

1.01 Izvirni znanstveni članek

Prejeto: 17. 4. 2019

UDK 7.025:771.521(497.4Kranj)«1860«

Preiskava fotografije Kranja na steklu (1860) z metodo PIXE

JEDERT VODOPIVEC

red. prof. dr., konservatorska-restavratorska svetnica
Arhiv Republike Slovenije, Zvezdarska 1, SI-1102 Ljubljana
e-pošta: jedert.vodopivec@gov.si

ŽIGA ŠMIT

red. prof. dr.
Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani, Jadranska 19, SI-1000
Ljubljana in Institut Jožef Stefan (IJS), Jamova 39, p. p. 3000, SI-1001 Ljubljana
e-pošta: ziga.smit@fmf.uni-lj.si

Izvleček

Čestitko škofu Vidmarju s fotografijo Kranja na steklu iz leta 1860 smo v Center za konserviranje in restavriranje Arhiva Republike Slovenije prejeli, da opravimo konservatorsko-restavratorski in naravoslovni pregled. Fotografija, ki je najstarejša v Nadškofijskem arhivu Ljubljana in tudi najstarejša znana fotografija Kranja, je še posebej veliko zanimanja vzbudila pri raziskovalcih, saj bi bil avtor fotografije lahko Janez Puhar. Po vizualnih pregledih, študiju literature, konzultacijah s pristojnim arhivistom in slovenskimi strokovnjaki za področje starih fotografij smo se odločili, da je smiselno fotografijo pregledati z metodo PIXE, ki omogoča razmeroma enostaven in nedestruktiven pregled. V nadaljevanju so podani metoda dela in rezultati analize.

Ključne besede:

fotografije na steklu, Kranj, 19. stoletje, metoda PIXE

Abstract

EXAMINATION OF THE OLDEST PHOTOGRAPH OF KRANJ USING THE PIXE METHOD

Book and Paper Conservation Centre of the Archives of the Republic of Slovenia received the congratulatory book with the photograph of Kranj from 1860 to carry out an expert examination in the field of conservation and restoration and natural science. The oldest photograph kept by the Archdiocesan Archives in Ljubljana and also the oldest known photograph of Kranj aroused a great deal of curiosity among researchers as the author could be Janez Puhar (Johann Pucher). After visual examinations of the photograph, literature studies, consultations with the competent archivist and Slovenian experts on old photographs, we decided to use the PIXE method as it allows a relatively simple and non-destructive examination. Below is a description of the work method and analysis results.

Key-words:

photographs on glass, Kranj, 19th century, PIXE method

Uvod

19. 3. 2015 je mag. Blaž Otrin, arhivist v Nadškofijskem arhivu Ljubljana, med urejanjem gradiva naletel na voščilnico župljanov župnije Kranj novoimenoivanemu ljubljanskemu škofu Jerneju Vidmarju.¹ Voščilnica je datirana na dan sv. Kancijana in tovarišev (31. 5. 1860), na prvi strani pa je v platnico vdolana fotografija na steklu, ki prikazuje Glavni trg v Kranju (glej: slika 2a).

Fotografija, ki je najstarejša v Nadškofijskem arhivu Ljubljana in tudi najstarejša znana fotografija Kranja, je vzbudila veliko pozornost zlasti pri raziskovalcih, saj bi bil njen avtor lahko Janez Puhar.² Da bi se odločili za čim ustrežnejši način raziskave najdene arhivalije, se je zbrala skupina raziskovalcev iz različnih ustanov (mag. Blaž Otrin, zgodovinar in arhivist Nadškofijskega arhiva v Ljubljani, danes žal že pokojni mag. Mirko Kambič,³ umetnostni zgodovinar in odličen poznavalec najstarejših fotografskih tehnik, dr. Blaženka First, umetnostna zgodovinarica in vodja Grafičnega in fotografskega kabineta Narodnega muzeja Slovenije (NMS), dr. Primož Lampič, umetnostni zgodovinar in kustos za fotografijo v Muzeju za arhitekturo in oblikovanje (MAO), dr. Žiga Šmit, profesor fizike in raziskovalec na področju arheometrije, Fakulteta za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani in Institut Jožef Stefan (IJS), Lucija Planinc, konservatorica-restavratorica za fotografsko gradivo Arhiva Republike Slovenije, in dr. Jedert Vodopivec Tomažič, kemičarka in vodja Centra za konserviranje in restavriranje Arhiva Republike Slovenije (ARS). Vabljen je bil tudi ddr. Damir Globočnik, umetnostni zgodovinar in kustos za fotografijo iz Gorenjskega muzeja v Kranju, a se žal vabilu iz neznanih razlogov ni odzval. Navedena skupina je sklenila arhivalijo celostno raziskati tako s konservatorsko-restavratorskega, zgodovinskega, umetnostnozgodovinskega kot tudi z naravoslovnega vidika.

