

RAMŪNAS MUSTEIKIS

## Smaltos pigmento tyrimas ir nustatymas meno kūriniuose

Kultūros vertybių išsaugojimas ateities kartoms tampa vis sudėtingesnis. Vienas svarbiausių tai lemiančių veiksnių – negrįžtami senėjimo procesai. Kūrinių irimo greitis priklauso nuo objekto cheminės sudėties, aplinkos sąlygų įtakos bei kitų veiksnių. Dėl šių priežasčių nuo seniausių laikų stengtasi naudoti ilgainiui minimaliai kintančias bei tarpusavyje derančias medžiagas. Įdomus atvejis – smaltos pigmentas. Šis pigmentas yra žinomas kaip inertiškas, t. y. atsparus įvairiems poveikiams: rūgščių, šarmų, temperatūros bei drėgmės svyravimams ir pan., tačiau pastebėta, jog ilgainiui pigmento spalva kinta. Spalvos blukimą aiškinančios teorijos remiasi pigmento dalelių chemine sudėtimi, gamybos technologijomis bei pigmento sąveika su aplinka.

Pagrindiniai smaltos pigmento tyrimo tikslai – nustatyti pigmento spalvos pokytį, sąveiką su skirtingais rišikliais bei identifikuoti pigmentą meno kūriniuose.

*Reikšminiai žodžiai:* smalta, UV-Vis spektrofotometrija, SEM/EDX, FT-IR spektroskopija, stiklas, rišikliai, pigmentai, linų sėmenų aliejus, gliutininiai klėjai, dirbtinis sendinimas, dažai.

### Smaltos pigmentas

Smaltos pigmentas ( $\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3$ ) – kobalto oksidais dažytas kalio silikatinis stiklas, turintis įvairių priemaišų: vario (Cu), mangano (Mn), geležies (Fe), natrio (Na), kalcio (Ca), nikelio (Ni), aliuminio (Al) bei arseno (As) oksidų. Rašytiniuose šaltiniuose nurodoma gana skirtinga smaltos pigmento sudėtis: silicio dioksido ( $\text{SiO}_2$ ) kiekis svyruoja nuo 66 % iki 72 %, kalio oksido ( $\text{K}_2\text{O}$ ) – nuo 10 % iki 21 %, kobalto oksido (CoO) – 2–18 %, bei kai kuriose pigmento rūšyse galima aptikti iki 8 % arseno (III) oksido ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Pigmento spalva gali kisti nuo šviesiai iki tamsiai mėlynų atspalvių. Optimalus dalelių dydis turėtų būti didesnis

nei 10  $\mu\text{m}$ . Kai dalelės yra smulkesnės nei 10  $\mu\text{m}$ , stebimas spalvos intensyvumo sumažėjimas. Ši savybė menininkams kėlė sunkumų ruošiant norimo atspalvio, homogeniškus dažų mišinius. Smaltos dalelės laikomos chemiškai inertiškomis; jos atsparios šarmų, rūgščių, aplinkoje esančių reaktingų dujų bei elektromagnetinės radiacijos (regimoji šviesa, ultravioletinė spinduliuotė) poveikiui. Dėl to smaltą galima maišyti su kitais pigmentais. Pigmentas turi aiškias chronologines panaudojimo ribas (XV–XVII a.), tai labai palengvina meno kūrinių datavimo bei autentiškumo nustatymo procesus [1–5].

Kadangi smalta yra stiklas, būtų galima daryti prielaidas apie pigmento ilgaamžiškumą, atsparumą aplinkos poveikiui (temperatūros, santykinio oro drėgno svyravimams), tačiau ilgainiui stebimas pigmento dalelių skaidrėjimas. Tikėtina, jog spalvos pokytį lemia keli veiksniai: šarminių dalelių sąveika su rišikliu, pigmento ir rišklio lūžio rodiklių įtaka, sąveika su kitais pigmentais ir priedais, esančiais dažuose (sikaityvai ir kt.) [2, 5, 6].

Smaltos lūžio rodiklis, priklausomai nuo sudėties, yra nuo 1,46 iki 1,55. Lyginant su kitais pigmentais, smaltos lūžio rodiklis mažesnis, pavyzdžiui, kobalto stanato – 1,84, o azurito – 1,775. Smaltos dažuose esančių rišiklių lūžio rodikliai kinta vykstant senėjimo procesams (oksidacijai, fotocheminiams procesams) ir dažniausiai padidėja. Kuo didesnis rišklio lūžio rodiklis, tuo labiau išskaidoma pigmento atspindėta šviesa, sumažėja spalvos intensyvumas [3, 5, 6].

