvarana ručnim električnim alatom s rotirajućom osovinom i čeličnim stožastim nastavkom.



*SE- sonda otvorena u svrhu endoskopskog snimanja*

Nekoliko cm od otvora prema unutrašnjosti zatečena je unutarnja potporna željezna konstrukcija koja preuzima težinu skulpture. Kako bi se utvrdilo dokle i kako se proteže željezna potporna konstrukcija unutar skulpture potrebno je obaviti radiografsko snimanje spomenika.

Željezo unutar bronce na dodir je veoma vlažno i ostavlja crni masniji trag na koži. Kisik i vlaga unutar skulpture uzrokovali su koroziju željeza i potaknuli stvaranje željezovog (III) oksida i hidroksida. Utjecaj vlage dovodi do izdvajanja kovinskih soli koje djeluju kao elektroliti koji stvaraju elektrolitsku reakciju. Vlaga, tama, temperatura i prljavština različitog porijekla unutar skulpture pogodni su za stvaranje različitih mikroorganizama. Bakterije koje se nalaze unutar reduciraju sulfate u sulfide uništavajući pri tom sloj vodika na željeznoj površini koji

sprječava daljnju koroziju. Ujedno napadaju željeznu površinu tvoreći pri tom crnu koru željezovog sulfida<sup>30</sup> koji je prethodno ostavio crno obojenje na koži prilikom dodira.

Endoskopsko snimanje unutrašnjosti skulpture bilo je ograničeno zbog položaja unutarnje potporne konstrukcije i velike količine vlage nakupljene unutar. Kondenzati koji su se nakupili na površini kamere otežavali su snimanje zbog čega dobivene fotografije nisu oštre/jasno vidljive.

**Tablica 3.** Tablica endoskopskih snimaka

**ENDOSKOPSKI SNIMAK UNUTRAŠNJEG STANJA  
SKULPTURE SA JUGOZAPADNE STRANE**



*Endoskopski snimak korodiranog dijela željeznog nosača.*



*Površina željeza je ispućala i nabrekla prekrivena narančasto smeđim oksidima, a u pozadini je jasno vidljiva brončana stijenka prekrivena onečišćenjima i plavkasto zelenim nestabilni oksidima legure.*



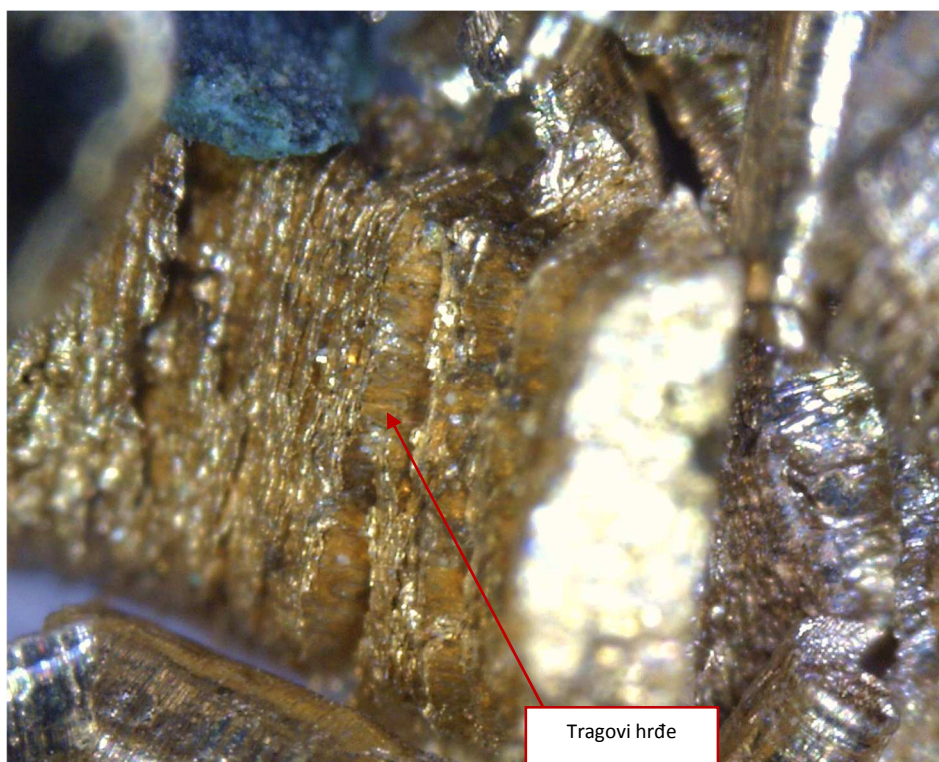
*Endoskopski snimak unutrašnje površine brončane stijenke. Vidljivi oksidi i hidroksidi željeza i bronce te paučina (unutar kvadrata) kao dokaz prisustva buba/paukova unutar skulpture.*

<sup>30</sup> Miroslav Klarić, Uvod u konzervaciju kovina, UMAS, Hrvatski Pomorski muzej Split, 1998, str. 69



*Prisustvo korozivnih produkata bronce i željeza na brončanoj površini unutrašnje strane.*

Prilikom sondiranja u endoskopske svrhe na brončanoj plinti zadržala se metalna piljevina. Ista je pohranjena u kutijicu za uzorkovanje te je snimljena Dino Lite Pro svjetlosnim mikroskopom. Rezultati mikroskopskog snimanja metalne piljevine pokazali su tragove hrđe na unutrašnjoj površini koja je počela prodirati u strukturu legure.



*Mikroskopski snimak metalne/brončane piljevine pod povećanjem od x200. Vidljivi tragovi hrđe u strukturi legure.*

Endoskopskim snimanjem dobiven je bolji uvid u opće stanje čitave skulpture. Uvjeti unutar skulpture ubrzavaju proces propadanja materijala te ih je kao takve neophodno što prije sanirati. Hrđa prisutna u strukturi bronce destabilizira i razara leguru.

### Ispitivanje štetno topivih soli

Da bi se dobili precizniji rezultati analize uzeta su dva uzorka; U1 (istočna strana, desna noga) i U2 (zapadna strana, šinjel). Postupak uzorkovanja odrađen je ispiranjem površine s točno određenom količinom destilirane vode (200ml). Označene su sonde dimenzija 20x20 cm. Određena površina ispirala se uz četkanje čistim zubarskim četkicama i spužvicama pri čemu je voda od ispiranja prikupljena. Analiza soli provedena je na prikupljenoj vodi. Poznato je da je bronca neporozan materijal te se soli skupljaju na samoj površini, no treba uzeti u obzir degradaciju površine uzrokovanu različitim čimbenicima. Postoji mogućnost skupljanja štetno topivih soli unutar same stijenke.