Arhivalijo sestavljajo platnice, v katere je v zgornji strani vdolana fotografija na steklu, in osem vložnih papirnih listov.⁴ Na listih je napisana čestitka, sledijo pa podpisi župljanov mestne župnije Kranj in seznam učiteljev in učencev Glavne šole v Kranju, ki so se pridružili čestitkam. Podpisi so urejeni po hierarhičnem redu, najprej duhovniki, potem učitelji, državni uradniki, občinski veljaki, ugledni meščani in na koncu mestne dame ter dekleta. Med podpisniki najdemo tudi tri Puharje, vse sorodnike Janeza Puharja. Sklepamo lahko, da je bil pobudnik za izdelavo voščilnice takratni vikar in vodja Glavne šole v Kranju Janez Globočnik, voščilnico pa so Vidmarju poslali na Dunaj še pred njegovo posvetitvijo. Po smrti škofa Vidmarja leta 1883 je voščilnica prišla v hrambo župnijskega arhiva Kranj, po koncu druge svetovne vojne pa jo je Josip Žontar predal Škofiji Ljubljana. Ta jo je dala v hrambo škofijskemu arhivu, kjer je bila uvrščena med razne knjige župnijskega arhiva Kranj brez omembe, da je na prvi strani fotografija na steklu, zato toliko časa ni pritegnila nobene pozornosti. Zgodovinski kontekst nastanka voščilnice sicer v marsičem govori v prid domnevi, da bi avtor fotografije lahko bil Janez Puhar, a so argumenti za dokončno potrditev vseeno prešibki, navaja Blaž Otrin.⁵

Damir Globočnik je v svojem prispevku⁶ bolj naklonjen domnevi, da gre za Puharjev izdelek, saj navaja, da je fotografija nastala v času, ko je bil Puhar

¹ SI NŠAL, ŽA Kranj, Ž 411.

² Za podrobnejšo obravnavo glej prispevek Blaža Otrina z naslovom *Fotografija Kranja na steklu iz leta 1860 – proces raziskave in zgodovinski kontekst nastanka* v tej publikaciji.

³ Internetni vir: Mirko Kambič (*1919, †2017). URL: <https://4d.rtvsllo.si/arhiv/intervju-tv/174263859>. Pridobljeno, 17. 4. 2019.

⁴ Za podrobnejšo obravnavo glej prispevek Lucije Planinc *Vizualna preiskava fotografije župnijske cerkve Sv. Kancijana z delom glavnega trga v Kranju* v pričujoči publikaciji.

⁵ Za podrobnejšo obravnavo glej prispevek Blaža Otrina *Fotografija Kranja na steklu iz leta 1860 – proces raziskave in zgodovinski kontekst nastanka* v pričujoči številki *Arhivov*.

⁶ Globočnik: *Notica o Fotografiji Kranja iz leta 1860*, str. 23, 24.

kaplan v Cerkljah na Gorenjskem (od aprila 1853 do aprila 1861). Fotografijo Kranja lahko primerjamo z edino doslej znano Puharjevo veduto, tj. s fotografijo Cerkelj na Gorenjskem, ki jo lahko zanesljivo datiramo v začetek šestdesetih let 19. stoletja. Fotografiji sta podobne velikosti (8,4 x 6,7 cm), sorodna pa sta tudi precej temačen vtis celotne fotografije in ostrina, ki jo je s svojim fotografskim postopkom oziroma z uporabo preproste, ročno izdelane kamere uspel doseči Puhar.⁷

Raziskava vsebine voščilnice, pregledano arhivsko gradivo, sočasno časopisje in strokovna literatura nam žal ne dajejo nobenega zadostnega podatka o avtorju fotografije, ne o Janezu Puharju ne o komer koli drugem.⁸ Pristojni arhivist Blaž Otrin se je zato obrnil na Center za konserviranje in restavriranje Arhiva Republike Slovenije s prošnjo za sodelovanje pri preiskovanju s konservatorsko-restavratorskega in naravoslovnega vidika. Konservatorsko-restavratorski pregled je opisan v prispevku Lucije Planinc z naslovom *Vizualna preiskava fotografije župnijske cerkve Sv. Kancijana z delom glavnega trga v Kranju* v tej publikaciji, naravoslovno preiskavo pa predstavljamo v pričujočem prispevku.

Vizualna identifikacija fotografije je pokazala, da sodi fotografija v skupino fotografij na steklu, kjer je postopek potekal izključno v kameri, fotografija pa je unikat.⁹ V to skupino fotografij na steklu sodita le puharotipija¹⁰ in ambrotipija.¹¹ Pri puharotipiji je kot pomemben element v slikotvorni reakciji živo srebro (Hg), pri ambrotipiji pa srebro (Ag) oz. srebrov nitrat (AgNO₃).

Vizualni pregled ni dovolj za identifikacijo, zato smo predlagali instrumentalno preiskavo. Glede na to, da fotografija ni bila poškodovana, smo iskali možnosti analiziranja med obstoječimi neporušnimi analitskimi metodami. Med tovrstnimi analizami, ki jih je mogoče izvesti na fotografiji na steklu, smo pomislili na dve rentgenski spektroskopski metodi, s katerima je mogoče neporušno ugotavljati elementno sestavo v materialih, ki sestavljajo objekt:

- Spektroskopija protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE), s katero lahko ugotavljamo kvalitativno in kvantitativno prisotnost atomov (na merilnem mestu do globine nekaj 10 mikronov), ki so težji od natrija;¹² pri meritvah s protonskim žarkom v zraku je mejni element silicij.
- Rentgenska fluorescenčna spektroskopija (XRF), s katero lahko določamo predvsem kovinske ione in pod določenimi pogoji tudi lažje elemente, npr. fosfor, žvepel in aluminij.¹³

V Sloveniji uporabljamo obe metodi, vendar smo se zaradi dolgoletnih pozitivnih izkušenj in rezultatov, ki smo jih imeli z metodo PIXE na različnih predmetih kulturne dediščine, odločili, da fotografijo pregledamo z metodo PIXE, saj omogoča razmeroma enostavno in neporušno analizo. V nadaljevanju je podana metodologija preiskave in ugotovitve.

⁷ Globočnik: Notica o Fotografiji Kranja iz leta 1860, str. 24.