Svarbu tai, jog stiklas sąveikauja su vandeniniais tirpalais [5], ne išimtis ir smaltos pigmentas. Sąlytis su aplinkoje esančia drėgme dažniausiai pasireiškia sienų tapyboje; drėgmės kiekis aplinkoje nėra didelis, tačiau pasiskirstęs netolygiai. Tai lemia garų kondensacija, kapiliarinis vandens judėjimas pro sienas, drėgmės patekimas į patalpas per pastato pamatus ar stogą. Istoriniuose šaltiniuose duomenų apie smaltos nuskaidrėjimą neaptikta, tai leidžia daryti prielaidą apie šio proceso lėtumą [2, 4–7].

Kai kurios pigmento blukimą aiškinančios teorijos remiasi tuo, kad pigmento gamybai naudoto potašo ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sudėtyje esantys kalio jonai migruoja iš stiklo matricos, jų vietoje lieka vakansijos – kristalinės gardelės defektai, lemiantys smaltos blukimą. Laisvi kalio jonai sąveikauja su aliejiniuose riškliuose esančiomis sočiosiomis riebalų rūgštimis ir sudaro junginius, vadinamus riebalų rūgščių druskomis arba muilais [6].

### **Imitaciniai tapybos kūrinių modeliai**

Prieš atliekant istorinių objektų tyrimus atlikta imitacinių tapybos



1 pav.  
Imitaciniai tapybos  
kūrinio modeliai prieš  
dirbtinį sendinimą ir po jo

kūrinio modelių analizė. Tam tikslui buvo paruošti 8 mėginiai ant objektinių stiklelių ir 16 mėginių ant medinio gruntuoto bei medinio įklijinto pagrindų. 4 mėginiai ant objektinių stiklelių bei 8 ant medinio pagrindo panaudoti dirbtiniam sendinimui.

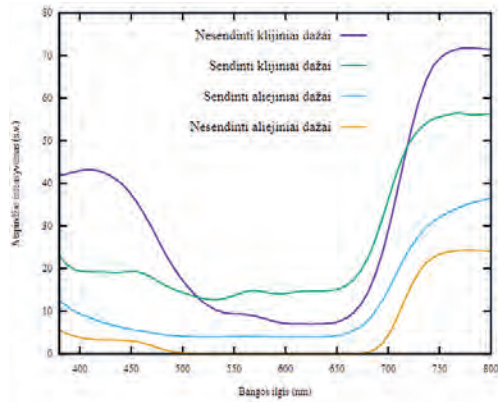
Eksperimentui naudoti pigmentai: *Smalte standart 10000* (*Kremer Pigmente*, Vokietija) – stambios pigmento dalelės; *Smalte extra fein 10010* (*Kremer Pigmente*, Vokietija) – smulkios dalelės. Pagaminti dažai su linų sėmenų aliejumi *Pigment* (Rusija) bei 10 % veršelių odos klijais (*Kremer Pigmente*, Vokietija). Dažais padengti objektiniai stikliai bei mediniai pagrindai, kurių viena dalis gruntuota, kita – įklijinta.

Modeliai ant objektinių stiklelių sugrupuoti pagal tai, koks rišiklis (A – linų sėmenų aliejus, K – gliutininiai klijai) ir pigmentas (00 – *Smalte standart*, 10 – *Smalte extra fein*) naudoti bei, ar mėginys yra sendintas (S – sendintas). Tuo tarpu mėginiai ant medinių pagrindų suklasifikuoti pagal pagrindo paruošimo tipą (K – pagrindas įklijintas, G – gruntuotas); nelyginiai skaičiai žymi, jog dažų rišiklis yra linų sėmenų aliejus, lyginiai – gliutininiai klijai. Taip pat nurodoma, ar mėginys sendintas (sendintas – S, nesendintas – N).

### Dirbtinis sendinimas

Padidinus sistemos temperatūrą, daugelis cheminių procesų vyksta intensyviau, tačiau nagrinėjamu atveju tik aukštesnės temperatūros nepakanka. Stiklo degradacijai reikalinga drėgmė [5], todėl šiam tikslui naudotas eksikatorius, į kurio vidų įpilta sotaus (60 °C temperatūroje) natrio chlorido (NaCl) tirpalo [8]. Inde imitaciniai modeliai sandariai uždaryti ir įdėti į terminio sendinimo krosnį, kurioje palaikyta 60 °C temperatūra. Eksperimentas vyko 740 valandų. Imitacinių tapybos kūrinio modelių nuotraukos prieš sendinimą ir po jo pateiktos 1 paveiksle.

