

Predmet:

**LABORATORIJSKI IZVJEŠTAJ**

istraživanja provedenih na skulpturama u Parku skulptura, Sisak

- Analiza rendgenske fluorescencije (XRF)
- Ramanova spektroskopija (RS)
- Infracrvena spektroskopija preko Fourierove transformacije (FT-IR)



Izv.prof. dr.sc. Vladan Desnica

Zagreb, svibanj 2018

## **1. Uvod**

Koristeći tri analitičke metode istraženo je deset skulptura iz Parka skulptura u Sisku. Od ovih spektroskopskih metoda jedna je elementnog karaktera (analiza rendgenske fluorescencije – engl. X-ray fluorescence, XRF) dok su ostale dvije molekularnog karaktera (Ramanova spektroskopija (RS) i spektroskopija infracrvenog zračenja preko Fourierove transformacije (FT-IR)). Prilikom istraživanja nastojao se utvrditi elementni i molekularni sastav pigmenata te koristeći znanstvene metode provesti što precizniju karakterizaciju korištenih materijala. Ove metode izabrane su kao maksimalno komplementarne, s idejom što kvalitetnije i sigurnije karakterizacije materijala, s naglaskom na što veću nedestruktivnost i neinvazivnost.

## **2. Analitičke metode**

### **2.1. XRF spektroskopija**

Za elementnu analizu je korišten prijenosni spektroskopski XRF uređaj, koji omogućuje nedestruktivna i neinvazivna (bez dodira s materijalom i bez uzimanja uzorka) *in-situ* istraživanja na objektima i izvan laboratorija, tj. na terenu. Rezultati analiza su elementi unutar materijala, preko kojih se posljedično zaključuje o kemijskom sastavu i svojstvima uzorka/objekta.

Pri analizi dobivenih rezultata i interpretaciji spektara treba uzeti u obzir da, iako XRF spada u površinsku metodu, informacije koje se ovdje dobijaju mogu izvirati iz dubine do oko 100-300 mikrometara (0,1 – 0,3 mm), što znači da se mogu detektirati sastavni elemente slojeva pigmenata i materijala sve do te dubine, dakle i ispod vidljivog, površinskog sloja. To znači da su u svakom spektru zapravo sadržane informacije iz nekoliko slojeva boje, a s obzirom da je samo površinski sloj vidljiv oku, to je često vrlo otežavajuća okolnost prilikom interpretacije instrumentalno dobivenih rezultata. Prilikom isčitavanja spektara također treba voditi računa da se ovdje radi o semi-kvantitativnoj metodi, tj. određivanje koncentracije je isključivo relativno. To znači da, iako je visina signala (peak height) pojedinog elementa u spektru proporcionalna njegovoj koncentraciji, samo na osnovu visine signala nije moguće utvrditi njegov točan postotni udio, jer na količinu detektiranog signala osim njegove koncentracije utječe cijeli niz drugih faktora (tzv. matrični efekti, međusobna interakcija elemenata unutar materijala, dubina pobude ovisno o energiji primarnog snopa, stupanj atenuacije fluorescentnog zračenja u zraku i samom materijalu ovisno o energiji sekundarnog zračenja itd.). Također, bitno je naglasiti da najjači signal (relativna najveća koncentracija) ne dolazi nužno iz elemenata koji su odgovorni za neku primarnu boju koja se istražuje, već percipirana boja može biti rezultat nekih elemenata (tj. pigmenta) koji su dodani u samo maloj koncentraciji (tj. količini).

Nadalje, važno je znati da XRF omogućuje detekciju elemenata atomskog broja od ca. 12 – 92 (od natrij do urana), tako da je njome moguće identificirati samo anorganske spojeve. Organski spojevi, dakle organski pigmenti i bojila koja su na bazi ugljika, ovom metodom ne mogu biti otkriveni.

### **2.1. 1. Instrumentalni parametri**

Prilikom mjerjenja visoki napon rendgenske cijevi iznosio je 35 kV, struja filimenta 0,1 mA, dok je vrijeme trajanja mjerjenja po spektru iznosilo 100 s. Mjerna glava instrumenta sastoji se iz transmisijske rendgenske cijevi snage 10 W (50 kV maks. napon, 0,2 mA maks. struja, Rh anoda), SDD detektora hlađenog pomoću Peltier elementa (rezolucija FWHM = 145 eV) i dva lasera, koja služe za pozicioniranje. Geometrija pobude i detekcije iznosi 0°/45° u odnosu na planarnu ravninu uzorka. Laseri su postavljeni i usmjereni na način da se njihovo sjecište podudara sa sjecištem osi rendgenske cijevi i detektora na objektu. Tako se postiže precizno pozicioniranje unutar mjernog područja kao i omogućuje točno reproduciranje geometrijskih parametara. Kolimator fokusira rendgensko zračenje i osigurava ozračivanje uzorka snopom od ca. 1,5 mm u dijametru.

## **2.2. Ramanova spektroskopija**

Ramanova spektroskopija bazira se na činjenici da se u određenim slučajevima mala količina raspršenog vidljivog svjetla s određenih molekula razlikuje od pobudnog, upadnog svjetla (otkrio 1928.g. indijski fizičar C.V. Raman). Razlike su u frekvenciji raspršenog zračenja, a ovise o kemijskoj strukturi molekula odgovornih za raspršenje. Dakle, Ramanov efekt odnosi se na malu količinu svjetlosti koja se rasprši neelastično od molekule i posjeduje drugu valnu duljinu od upadnog svjetla. Ova apsorbirana energija je svojstvena svakoj molekuli, ovisno o valnoj duljini. Promatranje pomaka u frekvenciji (tzv. Ramanov pomak – engl. Raman shift) daje informacije iz kojih se zaključuje o molekularnoj strukturi nepoznatog uzorka. Raman instrumenti koriste lasere, s valnim duljinama izabranima tako da daju što bolji omjer signal/šum.

### **2.2.1. Instrumentalni parametri**

Za pobudu je korišten laserski izvor svjetlosti od 785 nm firme OceanOptics, USA, a za detekciju Ramanovog raspršenja korišten je spektrometar QE Pro-Raman, iz iste firme. Spektrometar je kalibriran na područje od  $150\text{-}3950\text{ cm}^{-1}$ , s rezolucijom od ca.  $13\text{ cm}^{-1}$ . Mjerni signal do i od uzorka prenosi se preko optičkih vlakana, pomoću kojih se može izabrati bilo koja točka na objektu, neovisno o njegovom obliku ili veličini. Snaga lasera iznosila je 150 mW, vrijeme mjerjenja iznosilo je 45 s po spektru (3 skena po 15 sekundi).