*Četkanje i ispiranje površine unutar sonde U<sub>1</sub> u svrhu prikupljanja štetno topivih soli sa površine.*

Na uzorcima su izvršena kvalitativna i kvantitativna ispitivanja štetnih topljivih soli. Prisutnost klorida dokazana je zakiseljavanjem otopine nitratnom kiselinom i dodatkom reagensa srebrnog nitrata koji u dodiru s otopinom izaziva zamućenja ili bijele taloge u slučaju prisutnosti veće koncentracije klorida. Provedeno je stupnjevanje taloga (-/ ++/ +++/ ++++)<sup>31</sup> koje je prikazano u tablicama. Točna koncentracija štetnih klorida dokazana je volumetrijskom metodom<sup>32</sup>.

Štetni sulfati su dokazani zakiseljavanjem otopine klorovodičnom kiselinom u koju se dodavao reagens barijevog klorida, stupnjevanje talog je izvršeno na isti način kao i kod klorida te su rezultati prikazani u tablicama. Kvantitivnom analizom koristeći spektrofotometrijsku metodu<sup>33</sup> dokazana je točna koncentracija sulfata. Sulfati na/u različite površine najčešće dopijevaju iz onečišćene atmosfere (izgaranje fosilnih goriva), iz mora te djelovanjem mikroorganizama (sumporne bakterije).

Prisutnost i koncentracija nitrata dokazana je semikvantitativnim testom<sup>34</sup>. Štetni nitrati se najčešće nastaju kao produkti metabolizma životinja i kao takvi se mogu pronaći na različitim površinama.

pH vrijednosti navedena u tablici dobivena je reakcijom otopine uzorka sa pH indikatorskim papirićem i uspoređene sa skalom kiselosti 1-14.

**Tablica 4.** *Kemijska analiza štetnih topljivih soli*

UZORAK	pH	Kloridi Cl <sup>-</sup>	Sulfati SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Kloridi Cl <sup>-</sup> (%)	Sulfati SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	Nitrati NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)
U1	7	+	++	0,025	0,81	0,015
U2	7	+	++	0,025	0,130	0,010

<sup>31</sup> - nema, ++mala prisutnost, +++ znatna prisutnost, ++++ visoka prisutnost

<sup>32</sup> analitičke metode zasnovane na mjerenju volumena dodanog reagensa

<sup>33</sup> Hanna instrument HI 93751; Ion Specific Meter (sulfate)

<sup>34</sup> Brz i jednostavan test koji se vrši uskim plastičnim indikatorskim trakama koje se urone u vodeni ekstrakt, te se po završetku postupka po boji dobivenoj na indikatorskoj traci očituje prisutnost traženog aniona (soli);

Nakon provedenih kvalitativnih i kvantitativnih ispitivanja štetnih topljivih soli usporedivši ih s već određenim vrijednostima *Austrijskog standarda B 3355 – 1* o ne-štetnoj, potencijalno štetnoj i štetnoj koncentraciji<sup>35</sup> zaključeno je da postoji mala prisutnost potencijalno štetne koncentracije sulfata na brončanoj površini. pH vrijednosti obje vodene otopine uzorka je neutralna te iznosi 7.

Dobivenim rezultatima može se objasniti formiranje patine na brončanoj skulpturi. Neutralna površina ukazuje na pasivizaciju oksida, no pasivizirani zaštitni sloj bazičnog bakar sulfata ne pruža dostatnu zaštitu od utjecaja agresivnih sulfatnih iona. Aktivno razlaganje bakra u leguri pri neutralnim sulfatnim uvjetima odvija se zbog gubitka apsorpcijskih slojeva hidroksida<sup>36</sup> i bakar sulfata<sup>37</sup>. Hidroksidi bakra i bakar sulfat prijelazna su patina prema stvaranju bazičnog bakar sulfata. Gubitkom sposobnosti upijanja sulfidnih iona dolazi do pojave piting<sup>38</sup> korozije poput one evidentirane na skulpturi „umirući vojnik“ posebice unutar žarišnih točaka.

Također, dokazana je mala količina klorida na površini što ukazuje na prisustvo ljudskog znoja ili pak čestica umjetnog gnojiva na skulpturi. Sulfati kojih također ima u manjoj količini samo su površinski vezani za skulpturu uz pretpostavku da su sastavni dio praškaste sulfatne patine nestabilnih čestica bakar sulfata koji je topiv u vodi. Dobiveni rezultati ukazuju na malu prisutnost nestabilnih korozivnih produkata paratakamita i bakar sulfata svijetlo zelene boje na površini skulpture. Postojanjem navedenih produkata moguće je potkrijepiti pretpostavke prethodno navedene kao uzročnike propadanja i degradacije skulpture.

Mala prisutnost štetno topljivih soli trebala bi se odstraniti pri konzervatorsko restauratorskim zahvatima poput ispiranja spomenika vodom i mehaničkim zahvatima četkanja.

---

<sup>35</sup> Malinar 2003, str. 50 (tablica);

<sup>36</sup> Bakrov(II) hidroksid, blijedo zelenkasto plava ili plavkasto zelena praškasta patina.

<sup>37</sup> CuSO<sub>4</sub>- svijetlozelene boje, topiv u vodi, nestabilan

[https://translate.google.com/translate?hl=hr&sl=en&u=https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)\\_sulfate&prev=search](https://translate.google.com/translate?hl=hr&sl=en&u=https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_sulfate&prev=search)

<sup>38</sup> Rupičasta korozija; nastanak rupica ili jamica kod materijala sklonih pasiviziranju

Alar, Šimunović, Juraga. Autorizirana predavanja, Teorijske osnove korozivskih procesa i metode zaštite, FSB, 2011, Zagreb, str.8

## Probe čišćenja

Nakon preliminarnog pregleda, dokumentiranja zatečenog stanja i dijagnostičkih ispitivanja odrađene su probe čišćenja kako bi se dobio uvid u postojanje i stanje plemenite patine.

Umjetnička djela i kulturna baština od bronce, izloženi onečišćenjima koji su prisutni u otvorenoj ili zatvorenoj atmosferi, podložni su korozijskim procesima koji mogu dovesti do promjena u njihovom izgledu i stabilnosti. Takvi objekti su često prekriveni patinom, koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost. Patina na brončanim skulpturama ne samo da štiti osnovni metal nego i poboljšava estetiku samog umjetničkog predmeta. Isti slučaj zabilježen je na brončanoj skulpturi Frangeša Mihanovića „Umirući vojnik“

U određenoj mjeri, neki dio nečistoće ili druge alteracije mogu se kritičkom prosudbom ocijeniti patinom. Plemenita patina se ne smatra nečistoćom. Relevantnom kritičkom prosudbom patinom se mogu ocijeniti i neki starosni povijesni dokazi koje kao takve treba sačuvati.<sup>39</sup>

Za probe čišćenja odabrano je pet mjesta za sondiranje na različitim dijelovima skulpture. Sonde su otvarane ručnim električnim alatom s rotirajućom osovinom i mesinganim četkicama. Sondiranje je pokazalo da je plemenita patina koja se nalazi ispod nestabilnih oksida izuzetno dobro očuvana te da boja stabilne patine varira ovisno o vrstama onečišćenja i degradacijama na površini. Veći dio skulpture prekriven je praškastim slojem bazičnog bakar sulfata, no četkanjem je ustanovljeno da se po bronci nalaze izražajno plavičaste i zelenkaste žarišne točke nestabilnih produkata koji utjecajem atmosferilija šire plavičasto zelene okside po ostatku legure. Postojanje žarišnih točaka dokazuje se prisustvo paratakamita odnosno bazičnog bakar klorida koji se definira kao rak bronce. Bubrenje žarišnih točaka bradavičaste korozije uzrokuje destabilizaciju mikrostrukture materijala.