2 pav.  
UV-Vis šviesos  
atspindžio intensyvumo  
priklausomybė nuo  
bangos ilgio



### UV-Vis spektrofotometrija

Metodas, kuriuo galima objektyviai nustatyti spalvos pokytį – UV-Vis spektrofotometrija. Spalvos apibūdinimui sukurta keletas koordinatių sistemų, skaičiavimams atlikti naudotos dvi – CIE  $L^*a^*b^*$  bei  $L^*C^*h^*$  – sistemos [9, 10].

Imitacinių mėginių UV-Vis spektrofotometriniams tyrimams naudotas *Ocean Optics Flame* UV-Vis spektrofotometras. Registruojamo atspindėtos šviesos bangos ilgio ribos – 200–850 nm. Tyrimo metu fiksuota krintančios šviesos atspindžio priklausomybė nuo bangos ilgio naudojant kompiuterinę programą *Ocean View*. Iš gautų šviesos atspindžio intensyvumo ir bangos ilgio duomenų kompiuterine programa *Gnuplot* nubrėžti atspindžio spektrai.

2 paveiksle palyginimui pateikti nesendintų ir sendintų aliejinių bei klizinių dažų UV-Vis spektrai. Pasitelkus matavimų metu gautas spalvų koordinates, apskaičiuoti spalvų pokyčiai  $\Delta E$  [10]. Duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė

#### Imitacinių modelių bendras spalvos pokytis $\Delta E$

Mėginys	$\Delta E$	Mėginys	$\Delta E$	Mėginys	$\Delta E$
A00	-	NG1	27.55	NK1	34.13
A10	-	NG2	41.05	NK2	40.45
K00	46.15	NG3	29.55	NK3	28.44
K10	55.16	NG4	39.5	NK4	40.98

### ATR FT-IR spektroskopija

Siekiant apibūdinti sąveiką tarp smaltos pigmento ir skirtingų rišiklių, analizei naudoti imitaciniai tapybos kūrinių modeliai. FT-IR analizei naudotas *Bruker Optics ALPHA* FT-IR spektrometras. Spektrai užrašyti 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  intervale. Mėginių spektrai užrašyti juos prispaudus prie deimantinio kristalo. Duomenų apdorojimui naudota *OPUS 7.2* programinė įranga.

Dažų mėginiuose su gliutininiais klijais stebima bendra tendencija – klijams būdingų smailių intensyvumų sumažėjimas žymi rišiklio destrukciją. Taip pat bendri pokyčiai pastebėti ir sendintų aliejinių dažų spektruose. Ties bangos skaičiumi  $\sim 1561 \text{ cm}^{-1}$  stebima intensyvi absorbcijos smailė patvirtina prielaidą apie aliejaus ir pigmento sąveiką – susidarė kalio ir riebiųjų rūgščių druskos [6].

3 pav. pateiktame odos klijų spektre matomos smailės, būdingos baltyminės struktūros junginiams:  $\sim 3292 \text{ cm}^{-1}$  N-H valentinių virpesių absorbcijos smailė,  $1628 \text{ cm}^{-1}$  esanti smailė žymi amidinės grupės C = O virpesius, o  $1540 \text{ cm}^{-1}$  – deformaciniai N-H virpesiai.

Nesendinto (K10) mėginio FT-IR spektre, pateiktame 3 pav., galima nesunkiai identifikuoti dažų sudėtyje esančius gliutininius klijus. Mėginiui būdingos smailės ties  $3277 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1644 \text{ cm}^{-1}$  ir  $1556 \text{ cm}^{-1}$  atitinka odos klijams būdingas absorbcijos vertes [11, 12].