## **2.3. FT-IR spektroskopija**

Za utvrđivanje organskih materijala (npr. vezivo, plastične mase i sl.) korištena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom. IR spada među najstarije metode kemijske analize (uglavnom kompleksnih molekula, ali nije pogodna za metale), a koristi apsorpciju infracrvenog zračenja za dobivanje informacija o lokalnim vezama u molekulama. Kod "Fourier-transform"

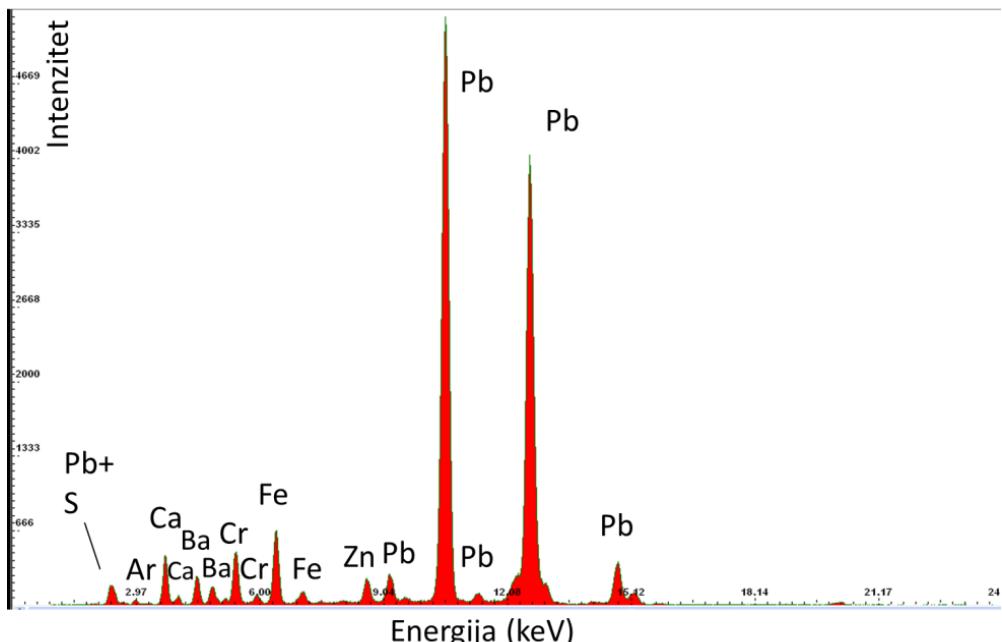
spektrometara, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se računalno obrađuje da bi se dobilo traženo frekventno područje.

### 2.3.1. Instrumentalni parametri

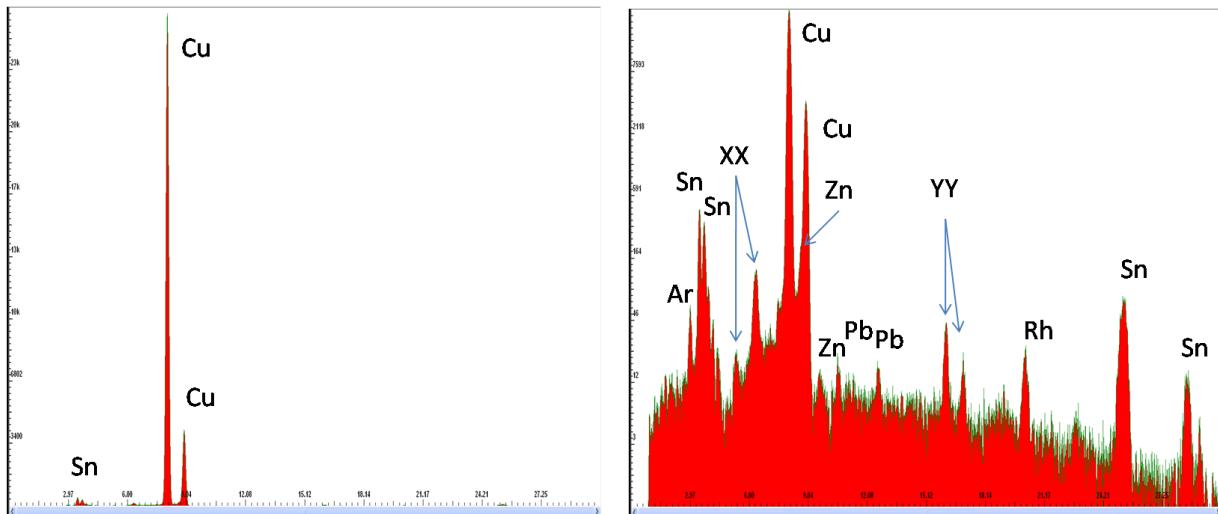
Korišten je FT-IR instrument Spectrum Two firme Perkin-Elmer, USA, s ATR jedinicom i dijamantnom prizmom. Područje mjerjenja iznosilo je  $4000 \text{ cm}^{-1} - 450 \text{ cm}^{-1}$ , broj scanova 4, rezolucija  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Rezultati

Rezultati dobiveni analizom rendgenske fluorescencije (XRF) sažeti su u tabelama unutar ovog poglavlja. U stupcu „detektirani elementi“ masno su otisnuti elementi s najjačim intenzitetom (proporcionalno njivovoj koncentraciji), obično su navedeni ostali elementi, a u zagradama su navedeni elementi koji su detektirani samo u tragovima. Površina analiziranog područja je ca. 1,5 mm u dijametru, a instrumentalni parametri XRF uređaja namješteni su bili na 35 kV i 0,1 mA, dok je vrijeme snimanja po spektru iznosilo 100 s. Kao primjer, na slikama 1-3 prikazane su interpretacije dvaju XRF spektara, snimljenih na žutom području odnosno na bronci.



Slika 1. XRF spektar snimljen na žućkastom području (redni br. 1, iz tabele ispod), s gornje strane. Jaki intenziteti olova i kroma ukazuju da se radi o kromovoj žutoj (olovni kromat) na željeznoj podlozi, uz moguću prisutnost olovnog oksida kao zaštite (poznat kao pigment minij).



*Slike 2 i 3. Primjer XRF spektra snimljenog na komadu bronce (mjerna točka br. 7 iz tabele ispod), prikazan u linearnoj skali (slika lijevo) i logaritamskoj skali (slika desno). Iz ovog primjera je vidljivo da je u slučajevima gdje je jedan element izrazito dominantan, interpretacija je svakako bila vršena koristeći logaritamsku skalu, jer je jedino na taj način u tom slučaju moguće utvrditi koji su ostali elementi sadržani u uzorku. U slici desno, osim bakra i kositra, također su identificirani željezo, cink i olovo. Signal argona je rezultat ionizacije tog plina u zraku tijekom mjerjenja, a Rh signal potječe zbog rodijeve rendgenske cijevi. Signali označeni oznakama XX i YY su difrakcijski signali uvjetovani mjerenjem na metalnoj površini (XX) odnosno tzv. zbrojni signali (engl. sum peaks) uslijed jakog odziva bakra (YY). Radi preglednosti i dosljednosti, svi spektri u ovom izvještaju (u tabelama) prikazani su samo u linearnoj skali.*

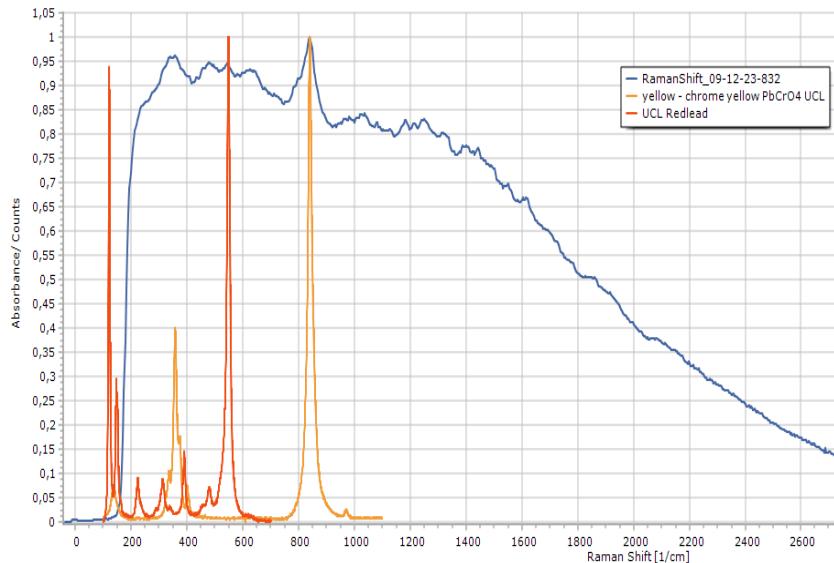
Sa skulptura Vere Fisher, Dubravke Dube Sambolec i Milene Lah bilo je uzeto nekoliko malih uzoraka trusne boje, koji su također analizirani i preko FT-IRa, prilikom čega je utvrđeno da se u svim slučajevima radilo o bojama s alkidnim vezivima.