Evidentirane žarišne točke neophodno je sanirati prilikom konzervatorsko restauratorskog zahvata.

---

<sup>39</sup> Denis Vokić, Čišćenje, lakiranje, pozlata, retuširanje: tehnologija i primjena u konzervatorsko- restauratorskim radovima, 2007/8. str 8.

**Tablica 5. Probe čišćenja**

#### FOTOGRAFIJE SONDIRANJA



*Sonda 1 otvorena na istočnoj strani skulpture na brončanoj torbi. Fotografija pokazuje dobro očuvanu tamno-zelenkastu plemenitu patinu. Unutar sonde vidljivo je mnoštvo točkica plavičaste boje, riječ je o žarišnim točkama bazičnog bakar klorida i sulfata iz kojih se širi prašna patina po čitavoj površini.*



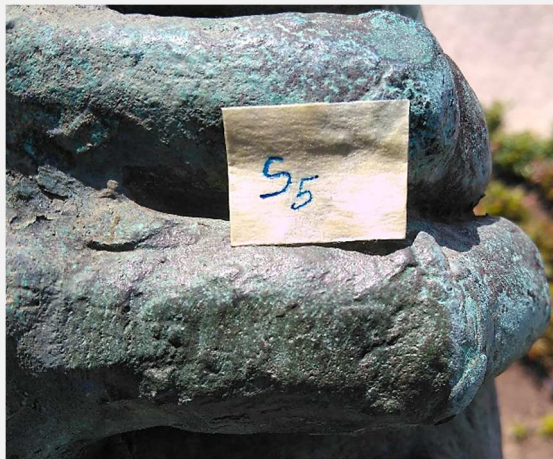
*Sonda 2 otvorena je na istočnoj strani skulpture na donjem dijelu kundaka. Plemenita patina odlikuje se tamno zelenom bojom s nijansama smeđe. Unutar sonde također se mogu uočiti žarišne točke.*



*Sonda 3 otvorena je na istočnoj strani skulpture na potkoljenici desne noge „umirućeg vojnika“. Plemenita patina odlikuje se tamno zelenom bojom s nijansama plavkaste. Također, unutar sonde mogu se uočiti žarišne točke bazičnog bakar sulfata i klorida.*

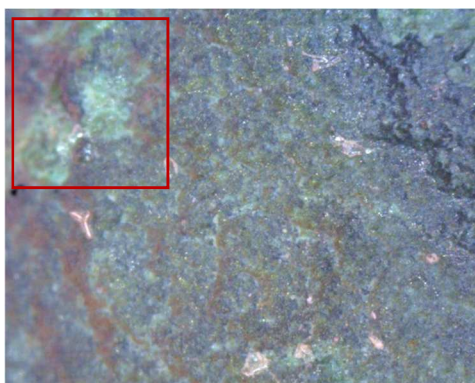


*Sonda 4 otvorena je na brončanoj plinti sa sjeverne strane skulpture. Plemenita patina ističe se tamnozelenom bojom sa nijansama sive. Unutar sonde mogu se uočiti žarišne točke bazičnog bakar sulfata i klorida.*



*Sonda 5 otvorena je na zapadnoj strani skulpture na prstu lijeve ruke vojnika. Iako su unutar sonde vidljive žarišne točke nestabilnih oksida plemenita patina je dobro očuvana, a ističe se tamnozelenom bojom.*

Hrapava površina bronce svakako je omogućila brže stvaranje žarišta korozije.<sup>40</sup>



*Mikroskopski snimak površine S1 DinoLite Pro mikroskopom nakon sondiranja u svrhu ispitivanja stanja plemenite patine. Vidljiva žarišna točka (unutar pravokutnika), izuzetno dobro očuvana plemenita patina, ostaci onečišćenja i nestabilnih oksida na hrapavoj površini brončane skulpture.*

**Zaključak:** sloj bazičnog bakar sulfata na površini je štitio leguru od daljnjeg propadanja i trošenja plemenite patine.

<sup>40</sup> Miroslav Klarić, Uvod u konzervaciju kovina, UMAS, Hrvatski Pomorski muzej Split, 1998, str. 51

## **PRIJEDLOG KONZERVATORSKO RESTAURATORSKOG ZAHVATA**

Prema postojećim informacijama iz opisa (pokušaja) devastacije slijedi da je težište skulpture dosta nisko, baza je dovoljno široka zbog čega vrlo vjerojatno nije odrađeno posebno fiksiranje skulpture za kameni postament. Iako su preliminarnim vizualnim pregledom uočeni tragovi cementne/betonske ispune, vodeći se informacijama prethodnog prijedloga zahvata saznaje se da postoji armirano betonska ispuna kao baza za stavljanje monolitnih blokova. Kako je u konzultaciji s nadređenim tijelom<sup>41</sup> zbog mogućih dodatnih oštećenja donesena odluka o konzervaciji i restauraciji spomenika *in situ* neće biti odrađena demontaža spomenika „Umirući vojnik“. Endoskopskim pregledom zatečenog stanja unutrašnjosti skulpture potvrdilo se postojanje željezne konstrukcije unutar nje. Željezo je oksidiralo i prekriveno je slojem hrđe. Zamjena destabilizirane konstrukcije nije moguća jer se neće odrađivati demontaža spomenika, isto tako neće se biti u mogućnosti pristupiti konzervaciji unutrašnje površine brončane stijenke.

### **a) Priprema radnog okruženja**

Konzerviranje i restauriranje spomenika *in situ* zahtjeva pripremu radnog okruženja. Zbog nepristupačnosti predlaže se montiranje tro-etažne skele koja će pratiti donji rub srednjeg monolitnog bloka kamenog postamenta kako se ne bi uništila povišena kružna cvjetna rundela. Kako bi se spriječilo penjanje prolaznika na skelu istu je potrebno ograditi jutom ili drvenim oblogama.

### **b) Fotodokumentacija kroz sve faze zahvata; obuhvaća 3D prikaz**

Prije početka konzervatorsko restauratorskih radova potrebno je napraviti detaljnu fotodokumentaciju zatečenog stanja skulpture. U ovom slučaju dokumentiranje bi trebalo obuhvatiti grafički crtež skulpture u CAD kompjuterskom programu sa svim vidljivim i nevidljivim spojevima te 3D prikaz u za to predviđenom kompjuterskom programu. Skeniranjem skulpture će se dobiti 3D mjerljivi model u obliku oblaka točaka, gdje će svaka točka biti određena u prostoru visokom preciznošću. Po dobivenom 3D modelu skulpture predlaže se oblikovanje u za to predviđenim modelarskim masama i izrada gipsane kopije kako bi se sačuvao izvorni oblik u slučaju veće degradacije ili devastacije originala.