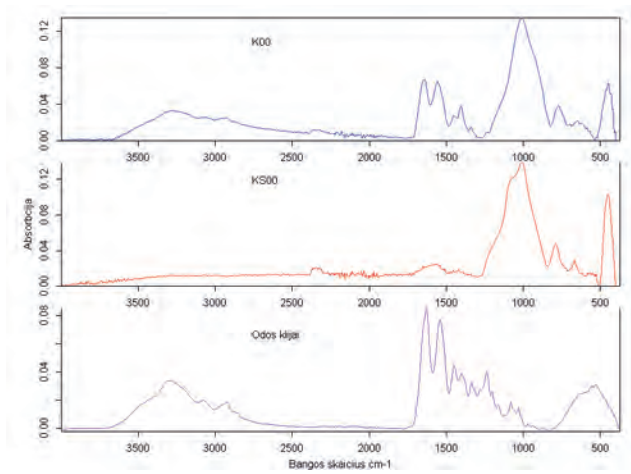
Analogiškai, 3 pav. pateiktam atvejui, mėginiuose K10 ir KS10 (4 pav.) nustatomas smaltos pigmentas:  $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$  smailė žymi Si-O-Si valentinius asimetrinius virpesius, o smailė ties  $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$  – valentinius simetrinius. Taip pat  $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$  esanti smailė priskiriama deformaciniams O-Si-O svyravimams [6].

4 pav. esančiame 740 val. sendinto mėginio (KS10) spektre nematyti absorbcijos smailių, būdingų odos klijams, tai rodo rišiklio destrukciją.

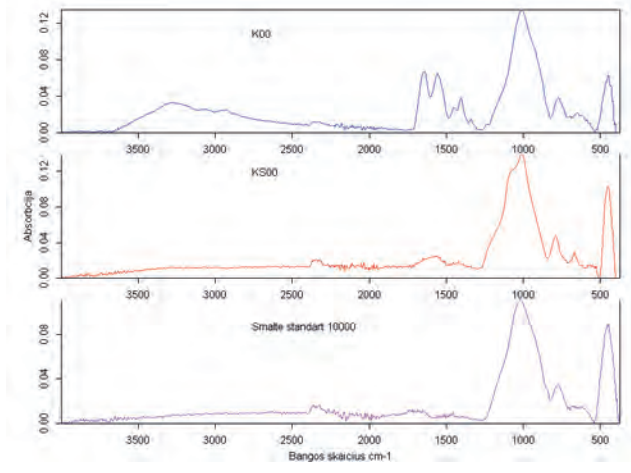
5 pav. pateiktų mėginių (A10 bei AS10) spektruose – ryškios absorbcijos smailės, būdingos linų sėmenų aliejui: 3100–3600  $\text{cm}^{-1}$  intervale stebimi O-H virpesiai, dvi smailės ties  $\sim 2921 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\sim 2852 \text{ cm}^{-1}$  žymi prieš sp<sup>3</sup> hibridizuotų anglies atomų esančių C-H ryšių virpesius.

Aliejuje esančioms nesočiosioms riebalų rūgštims būdingi C = O funkcinės grupės virpesiai, kuriems priskiriama intensyvi absorbcijos smailė ties  $\sim 1736 \text{ cm}^{-1}$ . Ši smailė stebima nesendinto mėginio (A10) bei linų sėmenų aliejaus spektruose (5 pav.). Kadangi dažų gaminimui buvo naudotas senas linų sėmenų aliejus, galima įtartai apie jame įvykusius virsmus. Mėginiui A10 bei sėmenų aliejui charakteringos smailės ties  $1660 \text{ cm}^{-1}$  ir  $1664 \text{ cm}^{-1}$  atitinka C-O ryšio absorbciją. Smailės ties šiais

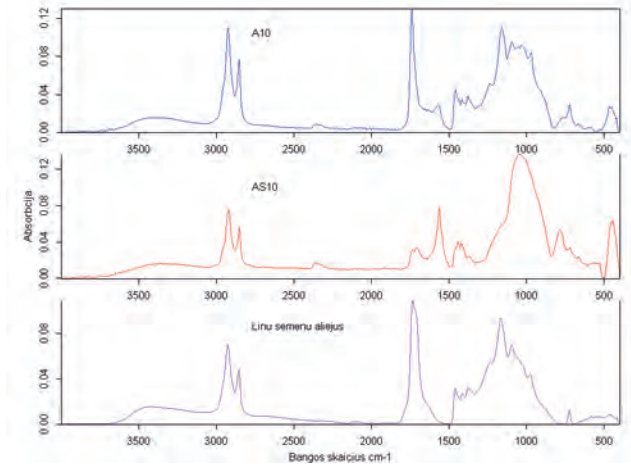
3 pav.  
Klijinių dažų FT-IR spektrai su palyginimui pateiktu odos klijų spektru; K00 – prieš sendinimą, K500 – po sendinimo