### 3.1. Vera Fisher – Bez naziva, 1980.

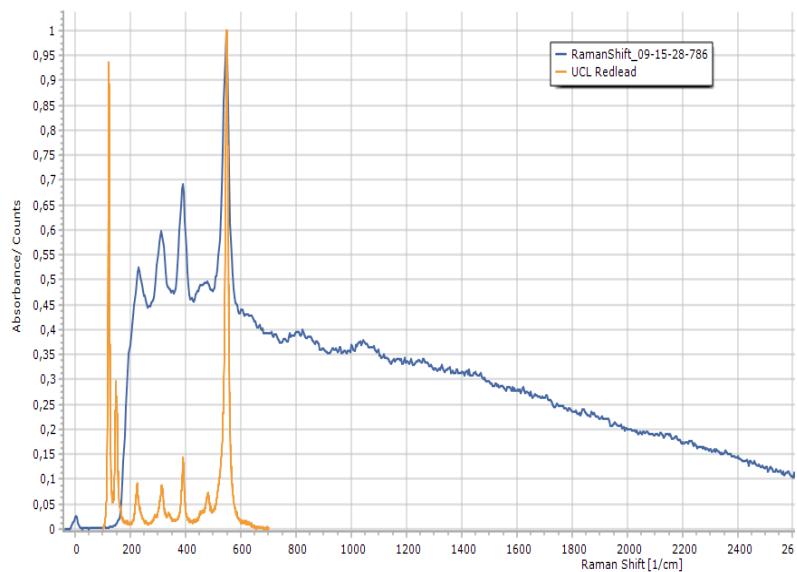


Slike 4 i 5 . Skulptura i proces mjerjenja XRFom

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
1	Žuta, žućkasti dio, gore	<b>Pb</b> , Ca, Cr, Fe, Zn, Ba (S)	Olovni kromat – kromova žuta, moguće i olvni oksid (minij) kao zaštita (probija kroz žutu boju iz donjeg sloja), barit kao punilo	
2	Metal, dio bez boje (nešto ostataka boje iz mjerne točke 1)	<b>Fe</b> , Pb, (Al, S, Ca, Cr, Cu, Zn)	Željezna skulptura s ostacima slojeva iz točke 1	



*Slike 6 i 7. Uzorak žute boje skinut sa skulpture (veličina ca. 5 x 8 mm), dio koji je bio djelomično već oljušten. Lijeva slika prikazuje gornji, žućkasti sloj boje (na donjem dijelu je vidljivo mehanički očišćeno područje na kojem je provedena Ramanova spektroskopija), desna slika prikazuje Ramanov spektar mjerен na uzorku (plavi spektar). Kroz usporedbu s bazom podataka potvrđeno je da se radi o kromovoj žutoj, s nešto signala minija (vjerojatno probija kroz žuti sloj, koji je izuzetno tanak)*



*Slike 8 i 9. Isti uzorak kao na slici 3, ali (donja) strana koja je bila u dodiru sa skulpturom (lijeva slika). Desna slika prikazuje Ramanov spektar mjerен na uzorku (plavi spektar). Kroz usporedbu s bazom podataka potvrđeno je da se radi o olovnom oksidu, tzv. miniju*

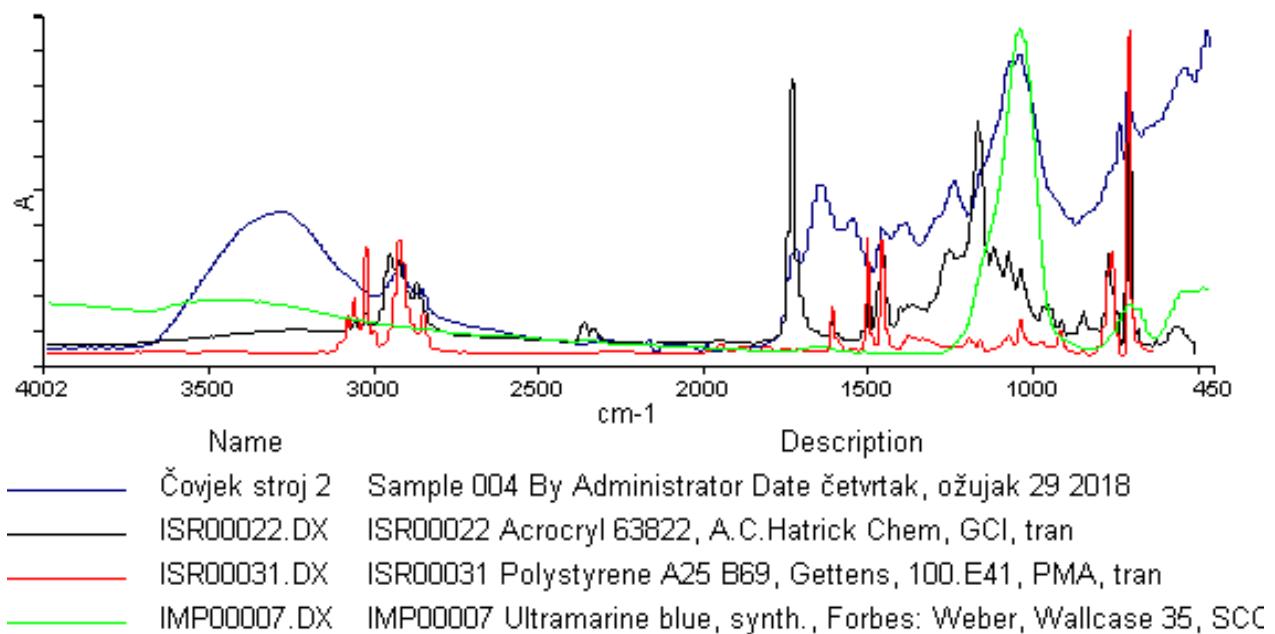
### 3.2. Ratko Petrić – Čovjek stroj, 1975.



Slike 10 i 11. Skulptura i proces mjerjenja XRFom

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
3	Siva	Ti, Ca, Fe, Zn, (Al, Si, S, K, Ba, Pb)	Titanov dioksid, cinkov oksid, moguće čađavo crna i nešto talka i barita kao punila	

4	Metalni dio, bez boje, pored br. 3	<b>Fe, Ti (Al, S, K, Ca)</b>	Željezna skulptura s ostacima slojeva iz točke 3	<p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>
5	Bijela, uz točke 3 i 4	<b>Ti, Ca, Fe, (Cu, Zn, Pb)</b>	Titanov dioksid, željezni oksid	<p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>
6	Metal	<b>Cu, Fe, Zn, Sn, (Pb)</b>	Bronca	<p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>
7	Metal, s korozijom	<b>Cu, Cl, Fe, Zn, Sn, (Pb)</b>	Bronca, korodirana, moguće kroz klorom bogate soli	<p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>