⁸ Za podrobnejšo obravnavo glej prispevek Blaža Otrina *Fotografija Kranja na steklu iz leta 1860 – proces raziskave in zgodovinski kontekst nastanka* v pričujoči številki *Arhivov*.

⁹ Planinc: Postopki izdelave in materialna sestava najstarejših pozitivov analognih fotografij ter njihove osnovne značilnosti, str. 2.

¹⁰ First: *Puharjeva šifra. Skrivnostni izum prvega slovenskega fotografa*, str. 30–42.

¹¹ Ambrotipija, moker kolodijev postopek v uporabi od 1852 do 1870. Prim.: Lavedrine: *Photographs of the Past, Process and Preservation*, str. str. 50–57; Planinc: Postopki izdelave in materialna sestava najstarejših pozitivov analognih fotografij ter njihove osnovne značilnosti, str. 6, 7.

¹² Nemeček: Zahtevnejše instrumentalne analize metode, str. 5.

¹³ Prav tam, str. 6.

Metodologija dela in preiskave

Predstavitve preiskovalne metode PIXE

Pri preiskavi fotografije na steklu smo se odločili za uporabo pospeševalnika. Porazdelitev kemijskih elementov v slikotvorni plasti in steklu smo določali z metodo protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (PIXE). Pri tem smo uporabili eksperimentalno postavitve z zunanjim žarkom, ki rutinsko služi za arheometrične meritve na tandemskem pospeševalniku na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani (slika 1).



Slika 1: Eksperimentalna postavitve z zunanjim žarkom, ki rutinsko služi za arheometrične meritve na tandemskem pospeševalniku na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani.

Na podoben način so v svetu in Sloveniji preiskali že več vrst gradiva,¹⁴ podrobna eksperimentalna postavitve in način meritve pa sta bila v slovenski literaturi že predstavljena,¹⁵ zato navajamo le nekaj osnovnih informacij, ki so potrebne za razumevanje poteka dela.

Vzorci obsevamo z ozkim žarkom protonov s premerom 0,8 mm in energijo 3 MeV. Da se gradivo ne bi poškodovalo, je tok protonov na vzorcu le nekaj nA. Vzbujene rentgenske žarke zaznamo s polvodniškim števcem, s čimer kvalitativno in kvantitativno merimo sestavo objekta. Metoda je natančna, omogoča vzporedno detekcijo skoraj vseh elementov periodnega sistema, težjih od natrija, je dokaj hitra in občutljiva, z njo pa lahko določamo vsebnosti nekaterih elementov, tudi ko nastopajo v sledovih (zelo nizkih koncentracijah nekaj ppm¹⁶). Pridelke naštetih elementov iz merjenih spektrov izluščimo z računalniškim programom.

¹⁴ del Carmine: Particle-Induced X Ray-Emission with an External Beam, str. 7–27; Calligaro, Dran, Salomon, Walter: Review of accelerator gadgets for art and archaeology, str. 29–37.

¹⁵ Vodopivec, Budnar: Analiza tint z metodo PIXE, str. 263–272.

¹⁶ PPM = parts per million.

Objekt, ki ga želimo analizirati, vpnemo na podajalno mizo, s katero ga potem premikamo v protonskem žarku (slika). Premike nadzorujemo z videokamero na računalniškem zaslonu. Meritve opravljamo tako, da vzorec po korakih premikamo v žarku. Meritev na izbranem mestu traja nekaj sto sekund, njihovo zaporedje po izbranih točkah pa omogoča, da sestavimo koncentracijske porazdelitve kemijskih elementov v analiziranem vzorcu. V analiziranih vzorcih smo tako določali elementne koncentracije Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Au, Ag. Pri naši analizi nismo izvedli mapiranja, ker smo imeli na razpolago premajhno površino, poleg tega mapiranje povzroča precejšnje radiacijske poškodbe. Namesto tega smo izvedli točkovne meritve na nekaj reprezentativnih in dostopnih mestih.

Prednosti metode

Prednost metode PIXE je ta, da je z njo mogoče **analizirati** objekt **ne-destruktivno**, torej brez odvzema vzorca. Z metodo lahko ugotavljamo navzočnost kemijskih elementov, težjih od Na (v vakuumu ali helijevi atmosferi) oziroma silicija v zraku. Kemijskih elementov, lažjih od Na, zaradi absorpcije rentgenskih žarkov na poti do detektorja v spektru ni mogoče zaznati.

Na področju dediščine je metoda uporabna:

- **za identifikacijo** črnih, barvil, pigmentov in tudi papirja, stekla ter drugih nosilcev, saj naštetih organski ali anorganski materiali v sledovih vedno vsebujejo tudi kovinske ione;
- z njo je na osnovi tako imenovanih **prstnih odtisov** materiala mogoče ugotavljati tudi izvirnost gradiva;
- mogoče je ugotoviti **izvor ali kronologijo** določenih snovi in prav s to metodo je bila, denimo, ugotovljena kronologija pripisov v znamenitem Galilejevem tekstu.¹⁷

Pomanjkljivosti metode

Metoda ima tudi svoje pomanjkljivosti. Analizo je tako mogoče opraviti **le na površini** do globine 0,01–0,1 mm. Če želimo analizirati globlje pod površino, je potreben destruktiven poseg v objekt (prerez, odvzem vzorca). Kot je bilo zgoraj že omenjeno, z opisano metodo ne moremo zaznati kemijskih elementov, ki so lažji od Na, z običajnimi polprevodniškimi detektorji rentgenskih žarkov pa tudi ni mogoče ugotavljati kemijske vezave posameznih elementov.

