

Лидија РОБЕВА ЧУКОВСКА - Јехона СПАХИУ ЈАНЧЕВСКА
НУ Национален конзерваторски центар – Скопје

КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НА СИДНОТО СЛИКАРСТВО ОД ЦРКВАТА СВ. НИКОЛА ВО ТОПЛИЧКИОТ МОНАСТИР ЗАСНОВАНА НА ХЕМИСКИ АНАЛИЗИ

Клучни зборови: *сидно сликарство, пигменти, хемиски анализи*

Апстракт: *Во трудот се презентирани резултатите произлезени од хемиските истражувања на сидното сликарство во црквата Св. Никола во Топличкиот манастир, со акцент на анализите насочени кон карактеризација на сликарската палета и применетата сликарска техника. Експерименталните истражувања се засновани на хемиски анализи на голем број примероци земени од различни позиции на живописот во наосот, во припратата и во северниот параклис. Во аналитичкиот дел се презентирани резултатите од извршените анализи за одредување на хемискиот состав на пигментите и врзивиот медиум, со примена на Micro-Raman, FTIR и XRF, како и прикази кои ја одразуваат микро-структурата на живописот.*

Аналитичките сознанија поврзани со сликарската палета и техника придонесоа во потврдувањето на авторството на зографот Јован од Грамоста, укажувајќи дека овој зограф кој се потпишал во припратата, го насликал и наосот со олтарскиот простор, како и северниот параклис. Исто така, аналитичките сознанија помогнаа околу атрибуција на авторството, но и попрецизно одредување на временските рамки во кои настанал првобитниот слој живопис од западниот сид на наосот.

1. Вовед

Анализите кои се презентирани во овој труд се иницирани со цел да се добијат експериментални податоци за сликарските материјали употребени во сидното сликарство на црквата Св. Никола во Топличкиот манастир, со намера да ги комплетираат истражувањата поврзани со авторството, атрибуцијата и хронолошката рамка во која настанал живописот.

Црквата Свети Никола се наоѓа во Демирхисарскиот регион, во подножјето на Плакенската

планина и во близина на десниот брег на Црна Река, меѓу селата Слоештица, Бабино и Жван. Од некогашниот манастирски комплекс е останата само црквата посветена на архијерејот и чудотворец св. Никола. Наспроти еднородната градба со двосливен покрив, припратата на западната страна и двата параклиси од кои е зачуван само северниот параклис, во внатрешноста на црквата се наоѓа впечатливото сидно сликарство од четвртата деценија на XVI век. За градењето, поточно за обновата и живописувањето на топличкиот храм, но и за сликањето на иконите, се врзуваат неколку значајни личности во период од 1534 до 1543 година. Имено, станува збор за кнезот Димитар Пепиќ од Кратово, чие ктиторство е посведочено со неколку натписи во самата црква,¹ но и неговата ктиторска претстава во северниот параклис,²

¹ Името на кнезот Димитар Пепиќ е наведено во ктиторските натписи на источниот сид од припратата, над влезот што води во наосот, потоа на западниот сид над влезот во наосот, во олтарскиот простор над нишата на протезисот, како и во приложничкиот натпис на престолната икона Исус Христос Спасител (сп. Кокиќ М., *Записи и натписи*, Зборник за историју Јужне Србије и суседних области, књ. I, Скопје 1936, 274; Ljubinković R., *Stvaranje zografa Radula*, Naše Starine I, Sarajevo 1953, 126-127; Балабанов К., *Нови податоци за манастирот и манастирската црква Свети Никола Топлички*, Културно-историско наследство на НР Македонија II, Скопје 1956, 9; Расолкоска-Николовска З., *Топличкиот манастир во светлината на новите истражувања*, Климент Охридски и улогата на Охридската книжевна школа во развитокот на словенската просвета, Скопје 1989, 325-326; Митревски Н., *Споменици на фрескоживописот од XVI и XVII век во Демирхисарско*, Прилеп 2003, 16-17; Спахиу Јанчевска Ј., *Иконостасот од црквата Свети Никола во Топличкиот манастир (XVI век)*, Патримониум.МК 17, Скопје 2019, 197, 200).

² Расолкоска-Николовска З., *Ктиторскиот портрет во сидното сликарство во Македонија*, Цивили-

залагањето на игуменот јеромонах Павнутиј заедно со монашкото братство,³ приложникот Димитар од Леуново,⁴ покровителството на охридскиот архиепископ Прохор⁵ и особено зографот Јован од Грамоста, кој се потпишал на попречната греда од припратата во 1534/35 година.⁶ На овој зограф му се атрибуираат сликарството во наосот и во олтарскиот простор (1536/37),⁷ потоа во северниот параклис (ок. 1537/38),⁸ како и иконите по потекло од истиот манастир (1542/43).⁹ На западниот ѕид од наосот е зачуван и првобитниот слој живопис каде што се гледа мал дел од претставата на архангелот Михаил, за кој претходно во науката се искажани мислења дека потекнува од крајот на XIV или почетокот на XV век.¹⁰

заци на почвата на Македонија, кн. 2, Скопје 1995, 218; Спахиу Ј., *Сликарството во наосот на северниот параклис на Топличкиот манастир*, Патримониум.МК 10, Скопје 2012, 237-238.

³ Игуменот јеромонах Павнутиј заедно со монашкото братство се споменати во ктиторскиот натпис испишан на западниот ѕид над влезот во наосот.

⁴ Грозданов Ц., „Охридскиот архиепископ Прохор и неговата дејност“, во: Истиот, *Студии за охридскиот живопис*, Скопје 1990, 156, заб. 41; Спахиу Јанчевска Ј., *Иконостасот од црквата Свети Никола*, 197-198, 204-206 (со постара литература).

⁵ Грозданов Ц., *нав. дело*, 156.

⁶ Потписот на зографот Јован во припратата, меѓутоа без утврдување на годината го објавуваат Р. Љубинковиќ (Љубинковиќ Р., *нав. дело*, 127) и К. Балабанов (Балабанов К., *нав. дело*, 9). Годината што го означува времето на настанувањето на ѕидното сликарство во припратата прва ја разрешува З. Расолкоска-Николовска (Расолкоска-Николовска З., *Топличкиот манастир*, 328).

⁷ Спахиу Ј., *Празничните сцени во Топличкиот манастир*, Патримониум.МК 7-8, Скопје 2010, 331-350; Истата, *Страдалниот циклус во црквата Свети Никола Топлички*, *Balkanoslavica* 37-39/2007-2010, Прилеп 2010, 46-67; Истата, *Сликарската програма во олтарниот простор на црквата Св. Никола Топлички*, *Културно наследство* 35 – 37/2009 – 2011, Скопје 2011, 47-63.

⁸ Истата, *Сликарството во наосот на северниот параклис*, 215-240.

⁹ Спахиу Јанчевска Ј., *Иконостасот од црквата Свети Никола*, 197-212.

¹⁰ За датирањето на првобитниот слој живопис од западниот ѕид во топличкиот наос, в. Балабанов К., *нав. дело*, 9; Расолкоска-Николовска З., *Топличкиот манастир*, 329. Сличен пример на топличкиот се дво-слојните фрески на источниот ѕид од припратата во пештерната црква Св. Архангел Михаил во манастирот Црна Река, за што се искажани две спротиставени мислења; според едната претпоставка тие се објаснуваат со промената на техничката постапка на истиот зограф (сп. Станић Р., *Ѕидно сликарство цркве манастира Црне Реке*, Рашка баштина 1, Краљево 1975,

Примарен мотив на овие истражувања беше да се карактеризира сликарската палета и техника употребена од зографот Јован од Грамоста, врз основа на хемиски анализи на поголем број примероци, земени од различни позиции на живописот во наосот (западен и северен ѕид), во припратата (источен ѕид) и во северниот параклис (јужен ѕид).

Хемиските истражувања за првпат се иницирани и се соопштени во текот на 2012 година,¹¹ како дел од истражувачките работи при изработка на докторската дисертација посветена на творештвото на зографот Јован од Грамоста и неговата сликарска работилница.¹² Од историографскиот осврт што се однесува на творештвото на овој зограф, но и на ѕидното сликарство во топличката црква,¹³ произлезе дека не постојат други публикации од областа на физичко-хемиски истражувања или, пак, конзерваторски истражувања во поглед на сликарската техника и технологија. Оттука, овој труд претставува прва поопсежна публикација поврзана со експериментални истражувачки работи на живописот во црквата Св. Никола, заснована врз студиозно проучување на употребените сликарски материјали кои се основа во дефинирањето на применетата сликарска техника и технологија.