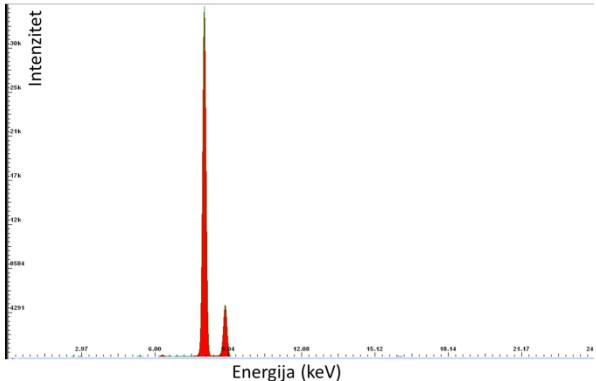
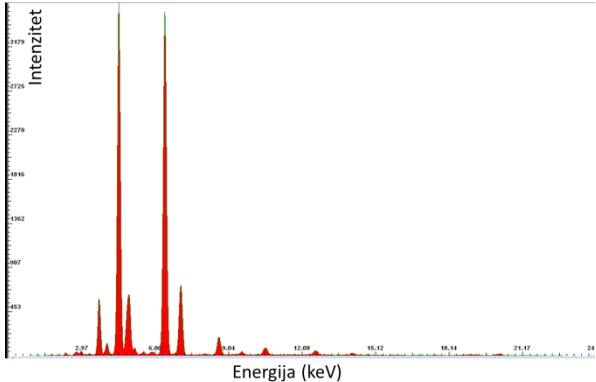


*Slika 12. Rezultati dobiveni FT-IR analizom na uzorku plastične mase iz „glave“ skulpture Čovjek stroj. Kroz usporedbu s bazom podataka, vidljivo je da se radi o kopolimeru stirena i akrila s vjerojatno dodanim sintetskim ultramarinom.*

### 3.3. Mila Kumbatović – Fontana, 1975.

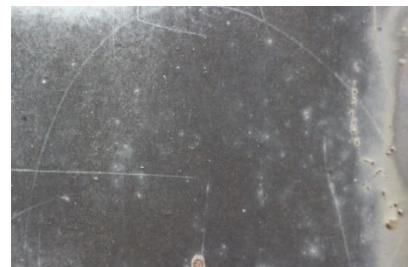


Slike 13-15 . Skulptura za vrijeme mjerena i detalji skulpture

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
8	Metal, mali oblik „mjedeni“ detalj	Cu, (S, Fe)	Praktički čisti bakar (bez očekivanog cinka)	 <p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>
9	Siva, dio na željeznom ostatku skulpture	Ti, Ca, Fe, Zn, (Al, Si, S, K, Ba, Pb)	Titanov dioksid, cinkov oksid, moguće čađavo crna i nešto talka i barita kao punila	 <p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>

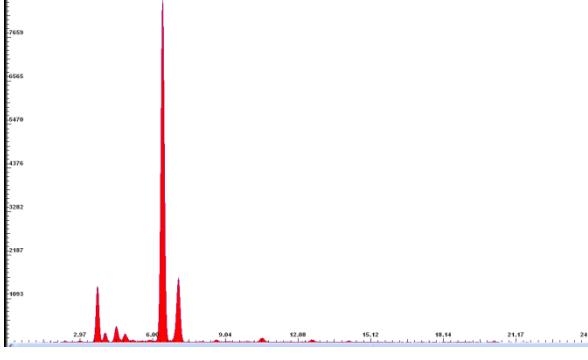
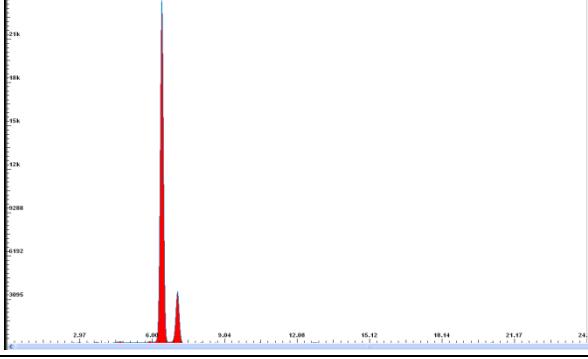
10	Bijela	<b>Ti, Fe, Ca, Zn, Pb, (Al, Si, S, K, Cu)</b>	Titanov dioksid, željezni oksid, željezna skulptura	<p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>
11	Metal, pored sive i bijele	<b>Fe, Ca, Ti, (Al, Si, P, S, K, Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb)</b>	Željezna skulptura, nešto ostataka titanovog dioksida	<p>Intenzitet</p> <p>Energija (keV)</p>

### 3.4. Branko Ružić – Vrata, 1984.



Slike 16-20 . Skulptura za vrijeme mjerjenja i detalji površine

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
12	Crvena	Fe, Ca, Ti, (Cr, Mn, Ni, Cu, Pb)	Željezni oksid	

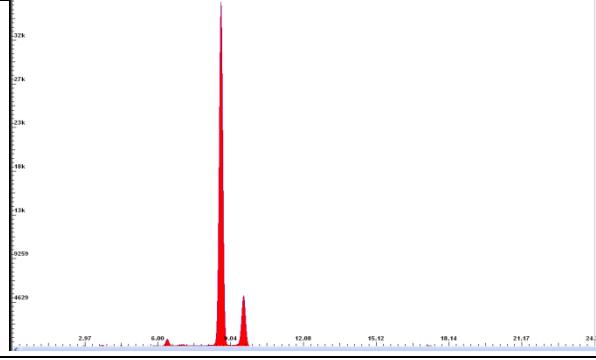
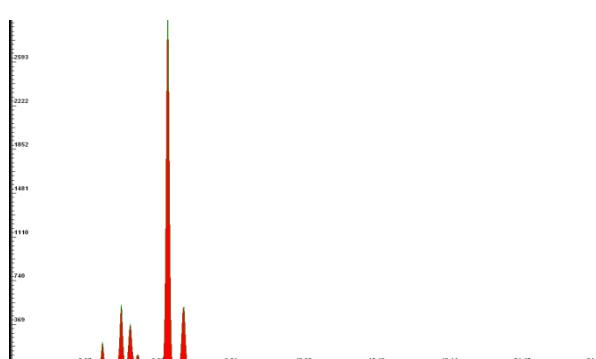
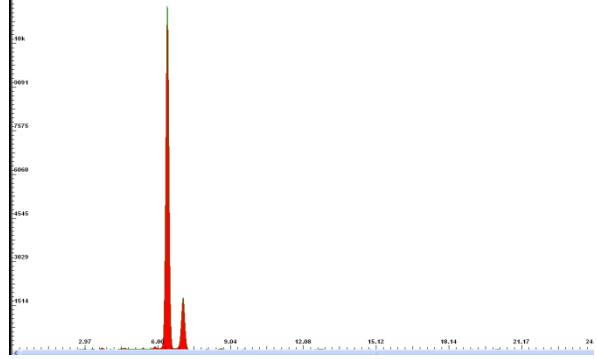
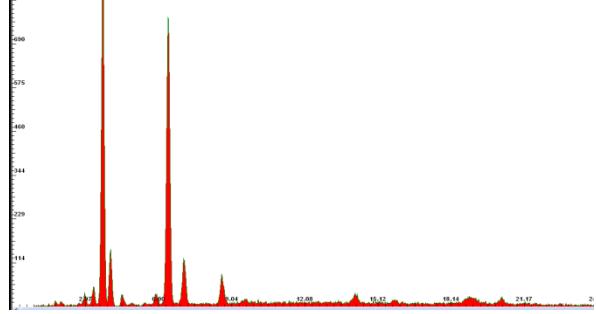
13	Crna	<b>Fe, Ca, Zn, Ba, Pb, (S, Mn, Cu, Ni)</b>	Željezna podloga, moguće sa slojem željeznog oksida, organske crne s kredom i baritom kao punilom (moguće i cinkom kao zaštitom)	
14	Metal, sama skulptura	<b>Fe, (K, Ca, Mn, Cu, Zn, Pb)</b>	Željezo	

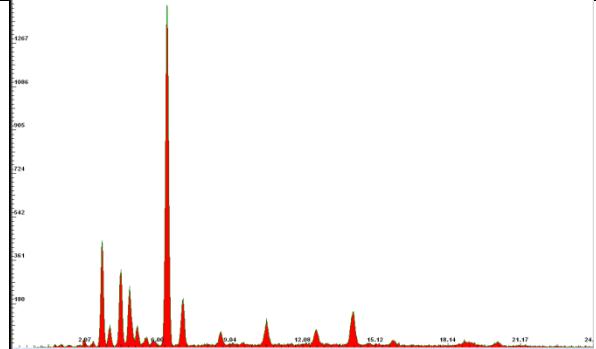
### 3.5. Milivoje Babović – Skulptura V, 1981.