Potek preiskave

Na dan prevzema, 19. 3. 2015, smo opravili prvi vizualni pregled prejete-ga gradiva (slika 2a). Odstranili smo prekrivni spojni list, da smo dobili vpogled v način, kako je fotografija umeščena v platnico (slika 2b). Ugotovili smo, da se steklo, ki je precej neenakomerno odrezano, tesno prilega odprtini v zgornji platnici. Fotografije nismo premikali, pustili smo jo umeščeno v platnico. Fotografija je na hrbtne strani podlepljena z debelejším papirjem sive barve, ki na enem od vogalov ni prilepljen na hrbtne površino fotografije na steklu. Na tem mestu je viden emulzijski sloj (slika 2c).

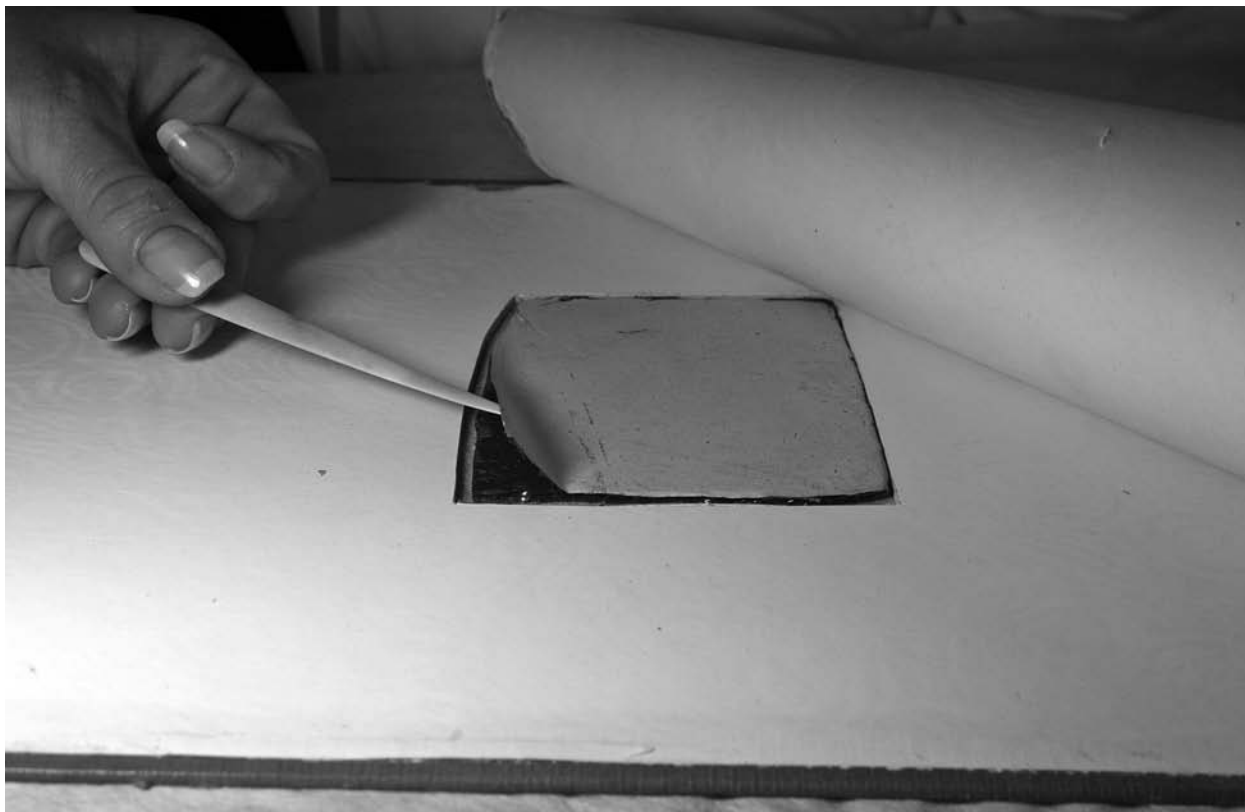
¹⁷ del Carmine: Further results from PIXE analysis of inks in Galileo's notes on motion, str. 354–358.



Slika 2a: Arhivalija ob prevzemu v CKR Arhiva republike Slovenije. (Foto: Lucija Planinc)



Slika 2b: Lucija Planinc je ob sodelovanju Nataše Petelin odstranila prekrivni spojni list, da smo dobili vpogled v način, kako je fotografija umeščena v platnico. (Foto: Mateja Kotar)



Slika 2c: Fotografija je na hrbtni strani podlepljena z debelejšim papirjem sive barve, ki na enem od vogalov ni prilepljen na hrbtno površino fotografije na steklu.

(Foto: Lucija Planinc)

Glede na pomembnost fotografije in na ugotovljena dejstva smo se v CKR ARS skupaj z Blažem Otrinom odločili, da poleg sodelavk CKR ARS na ogled objekta povabimo še mag. Mirka Kambiča, dr. Blaženko First, dr. Žigo Šmita, dr. Lampiča¹⁸ in ddr. Globočnika,¹⁹ da objekt pregledamo skupaj. Glede na navedene okoliščine, smo ugotovili, da bi fotografija lahko bila Puharjevo delo, saj je steklo neenakomerno obrezano; lahko bi služila kot eksperiment ali vzorec za preizkušanje tehnike, zato je morda uporabil kos stekla, ki mu je bil pri roki. . O avtorstvu je najbolj dvomil Mirko Kambič, ki se je odločil (verjetno tudi zaradi starosti), da pri nadaljnjih sestankih in pregledih ne bo sodeloval, saj naj bi to presegalo njegovo področje raziskovanja.²⁰ Na tem sestanku (drugih) konkretnih ugotovitev o avtorstvu in tehniki izdelave ni bilo. Z mag. Otrinom in dr. Šmitom ter drugimi na sestanku pa smo se dogovorili, da fotografijo pregledamo z metodo PIXE, kjer bi lahko na nenalepljenem delu na hrbtni stani fotografije pregledali elementno sestavo slikotvorne plasti.