---

<sup>41</sup> Muzej likovnih umjetnosti u Osijeku

Postoji mogućnost da se zbog izuzetne reljefnosti skulpture neće dobiti realan 3D prikaz.

Sve faze dokumentiranja će pružiti objektivnije prosuđivanje zatečenog stanja te obima onečišćenja i oštećenja<sup>42</sup>. Fotodokumentacija je od velike važnosti te će poslužiti pri donošenju odluka o zahvatima koje je nužno provesti na spomeniku. Jednako tako poslužiti će i kao mjerilo odnosa između prvotnog stanja i kasnijih faza čišćenja te će pripomoći u određivanju do koje mjere uklanjati nataložene slojeve onečišćenja. U dokumentiranju konzervatorsko-restauratorskih radova, prikupljanje informacija se u prvoj fazi radova naziva „istražnim dokumentiranjem“, ili „dokumentiranjem zatečenog stanja“, a u drugoj fazi se naziva „dokumentiranjem konzervatorsko - restauratorskih radova“.<sup>43</sup> Tijekom zahvata potrebno je detaljno obuhvatiti dokumentiranje konz.-rest. zahvata.

Nakon fotodokumentiranja predlaže se signiranje svih dijelova kako bi se razumio način spajanja istih te dobiveni rezultati sačuvali za buduće zahvate koji će se odrađivati na skulpturi „Umirući vojnik“.

### **c) Ispiranje brončane površine i kamenog postamenta vodom pod pritiskom**

Vizualnim promatranjem spomenika uočeno je da je na cijeloj brončanoj površini došlo do formiranja neplemenite zelene patine nastale oksidacijom bronce i korozivnih produkata željeza, nakupljanja nečistoće poput peludi, zemljane prašine, fekalija ptica koje nagrizaju metal, kamenaca te onečišćenja u vidu curaka nastali ispiranjem materijala oborinskim vodama.

Za prvi korak pri čišćenju površine preporuča se pranje bronce visoko-tlačnim peračem. Ispiranje vanjske površine mlazom s kontroliranim pritiskom ukloniti će početne površinske nečistoće i omekšati tanje korozivne produkte. Voda je najjače polarno otapalo koje će otopiti sve polarne spojeve. Također, omekšati će ili djelomično ukloniti biološki obraštaj i ostale živuće organizme sa skulpture. Evidentirani higroskopni sloj bakar sulfida trebao bi omekšati ili se ukloniti upotrebom visokotlačnog perača.

---

<sup>42</sup> Maroević 1993., str. 190 “Organizirani proces bilježenja informacija što ih posjeduju ili emitiraju predmeti i cjeline baštine. Taj se proces temelji na dogovorom ili standardom (propisom) utvrđenom broju i kvaliteti podataka o nekom predmetu ili cjelini baštine, koji su, iako raznovrsne naravi, opsega i intenziteta u izradi, pregledno i sustavno obrađeni i arhivirani, s ciljem da nam pruže što točniju predodžbu o nekom predmetu ili cjelini, sa svih stručnih i znanstvenih aspekata vremena u kome se dokumentacija izrađuje, kako bismo ih mogli bolje upoznati, dalje proučavati, vrednovati i sačuvati za buduće naraštaje.”

<sup>43</sup> bid. str. 3

Pri ispiranju bronce neophodno je ispiranje kamenog postamenta vodom. Na taj način ukloniti će se nevezana i topiva onečišćenja te ptičji izmet.

#### **d) Mehaničko i kemijsko čišćenje**

Kod uklanjanja tanjih korozivnih slojeva preporuča se upotreba smjese vode i taložne krede. Ukoliko bude neophodno kredna kaša može se kombinirati s nekim drugim otapalom poput etilnog alkohola ili nekim uljima. Krednu kašu potrebno je nanositi pamučnom krpom ili vatom uz minimalan pritisak. Manji pritisak odnosno trenje znatno će pojačati efikasnost uklanjanja onečišćenja. Pri početku zahvata, kroz prve faze mokrog čišćenja može se donijeti odluka o upotrebi neutralnih ili blago alkalnih detergenata umjesto upotrebe kredne kaše. Ukoliko se donese odluka o upotrebi detergenata isti se na brončanu površinu trebaju nanositi uz pomoć restauratorskih četkica, razrijeđeni s destiliranom vodom u omjeru 1:1. Detergent se utrljava laganim kružnim pokretima, a nakon četkanja potrebno je neutralizirati površinu ispiranjem destiliranom vodom. Ne preporuča se upotreba kiselina ili lužina pri čišćenju kako ne bi došlo do uklanjanja izvornog plemenitog sloja patine. Također, upotrebom kemikalija može se prouzročiti aktiviranje korozivnih procesa.

Prema prethodno navedenom zatečenom stanju skulpture za drugu fazu čišćenja preporuča se upotreba mehaničkih pomagala. Upotrebom kirurškog skalpela potrebno je ukloniti evidentirani biološki obraštaj. Deblje i tvrđe korozivne slojeve potrebno je uklanjati pomoću kirurškog skalpela, ili manjih dlijeta. Za uklanjanje svijetlo zelene do plavičaste praškaste patine koja prekriva čitavu brončanu površinu preporuča se upotreba modelarskog ručnog električnog alata s rotirajućom osovinom i mesinganim četkicama. Neophodno je ukloniti sve vidljive žarišne točke i bradavičaste nakupine nestabilnih oksida pomoću ultrazvučnog dlijeta/igle. Svakako se preporuča upotreba ultrazvučne igle na vodenoj bazi uz korištenje destilirane vode kako bi se lakše mogao kontrolirati sam postupak čišćenja, a da se pri tom ne ošteti plemenita patina bronce. Za uklanjanje debljih nanosa silikona na zapadnoj strani skulpture „Umirući vojnik“ preporuča se upotreba kirurškog skalpela, a ostatke pokušati ukloniti jačim otapalima. Kod čišćenja bronce najveći problem predstavljati će uklanjanje hrđe. Nestabilni oksidi željeza vrlo vjerojatno su se primili u sastav legure te će ih biti gotovo nemoguće u potpunosti odstraniti.

Nakon četkanja hrđavih površina preporuča se uvođenje inhibitora korozije<sup>44</sup> za željezo kako bi se preostale čestice nestabilnih oksida deaktivirale.

Receptura koja se preporuča za upotrebu kod stabiliziranja željeza je:

200 g taninske kiseline

150 ml alkohola

1 litra destilirane vode

Čišćenje kositreno olovnih lemova/spojeva potrebno je odraditi u ovom slučaju mehaničkim putem. Iako se za čišćenje navedenih metala preporuča upotreba kemikalija upotreba istih dovela bi do gubitka izvorne plemenite patine oko spojeva. Preporuča se čišćenje modelarskim ručnim električnim alatom s rotirajućom osovinom i plastičnim nastavcima uz ispiranje površine etilnim alkoholom.