Slike 21 i 22. Skulptura za vrijeme mjerjenja i detalj površine

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
15	Sivo-crna	Fe, Ca, Zn, Ba, (Si, S, K, Sr, Pb)	Željezna podloga, moguće sa slojem željeznog oksida, organske crne s kredom i baritom kao punilom (moguće i cinkom kao zaštitom)	

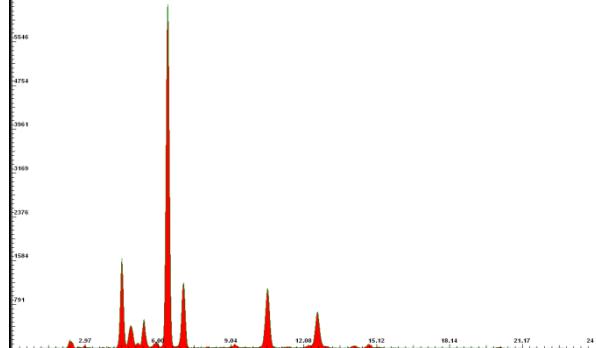
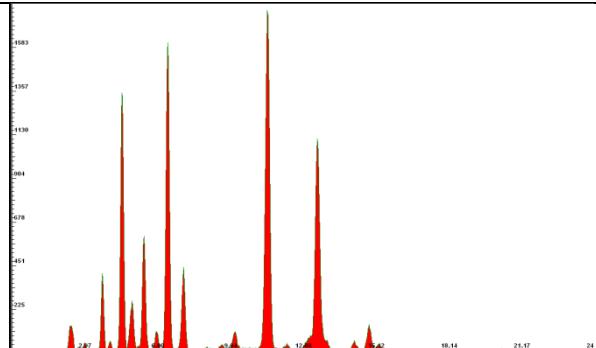
16	Cijev	<b>Zn, Fe,</b> (Al, S, K, Ca, Ti, Mn, Co)	Pocinčana cijev	
17	Crna na metalu, na bazi skulpture	<b>Fe, Ca,</b> Zn, Ba, Pb, (Si, P, S, K, Cu, Sr)	Željezna podloga, moguće sa slojem željeznog okсиda, organske crne s kredom i baritom kao punilom (moguće i cinkom kao zaštitom)	
18	Čisti metal, na bazi, pored br. 17	<b>Fe, (K,</b> Ca, Mn, Cu, Zn, Pb)	Željezna baza	
19	Beton na bazi	<b>Ca, Fe,</b> Si, K, Mn, Zn, (Ti, Sr)	Beton, snimljeno radi usporedbе s mјerenjem br. 20	

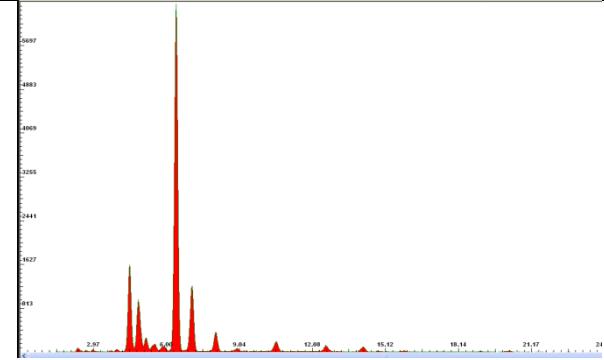
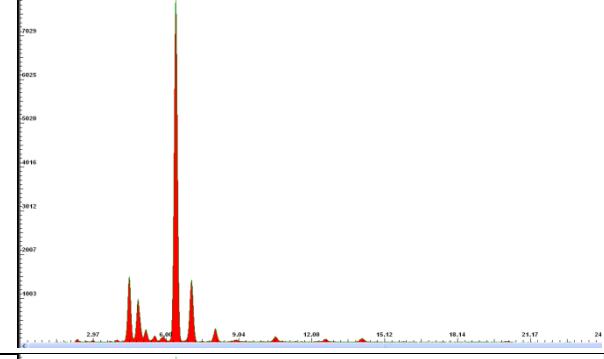
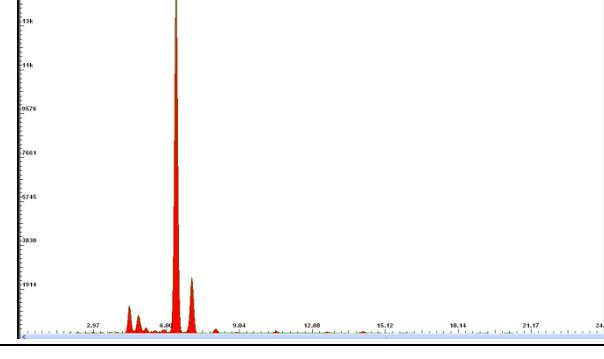
20	Crna na betonu, pored br. 19	<b>Fe, Ca, Zn, Ba, Pb, (Si, S, K, Mn)</b>	Ovom metodom nije moguća sigurna identifikacija	
----	------------------------------	---	---	--

### 3.6. Erik Lovko – Stup puzzle, 1978.

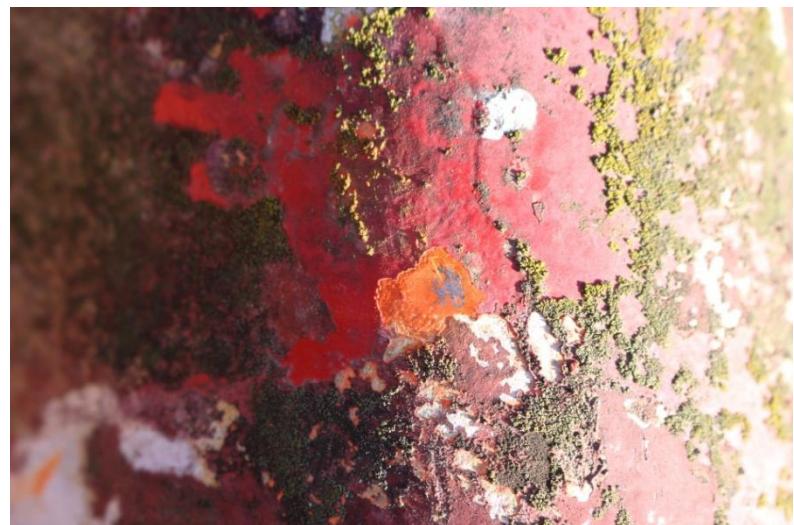


Slike 23 i 24. Skulptura za vrijeme mjerena i detalj površine

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
21	Žuta1, unutarnja, donja žuta	<b>Fe, Cr,</b> Ba, Pb, (S, K, Ti, Sr)	Željezni oksidi, kromova žuta (olovni kromat), barit, olovno bijela	
22	Žuta2, gornja žuta	<b>Ti, Fe,</b> <b>Pb</b> , Ca, Cr, (Cu, Zn)	Željezni oksidi, kromova žuta (olovni kromat), titanova bijela, kreda, olovno bijela	