22. 4. 2015 smo prvič izvedli meritve z metodo PIXE in izmerili elementno sestavo roba na odlepljenem delu fotografije Kranja iz NŠAL. Meritve so bile opravljene na pospeševalniku IJS na Brinju pri Domžalah. Analizo PIXE je opravil dr. Žiga Šmit. Potek dela smo spremljali: mag. Blaž Otrin iz NŠAL, skrbnik, dr. Jedert Vodopivec Tomažič, Lucija Planinc, mag. Blanka Avguštin Florjanovič in Stanka Grkman, vse iz Arhiva Republike Slovenije. (Slike 3a do 3c)

¹⁸ Dr. Lampič je bil iz zdravstvenih razlogov zadržan.

¹⁹ Ddr. Globočnik se iz nam neznanih razlogov ni odzval.

²⁰ Mirko Kambič (*1919–2017) je bil takrat v svojem 96. letu starosti.

Glej: Internetni vir: Miro Kambič (1919–2017). URL: <https://www.delo.si/kultura/vizualna-umetnost/mirko-kambic-1919ndash-2017.html>. Pridobljeno 17. 4. 2019.



Slika 3a in 3b: Priprava in umestitev arhivalije za meritve PIXE. (Foto: Blanka Avguštin Florjanovič)



Slika 3c: Mesto, kjer je bila izvedena prva meritev PIXE. (Foto: Jedert Vodopivec Tomažič)

Rezultati meritev so pokazali prisotnost žvepla, vendar v spektru ni bilo zaznati prisotnosti Hg, iz česar smo domnevali, da fotografija ni bila izdelana v skladu s t. i. Puharjevim postopkom.

13. 5. 2015 si je fotografijo Kranja v voščilnici škofu Vidmarju ogledal dr. Primož Lampič. Po natančnem ogledu je ugotovil, da bi fotografija lahko bila izdelana v tehniki ambrotipije²¹ oz. mokrega kolodijevega²² postopka, ker je skozi presevno svetlobo (na odprtem delu, kjer se odstrani prekrivni papir na emulziji) videti emulzijo oranžne barve, kar je verjetno barva starega kolodija (slika 4). Videti je tudi značilen mlečen videz na svetlih delih, nanesen lak na emulzijo, da učinkuje kot temno ozadje, kar je značilno predvsem za mokri kolodijev postopek. Lampič je opozoril na rob fotografije, kar kaže tudi na nesenzibilizirani

²¹ Moker kolodijev postopek ali ambrotipija.
Glej: Lavedrine: *Photographs of the Past, Process and Preservation*, str. 50–57; Planinc: *Postopki izdelave in materialna sestava najstarejših pozitivov analognih fotografij ter njihove osnovne značilnosti*, str. 6.

²² Kolodij, celulozni nitrat.
Prim.: Lavedrine: *Photographs of the Past, Process and Preservation*, str. 53.



*Slika 4: Na vogalu, kjer je papir odstopil, je bil omogočen pogled na emulzijsko plast.
(Foto: Lucija Planinc)*

del fotografije: Ko je bila v kameri, je bila v okvirčku (da je lahko stala v kameri).

Meritve PIXE drugič: 16. 5. 2016

Po tej ugotovitvi dr. Lampiča smo se dogovorili za ponoven pregled fotografije Kranja z metodo PIXE, vendar smo ponovne meritve opravili šele čez eno leto. Predlagali smo, da ob tej priložnosti pregledamo tudi preostale znane Puharjeve fotografije, odzval pa se je le Muzej za arhitekturo in oblikovanje (MAO) s Puharjevo fotografijo Cerklje na Gorenjskem (iz leta 1860), kjer smo izvedli le meritve stekla (slika 5a). Ob tej priložnosti smo izvedli meritve emulzijske plasti in na steklu referenčne ambrotipije²³ (slika 5b). Ob drugem merjenju smo se skupaj s skrbnikom fotografije mag. Blažem Otrinom odločili, da na fotografiji Kranja meritve posnamemo ne le ob robu (slika 3c) kakor prvič, ampak še na drugih mestih na področju, kjer je bil papir odlepljen. Meritve smo opravili na svetlem in temnem polju fotografije. Rezultati so podani v nadaljevanju (sliki 5c in 5b).

²³ Ambrotipija, slike 10, 11 in 12.
Glej: Planinc: Postopki izdelave in materialna sestava najstarejših pozitivov analognih fotografij ter njihove osnovne značilnosti, str. 6.



Slika 5a : Umestitev Puharjeve fotografije Cerklje na Gorenjskem 1860 (MAO) za meritev sestave stekla.



Slika 5b: Primerjalna ambrotipija (zasebna zbirka).



Slika 5c: Umestitev fotografije Kranja v voščilnici za meritev PIXE.



Slika 5d: Meritve PIXE smo izvedli na svetlem in temnem polju nezalepljenega dela fotografije Kranja.