Dijelove bronce koji su „premazani“ kositrom/olovom također treba čistiti mehanički. Odluku o uklanjanju evidentiranih „premaza“ potrebno je donijeti za vrijeme konzervatorskog zahvata kada će se moći razumjeti njihovo prisustvo na skulpturi. Ukoliko se donese odluka o uklanjanju, ono je potrebno provesti laganim zagrijavanjem „premaza“ let lampom uz odstranjivanje pomoću kirurškog skalpela. Pri zagrijavanju posebnu pažnju usmjeriti kako ne bi došlo do kapanja „premaza“ po ostalim dijelovima skulpture.

#### **e) Uklanjanje željeznih ispuna**

Prilikom lijevanja u samoj bronci zaostali su manji komadi željeza koji su imali statičku ulogu prilikom lijevanja skulpture. Njih je potrebno ukloniti iz odljeva jer željezo pod utjecajem atmosferilija korodira te se njegov volumen povećava i do 6% što može uzrokovati dodatno korodiranje, a svojom ekspanzijom dodatna napuknuća stjenke bronce. Za uklanjanje željeznih ispuna preporuča se upotreba ručnog električnog alata s rotirajućom osovinom i prikladnim svrdlima. Svrdlom je potrebno doći do same unutrašnjosti brončanog spomenika. Nakon uklanjanja željeznih ispuna brončanu površinu potrebno je isprati etilnim alkoholom od preostale željezne prašine koja je pri uklanjanju dospjela na okolnu brončanu površinu.

---

<sup>44</sup> Tanična kiselina

**f) Uklanjanje dotrajalih leмова/kositreno-olovnih spojeva**

Pojedini lemovi u izrazito su lošem stanju. Kod nekih je došlo do deformacije metala i odvajanje lema od brončane površine. Kako navedeni spojevi više nemaju svoju primarnu funkciju preporuča se uklanjanje istih mehaničkim putem pomoću za to predviđenih dlijeta i kirurškog skalpela. Kao dostatna zamjena dotrajalih leмова mogu poslužiti dvokomponentna epoxy ljepila predviđena za upotrebu u restauraciji metala.

**g) Izrada otvora za odušak/ventilacijski otvori**

U unutrašnjosti spomenika zbog specifičnih uvjeta visoke vlage i temperaturnih oscilacija u kombinaciji s metalnom brončanom stijenkom koja se brzo grije i hladi, stvorena je posebna mikroklima koja uzrokuje brojne probleme na skulpturi i unutar nje zbog nakupljanja vode. Preliminarnim pregledom nisu uočeni odušci za zrak. Iako je otvaranje brončane stijenke u ove svrhe zapravo devastacija same skulpture, zbog nemogućnosti demontaže spomenika koje bi omogućilo bolje rješenje preporuča se otvaranje barem dva oduška za zrak. Prevelika količina kondenzata kojima je unutrašnjost skulpture zasićena tako će moći barem djelomičnom izlaziti van skulpture. Na ovaj način usporiti će se propadanje željezne konstrukcije unutar skulpture i oksidacija brončane stijenke u unutrašnjosti. Kako bi ovo rješenje bilo estetski prihvatljivo predlaže se postavljanje bakrenih pokrova blago zakrivljenih na način da kišnica direktno ne ulazi u unutrašnjost, a vodena para iz unutrašnjosti može izaći van skulpture.

**h) Rekonstrukcija i reintegracija površine**

U radu su spomenute degradacije površine uzrokovane *pitting* korozijom, ljudskim čimbenicima te nedostaci u vidu sitnih otvora nastalih pri lijevanju skulpture. Da bi se spriječilo prodiranje kišnice unutar skulpture veće otvore neophodno je zapuniti za to predviđenim dvokomponentnim epoxy ljepilom koje podnosi ekstremne uvjete. Iako se kod reintegracije i rekonstrukcije metalnih površina u struci preporuča upotreba poliesterske dvokomponentne smole Ara-Metal u ovom slučaju zbog sporog sušenja i mogućih temperaturnih oscilacija moguće je da se neće dobiti zadovoljavajući rezultati. Za vrijeme sušenja zapuna i rekonstrukcija preporuča se patiniranje istih u nijansu što sličniju originalnoj površini. Toniranje obavljati pigmentima na vodenoj bazi koji se odlikuju fino zrnatim česticama zadovoljavajuće pokrivenosti. Zapune na bazi

epoxy ljepila i pigmenti trebaju biti reverzibilni kako ne bi imali štetan učinak na broncu.

Sve zapune i rekonstrukcije potrebno je odraditi u skladu konzervatorsko restauratorske etike tako da rekonstrukcija prestaje tamo gdje započinje pretpostavka o izvornom obliku forme.

#### **i) Uvođenje inhibitora korozije**

Istraživanja su pokazala da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti uporabom suvremenih tehnologija. Metal se može zaštititi od procesa korozije različitim metodama.

Najčešći načini zaštite metala od korozije su:

1. Elektrokemijska zaštita (katodna i anodna)
2. Zaštita obradom korozivne sredine (uklanjanjem aktivatora korozije i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu)
3. Zaštita prevlakama i premazima (metalne i nemetalne prevlake i anorganske i organske prevlake i premazi).<sup>45</sup>

U restauratorskoj struci preferira se zaštita obradom korozivne sredine, odnosno uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Primjena tog načela preporuča se i u ovom slučaju. Najpoznatiji inhibitor korozije za bakar i bakrene legure je organskog porijekla. Riječ je o benzotriazolu koji kao organski inhibitor mijenja strukturu elektrokemijskog dvosloja i kinetiku elektrokemijskih reakcija. Uz sve to utječe na smanjenje otapanja metala unutar legure<sup>46</sup>.

Preporuča se upotreba 3%-tne otopine u etanolu koja se na površinu nanosi premazivanjem pomoću kista. Suvišak- nevezani BTA potrebno je ukloniti vatom natopljenom acetonom. BTA je izrazito toksičan zbog čega je neophodna upotreba zaštitne opreme pri korištenju/premazivanju legure.

---

<sup>45</sup> <http://www.recorr.eu/okoroziji.php>

<sup>46</sup> Granič, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu, 2009, str. 22

## j) Patiniranje

Prirodnu patinu je točnije zvati 'korozijom' i ona je posljedica prirodnog trošenja odnosno starenja brončane skulpture u kontaktu s određenim okolišem. Prema sastavu legure, stanju površine (npr. hrapavost, čistoća), jačini utjecaja okoliša (koncentracija agresivnih elemenata, pH, temperatura, relativna vlažnost) i vremenu izloženosti, patina se formira kao posljedica na reaktivnost metala i okoliša. Prirodna patina je stoga spontana, te ovisno o okolišnim uvjetima stvara specifične strukture.