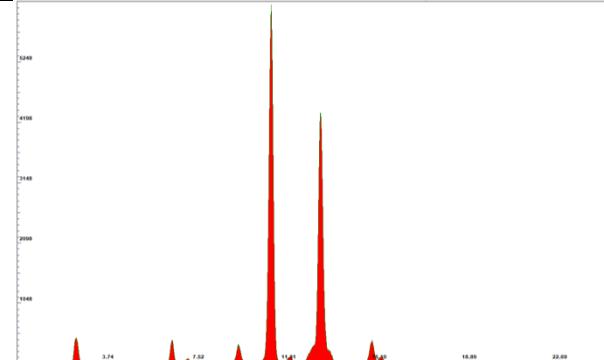
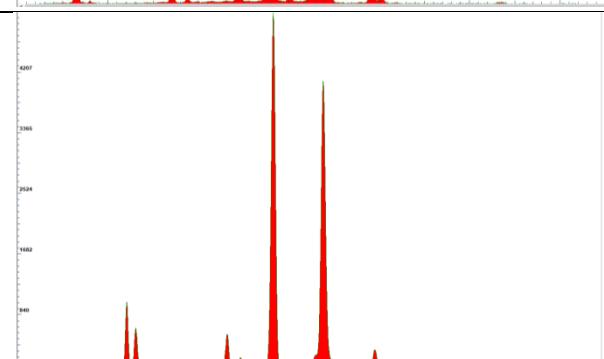
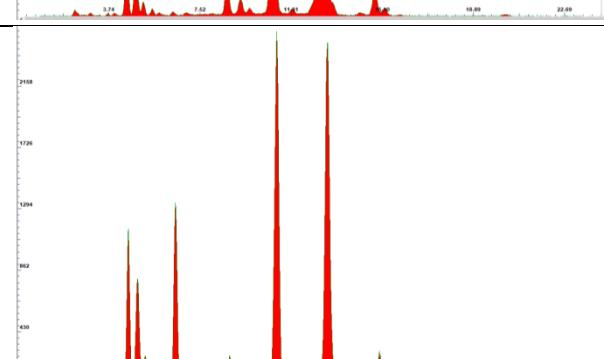
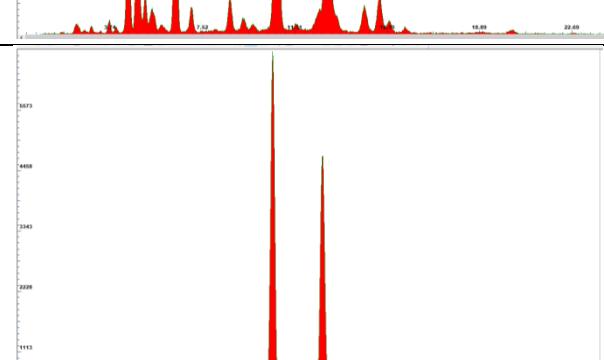
23	Plava1, gornja, deblja	<b>Fe</b> , Cu, Ba, Pb, (Ca, Mn)	Plava na bazi bakra (moguće bakreni ftalocijanin), barit	
24	Plava2, donja, unutarnja	<b>Fe</b> , Cu, Ba, Pb, (Ca, Mn)	Plava na bazi bakra (moguće bakreni ftalocijanin), barit, nešto manje olovno bijele nego u br. 23	
25	Metal, ispod plavih, lijevo od br. 23 i 24	<b>Fe</b> , Ba, (S, K, Cr, Cu, Pb)	Željezo, s malo ostataka barija	

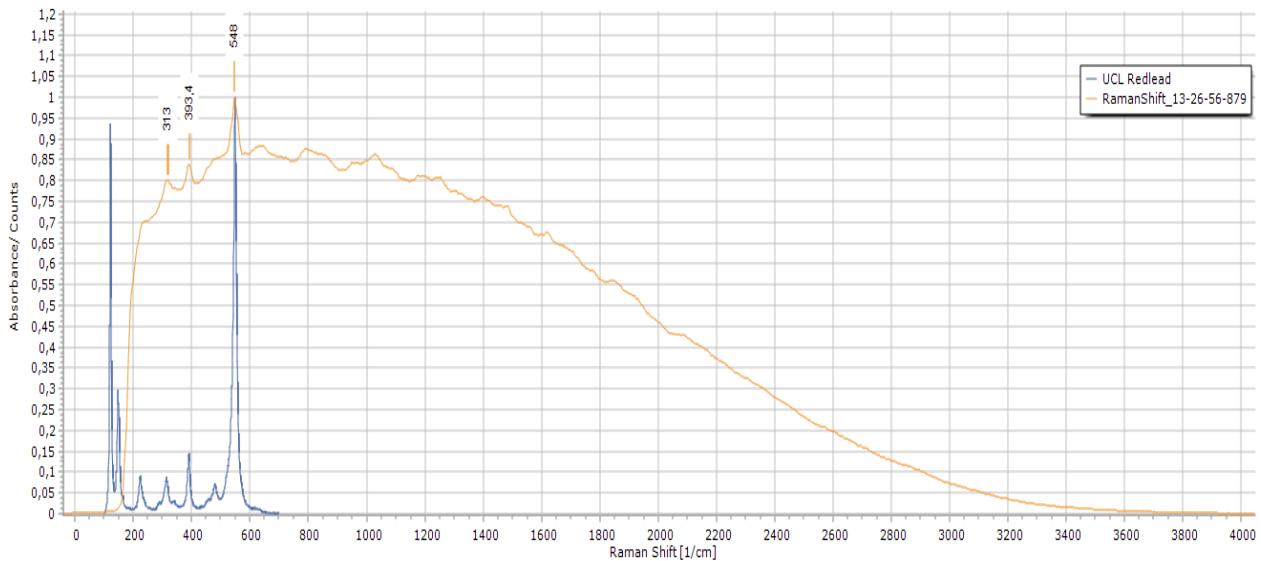
### 3.7. Dubravka Duba Sambolec – Ritam, 1978.



Slike 25 i 26. Skulptura i detalj površine

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
26	Metal, ostrugani narancasti dio (ali i s malo ostataka narancaste)	Fe, Pb, (Al, S, Cr, Cu)	Željezo, ostaci minija	

27	Narančasto-crvena	<b>Pb, Fe,</b> (Cu, Zn)	Olovni oksid (minij)	
28	Crvena1, lijevo od 27, prva, donja crvena	<b>Pb, Zn,</b> Ba, (Ca, Fe, Sr)	Nedefinirana crvena, nešto olvognog oksida (minija), cinkov oksid, barit	
29	Crvena2, gornja crvena	<b>Fe, Ba,</b> <b>Pb, Ca,</b> Zn, Sr, (Si, K, Cu)	Nedefinirana crvena, crveni željezni oksid, olvovi oksid (minij), cinkov oksid, barit	
30	Bijela	<b>Pb, (Si,</b> Fe, Sr)	Olovno bijela	