4 pav.  
Klijinių dažų FT-IR spektrai su palyginimui pateiktu naudoto smaltos pigmento spektru; K00 – prieš sendinimą, K500 – po sendinimo



5 pav.  
Aliejinių dažų FT-IR spektrai su palyginimui pateiktu rišiklio spektru; A10 – prieš sendinimą, AS10 – po sendinimo



bangos skaičiais žymi -C-O-O-C- peroksidinius tiltelius, susidariusius polimerizacijos procesų metu. Aliejaus bei nesendinto mėginio (A10) spektruose smailė, esanti ties  $\sim 723 \text{ cm}^{-1}$ , žymi ilgagrاندžių junginių  $\text{sp}^2$  hibridizuotų C atomų deformacinius  $\text{CH}_2$  virpesius [12].

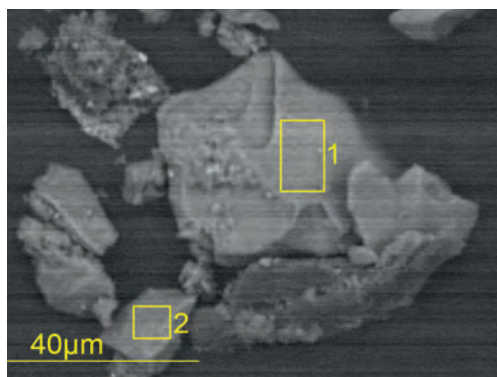
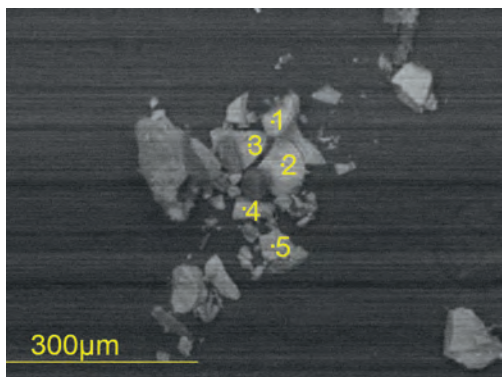
### SEM/EDX analizė

Tyrimams SEM/EDX metodu buvo pasirinkti du skirtingi smaltos dažų mėginiai iš Vilniaus universiteto Joachimo Lelevelio salės sieninės tapybos kūrinių (1 – salės skliauto tapyba, 2 – pietinės sienos tapyba). Atlikta ir šiuolaikinės gamybos smaltos pigmento (*Kremer Pigmente Smalte extrafein 10010*) analizė.

SEM/EDX analizei naudotas *Hitachi TM3000* skleidžiamasis elektroninis mikroskopas su rentgeno spindulių dispersijos detektoriumi. Greitinančioji įtampa – 5 kV bei 15 kV, galimas didinimas – 15–30 000 kartų. Atspindėtų elektronų sukuriama vaizdas priklauso nuo greitinančios įtampos – kuo ji mažesnė, tuo skiriamoji geba blogesnė, kuo didesnė – tuo skiriamoji geba geresnė, tačiau su galingu elektronų spinduliu lengvai pažeidžiami kai kurie tiriamieji mėginiai. Smaltos pigmento dalelės yra stikliškos bei gana atsparios įvairiems poveikiams, todėl, siekiant tiksliau ištirti pigmento sudėtį bei apibūdinti dalelių morfologiją, naudota 15 kV greitinančioji įtampa. Tyrimui pasirinkti du analizės būdai: taškinė bei pasirinkto ploto analizė.

2 mėginio SEM vaizdai pateikti 6 pav., kuriame stebimos dalelės yra netaisyklingų formų, aštrių briaunų – šios ypatybės būdingos smaltos pigmento dalelėms.

Remiantis 2 mėginio EDX matavimų duomenimis, pateiktais 2 lentelėje, nustatoma tiriamosios medžiagos sudėtis: Si (silicis) bei O (deguonis) žymi, jog tiriamasis objektas yra stiklas. K (kalio) buvimas parodo, jog stiklas – kalio silikatinis. Ca (kalcis) – stiklui stabilizuoti galimai naudotos  $\text{Ca}^{2+}$  druskos. Aptiktas Co (kobaltas) rodo, jog tiriamasis objektas – smaltos pigmentas. Remiantis aptiktomis Fe (geležies) bei As (arseno) priemaišomis darome išvadą, jog gamybai naudoti kobalto (II, III) oksidai, gauti iš kobalto rūdų [13].