Испитувањата се извршени со примена на повеќе аналитички техники, меѓу кои примарна е

111, заб. 85), а според другото мислење, до промени дошло во текот на градителските зафати (сп. Петровић Р., *Истражувања и открића у манастиру Црна река*, Манастир Црна ријека и Свети Петар Коришки, Приштина-Београд 1998, 47), што сметаме дека е поблизу до нашиот случај.

¹¹ Robeva-Cukovska L., Spahiu J. Minceva-Sukarova B., *The contribution of Micro-Raman and FTIR spectroscopy in art history study of wall painting from the 16th century church in Republic of Macedonia*, 2nd International Conference Chemistry for Cultural Heritage, 9-12 July 2012, Istanbul/Turkey. Abstracts, Istanbul 2012, PS1.04, 86 (<http://www.tcfdatu.org/pdf/Chemistry%20for%20Cultural%20Heritage%202012.pdf>).

¹² Спахиу Јанчевска Ј., *Творештвото на зографот Јован од Грамоста и неговата работилница*, Докторска дисертација, Филозофски факултет – Скопје, Скопје 2020. Примероците од ѕидното сликарство во црквата Св. Никола во Топличкиот манастир се земени по претходно добиеното Одобрение за вршење на физичко-хемиски анализи од страна на Управата за заштита на културното наследство (УП бр. 09-687 од 26.07.2011) и со согласност и благослов од Преспанско-пелагониската епархија и Неговото Високопреосвештенство Митрополитот Преспанско-пелагониски и Администраторот Австралиски и Новозеландски г. Петар.

¹³ Спахиу Јанчевска Ј., *Творештвото на зографот Јован*, 34-44.

микро-раманската спектроскопија, која беше спроведена во археометриската лабораторија на Институтот за хемија - Природно-математичкиот факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ - Скопје. Со цел да се добијат комплементарни аналитички информации поврзани со идентификацијата на употребените материјали, испитувањата вклучија и примена на оптичка микроскопија (ОМ), инфрацрвена спектроскопија (FTIR) и рендгенска флуоресценција (XRF). Овие анализи се изведувани во Централната хемиска лабораторија на НУ Национален конзерваторски центар – Скопје.

Во аналитичкиот дел се презентирани резултатите од хемиските анализи на сите структурни слоеви кои беа констатирани во микро-стратиграфската градба на примероците, пред сè боените слоеви, преку идентификација на пигментите и врзивиот медиум кој ја карактеризира сликарската техника, како и сликарскиот малтер кој претставува подлога на ѕидниот живопис. Исто така, анализите овозможува идентификација и на солната ефлоресценција која е главен причинител за деструкција на сликарството, при што добиените податоци би можеле да бидат искористени во идните конзерваторски зафати за непосредна заштита на живописот.

Добиените аналитички податоци претставуваат релевантни индикатори во потврдувањето на авторството на зографот Јован од Грамошта и во останатите компартименти на топличкиот храм, како и разрешување на дилемите околу одредувањето на временските рамки во кои настанал првобитниот слој живопис од западниот ѕид на наосот.

2. Претходни конзерваторски истражувања

Пишани извори во кои може да се најдат одредени информации што говорат за претходни истражувачки работи или изведени конзерваторски интервенции постојат во архивата на Информативно-документацискиот центар при НУ НКЦ - Скопје.¹⁴ Во овој контекст може да се издвои *Елаборатот за конзервација и реставрација на архитектурата и живописот на манастирската црква Св. Никола-Топлички* (1992 г.) во кој постои податок дека првите конзерваторски истражувања се започнати во 1955 година. Во истиот Елаборат е интегриран извештај насловен: *Проучување на фрескоживописот од црквата Св. Никола од Топлички манастир од физичко хемиски и тех-*

¹⁴ Од документацијата на Информативно-документацискиот центар (ИНДОК), кога ова недвижно добро сè уште било под инженерен надзор на тогашниот РЗЗСК (денес НУ НКЦ - Скопје). Од 2005 година храмот е под заштита на НУ Завод и музеј – Битола.

нолошки аспект (1984).¹⁵ Овие анализи главно се посветени на проучување на градежниот и сликарскиот малтер.

Во однос на изведените конзерваторско-реставраторски зафати на живописот, постои Извештај од 2003 година, во кој е наведено дека се извршени повеќе интервенции, како што се: чистење од нечистотии и соли, инјектирање, китирање, опшивање, консолидирање и ретуш.¹⁶ Во Извештајот е соопштено дека чистењето е изведено со метода базирана на раствор од амониум бикарбонат, додека за останатите процеси се применети класични конзерваторски материјали како што се калциум казеинат и конзерваторски кит (казеинско лепило и песок). За ретушот е дадена информација дека се работи за акварелна техника, но нема податоци за составот на боите, во смисла кои пигменти се употребени.

Во текот на 2016 година, по барање на НУ Завод и музеј - Битола, во хемиската лабораторија во НУ НКЦ – Скопје се извршени испитувања на примероци малтер од северниот ѕид во северниот параклис, со цел да се утврди степенот на оштетување на живописот како резултат од појавата на влага и соли. Според направените контакти со надлежната установа за оваа црква, се доби информација дека по извршените истражувачки работи досега не е изработен конзерваторски проект.

3. Експериментален дел

3.1 Применети аналитички методи:

Оптичка микроскопија со користење на универзален микроскоп AXIOPLAN 2 (Zeiss), применета за микро-стратиграфска анализа на примероците од ѕидното сликарство. Од микро-примероците се приготвени напречни пресеци, согласно утврдена методологија.¹⁷ Примероците се анализирани под рефлектирана и ултравиолетова светлина со зголемување $\times 10$, $\times 50$ и $\times 100$.

¹⁵ *Елаборат за конзервација и реставрација на архитектурата и живописот на манастирската црква Св. Никола-Топлички* (бр. 08-1254 од 8.08.1992). Во интегрираниот извештај: Проучување на фрескоживописот од црквата Св. Никола од Топлички манастир од физичко хемиски и технолошки аспект (бр. 08-307/1 од 11.04.1984), со анализите се опфатени 15 примероци малтер, кои се испитувани со класични хемиски анализи.

¹⁶ *Извештај за изведените конзерваторско-реставраторски работи на живописот во црквата Св. Никола - Топлички манастир, с. Жван, Демир Хисар, РЗЗСК, Скопје* 2003 (бр. 07-1054/4 од 05.12.2003 година).

¹⁷ Derrick M., Souza L., Kieslich T., Florsheim H., Stulik D., *Embedding paint cross-section samples in polyester resins: Problems and solutions*, Journal of the American Institute for Conservation 33 (3), 1994, 227–245.

Сидно сликарство	Бр.	Боја	Позиција	Извршени анализи		
				Raman	XRF	FTIR
Првобитен слој живопис	1	црвена	Плашт	✓		
	2	црвена	Плашт	✓	✓	
	3	црвена	Бордура	✓		
	4	зелена	Туника	✓	✓	✓
	5	жолта	Заднина	✓		
	6	сива	Пернице под носете на фигурата	✓		
	7	бела	Свиток	✓		
	8	црна	Текст/букви	✓		
Западен сид, наос	9	црвена	Плашт – архангел Михаил,	✓		
	10	црвена	Бордура	✓		
	11	црвена	Долна туника – св. Пантелејмон	✓	✓	✓
	12	црвена	Десна нога на архангел Михаил	✓		
	13	жолта	Заднина - св. Пантелејмон	✓		
	14	жолта	Панир – архангел Михаил	✓	✓	
	15	жолта	Ореол – архангел Михаил	✓	✓	
	16	сива	Туника, архангел Михаил/облека	✓	✓	✓
	17	зелена	Заднина – св. Пантелејмон	✓	✓	✓
	18	бела	Свиток	✓		
	19	црна	Текст/букви	✓		
	20	зелена	Горна туника – св. Пантелејмон	✓	✓	✓
Источен сид припрага	21	црвена	Облека – св. Јоасаф	✓		
	22	зелена	Заднина, св. Варлаам и св. Јоасаф	✓	✓	✓
	23	зелена	Наметка – св. Варлаам	✓	✓	✓
	24	жолта	Ореол – св. Зинов	✓		✓
	25	сива	Заднина, св. Варлаам и св. Јоасаф	✓		
	26	зелена	Облека - св. Јосиф	✓		
	27	црвена	Бордура	✓		
	28	сива	Зад ореолот на св. Варлаам	✓		
	29	црвена	Облека – св. Александар	✓		
Јужен сид, северен параклис	30	жолта	Заднина - долен дел	✓		
	31	сива	Облека – св. Иларион Велики	✓	✓	✓
	32	црвена	Наметка – св. Иларион Велики	✓		
	33	сива	Заднина	✓		
	34	зелена	Заднина	✓		✓
Северен сид наос	35	зелена	Наметка – св. Павле Препрости	✓		✓
	36	зелена	Десна нога на св. Меркуриј	✓		✓
	37	сива	Заднина, горен дел – св. Меркуриј	✓	✓	✓
	38	сива	Заднина, горен дел - Дејсис	✓		

Таб. 1 Преглед на земени примероци и извршени анализи

Класични методи на анализа со примена на метода на жарење, тест на растворливост и микроаналитички реакции.