Slika 6a: Udeleženci ponovnega pregleda fotografije Kranja na pospeševalniku IJS na Brinju pri Domžalah 16. 5. 2016. Od leve proti desni: dr. Primož Lampič, dr. Žiga Šmit, dr. Jedert Vodopivec Tomažič, dr. Blaženka First, mag. Blaž Otrin in Lucija Planinc. (Foto: IJS)



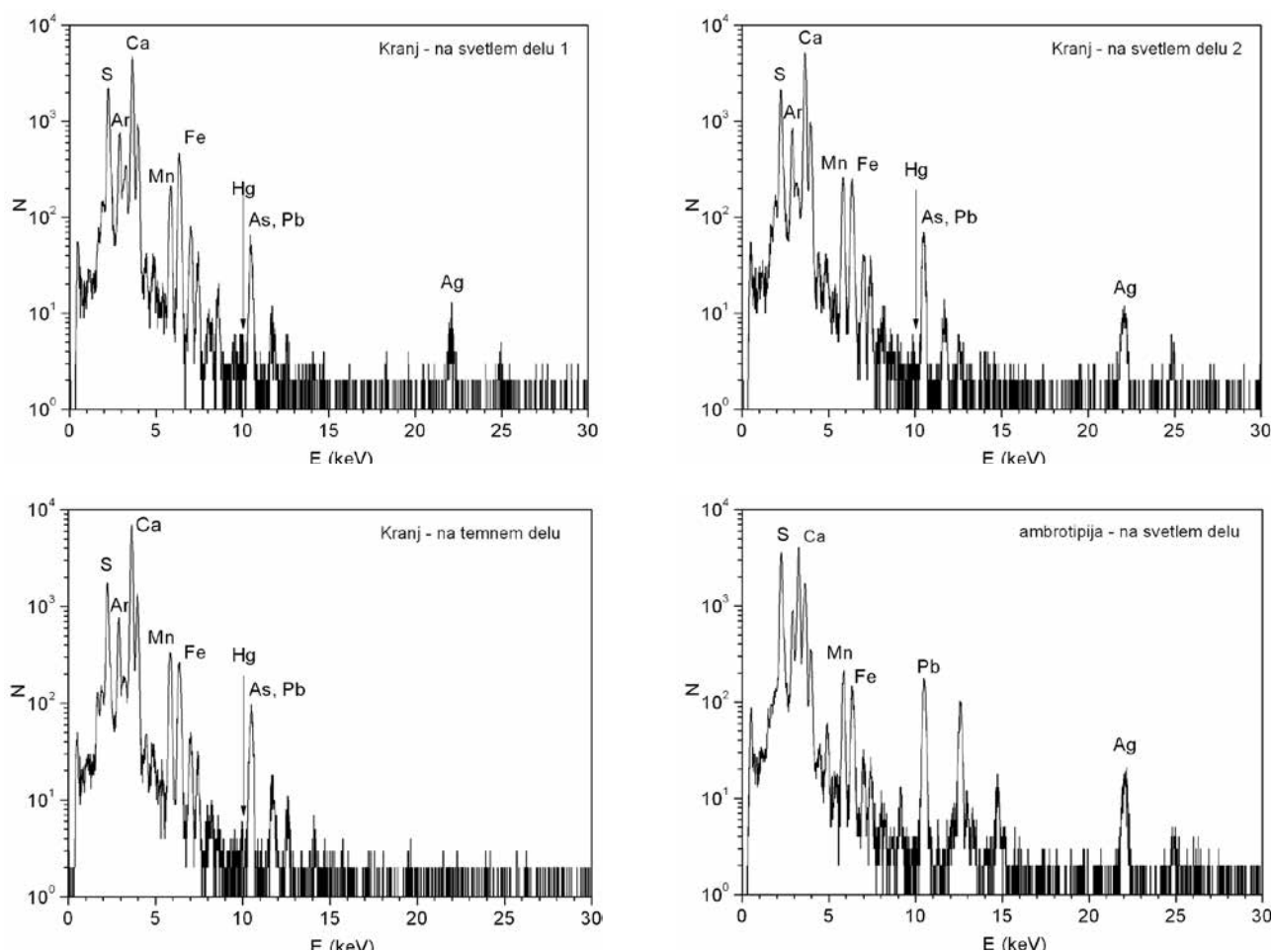
Slika 6b: Med skupnim primerjalnim ogledom 1. 7. 2016 v Grafičnem kabinetu Narodnega muzeja Slovenije. Od leve proti desni: dr. Jedert Vodopivec Tomažič, mag. Blaž Otrin, dr. Blaženka First, mag. Barbara Ravnik, dr. Primož Lampič, dr. Žiga Šmit. (Foto: Tomaž Lauko)

Po drugem pregledu z metodo PIXE (16. 5. 2016) smo prisotni (slika 6a) predlagali skupni primerjalni vizualni ogled vseh znanih Puharjevih fotografij in fotografije Kranja iz Vidmarjeve čestitke. Glavni namen sestanka je bil na enem mestu pregledati in primerjati vse znane Puharjeve originale. Skupni vizualni pregled je potekal 1. 7. 2016 v Narodnem muzeju Slovenije (slika 6b). Spregovorili smo o dosedanjih rezultatih meritev PIXE in tudi o možnosti, da bi bila fotografija Kranja izdelana v tehniki ambrotipije.

Rezultati in diskusija

Meritve z metodo PIXE s protonskim žarkom v zraku so bile opravljene pri nominalni energiji protonov 3 MeV, dejanska energija protonov na tarči je bila 2,77 MeV. Rentgenske žarke smo zaznavali z detektorjem Si(Li), ki je bil opremljen s filtrom z luknjico: izdelan je bil iz 0,05 mm debele aluminijeve pločevine z relativno odprtino luknjice približno 10 %. Analizirana so bila naslednja mesta:

1. fotografija Kranja s hrbtne strani, svetli del;
2. fotografija Kranja s hrbtne strani, temni del;
3. steklo fotografije Kranja;
4. referenčna ambrotipija (slika 5b);
5. steklo referenčne ambrotipije;
6. steklo Puharjeve fotografije Cerklje na Gorenjskem (1860) iz MAO (slika 5a).