6 pav. 6a ir 6b – 2 mėginio SEM vaizdai

2 lentelė Matavimų rezultatai; kiekis masės %

Nr.	C	O	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	As
6a pav.									
1	26.786	51.401	0.264	13.794	1.862	0.546	0.479	0.305	3.495
2	60.664	21.015	-	9.359	0.535	0.809	0.565	1.106	0.511
3	53.372	15.276	0.361	20.562	0.790	1.499	0.484	0.636	1.459
4	61.650	27.388	-	4.636	1.294	0.848	1.089	1.832	0.452
5	40.198	34.395	0.636	13.756	0.477	1.721	2.480	0.325	1.502
6b pav.									
1	37.168	39.023	-	16.863	0.428	0.464	0.228	0.456	2.561
2	29.224	47.728	-	15.494	0.797	0.598	0.587	0.453	2.863

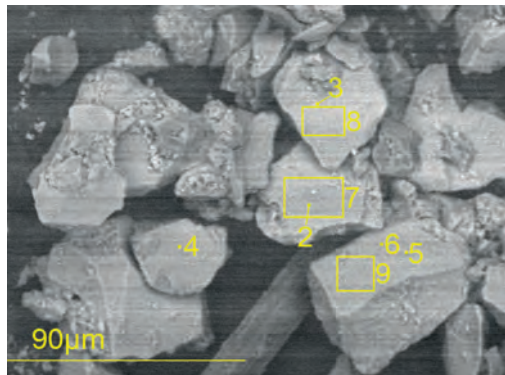
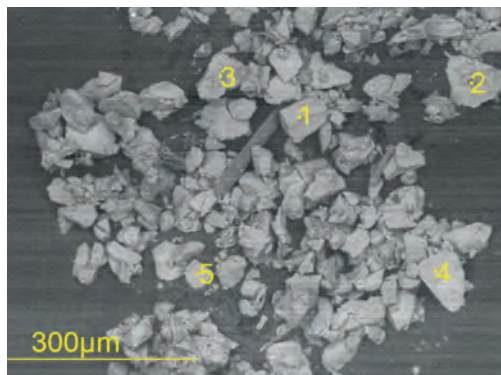
Detaliau analizuojant 1 mėginio SEM vaizdus, pateiktus 7 pav., stebimos dalelės, kaip ir 2 mėginio atveju, yra netaisyklingų formų, aštrių briaunų.

3 lentelėje pateikti 1 mėginio EDX analizės duomenys. Nustatytos Si bei O vertės rodo, jog analizuojamoji medžiaga yra stiklas. Santykinai didelis K kiekis parodo, kad stiklo gamybai naudotas potašas ( $K_2CO_3$ ); aptiktas Ca – gamybos metu į stiklo matricą galėjo būti įvesti stabilizatoriai –  $Ca^{2+}$  jonai [5].

Tai, kad tiriamosios dalelės – smaltos pigmentas, įrodo sudėtyje aptiktas Co. As bei Fe priemaišos ir tai patvirtina, kad pigmento gamybai naudotos Co (II, III) oksidų žaliavos – kobalto rūdos [13].

Priešingai nei 2 mėginio atveju, 1 mėginyje nustatytas kobalto (Co) kiekis yra mažesnis, tai paaiškina blankesnę spalvą. Nustatytas didesnis ir kalio (K) kiekis – pigmentas mažiau paveiktas senėjimo procesu.





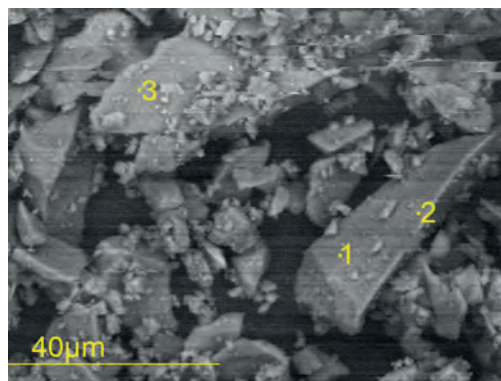
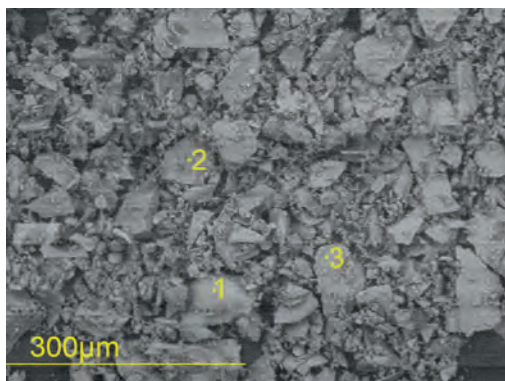
7 pav. 7a ir 7b – 1 mėginio SEM vaizdai