Микро-раманска спектроскопија (Micro-Raman spectroscopy) со примена на LabRam 300 (Horiba Jobin-Yvon) спектрометар опремен со два ласера: He-Ne и Nd:YAG со бранова должина 633 nm и 532 nm, соодветно. Фокусирањето на ласерот е изведувано преку микроскоп Olimp MplanN со зголемување $\times 10$ и $\times 50$. Обработката на раманските спектри е изведувана со користење на Grams програмата. Идентификацијата е вршена со користење на база на податоци.¹⁸

Инфрацрвена спектроскопија (FTIR) со примена на IRPrestige 21 (Shimadzu) спектрометар. Спектрите се снимени со методата на KBr таблети, во спектрално подрачје од $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ и резолуција 4 cm^{-1} . Обработката на инфрацрвените (IR) спектри е изведувана со користење на

IRSolution програмата. Идентификацијата е вршена преку детерминација на карактеристични фреквенции, споредба со референтни IR спектри од публикувани бази, како и користење на интерна база на податоци.¹⁹

Рендгенска флуоресценција (XRF) со користење на SpectroMidex спектрометар опремен со MoX-ray туба и SDD детектор. Оперативни параметри на изворот: 38 kV и 5.9 mA. Анализата е вршена на запрашени примероци. Мерењата овозможува детерминација на елементи со $Z > 13$.²⁰

¹⁹ Derrick R.M., Stulik D., Landry M. J., *Infrared spectroscopy in conservation science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles 1999; Price B.A., Pretzel B., Quillen Lomax S., eds. *Infrared and Raman Users Group Spectral Database*. 2007 ed. Vol. 1 & 2. Philadelphia: IRUG, 2009. Infrared and Raman Users Group Spectral Database. Web. 20 June 2014. www.irug.org.

²⁰ Moiola P., Seccaroni C., *Analysis of art objects using a portable X-ray fluorescence spectrometer*, X-ray Spectrum 29 (2000), 48–52.

¹⁸ Spectral ID (3.02), Thermo Galactic (Horiba Jobin-Yvon Database of Raman Spectra).



Сл. 1 Св. Пантелејмон и архангел Михаил, западен ѕид, наос (1536/37), означени позиции на површината од каде што се земени примероци

3.2 Земени примероци за анализа

Материјалот за анализа е земен механички со помош на скалпел, на два начина: во прашкаста форма, со благо гребење на боја од површината (50 – 100 mg) и во форма на парче (2-3 mm) со намера да се согледа микро-стратиграфската структура на примероците, во поглед на сликарската подлога и боените слоеви. За таа цел, од овие примероци се приготвени напречни пресеци и се анализирани под микроскоп.

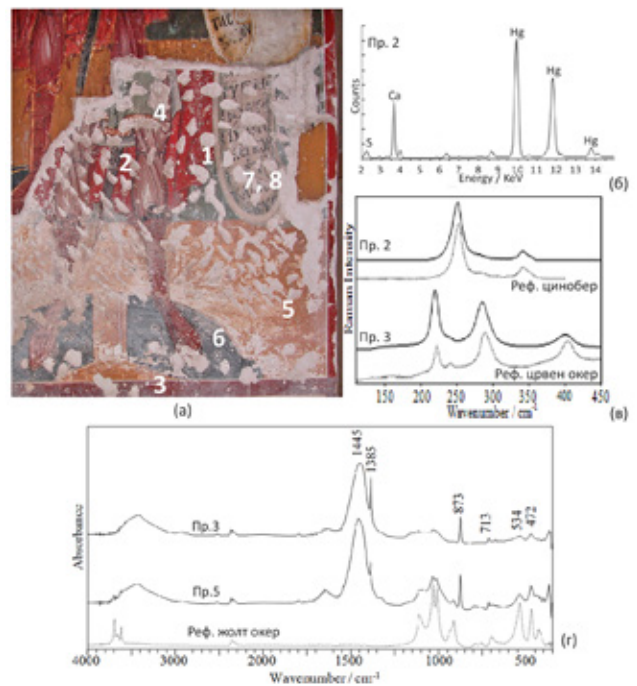
Примероците од боените слоеви се прикажани во Табела 1, во која е даден опис на позициите од каде што тие се земени и со кои методи се анализирани. Сите примероци се анализирани со Микро-раманска спектроскопија, која главно беше применета за анализа на пигментите. Дел од примероците се анализирани и со XRF и FTIR, со цел да се изврши посигурна идентификација на пигментите, но и да се одреди присуството на други супстанции во составот на примероците. Исто така, во одредени случаи, примероците се анализирани со примена на класични лабораториски методи, преку изведба на тестови на растворливост и карактеристични аналитички реакции.

4. РЕЗУЛТАТИ

4.1 Анализа на пигменти

Западен ѕид, наос

Од западниот ѕид во наосот се земени вкупно 20 примероци, и тоа од првобитниот слој и вториот слој живопис на кој се претставени фигурите на архангелот Михаил²¹ и св. Пантелејмон (Сл.



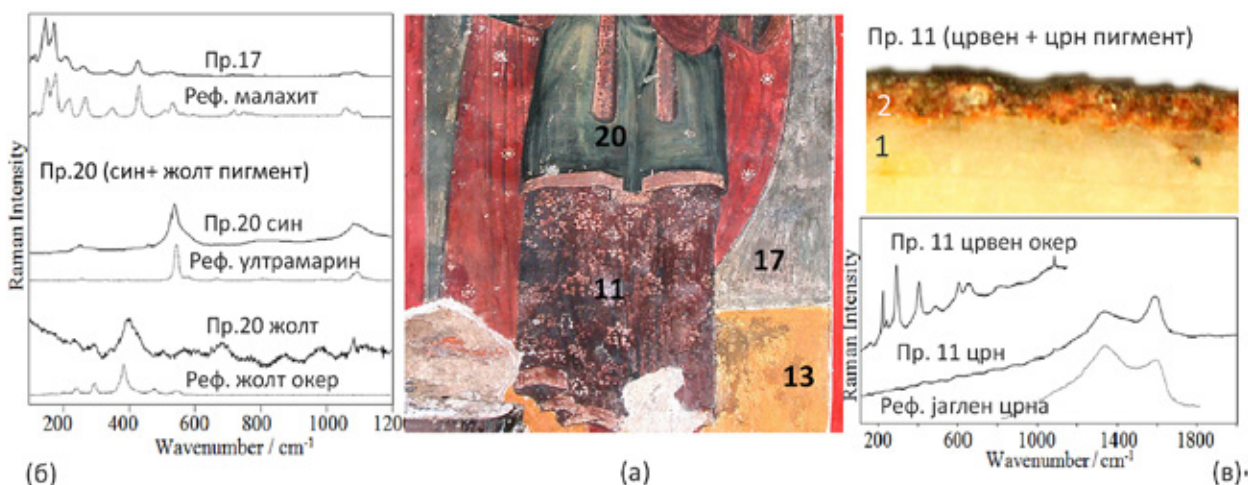
Сл. 2 а) Првобитен слој живопис на западниот ѕид, наос, со означени позиции од каде што се земени примероците; б) XRF спектар од црвениот пигмент во пр. 2; в) рамански спектри од црвениот пигмент во пр. 2 и пр. 3 во споредба со референтни спектри од цинобер и црвен окер, соодветно; г) IR спектри: пр. 3 - присуство на црвен окер (534 и 472 cm^{-1}), калциум карбонат (1445, 873 и 713 cm^{-1}) и нитратни соли (1385 cm^{-1}); пр. 5 - присуство на жолт окер, калциум карбонат и помала застапеност на нитратни соли

1). На слика 2 и 3 се прикажани репрезентативни рамански, IR и XRF спектри кои соодветствуваат со примероците земени од првобитниот слој живопис и вториот слој живопис, соодветно.