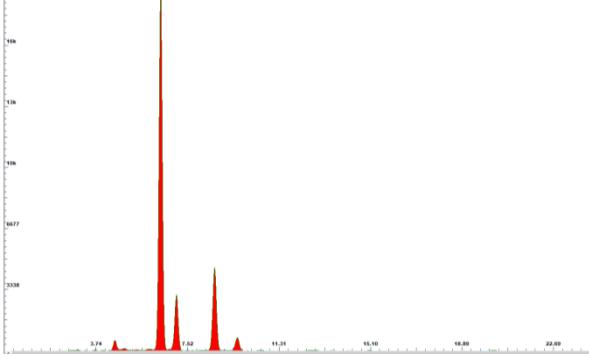
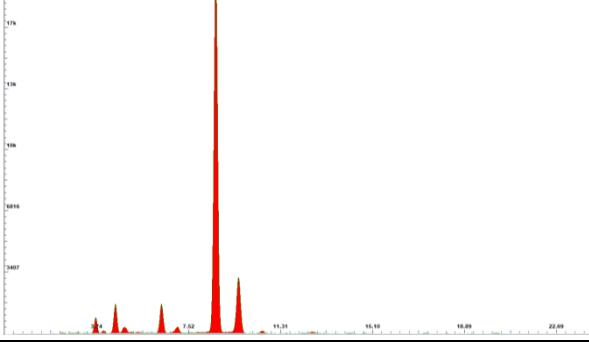


*Slika 27. Spektar snimljen Ramanovom spektroskopijom na narančasto-crvenom području (XRF mjerna točka br. 27). Spektru je dodan referentni spektar (plavi spektar) na standardnom uzorku olovno crvene (minij). Poklapanje na Ramanovim pomacima od 313, 393 i 548 cm<sup>-1</sup> ukazuje na korištenje tog pigmenta. Iako je za pobudu korišten IR laser od 785 nm, koji je manje osjetljiv na fluorescirajuća svojstva materijala od uobičajenih Raman lasera u vidljivom području (npr. 532nm i 633 nm), relativno jaka fluorescencija prouzročila je snažan šum u spektru i sakrila slabije Ramanove signale iz uzorka.*

### 3.8. Zvonimir Kamenar – Leptir, 1982.



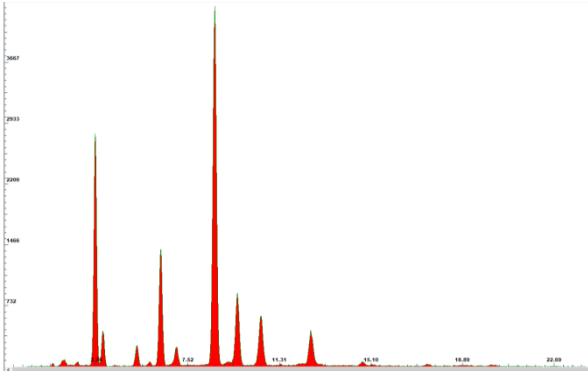
Slike 28 i 29. Skulptura i detalj površine

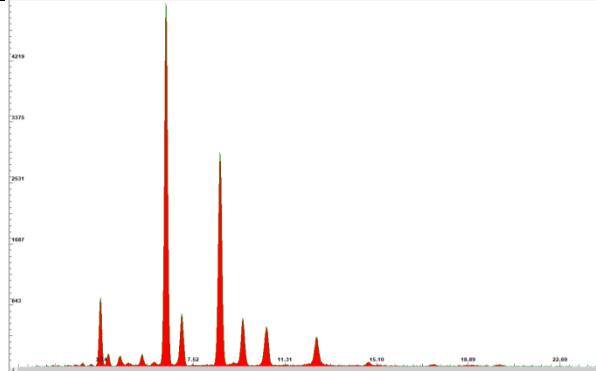
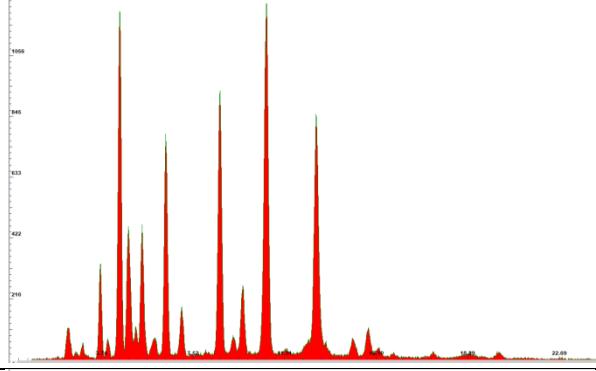
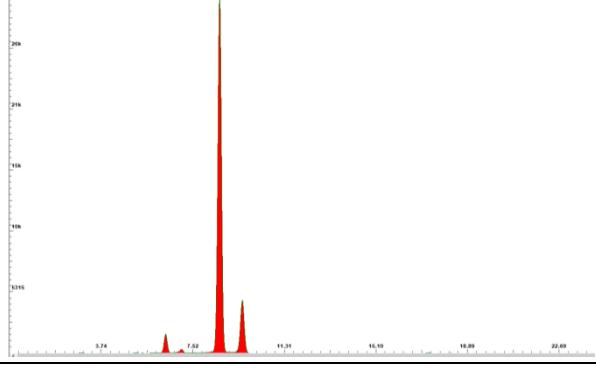
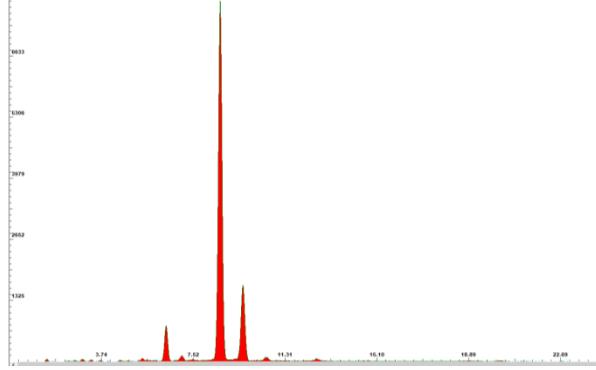
Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
31	Metal, korodirani	<b>Fe, Zn,</b> Ba, (S, K, Ca, Cr, Mn, Cu)	Željezo, s ostacima cinka i nešto barija	
32	Siva, preko metaла (br. 31)	<b>Zn, Ca,</b> Fe, Ba, (S, K, Sr)	Cinkova bijela, s baritom, kredom i moguće organskom crnom	

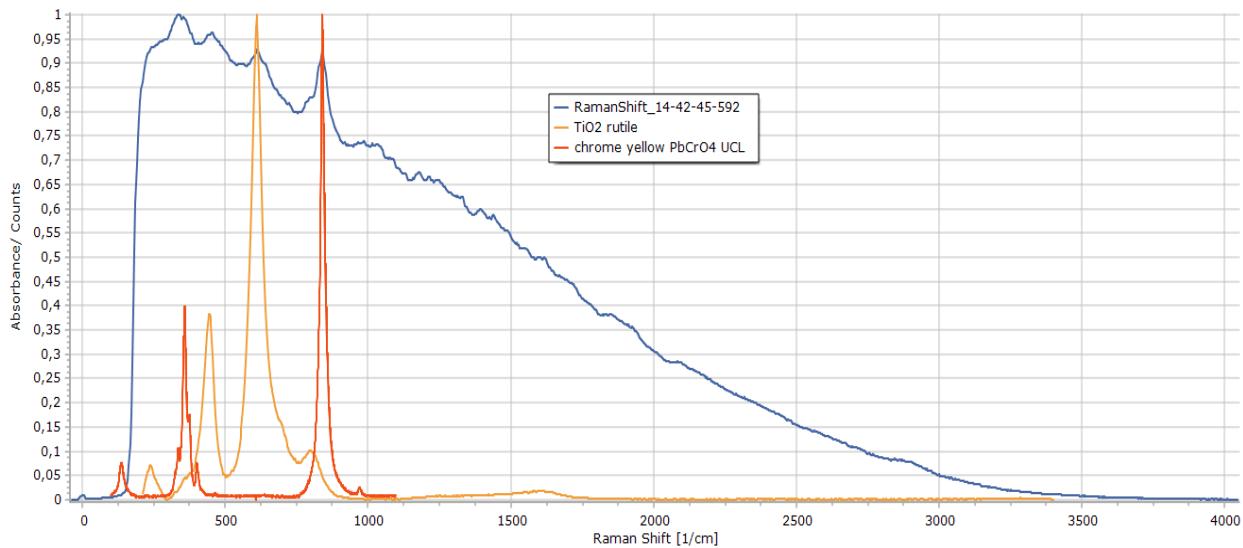
### 3.9. Milena Lah – Galebovo krilo, 1973.