Slike 7a–7d: Rentgenski spektri emulzijske plasti na fotografiji Kranja (7a–7c) in na svetlem delu referenčne ambrotipije (7d).

Pri analizi rezultatov smo se najprej osredotočili na stekla, na katerih so bile narejene fotografije. Meritve stekel sicer niso bile popolne, ker samo z metodo PIXE v zraku ne moremo meriti lahkih elementov Na, Mg in Al. Vzorednih meritev žarkov gama (PIGE) nismo opravili, ker smo zaradi manjšega ozadja v spektrih izbrali izstopno okence iz aluminija.²² Kljub temu lahko v tabeli 1 razberemo glavne lastnosti stekel. Spektri meritev na emulziji so podani na slikah 7a–7d.

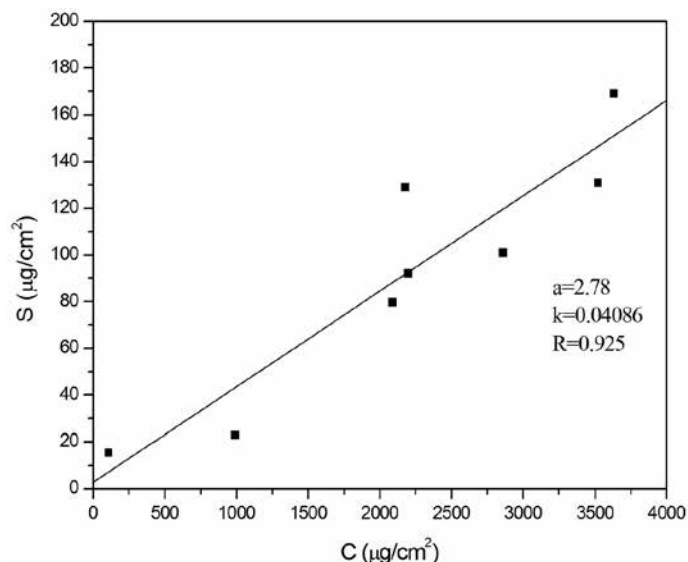
Tabela 1: Sestava preiskanih stekel v masnih %. Po vrsti si sledijo steklo na referenčni ambrotipiji, Puharjeva fotografija Cerklje na Gorenjskem 1860 iz MAO in preiskovana fotografija Kranja iz leta 1860 iz NŠAL.

Sestava preiskanih stekel v masnih %			
	Ambrotipija	Puhar – MAO	Kranj – NŠAL
SiO ₂	65,6	69,7	65,4
SO ₃	0,27	0,31	0,74
Cl	0,39	0,08	-
K ₂ O	14,2	1,63	0,48
CaO	7,87	8,37	14,03
TiO ₂	0,05	0,07	0,07
Cr ₂ O ₃	0,002	-	-
MnO	0,19	0,11	0,235
Fe ₂ O ₃	0,054	0,49	0,135
CuO	0,002	-	-
ZnO	-	0,004	-
As ₂ O ₃	0,007	-	0,029
Rb ₂ O	0,019	-	-
SrO	-	0,015	-
Sb ₂ O ₃	0,26	-	-
BaO	-	0,03	-
PbO	0,06	-	0,032

Na žalost nismo mogli izvesti primerjalnih meritev na emulzijski plasti na Puharjevi fotografiji Cerklje na Gorenjskem, saj bi morali odstraniti zaščitni okvir fotografije, da bi prišli do emulzije. Izmerili smo le sestavo stekla s čelne strani. Med vsemi stekli po rezultatih najbolj odstopa tisto v referenčni ambrotipiji (slika 4b in tabela 1). V osnovi je steklo kalijevo ali iz mešanih alkalnih spojin, ki so bile pridobljene iz pepelike, kar potrjujeta prisotnost rubidija (Rb) in odsotnost stroncija (Sr).²⁴ Za razbarvanje so uporabili antimonov oksid (Sb₂O₃). Drugi dve stekli (Kranj in Cerklje) sta natrijevi – po sestavi si nista podobni in sta narejeni iz različnih surovin, a kažeta podoben način pridobivanja. Kot vir alkalij so verjetno uporabili industrijsko sodo in stekli razbarvali z manganovim oksidom (MnO). Steklo slike Kranja kaže tudi sled arzenovega oksida (As₂O₃), kar razkriva reciklažo s steklom, ki je bilo razbarvano z arzenom (As).

Sestavo stekla na sliki Kranja smo uporabili tudi zato, da smo določili nekatere lastnosti emulzije. Ta namreč na stekleni podlagi deluje kot neke vrste absorber za rentgenske žarke iz steklene podlage. Debelino absorberja smo spreminjali računsko, dokler nismo dobili približno enake sestave stekla kot pri meritvi na strani brez emulzije. V računih smo predpostavili, da v sestavi emulzije prevladuje ogljik. Ta predpostavka sicer ni točna, a pri absorpciji rentgenskih žarkov se lahki elementi obnašajo približno enako. Rezultat

²⁴ Precipitat namreč ne vsebuje netopnih oksidov.