Црвениот пигмент – цинобер (HgS) е докажан со примена на двете техники, XRF (Сл. 2б) и Micro-Raman²² (Сл. 2в: пр. 2). XRF анализата,

²¹ Архангелот Михаил е прикажан како архистратиг со куса зелена туника, панцир и црвена наметка. Со десната подигната рака држи меч, а во левата рака отворен свиток со текст што претставува комбинација на два текста, препорачани само во книгата на поп Данило од 1674 година (в. Медид М., *Стари сликарски приручници II*, Београд 2002, 334-335). На раслоената ѕидна површина се забележува дека била насликана истата претстава на архангелот, вклучувајќи го и истиот текст на свитокот. За разлика од претходните претпоставки, за сликарството од првобитниот слој е истражано мислењето дека е настанато од зографот Јован од Грамоста пред да започнат градителските зафати со цел проширување на црквата (сп. Спахиу Јанчевска Ј., *Творештвото на зографот Јован*, 219-220).

²² Bell I., Clark R.J., Gibbs P., *Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ≈ 1850*



Сл. 3 а) Детал од претставата на св. Пантелејмон; б) Рамански спектри од зелената боја во примерок 17 и примерок 20; в) напречен пресек од примерок 11 и рамански спектри од црвената боја (комбинација на црвен и црн пигмент)

освен жива (Hg) и сулфур (S) кои потекнуваат од циноберот, одреди калциум (Ca) кој укажува на присуство на калциум карбонатот (CaCO_3), односно варово врзиво.

Раманската спектроскопска анализа на црвениот пигмент употребен за сликање на бордурата (Сл. 2в: пр. 3) одреди дека тој по состав е железо II оксид (Fe_2O_3), кој во сликарската терминологија е познат како – *црвен окер*.²³ Овој пигмент е идентификуван и со инфрацрвената спектроскопија, преку детерминација на IR лентите на 534 и 472 cm^{-1} (Сл. 2г: пр.3).²⁴

IR анализата на жолтата боја од заднината (Сл. 2г: пр. 5) одреди дека се работи за земјениот пигмент *жолт окер*, во кој носител на бојата е железо оксид хидроксидот (FeOOH).²⁵ Треба да се забележи дека двата IR спектри, од пр. 3 и пр. 5, потврдуваат дека во бојата има варово врзиво (CaCO_3 : 1445, 873 и 713 cm^{-1}), но истовремено от-

криваат дека на живописот има присуство на нитратни соли (1385 cm^{-1}).

За презентација на резултатите од анализата на сликарството од вториот слој (Сл. 3) е издвоена анализата на примероците од зелената боја (пр. 17 и 20) и еден примерок од црвена боја (пр. 11). Интересно е да се забележи дека анализите откриваат чисто зелен пигмент – *малахит*, но и комбинација на син и жолт пигмент, *ултрамарин* и *жолт окер*, кои заедно формираат зелена боја. Малахитот - $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-CuCO}_3$ е идентификуван во примерокот од зелената заднина (пр. 17), и тоа преку XRF анализата која одреди присуство на бакар (Cu) и раманската спектроскопија (Сл. 3б). Комбинацијата на жолт окер и ултрамарин во зелената боја, употребена за сликање на горната туника од фигурата на св. Пантелејмон (пр. 20), е докажана со раманската спектроскопија, која овозможи недвосмислена идентификација на овие пигменти (Сл. 3б).

Разграничувањето на синтетичкиот пигмент ултрамарин $\text{Na}_{3-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_{2-4}\text{O}_{24}$ од природниот минерал лазурит (*lapis lazuli*),²⁶ кој во минатото се користел за добивање на син пигмент, не е едноставно бидејќи во двата случаи се добиваат многу слични IR и/или Раман спектроскопски профили.²⁷ Во овие истражувања, синиот пигмент е дефиниран како ултрамарин.

AD), Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 53 (1997), 2159-2179; <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

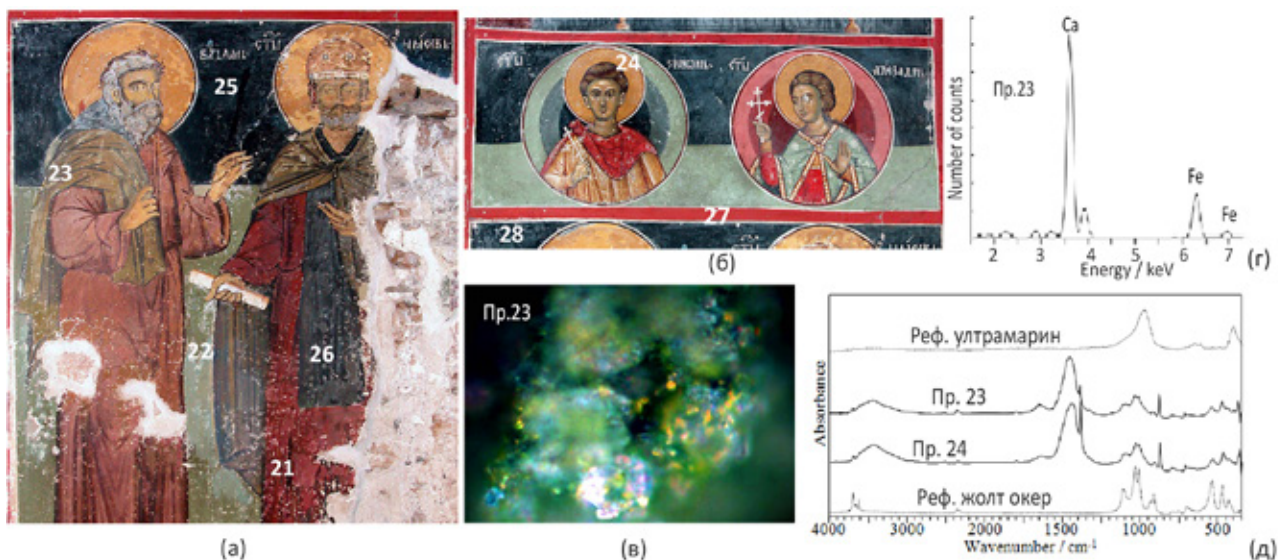
²³ Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *Pigment compendium: A dictionary and optical microscopy of historical pigments*, 1st ed., Butterworth Heinemann, London 2008, 326.

²⁴ Genestar C., Pons C., *Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis*, Anal Bioanal Chem 382 (2005), 269–274.

²⁵ Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *nav. delo*, 407; Balakhnina I. A., Brandt N. N., Kimberg Ya. S., Rebrikova N. L., Chikishev A. Yu., *Variations in the IR spectra of yellow ochre due to mixing with binding medium and drying*, Journal of Applied Spectroscopy 78 (2), 2011, 183-187.

²⁶ Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *nav. delo*, 381.

²⁷ Desnica V., Furić, K., Schreiner M., *Multianalytical characterisation of a variety of ultramarine pigments*, E-preservation science 1 (2004), 15-21; Miliani C., Rosi F., Daveri A., Brunetti B. G., *Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments*, Appl Phys A 106 (2012), 295–307, 304: The case of natural and synthetic ultramarine pigments deserves a special men-



Сл. 4 а) Св. Варлаам и св. Јоасаф; б) св. Зинон и св. Александар, источен ѕид, припрата (1534/35), со означени позиции од каде што се земено примерокот; в) микроскопски приказ на примерок 23 при зголемување $\times 50$; г) XRF спектар од зелениот пигмент во примерок 23; д) IR спектар од примерок 23 и 24 во споредба со референтни спектри од ултрамарин и жолт окер

Комбинирањето на различни пигменти е утврдено и во примерокот 11, земен од долната туника на св. Пантелејмон. На микроскопскиот приказ (Сл. 3в) може да се забележи дека бојата е добиена од црвени и црни пигментни зрна, кои соодветствуваат со *црвен окер* и *јаглен црна* (органиска/карбон црна),²⁸ како што може да се уочи од презентираниите рамански спектри.

Источен ѕид, припрата

Ползата од примената на повеќе аналитички техники е презентирана преку анализата на сликарството од источниот ѕид во припратата (Сл. 4). На слика 4в е прикажан микроскопскиот приказ од примерокот 24 на кој може да се забележат сини и жолти пигментни зрна. XRF анализата одреди дека во примерокот има Fe, што соодветствува со составот на жолт окер (сл. 4г). IR спектрите од овој примерок и примерокот 23 (жолта боја) се речиси идентични, потврдувајќи дека во двата примерока има жолт окер. Ултрамаринот во зелената боја од примерокот 24, кој претходно беше претпоставен преку микроскопската анализа и докажан преку раманската анализа, не може да се

асигнира во IR спектарот, заради препокривање на лентите во регионот околу 1000 cm^{-1} . Оттука, произлегува дека примената на повеќе техники е од суштинско значење во идентификацијата на материјалите.