Umjetna patina je također povezana s reaktivnošću metalne podloge, ali tu dolazi do namjernog djelovanja kako bi se dobio određeni spoj radi estetskog ili praktičkog razloga, kao što je poboljšanje pasivnosti. Postoje različiti načini modificiranja površine, a umjetna patina pripada u grupu obrade površine gdje ona nastaje kao rezultat aplikacije kemikalija, točnije kemijske reakcije sa specifičnim spojevima ili otopinama pri sobnoj temperaturi i/ili zagrijavanjem (plamenom) u skladu s receptima.<sup>47</sup>

Tokom čišćenja vrlo vjerojatno će doći do gubitka plemenite patine na mjestima gdje je ona izrazito tanka. Mjesta na kojima je došlo do gubitka patine poželjno je patinirati. Za patiniranje brončanih predmeta koriste se različite otopine ovisno o sačuvanoj izvornoj patini. Nakon proba čišćenja zaključeno je da se izvorna patina odlikuje zelenkastim tonovima, a definira se kao „malahit“ patina. Preporuča se korištenje otopine bakar nitrata za postizanje zelenkastih tonova po recepturi:

- 250 g amonij karbonata
- 1 l destilirane vode
- 250 g amonij klorida

Svaki sloj treba odstajati 24 h do postizanja željenog tona.<sup>48</sup>

---

<sup>47</sup> Markusi, ZAŠTITA BRONČANE KULTURNE BAŠTINE EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIM INHIBITOROM KOROZIJE, Zagreb 2015., str. 20

<sup>48</sup> Budija, str. 65

## **k) Zaštita**

Ako se pretpostavlja da odabrani konstrukcijski materijal neće imati zadovoljavajuću postojanost pri predviđenim uvjetima, potrebno je promijeniti uvjete ili nanijeti zaštitnu prevlaku. Kako se spomenik nalazi na javnoj površini okolne uvjete nemoguće je kontrolirati zbog čega je neophodno nanijeti zaštitnu prevlaku na broncu. Nanošenje zaštitne prevlake na površinu proizvoda najraširenija je metoda zaštite materijala od korozije.<sup>49</sup> Metalne konstrukcije izložene atmosferskom djelovanju često se zaštićuju organskim premazima.

Iako se prema smjernicama struke preporuča upotreba lak premaza za predmete koji su izloženi u eksterijeru u ovom slučaju kao završna zaštita bronce od utjecaja atmosferilija preporuča se mješavina tvrdog i mekog Tecero voska u White Spiritu 1:1 koji se pokazao veoma otporan na štetno topive soli iz zraka. Voskovi i premazi na bazi voskova ispunjavaju glavni zahtjev za očuvanje umjetnina zbog reverzibilnosti i transparentnosti, te su zbog toga široko korišteni za zaštitu brončanih skulptura. Također, vosak je otporniji od laka te ga teško razaraju organske kiseline i ptičji izmet. Kako bi se vosak što bolje primio u materijal broncu je potrebno zagrijavati let lampom ili restauratorskim fenom. Na tako zagrijanu površinu preporuča se nanošenje vosaka uz pomoć restauratorskih četkica od umjetnih vlakana, a višak je nakon hlađenja potrebno polirati pamučnim tkaninama.

---

<sup>49</sup> Hrgar, Difuzijska metalizacija, Završni rad (PDF), Sveučilište u Zagrebu, str. 19  
[http://repozitorij.fsb.hr/4720/1/Hrgar\\_2015\\_zavrzni\\_preddiplomski.pdf](http://repozitorij.fsb.hr/4720/1/Hrgar_2015_zavrzni_preddiplomski.pdf)

**Tablica21. Specifikacija Tecero voskova (Tomasović Grbić, Fuštar 2015)**

<b>Specifikacija voskova Tecero 30201 i 30410</b>		
	<b>TeCero-Wachs® 30201</b>	<b>Tecero-Wachs® 30410</b>
Točka solidifikacije	72 - 76° C	95 - 105° C
Točka kapanja	76 – 80° C	105 - 120° C
Miješaju se sa	-većinom masnih kiselina - uljima - smolama - polimerima - esterima - drugim voskovima u otopinama	-većinom masnih kiselina - uljima - smolama - polimerima - esterima - drugim voskovima u otopinama
Primjena	- za restauraciju metala - kao materijal za lijepljenje i kitanje	-za restauraciju metala -kao materijal za lijepljenje i kitanje

#### **I) Uklanjanje malahitnih mrlja**

Curenjem kišnice niz brončani spomenik došlo je do ispiranja nestabilne patine s brončane površine. Na mjestu curenja je tokom godina došlo do stvaranja tzv. malahitnih mrlja na kamenom postamentu. One narušavaju izgled cjelokupnog spomenika zbog čega ih je neophodno ukloniti. Za uklanjanje malahitnih mrlja preporuča se upotreba otopine amonij karbonata, amonijaka, EDTA i vode, a kao punilo potrebno je koristiti celuloznu pulpu. Pulpa se nanosi na mjesta gdje su vidljiva zelena obojenja, a oblozi se ostavljaju 30 do 45 min da odstoje nakon čega je potrebno površinu iščetkati četkama od tvrdih umjetnih vlakana te dobro isprati vodom. Ubrzo nakon stavljanja pulpe trebala bi biti vidljiva plavkasto- zelena obojenja kao dokaz otapanja mrlja. Zbog poroznosti kamena i izuzetno velike zasićenosti malahitom postupak će vrlo vjerojatno biti potrebno ponoviti. Obavezna je upotreba zaštitne opreme zbog nagrizajućeg učinka amonijaka.

**m) Uklanjanje kamenca/biološkog obraštaja i injektiranje pukotina/krakelira**

Za uklanjanje kamenca i biološkog obraštaja s kamenog postamenta preporuča se metoda mokrog mikropjeskarenja srednjih granulata. Nakon čišćenja kamenog postamenta preporuča se injektiranje pukotina tekućim dvokomponentnim epoxy ljepilom trgovačkog naziva Megapoxy kako bi se preventivno spriječilo prodiranje vode kroz pukotine. Ljepilo se odlikuje primjerenom čvrstoćom, tvrdoćom i sastavom.

**n) Uklanjanje cementnih ispuna<sup>50</sup> između brončane plinte i kamenog postamenta**

Preporuča se uklanjanje dotrajalih cementnih ispuna adekvatnim restauratorskim alatom (dlijeta i čekić) te zamjena reparaturnim mortom odgovarajućih tehničkih karakteristika. Po potrebi ili dogovoru s nadležnom osobom ispune obraditi i tonirati u skladu s cjelinom.