3 lentelė Matavimų rezultatai; kiekis masės %

Nr.	C	O	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	As
7a pav.									
1	23.669	45.434	-	19.856	1.657	1.070	0.700	0.736	3.672
2	29.607	42.948	-	16.488	0.778	1.547	0.966	1.118	2.871
3	-	44.089	-	18.430	4.183	6.410	5.559	4.073	2.377
4	25.171	45.874	0.410	18.114	3.086	0.722	0.958	0.935	3.608
5	23.874	49.519	0.374	17.244	1.188	0.937	0.716	0.839	3.147
7b pav.									
2	38.047	32.773	-	18.616	1.894	1.080	1.055	1.181	2.725
3	24.473	43.750	-	20.201	2.759	0.751	0.884	1.076	3.755
4	48.215	26.133	-	11.881	1.346	2.357	2.445	2.407	0.889
5	24.920	42.234	-	19.764	1.174	1.853	0.819	0.970	3.295
6	25.814	44.414	-	18.434	0.982	1.767	0.664	-	2.978
7	33.498	37.774	0.358	16.555	1.936	1.379	1.119	1.143	2.743
8	26.804	43.670	-	17.900	2.288	0.948	0.583	0.962	3.390
9	22.444	48.042	0.383	18.701	1.460	1.152	0.616	0.711	3.609

Palyginimui ištirtas šiuolaikinės gamybos smaltos pigmentas (*Kremer Pigmente Smalte extra fein 10010*). Remiantis SEM nuotraukomis, pateiktomis 8 pav., apibūdinama morfologija: dalelės netaisyklingų formų, aštrių briaunų, tačiau smulkesnės nei 6 ir 7 pav. pateiktų mėginių.

Remiantis 4 lentelėje pateiktais pigmento EDX analizės duomenimis, padaryta išvada, kad šiuolaikinio pigmento sudėtis žymiai skiriasi nuo 1 bei 2 mėginių sudėties. Pigmento gamybai naudotas ne tik potašas ( $K_2CO_3$ ), bet ir soda ( $Na_2CO_3$ ) – tai rodo elementinės analizės metu



8 pav.  
8a ir 8b – Šiuolaikinės  
gamybos smaltos  
pigmento SEM vaizdai

aptikti kalis (K) bei natriis (Na). Šis smaltos pigmento sudėties skirtumas tampa ypač svarbus, nes mėginyje nustatyti  $\text{Na}^+$  jonai ateityje restauratoriams padės padaryti teisingas išvadas tyrinėjant klastojamus meno kūrinius.

4 lentelė Matavimų rezultatai; kiekis masės

Nr.	C	O	Na	Si	K	Co
8a pav.						
1	17.492	46.933	3.051	22.782	6.115	3.627
2	29.576	36.705	2.022	16.719	6.996	7.982
3	24.342	40.069	2.249	21.317	6.882	5.140
8b pav.						
1	10.955	58.330	1.917	21.978	3.760	2.839
2	10.049	60.548	1.976	21.513	3.475	2.256
3	36.786	35.514	1.716	11.842	4.315	9.827

*Kremer Pigmente Smalte extra fein 10010* smaltos pigmento EDX elementinė analizė sudaro galimybę patikslinti FT-IR tyrimų rezultatus: sendintų imitacinių modelių su aliejiniais dažais mėginiuose aptiktos riebalų rūgščių druskos, kurios susidaro ne tik su  $\text{K}^+$ , bet ir  $\text{Na}^+$  jonais.

### Išvados

Atliktas restauravimui naudojamų smaltos pigmentų su linų sėmenų aliejumi ir gliutininius kljais dažų mėginių dirbtinis sendinimas. Ištyrus mėginius OM bei UV-Vis spektrofotometrijos metodais, nustatytas sendintų ir nesendintų dažų ant stiklinių bei medinių paviršių spalvos pokytis – akivaizdus smaltos pigmento blukimas.