Јужен ѕид, северен параклис

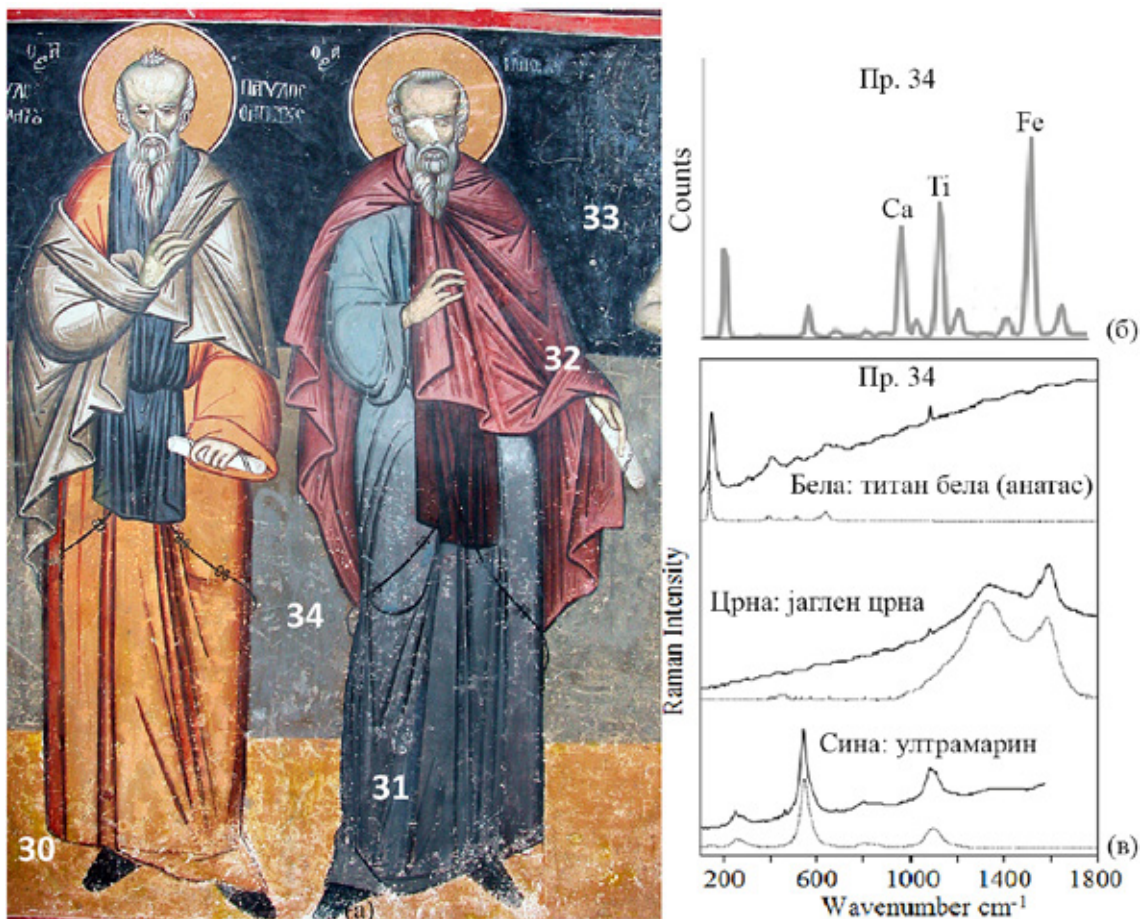
Како што е претставено во претходниот пример, предноста на микро-раманската анализа е што таа овозможува да се добијат индивидуални спектри од секое пигментно зрно. Ова може исто така да се потврди преку анализата на примерокот 34, земен од заднината на која се претставени фигурите на св. Павле Препрости и св. Иларион Велики од јужниот ѕид во северниот параклис (Сл. 5). Раманската спектроскопија откри дека во примерокот 34 се содржани различни пигменти, како што се *ултрамарин*, *окер*, *јаглен црна*, но и *титан бела*, позната како *анатас бела*. Овие податоци се потврдени и со XRF анализата (Сл. 5б), каде Ca потекнува од варовото врзиво, Fe од окерот, додека Ti од белиот пигмент кој по состав е титан диоксид (TiO_2). Треба да се забележи дека титан белата е пигмент кој започнува да се користи во XX век.²⁹

tion. They are both feldspathoids with the ideal formula $\text{Na}_{7.5}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]_{\text{S}_{4.5}}$. Osticioli I., Mendes N.F.C., Nevin A., Gil F.P.S.C., Becucci M., Castellucci E., *Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 73 (3), 2009, 525-531.

²⁸ Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *nav.*

delo, 88; Iordanidis A., García-Guinea J., Strati A., Gki-mourtzina A., Papoulidou A., *Byzantine wall paintings from Kastoria, Northern Greece: Spectroscopic study of pigments and efflorescing salts*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 78 (2), 2011, 874-87.

²⁹ Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *nav. delo*, 370; Colomban Ph., *The Destructive/Non-Destructive Identification of Enamelled Pottery, Glass Artifacts and*



Сл. 5 а) Св. Павле Препрости и св. Иларион Велики, јужен ѕид, северен параклис (ок. 1537/38), со означени позиции од каде што се земено примероците; б) XRF спектар од примерок 34; в) рамански спектри снимени на различни пигментни зрна, во споредба со референтни спектри (испрекинати линии)

Според ова, податокот посочува дека пигментот не може да се поврзе со сликарството од XVI век, туку со подоцнежни сликарски интервенции. Треба да се напомене дека титан белата се среќава и во други примероци кои беа предмет на истражување, како што може да се види во Табела 3, во која збирно се претставени резултатите за секој примерок.

Северен ѕид, наос

Од сликарството на северниот ѕид во наосот (Сл. 6) се земено три примероци, од кои еден примерок (пр. 36) е земен од десната нога на св. Меркуриј, додека пр. 37 и 38 соодветствуваат со сината заднина на претставите. Во примерокот 36 е констатирано дека зелената боја е добиена со комбинирање на ултрамарин и жолт окер, како што е веќе претходно презентиранио. Интересно е да се забележи дека на оваа претстава е прат-

тикувана примена на црна боја за подсликување на површинската сина боја, како што може да се види на микроскопскиот приказ од напречниот пресек на примерокот 37, претставен на Слика бв. Од презентираниот микро-стратиграфија се гледа дека над сликарскиот малтер (слој – 1) прво е нанесен црн слој (слој – 2), а потоа е сликано со сина боја (слој – 3). Анализата на хемискиот состав на пигментите одреди дека е употребена органска црна и бакарниот син пигмент *азурит* $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$.

Врз основа на досегашните истражувања на ѕидното сликарство во различни цркви на територијата на Македонија, може да се каже дека често се среќава ваква техника на сликање на заднината, особено во случаите каде што сликарството е изведено со фреско сликарска техника.³⁰

Associated Pigments—A Brief Overview, Arts 2 (2013), 77-110; Van Driel B.A., van den Berg K.J., Gerretzen J., Dik J., *The white of the 20th century: an explorative survey into Dutch modern art collections*, Herit. Sci. 6 (16), 2018: <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0183-4>

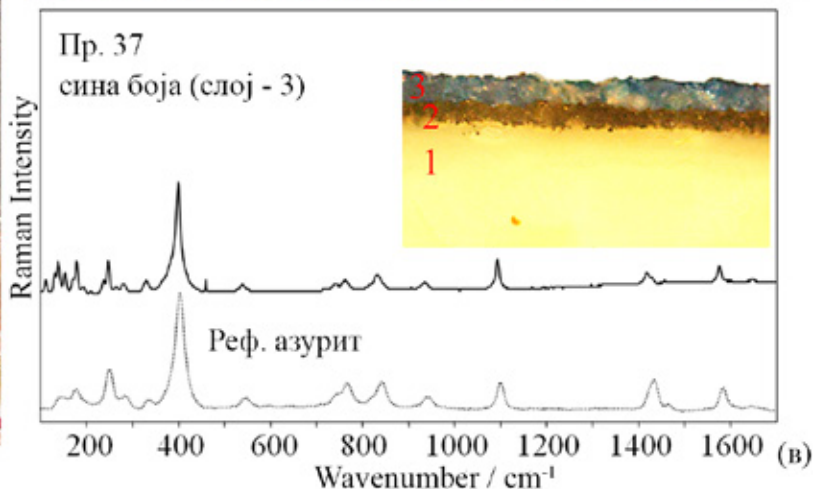
³⁰ Robeva-Čukovska L., Šijakova-Ivanova T., Kokolan-ski Ž., *Analytical study of the XIV century wall painting and lime mortars in the “St. George” church in Staro Nagoričane, Republic of Macedonia*, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 36 (1), 2017, 41–58.