Slike 30-32. Skulptura i detalji površine

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
33	Narančasta (najdonja)	Ca, Fe, Zn, Cr, Pb, (K, Mo)	Olovni oksid (minij), zaštita na bazi cinka (moguće cinkov kromat – pasivirajuće djelovanje na željezo), željezna podloga (struktura skulpture)	

34	Crvena, preko br. 33	<b>Fe,</b> <b>Zn,Ca,</b> Cr, Ba, Pb, (Al, Si, K, Mo)	Crveni željezni oksid preko br. 33, moguće cinkov kromat	
35	Žuta, preko crvene (br. 34)	<b>Cr, Fe,</b> <b>Zn, Ba,</b> <b>Pb</b> , Sr, (Mo)	Kromova žuta (olovni kromat), titanova bijela, vjerojatno s nešto cinka (moguće cinkov kromat)	
36	Metal, najdonji, ostrugani	<b>Zn, Fe,</b> (Al, S)	Pocinčana željezna skulptura	
37	Metal2, gornji sloj metala, ispod narančaste	<b>Zn, Al,</b> Fe, Pb, (K, Ca, Ti, Cr, Ni)	Područje aluminija (boje), pocinčana željezna skulptura, ostaci narančaste (br. 33)	



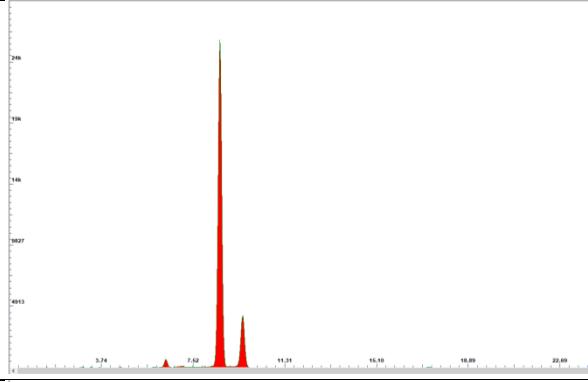
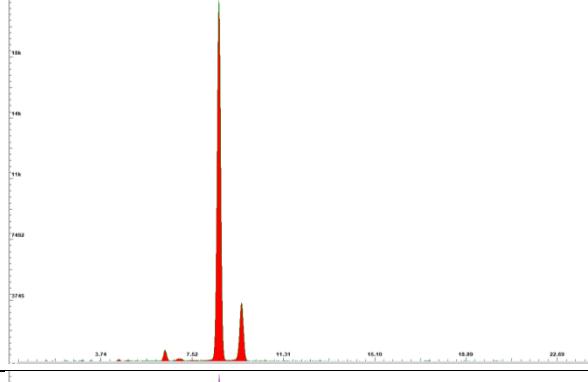
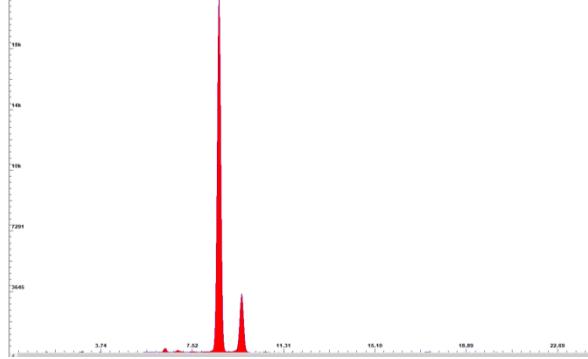
*Slika 33. Spektar snimljen Ramanovom spektroskopijom (plavi spektar) na žutom području (XRF mjerna točka br. 35). Spektar je preklopljen s referentnim spektrima (narančasti i crveni spektar) standardnih uzorkaka titanove bijele u rutil fazi i kromove žute. Poklapanje glavnih vrhova Ramanovih pomaka ukazuje na korištenje tih pigmenta. Iako je za pobudu korišten IR laser od 785 nm, koji je manje osjetljiv na fluorescirajuća svojstva materijala od uobičajenih Raman lasera u vidljivom području (npr. 532nm i 633 nm), relativno jaka fluorescencija prouzročila je snažan šum u spektru i sakrila slabije Ramanove signale iz uzorka*

### 3.10. Zlatko Zlatić – Zgurić i obitelj, 1978.



Slike 34 i 35. Skulptura i detalji površine s ucrtanim mjernim točkama na kojima su bila provedena XRF mjerena (brojevi odgovaraju rednim brojevima u tabeli ispod)

Red. broj/ mjerna točka	Broj/ime uzorka i opis mjernog područja	Detekt. elementi	Interpretacija rezultata/ komentar	XRF Spektar
38	Metal, bez boje	Fe, Zn, (Al, K, Ca, Mn, Cu, Pb)	Željezna struktura, nešto cinka i aluminija (ostaci od oguljenih gornjih slojeva)	
39	Srebrna (alu) boja	Zn, Al, Fe, (Pb)	Aluminijska boja, s udjelom cinka	

40	Tamno siva (oguljena srebrna br. 39), prvi sloj preko željeza	<b>Zn, Fe,</b> (Al, Si, P, S, K, Ca)	Zaštitini premaz na bazi cinka	
41	Zelena, preko srebrne (br. 39)	<b>Zn, Ba,</b> Fe, (Al, Si, P, S, K, Ca)	Ovom metodom nije moguće utvrditi zeleni pigment (povećana koncentracija Si, S, K, Fe, Ba)	
42	Srebrna2, odmah pored zelene br. 41	<b>Zn, Fe,</b> (Al, S, Ca)	Aluminijska boja, s udjelom cinka	

#### **4. Zaključak**

XRF-om detektirani elementi i preko njih interpretirani pigmenti (potvrđeni Ramanovom spektroskopijom) odgovaraju pigmentima očekivanim na skulpturama Parka skulptura u Sisku. Na uzorcima na kojima je provedena i FT-IR spektroskopija utvrđeno je i vezivo – alikidne smole. Slijedi lista pigmenata/premaza i njihovih kemijskih formula. Nekoliko boja nije bilo moguće utvrditi i to je navedeno u tabelama s rezultatima.

Kemijski sastavi interpretiranih boja/pigmenata:

olovno bijela –  $\text{PbCO}_3/\text{Pb}(\text{OH})_2$

kromova žuta –  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$

željezni oksid –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

minij –  $\text{Pb}_3\text{O}_4$

ultramarin (lazurit) –  $\text{S}_3^-$  i  $\text{S}_2^-$  ioni u natrijevoj alumino-silikatnoj matrici  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]S_n$

ftalocijanin plava (bakrov ftalocijanin) – sintetska organska plava na bazi bakra  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$

cinkov oksid –  $\text{ZnO}$

cinkov kromat –  $\text{ZnCrO}_4$

barit –  $\text{BaSO}_4$

kreda –  $\text{CaCO}_3$

titanov dioksid –  $\text{TiO}_2$