Neophodno je zamijeniti dotrajale vodoravne kamene obloge postavljene uz cementnu ispunu pokraj brončane plinte.-+

**o) Izrada pisane, grafičke i fotografske dokumentacije kroz sve faze radova, te izrada opsežnog elaborata nakon obavljenih zahvata**

---

<sup>50</sup> sljubnica

## PREVENTIVNA ZAŠTITA I ODRŽAVANJE SPOMENIKA

Preventivna skrb (*preventive care*), također zvano preventivno konzerviranje (*preventive conservation*), jest ublaživanje propadanja i oštećivanja kulturnog dobra formuliranjem i implementiranjem planova i djelovanja u sljedećem: odgovarajući uvjeti okoliša; odgovarajuće rukovanje i odgovarajući način očuvanja, na izložbi u transportu i u uporabi; integralna zaštita od biološke aktivnosti; spremnost na izvanredne situacije; promjena formata / dupliciranje. Preventivno konzerviranje sastoji se od neizravne aktivnosti u svrhu usporavanja propadanja i sprječavanja šteta stvaranjem uvjeta optimalnih za očuvanje kulturne baštine koliko god je to kompatibilno s njezinom društvenom uporabom.<sup>51</sup>

U ovom slučaju kod preventivnog konzerviranja posebnu pažnju potrebno je usmjeriti na dupliciranje skulpture zbog njenog lošeg stanja očuvanja i zbog toga što je riječ o prvom i jedinstvenom djelu hrvatskog impresionizma u brončanoj plastici i kao takvog ga je neophodno sačuvati za buduće naraštaje.

Poznato je da su spomenici javna dobra što podrazumijeva da nema kompetencije korisnika i da su neisključivi - konzumiranjem dobra ne umanjuje se njegova iskoristivost daljnje konzumacije i više ljudi ga može koristiti simultano. Javno dobro je kao takvo besplatno i nitko ne može biti isključen iz njegova korištenja, naprotiv, svi su ga prisiljeni gledati. Upravo u neizbježnosti svakodnevnog susretanja s javnim dobrom promatraču pobuđuje kompleksan set reakcija, koje služe da mu pruže identifikaciju s vrijednostima zajednice, države ili nacije.<sup>52</sup> Određene reakcije promatrača mogu se protumačiti na različite načine u ovom slučaju, jer je vodeći razlog propadanja upravo uzrokovan od strane promatrača i uporabe kulturnog dobra (mnogobrojne devastacije kroz povijest).

Neizostavno je provesti određene mjere preventivne zaštite kulturnog dobra. No, kako bi se jamčila dugotrajna zaštita spomenika od štetnih utjecaja atmosferilija, skulpturu je potrebno redovito kontrolirati i održavati. Vizualnim promatranjem spomenika omogućujemo uklanjanje problema prije nastajanja istih. Na mjestima jake korozivne aktivnosti s vremenom se mogu pojaviti naznake nove oksidacije materijala koje je potrebno sanirati. S obzirom da se curenja vode uvijek ponavljaju na isti način za očekivati je da se naslage nečistoća, oksida i

---

<sup>51</sup> Denis Vokić, Prijedlog novog usustavljenja konzervatorsko restauratorske struke, Sveučilište u Dubrovniku, UDK: 7.025.3:165, Izvorni znanstveni rad/Original Scientific Paper, Primljen/Received: 1. 12. 2010.

<sup>52</sup> Dragana Modrić, Jelena Pavlinušić, Zdravko Budimir, Stipe Sikirica – Kipar Alke, Galerija Sikirica/ izdavač: Kulturno umjetničko središte Sinj za Borisa Filipovića Grčića, Sinj, srpanj – prosinac 2015

kamenca brže formiraju na površini. Nažalost devastaciju spomenika od ljudske ruke nešto je na što se ne može utjecati niti spriječiti te je vrlo bitno odmah reagirati kako bi sanacija ovakve vrste oštećenja bila što lakša.

U mjere održavanja spomenika svakako spada i redovito održavanje voštanog i lak premaza. U idealnim uvjetima spomenik bi se trebao ispirati vodom bar jednom godišnje, a premaze obnavljati svako dvije godine.

## ZAKLJUČAK

Elaborat obuhvaća sažeti opis spomenika s njegovim tehničkim karakteristikama, detaljan opis zatečenog stanja s provedenim dijagnostičkim istraživanjima, fotodokumentaciju zatečenog stanja te prijedlog konzervatorsko restauratorskih zahvata koje je nužno provesti kako bi se očuvao spomenik u cjelini.

Preliminarnim pregledom uz dijagnostička istraživanja dobio se detaljan uvid u stanje spomenika. Zaključeno je da brončanu površinu prekriva pasivizirani sloj zelenkasto plavkastih nijansa unutar kojeg su prisutni ioni sumpora, barija i klora koji su ujedno uzročnici propadanja legure. Iako je glavni uzročnik propadanja bronce i kamena uzrokovan atmosferilijama, lošem stanju očuvanja doprinijelo je i mjesto postavljanja samog spomenika. Ispušni plinovi motornih vozila uzrokovali su trajnu i nepovratnu štetu u vidu mnoštva sitnih otvora i gubitka materijala na brončanoj površini, a ispiranjem nestabilnih oksida legure oborinskim vodama došlo je do pojave malahitnih obojenja na monolitnim blokovima kamenog postamenta. Kako bi spomenik dobio cjelovit izgled potrebno je ukloniti nestabilne okside i hidrokside s brončane površine, odraditi reintegraciju površine i vratiti kamenom postamentu izvorni izgled bez kositreno olovnih i malahitnih obojenja.

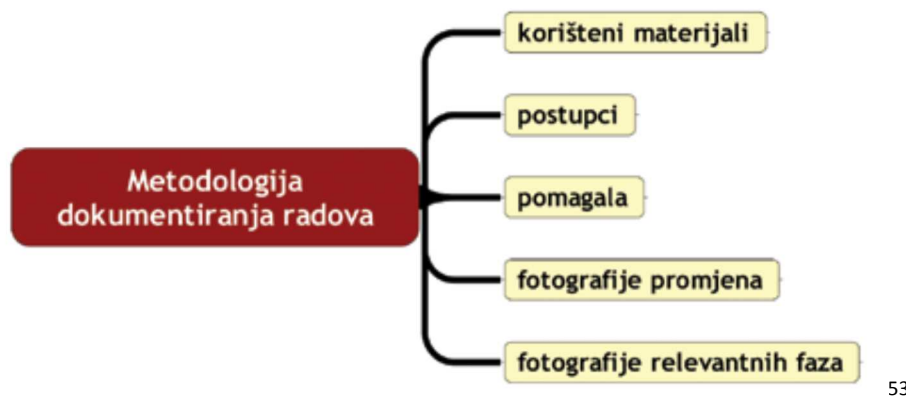
Na skulpturi je uočeno i nekoliko dotrajalih kositreno olovnih lemova koje je neophodno sanirati. Također, evidentirani su tragovi prijašnjeg konzervatorsko restauratorskog zahvata, poput tragova gipsa i silikona koje je potrebno ukloniti. Najveći uzročnik ubrzanog propadanja predstavlja unutarnja željezna potpora. Kako na bronci nisu uočeni otvori za odušak željezo unutar skulpture je utjecajem vlage i kondezata izrazito korodirao. Željezni nestabilni oksidi uzrokovali su pojavu točkaste korozije na većim površinama bronce te oštećenja u vidu narančasto smeđih curaka. Ovakvi uvjeti unutar skulpture potaknuli su stvaranje nestabilnih oksida na unutarnjim površinama legure.