(a)



(б)



(в)

Сл. 6 а) Св. Меркуриј; б) Деусис, северен ѕид, наос (1536/37), со означени позиции од каде што се земени примероците; в) напречен пресек од примерок 37, со ознаки на стратиграфските слоеви (1- малтер; 2 – црна боја; 3 – сина боја) и рамански спектар од сината боја во споредба со референтен спектар од азурит

Идентификувани пигменти	Формула	Примена во историјата на сликарството ³²
цинобер	HgS	природен и синтетички (вермилион) VIII в.
црвен окер	Fe ₂ O ₃	природен и синтетички (марс црвена) XVIII-XIX в.
жолт окер	FeOOH	природен и синтетички (марс жолта) XVIII-XIX в.
ултрамарин	Na ₃₋₁₀ Al ₆ Si ₆ S ₂₋₄ O ₂₄	природен (lapis lazuli) и синтетички ок. 1830 г.
малахит	Cu(OH) ₂ ·CuCO ₃	природен (сè уште се користи)
азурит	Cu(OH) ₂ ·2 CuCO ₃	природен (сè уште се користи)
органска црна	C	природен (сè уште се користи)
варова бела	CaCO ₃	природен (сè уште се користи)
титан бела	TiO ₂	природен, синтетички ок. 1921г.
хостасол/хостаперм	индустриски	синтетички XX в.

Легенда:

„природен“ - постои како природен минерал, се користи како пигмент од раната историја па сè до денес;

„синтетички“ – произведен (синтетизиран) по хемиски пат

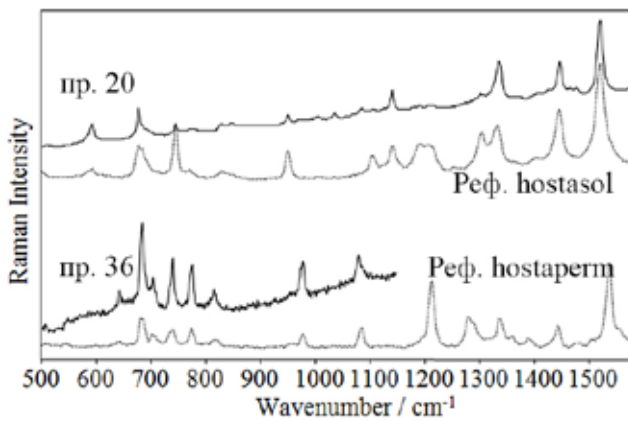
„индустриски“ – индустриски производ, не е познат точниот состав

Таб. 2 Идентификувани пигменти во живописот од црквата Св. Никола во Топличкиот манастир

Освен пигментите за кои досега е дискутирано, со анализите се идентификувани материјали кои потврдуваат дека се извршени одредени интервенции на живописот. Еден од податоците е присуството на титан белата, за која претходно стана збор. Исто така, во неколку примероци (Таб. 3) анализите индицираа присуство на синтетички материјали, чиишто рамански спектри покажаа

најголемо совпаѓање со референтните спектри на хостасол или хостаперм бои,³¹ кои претставуваат современи индустриски бои. На сликата 7 се презентирани рамански спектри од примероците 20 и 36, во кои се идентификувани овие материјали.

³¹ Spectral ID (3.02), Thermo Galactic (Horiba Jobin-Yvon Database of Raman Spectra).



Сл. 7 Рамански спектри од примероците 20 и 36 во кои е идентификувано присуство на индустриски бои. Испрекинатите линии: референтни спектри

Пигментите кои се идентификувани во анализираните делови на живописот се прикажани во Табела 2.

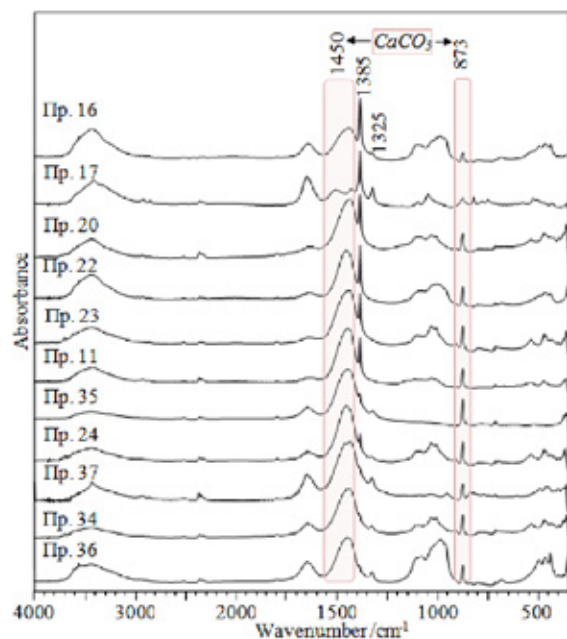
4.2 Анализа на сликарска техника

Дефинирањето на применетата сликарска техника во овие истражувања е заснована врз аналитичките сознанија поврзани со *врзивниот медиум* во боите, како и *карактеристиките на микро-стратиграфската структура*. Во погоре презентираниите резултати се дадени примери од анализите кои го докажуваат присуството на калциум карбонатот во боените слоеви, што јасно укажува дека се работи за *варово врзиво*. Овој податок може да се припише на чиста фреско техника, односно сликање на влажен малтер или на секо техника, сликање на сув малтер по претходно мешање на пигментите со варова вода или варово млеко. Во двата случаи, со тек на време, варовото врзиво т.е. калциум хидроксидот карбонизира при што пигментите се вградуваат во образуваниот цврст медиум од калциум карбонат.³²

Без разлика за која метода се работи, IR, Raman или XRF, анализите само овозможуваат идентификација на калциум карбонатот, но не и начинот на кој тој е произведен, во смисла дали се работи за процес на карбонизација инициран при фреско или секо изведба.

На сликата 8 збирно се претставени неколку IR спектри преку кои може да се види идентификацијата на калциум карбонатот. Предноста на оваа техника е што во еден спектар може да се асигнираат повеќе супстанции кои се содржани во анализираниот примерок, во случајов пигменти, врзиво, соли и слично.

³² Mora P., Mora L., Philippot P., *nav. delo*, 11-13.



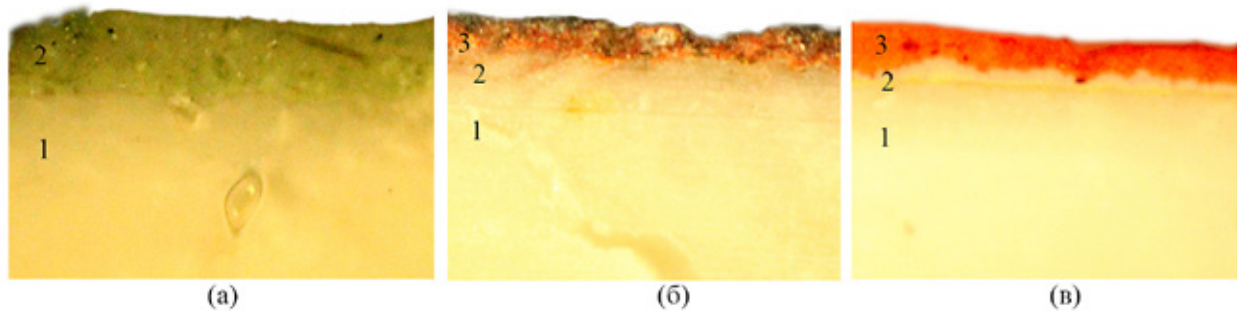
Сл. 8 IR спектри од анализираните региони на сликарството. Означени ленти: карактеристични ленти на CaCO₃: 1450 и 873 cm⁻¹; нитрати: 1385 cm⁻¹ и оксалати: 1325 cm⁻¹

Разграничувањето на фреско/секо техниката е доста атрактивно прашање во научната сфера од оваа област, при што досега се извршени опсежни студии со цел да се утврдат релевантни критериуми во дефинирањето на сликарските техники.³³ Според научното мислење, при дефинирањето на сликарската техника од суштинско значење се визуелните анализи т.н. сликовна дијагностика на микроскопско ниво, но и на макроскопско ниво, во поглед на одредување на присуство на карактеристични елементи на фреско, како што се цорнати, понтати, врежувања и слично.³⁴