Taikant FT-IR spektroskopijos metodą, ištirta pigmento dalelių-rišiklio sąveika imitaciniuose modeliuose ir sendintų aliejinių dažų mėginiuose aptiktos kalio ir riebalų rūgščių druskos. Panaudojus klijinčius dažus kartu su spalvos pokyčiu stebima rišiklio hidrolizė.

Analizuojant sieninės tapybos kūrinių vaizdą, gautą SEM metodu, pavyko apibūdinti pigmento dalelių morfologiją.

Remiantis EDX analizės duomenimis, nustatytas sieninės tapybos kūriniuose naudotų bei šiuolaikinės gamybos smaltos pigmentų sudėties skirtumas.

## Literatūra ir šaltiniai

1. Bagdzevičienė J., Kruopaitė L., *Pigmentai ir dažikliai restauruojant kultūros vertybes*, Vilnius: Savastis, 2005.
2. Plesters J., *A Preliminary Note On The Incidence Of Discolouration Of Smalt In Oil Media*, London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1969.
3. Robinet L., Spring M., Pages-Camagna S., Vantelon D., Trcera N., „Investigation of the Discoloration of Smalt Pigment in Historic Paintings by Micro-X-ray Absorption Spectroscopy at the Co K-Edge“, *Analytical Chemistry*, New York: American Chemical Society, 2011.
4. Dik J., „Scientific analysis of historical paint and the implications for art history and art conservation. The case studies of naples yellow and discoloured smalt“, *Zeitschrift fuer Kunsttechnologie und Konservierung*, Worms: Wernersche Verlagsgesellschaft, 2002, vol. 16.
5. Santopadre P., Verita M., „A Study of Smalt and its Conservation Problems in Two Sixteenth-Century Wall Paintings in Rome“, *Studies in Conservation*, London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2006, vol. 51.
6. Spring M., Higgitt C., Saunders D., „Investigation of Pigment-Medium Interaction Processes in Oil Paint containing Degraded Smalt“, *Journal of Cultural Heritage*, London: National Gallery Company, 2005, vol. 26.
7. Muhlethaler B., Thissen J., „Smalt“, *Artists' Pigments*, Oxford: Oxford University Press, 1993, vol. 2.
8. Greenspan L., „Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions“, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, Washington: Institute of Basic Standards, 1977, vol. 81A, No. 1.
9. „Understanding the CIE L\*C\*h Color Space“, *Konica Minolta Sensing Americas*. Prieiga internete <https://sensing.konicaminolta.us/blog/understanding-the-cie-lch-color-space/> (žiūrėta 2018-04-25).
10. „Identifying Color Differences Using L\*a\*b\* or L\*C\*H\* Coordinates“, *Konica Minolta Sensing Americas*. Prieiga internete <https://sensing.konicaminolta.us/blog/identifying-color-differences-using-l-a-b-or-l-c-h-coordinates/> (žiūrėta 2018-04-24).

11. Gallagher W., „FTIR Analysis of Protein Structure“, *Nature* 182, London: H. M. Stationery Office, 1958.
12. Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S., *Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*, New York: Harcourt College Publishers, 2009.
13. Hammer P., „Das Sächsische Blaufarbenwesen und der Handel mit Kobaltfarben – nach Unterlagen der Bücherei der Bergakademie Freiberg“, *Scripta Geologica*, Freiberg: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2004.

## Investigation of Smalt Pigment and its Identification in Artwork

RAMŪNAS MUSTEIKIS

Smalt pigment is blue colour grounded potassium glass dyed using cobalt (II, III) oxides. It is commonly known as durable and stable pigment, thus it can be used in different painting techniques. Many observations has shown that smalt tend to discolour on a long-term basis. There are some theories of pigment discolouration which are based on the affect of refractive indices of pigment and binding medium, also degradation of potassium glass caused by humidity or a paint medium. The main goals were to investigate smalt colour transformations in multiple mediums, also to identify pigment in art works.

The investigation of smalt has been made analysing 24 samples. Different mixtures of pigment and paint medium were set on multiple surfaces: glass, wooden plane with layers of glue and primer. 12 of these samples were artificially aged for 740 hours in constant humidity and temperature of 60 °C.

Before the further analysis all samples were observed using optical microscope. UV-Vis spectrophotometry was used to measure parameters of colour and its difference of aged and non-aged samples. Therefore the FT-IR analysis was applied to identify interaction between smalt particles and paint medium. More additional data were obtained applying SEM/EDX analysis for 2 smalt samples from wall paintings and the reference sample of modern pigment particles.