Također, klimatski uvjeti pogodovali su stvaranjem mikrobiološkog obraštaja koji također doprinosi ubrzanom propadanju.

Mjesto spajanja brončane skulpture s kamenim postamentom zbog dotrajalosti cementne ispune neophodno je zamijeniti adekvatnim materijalom te sanirati dotrajale vodoravne pokrivne kamene obloge postavljene uz cementne ispune pokraj brončane plinte.

U svrhu očuvanja spomeničke kulture neophodno je provesti adekvatnu metodologiju zahvata te je priložiti u završnom elaboratu.

Metodologija treba obuhvaćati:



Sve zahvate potrebno je provesti u skladu s konzervatorsko restauratorskom strukom te trebaju biti zadovoljeni uvjeti reverzibilnosti i neškodljivosti pri upotrebi materijala.

Svi zahvati trebaju se odrađivati periodično kako bi ih bilo lakše kontrolirati.

U skorije vrijeme preporuča se demontaža brončane skulpture u svrhu zamjene unutrašnje dotrajale željezne potporne konstrukcije.

<sup>53</sup> Denis Vokić, Prijedlog novog usustavljenja konzervatorsko restauratorske struke, Sveučilište u Dubrovniku, UDK: 7.025.3:165, Izvorni znanstveni rad/Original Scientific Paper, Primičen/Received: 1. 12. 2010.

## POPIS LITERATURE

- **Vesna Alar**  
Kemijaska postojanost metala, Zagreb, 2015.
- **Veronika Šaran, Meštrović**  
LUK MAJSTORA OTTA POD SVODOM ZVONIKA KATEDRALE SV. DUJMA U SPLITU  
Dokumentacija konzervatorsko-restauratorskog postupka, UDK: 726.6 (497.5 Split):  
7.025.3/4728.9
- **Tomasović- Grbić, Fuštar, Rogošić**  
Elaborat izvršenih konzervatorsko restauratorskih radova na spomeniku Ivana Meštrovića, Grguru Ninskom u Splitu, Split, 2015.
- **Mirna Markusi**  
Zaštita brončane kulturne baštine ekološki prihvatljivim inhibitorom korozije, Zagreb 2015.
- **Granić**  
Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu, 2009.
- **Miroslav Klarić**  
Uvod u konzervaciju kovina, UMAS, Hrvatski Pomorski muzej Split, 1998.
- **Bauer**  
Službena dokumentacija Galerije likovnih umjetnosti u Osijeku; donacija dr. Antonija i Antun Bauer, Zagreb 1999.
- **Hrvoje Malinar**  
"Čišćenje kamenih spomenika kulture ", Klesarstvo i graditeljstvo, br.1-2. rujan, 1998;
- **Miliša Jakšić**  
Restauracija i konzervacija nadgrobnog spomenika obitelji Vodanović; rad kipara Ivana Rendića, Donji Humac, 2009. godine; PDF  
[https://www.academia.edu/2400982/Restauracija\\_i\\_konzervacija\\_nadgrobnog\\_spomenika\\_obitelji\\_Vodanovi%C4%87\\_rad\\_kipara\\_Ivana\\_Rendi%C4%87a\\_Restoration\\_and\\_conservation\\_of\\_the\\_Vodanovi%C4%87\\_family\\_gravestone\\_the\\_work\\_of\\_sculptor\\_Ivan\\_Rendi%C4%87](https://www.academia.edu/2400982/Restauracija_i_konzervacija_nadgrobnog_spomenika_obitelji_Vodanovi%C4%87_rad_kipara_Ivana_Rendi%C4%87a_Restoration_and_conservation_of_the_Vodanovi%C4%87_family_gravestone_the_work_of_sculptor_Ivan_Rendi%C4%87)

- **Denis Vokić**  
Čišćenje, lakiranje, pozlata, retuširanje: tehnologija i primjena u konzervatorsko-restauratorskim radovima, 2007/8.
- **Dragana Modrić, Jelena Pavlinušić, Zdravko Budimir**  
Stipe Sikirica – Kipar Alke, Galerija Sikirica/ izdavač: Kulturno umjetničko središte Sinj za Borisa Filipovića Grčića, Sinj, srpanj – prosinac 2015
- **Denis Vokić**  
Prijedlog novog usustavljenja konzervatorsko restauratorske struke, Sveučilište u Dubrovniku, UDK: 7.025.3:165, Izvorni znanstveni rad/Original Scientific Paper, Primljen/Received: 1. 12. 2010.
- **Goran Budija**  
Čišćenje, zaštita i održavanje umjetničkih predmeta od bakra i njegovih slitina, Muzej za umjetnost i obrt, Zagreb, radna verzija 2017.
- **Goran Budija**  
Čišćenje, zaštita i održavanje umjetničkih predmeta i starina od metala, Muzej za umjetnost i obrt, Zagreb, radna verzija 2012.
- **Hrgar**  
Difuzijska metalizacija, Završni rad (PDF), Sveučilište u Zagrebu, 2015.  
[http://repozitorij.fsb.hr/4720/1/Hrgar\\_2015\\_završni\\_preddiplomski.pdf](http://repozitorij.fsb.hr/4720/1/Hrgar_2015_završni_preddiplomski.pdf)
- **Papić**  
Pelud kompletna hrana, inPharma, Časopis za stručnu javnost, autorica članka: mr.sc. Jasminka Papić, dipl.ing <http://www.inpharma.hr/index.php/news/48/19/Pelud-kompletna-hrana>
- <https://repozitorij.ktf-split.hr/islandora/object/ktfst:188/preview>
- <https://www.deffner-johann.de/tecero-wachs-30410.html>
- O koroziji, Korozijski troškovi; Vrste korozije <http://www.recorr.eu/okoroziji.php>
- **a. m. Pollard, r. g. Thomas and p. a. Williams**  
Synthesis and stabilities of the basic copper(II) chlorides atacamite, paratacamite and botallackite;, School of Chemistry and Applied Chemistry, University of Wales College of Cardiff, P.O. Box 912, Cardiff

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.608.1368&rep=rep1&typ e=pdf>

- Paratacamite <https://www.mindat.org/min-3115.html>
- Alamy, Chalcocite, cooper (I) sulfide  
<https://c8.alamy.com/comp/EPNKWN/chalcocite-copperi-sulfide-cu2s-is-an-important-copper-ore-mineral-EPNKWN.jpg>
- Turistička zajednica grada Sinja <http://www.visitsinj.com/hr/Sinj/17/klima>
- [https://hr.wikipedia.org/wiki/Kemija\\_okoli%C5%A1a](https://hr.wikipedia.org/wiki/Kemija_okoli%C5%A1a)
- <https://cityshin.ru/hr/non-ferrous-metals-and-alloys/copper-and-concentrated-sulfuric-acid-equation-the-properties-of-copper-are-chemical-physical-and-unique-healing/>