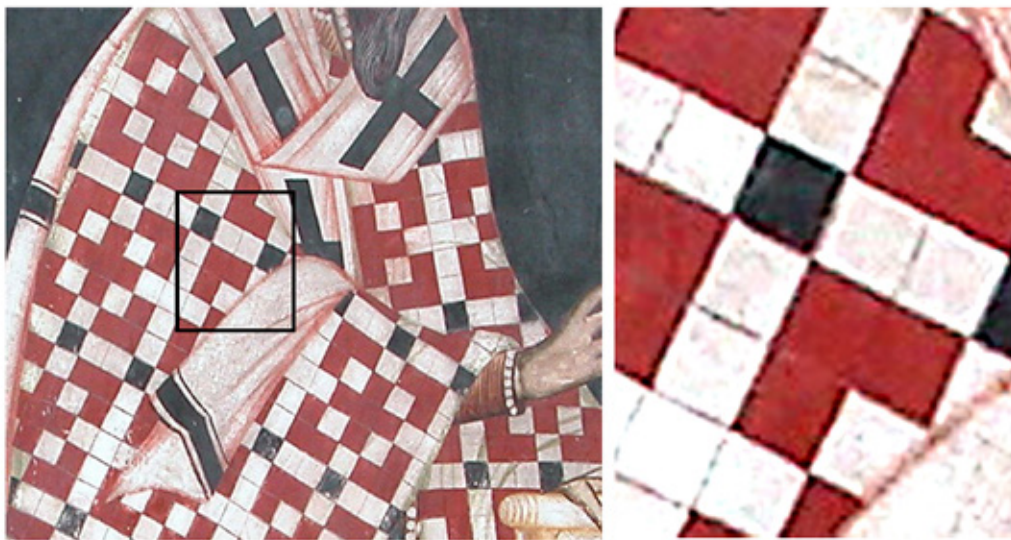
Според сознанијата добиени од досегашните студии на оваа тема, при микроскопската анализа на напречни пресеци релевантни показатели во разликувањето на фреско/секо техника се: *јасно дефинирана граница од калциум карбонат помеѓу малтерот и првиот боен слој (индикација за секо)*,

³³ Piovesan R., Mazzoli C., Maritan L., Cornale, P., *Fresco and lime-paint: An experimental study and objective criteria for distinguishing between these painting techniques*, *Archaeometry* 54 (2012), 723-736; Horgnies M., Bayle M., Gueit E., Darque-Ceretti E., Aucouturier M., *Microstructure and Surface Properties of Frescoes Based on Lime and Cement: The Influence of the Artist's Technique*, *Archaeometry* 57 (2015), 344-361; Regazzoni L., Cavallo G., Biondelli D., Gilardi J., *Microscopic Analysis of Wall Painting Techniques: Laboratory Replicas and Romanesque Case Studies in Southern Switzerland*, *Studies in Conservation* 63 (2018), 326-341.

³⁴ Mora P., Mora L., Philippot P., *nav. delo*, 14.



Сл. 9 Напречни пресеци од примероци, анализирани под рефлектирана светлина при зголемување $\times 50$. Микро-стратиграфија: а) Слој 1- малтер, Слој 2-зелена боја; б) Слој 1- малтер, Слој 2- малтер; Слој 3 – црвена боја; в) Слој 1- малтер, Слој 2- малтер; Слој 3 – црвена боја



Сл. 10 Дел од претставата на св. Василиј Велики и детал на кој се гледаат траги од врежувањето, олтарски простор, 1536/37

појава на континуитет помеѓу малтерот и боениот слој и тенок карбонизиран слој на површината од сликарството (индикација за фреско).³⁵

На сликата 9 се претставени три напречни пресеци кои се дел од примероците анализирани во овие истражувања. Земајќи ги предвид релевантните критериуми при микро-стратиграфската анализа, извршените анализи проценуваат дека сликарството во црквата Св. Никола во Топличкиот манастир е изведено со примена на комбинација на фреско и секо техника по претходно мешање на пигментите со варова вода или варово млеко.

Овие сознанија одат во прилог и на тоа што при поставувањето на фигурите и особено при исцртувањето на крстовите од архијерејските одежди (олтар, припрата, северен параклис и западна фасада) и при испишување на ктиторскиот натпис (западен ѕид, наос), тие првобитно биле врежани со остар предмет, а потоа биле сликани (Сл. 10).³⁶

³⁵ Regazzoni L., Cavallo G., Biondelli D., Gilardi J., *nav. delo*.

³⁶ Спахиу Јанчевска Ј., *Творештвото на зографот Јован*, 344-345.

Ваквата, инаку честа сликарска постапка, е видлива и на архијерејските претстави од црквата Св. Богородица Музевики (Св. Мина) во Костур (по 1532)³⁷ и во црквата Св. Атанасиј во Слоештица (втора четвртина на XVI век),³⁸ атрибуирани дела на зографот Јован од Грамоста.³⁹

³⁷ Врежувањата се видливи на илустрациите во: Παϊσιδου Μ.Π., *Οι παλαιότερες φάσεις τοιχογράφησης της Παναγίας συνοικίας Μουζεβίκη στην Καστορία και η εξέλιξη της τοπικής εικονογραφικής παράδοσης*, Μακεδονικά 31, Θεσσαλονίκη 1997-98, εκ. 17-19, εκ. 21, 22, меѓутоа, истите ги забележавме и во текот на нашите теренски истражувања во костурската црква.

³⁸ Спахиу Јанчевска Ј., *Творештвото на зографот Јован*, 345.

³⁹ Сп. Машниќ М.М., *Јован Зограф и неговата уметничка активност*, Културно наследство 22-23/1995-1996, Скопје 1997, 75; Истата, *Две новоатрибуирани дела на големите сликари од XVI век, Онуфриј од Аргос и Јован од Грамоста*, ЗСУММ 3, Скопје 2001, 147; Спахиу Јанчевска Ј., *Творештвото на зографот Јован*, 47-48, 53-55, 279-293, 294-299.

4.3 Анализа на солната ефлоресценија

Појавата на соли на површината на живописот, односно солна ефлоресценција или под живописот (субфлоресценција), во принцип може да се должи на повеќе фактори, пред сè микроклиматските услови, содржината на соли во вградените материјали, присуството на влага во сидовите, но и околината во која се наоѓа и опстојува самиот објект.⁴⁰

Во овој случај, анализата на солите откри дека тие главно се составени од нитратни соли, а помалку од оксалатни соли, како што може да се согледа на сликата 8. Интересно е да се забележи дека со анализите не се идентификувани сулфатни соли кои обично се појавуваат на сидното сликарство. Појавата на нитратни и оксалатни соли се поврзува со процесот на распаѓање на органски материјали и појава на микроорганизми. Имајќи предвид дека во составот на малтерот има органски полнител (слама), но и со претходните конзерваторски интервенции се применети казеински препарати, најверојатно нитратите и оксалатите се продукти на процесот на разградување и „стареење“ на овие органски материјали.

5. Дискусија на резултатите

Податоците од целокупните извршени анализи се прикажани во Табела 3. Микроскопските анализи на напречните пресеци покажаа дека сликарството е изведено врз бел сликарски малтер кој главно е составен од калциум карбонат, односно вар. Во некои примероци се забележани ситни парчиња од слама, која обично се додава за да се постигне поголема еластичност и цврстина на материјалот.

Кај најголем број од примероците е констатиран еден боен слој. Во одредени случаи е забележано дека сликарскиот дел од стратиграфската структура на напречните пресеци содржи два слоја, како што е примерот со подсликување на сината боја на заднината на северниот сид. Боите се добивани од еден вид пигмент, но исто така е откриено дека зографот правел комбинации од различни пигменти.

⁴⁰ Црквата Св. Никола во Топличкиот манастир се наоѓа во непосредна близина, односно во склоп на каменоломот „Слоештица“, што го користи ГД „Гранит“ АД Скопје, уште од седумдесетите години на изминатиот XX век (од документацијата на ИНДОК при НУ НКЦ – Скопје). Работата на каменоломот кој е сè уште активен има штетни т.е. девастирачки влијанија врз објектот и особено врз сидното сликарство со што се нарушува интегритетот на овој значаен храм. Во губењето на вредностите голема улога имаат и запуштеноста на црквата и несоодветната грижа, особено од надлежните установи за заштита.

Во сликарската палета најзастапени се пигментите од групата на окери, жолт и црвен окер, кои по состав се оксиди на железо. За овие пигменти е познато дека се користат од најраната историја на сликарството, кога биле добивани од природни минерали, како што е хематит, геотит, лимонит и сл. Кон крајот на XVIII век овие пигменти почнале да се произведуваат по синтетички пат, познати како марс пигменти, на пример марс жолта или марс црвена.⁴¹ Иако природните и синтетичките окери во принцип се оксиди на железо, сепак имаат разлика во спектроскопските профили. Ова особено важи за жолтиот окер, бидејќи природниот окер потекнува од минералните форми на FeOOH , додека синтетичките окери се хидратирани форми на железо II оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Вакви разлики се детектирани и во раманските спектри од пигментите кои со овие истражувања беа предмет на анализа.

Како црвен пигмент, исто така е употребен цианоберот. Освен во сликарството од 1536/37 година, тој е идентификуван и во првобитниот слој на западниот сид во наосот.

Во најголем број од примероците од зелената боја анализите утврдија дека таа е добиена од смеса на жолт окер и ултрамарин. Оваа комбинација е употребена при сликање на заднината или при сликање на фигурите (наметка, туника и сл.). Малахитот е идентификуван во два примерока, и тоа од заднината на претставите на западниот сид во наосот и на источниот сид во припратата.

Во однос на сините пигменти, ултрамаринот е одреден само во комбинација со жолт окер, со чија помош е добиена зелена боја. Освен ултрамаринот, идентификуван е и азуритот, но треба да се напомене дека тој е најден само во сликарството на северниот сид во наосот. За добивање црна боја е употребуван црниот пигмент органска црна или т.н. карбон црна. Тој е применет во комбинација со други пигменти, најверојатно за постигнување на одредени нијанси, но исто така е употребен и самостојно, на пример при испишување на букви или при поставување црн слој под површинската боја (случај кој е констатиран на северниот сид во наосот, на горниот дел од заднина каде што е прикажан св. Меркуриј). Белата боја е всушност варова бела, по состав калциум карбонат (калцит). Овој пигмент исто така е користен самостојно или во комбинација со други пигменти.

Идентификацијата на титан белата, синтетичките бои, како и претходно дискутираните синтетички окери докажуваат дека врз живописот

⁴¹ Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *nav. delo*, 260.

		Западен ѕид, наос		Источен ѕид, припрага	Јужен ѕид, параклис	Северен ѕид, наос
		Прв сл.	Втор сл.			
Сликарска подлога		тенок слој, главно составен од вар, нанесен врз варов малтер во кој има додаток на слама				
Пигменти						
црвена	цинобер	1, 2	9, 10	27, 29	-	/
	црвен окер	3	11, 12	21	32	/
жолта	жолт окер	5	13, 14, 15	24	30	/
	малахит	-	17	22	-	/
зелена	жолт окер и ултрамарин	-	16, 20	22, 23, 26	34, 35	36
	органиска црна и варова бела	6	-	25, 28	31	/
сива	ултрамарин	-	смеса	смеса	смеса	-
	азурит	-	-	-	-	37, 38
бела	варова бела	7	18	смеса	смеса	/
црна	органиска црна	6, 8	16, 17, 19	смеса	33?, 34	37, 38
современи/ синтетички	титан бела	/	20	23	30, 34	/
	хостасол/хостаперм	4	17, 20	/	/	36
Сликарска техника		варово врзиво (CaCO ₃), комбинација на фреско и секо				
Појава на соли		главно нитрати и местимично оксалати				

³³„смеса“ – опишува дека пигментот е идентификуван во комбинација со друг пигмент

³⁴“ – означува дека таков пигмент не е идентификуван

³⁵“ – означува дека не е земен примерок од таква боја

Таб. 3 Преглед на идентификувани материјали во живописот

се вршени одредени интервенции. Ова може да се поврзе со конзерваторските зафати од 2003 година, во чии рамки е изведен ретуш, но не е исклучено овие материјали да потекнуваат и од други зафати, за кои не постои информација дека биле преземени. Со овие анализи само се потврдува нивното присуство, кое индицира интервенции кои не би можело да бидат поврзани со зафати пред XX век.

Согласно изведените анализи може да се претпостави дека:

1. Сликарската палета од оригиналниот живопис е составена од жолт и црвен окер, цинобер, ултрамарин, варова бела и органиска црна, а зелената боја е добиена како смеса од жолт и син пигмент (окер и ултрамарин).

2. Ретуш палетата е составена од синтетички окери (марс окери), азурит, малахит, титан бела и синтетички боила.

6. Заклучок

Анализите посочуваат дека во сите компартименти на црквата Св. Никола во Топличкиот манастир, живописот бил изведуван со иста сликарска палета, со примена на традиционални пигменти и бил изведуван во (приближно) ист период.

Сознанијата добиени од хемиските анализи одат во прилог на констатацијата дека првобитниот слој живопис на западниот ѕид во наосот не е постар од XVI век, а до негово покривање

дошло поради проширувањето на црквата, која потоа била насликана од истата екипа предводена од зографот Јован од Грамоста. Истиот состав на сликарската палета, но и повторувањето на стилско-ликовните и тематските карактеристики на живописот ја потврдуваат претпоставката дека истиот зограф како главен мајстор сликал во наосот и во олтарскиот простор, како и во северниот параклис.

Покрај добиените податоци за сликарската палета на ѕидното сликарство од црквата Св. Никола во Топличкиот манастир, резултатите од хемиските анализи се од големо значење и заради неопходноста од создавање база на податоци за пигментите користени во одреден временски период и во храмовите од одредена територија. Резултатите од хемиските анализи својата примена може да ја најдат и при идните конзерваторски зафати во топличката црква со цел постигнување поголема и подобра издржливост на ѕидното сликарство и отпорност од различни штетни влијанија. Во иднина е потребно земање примероци од останатите ѕидни површини на топличката црква, кои ќе бидат основа за понатамошни истражувања. Исто така, би требало да се земат примероци и од други ансамбли на ѕидното сликарство што се атрибуираат на зографот Јован од Грамоста, како на пример во црквата Св. Атанасиј во Слоештица, коишто ќе овозможат поподробочени компаративни анализи.

CHARACTERIZATION OF THE WALL PAINTING IN THE CHURCH OF ST. NICHOLAS IN THE MONASTERY OF TOPLICA BASED ON CHEMICAL ANALYSIS

Summary

The chemical analyses presented in this paper were performed as a part of the extensive research of the wall painting in the church of St. Nicholas in the Monastery of Toplica, as well as the work of the painter Jovan (John) of Grammosta. The chemical investigation intended to characterize the painter's palette and the painting technique in order to complement the research related to the authorship, and the chronological framework in which the wall painting was created.

The wall painting in the narthex is the work of the painter Jovan (John) of Grammosta, who left his signature on the wooden beam in 1534/35, while the paintings in the nave and in the altar (1536/37), but also in the north parakklesion (c. 1537/38) are attributed to him. At the same time, on the west wall of the nave, an original layer of the wall painting is preserved, which is thought to have been created in the late 14th or early 15th century.

The analyses included numerous samples taken from different positions of the wall painting. The most employed analytical technique in this study was the Micro-Raman spectroscopy, but also a great part of the analyses were performed utilizing infrared spectroscopy (FTIR) and X-Ray Fluorescence (XRF). To obtain information about the stratigraphic structure of the painting, some of the samples were cross sectioned and analyzed using Optical microscopy.

The combined use of the analytical techniques enabled unequivocal identification of the painting materials. The palette used by the painter Jovan (John) of Grammosta is composed of natural pigments that were most commonly used during the 16th century, such as yellow and red ochre, cinnabar, ultramarine, lime white, and carbon black. The painter used one

type of pigment, but also a mixture of various pigments to achieve certain colors, for example, the combination of yellow ochre and ultramarine in producing the green. An exceptional finding in the analyzed painting was the blue mineral pigment azurite identified only in the blue background on the north wall of the nave. It is noteworthy that in few samples related to the green color, the analyses detected a presence of the mineral pigment malachite. This finding could be attributed to the retouching during the conservation interventions carried out in the past. Moreover, the identification of the titanium white, the synthetic iron-based pigments, and materials produced in the 20th century undoubtedly relate to the conservation work.

The identification of calcium carbonate in all samples and the micro-structural features of the cross sectioned samples, indicate that the wall painting was created in both fresco and secco technique, in terms of mixing pigments with a lime based binder and applying them to a dried surface.

The analytical data obtained through the chemical analysis is a relevant indicator in confirming the authorship of the painter Jovan (John) of Grammosta in the other compartments of the church as well. The analyzes also contribute to resolving the dilemmas regarding the determination of the time frame in which the original layer of the wall painting from the west wall of the nave was created. The pigments and the painting technique identified on this layer coincide with those discovered in the 16th century paintings, signed and attributed to the painter Jovan (John) of Grammosta. Hence, the original layer of the wall painting was most probably created by the same painter in the approximately same period.