Slika 8: Ploskovni gostoti žvepla (S) in ogljika (C) (kot merila za debelino) v emulziji fotografije Kranja iz leta 1860.

računa so bile ploskovne gostote ogljika, ki jih na sliki 8 primerjamo s ploskovnimi gostotami žvepla iz meritev PIXE. Pri tem smo uporabili tudi rezultate iz prve serije meritev. Kot vidimo, je ploskovna gostota žvepla približno sorazmerna z debelino emulzije, kar kaže, da je žveplo približno enakomerno razporejeno po emulziji, njegova koncentracija pa je okrog 4 %. Za kakšno snov gre, je za sedaj še uganka, zelo verjetno pa gre za snov na osnovi beljakovin.

Ključna elementa za identifikacijo fotografskega postopka na fotografiji Kranja sta prisotnost živega srebra (Hg) ali navadnega srebra (Ag). V tabeli 2 podajamo njuni ploskovni gostoti skupaj s ploskovno gostoto žvepla (S). Na obeh fotografijah prevladuje srebro, ki je značilno za ambrotipijo. Očitno je, da svetli deli na obeh fotografijah vsebujejo več srebra kot temni in da ploskovna gostota srebra ni v zvezi z debelino emulzije. Ploskovne gostote elementov na obeh slikah so približno enake, nekoliko debelejša je le temna plast na referenčni ambrotipiji. Na fotografiji Kranja smo zaznali tudi sledove (komaj merljive količine) živega srebra (slike 7a–7c; v spektrih so označene s puščico). Ker pa so njegove ploskovne gostote približno stokrat manjše kot pri srebru (Ag) in ne kažejo zveze s počrnitvijo, gre verjetno za nečistoče (kontaminacijo).

Tabela 2: Ploskovne gostote žvepla (S), srebra (Ag) in živega srebra (Hg) (v $\mu g/cm^2$) na fotografiji Kranja iz leta 1860 in na referenčni ambrotipiji.

Naslov	S ($\mu g/cm^2$)	Ag ($\mu g/cm^2$)	Hg ($\mu g/cm^2$)
Kranj, na svetlem polju 1	169	7,3	0,24
Kranj, na svetlem polju 2	131	13,1	0,14
Kranj, na temnem polju	129	-	0,31
Ref. ambrotipija, na svetlem polju	169	16,7	-
Ref. ambrotipija, na temnejšem polju	364	4,2	-

Zaključek

Po natančnem vizualnem primerjalnem pregledu smo vsi prisotni ugotovili, da samo na podlagi vizualnega pregleda ne moremo ugotoviti, po kakšnem postopku je bila izdelana fotografija Kranja, prav tako ne, kdo bi bil njen avtor, zato smo se odločili za pregled z metodo PIXE, s pomočjo katere lahko določimo elementno sestavo materiala.

S preiskavo PIXE fotografije Kranja iz leta 1860 in primerjalne ambrotipije smo ugotovili podobne koncentracije srebrovih ionov in v obeh primerih komaj merljive vrednosti živega srebra.

Iz tega sklepamo, da je bila fotografija Kranja iz leta 1860 po vsej verjetnosti narejena v tehniki ambrotipije. Za dokončno potrditev, da je preiskana fotografija res narejena v tehniki ambrotipije, bi potrebovali primerjalne meritve dodatnih referenčnih ambrotipij.

Za potrditev, da je preiskana fotografija Kranja res Puharjevo delo, pa bi bilo potrebna širša raziskava, s katero bi z metodo PIXE in še katero drugo neporušno instrumentalno metodo primerjalno pregledali tudi druge Puharjeve fotografije na steklu in dodatne referenčne fotografije. Do realizacije tega predloga žal še ni prišlo.

VIRI IN LITERATURA

LITERATURA

Budnar, Miloš, Vodopivec, Jedert, Mandò, Pier Andrea, Lucarelli, Franco, Casu, Giuseppe, Signorini, Ornella: Distribution of chemical elements of iron-gall ink writing studied by the PIXE method. V: *Restaurator: international journal for the preservation of library and archival materials* 22 (2001), št. 4, str. 228–241.

Calligaro, Thomas, Dran, Jean-Claude, Salomon, Joseph, Walter, Philippe: Review of accelerator gadgets for art and archaeology. V: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 226 (2004), št. 1–2, str. 29–37.

del Carmine P., Grange M., Lucarelli F., Mandò P.A.: Particle-Induced X Ray-Emission with an External Beam: a non-destructive technique for materials analysis in the study of ancient manuscripts. V: *Ancient and Medieval Book Materials and Techniques* (1993) št. 1–2, str. 7–27.

del Carmine, P., Giuntini L., Hooper W., Lucarelli F., Mandò P.A.: Further results from PIXE analysis of inks in Galileo's notes on motion. V: *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B: Beam interactions with materials and atoms* 113 (1996), št. 1–4, str. 354–358.

First, Blaženka: *Puharjeva šifra. Skrivnostni izum prvega slovenskega fotografa*. Katalog razstave. 26. avgust–30. september 2014. Ljubljana: Narodni muzej Slovenije, 2014.

Globočnik, Damir: Notica o Fotografiji Kranja iz leta 1860, doslej neznano Puharjevo delo?. V: *Umetnostna kronika* 45 (2014), str. 23–26.

Lavédrine, Bertrand: *Photographs of the Past, Process and Preservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2009, str. 24–57.

Nemeček, Nataša: Zahtevnejše instrumentalne analizne metode. V: *Priročnik: muzejska konzervatorska in restavratorska dejavnost*. Ljubljana: Skupnost muzejev Slovenije, 2010, zv. 2.

Planinc, Lucija: Postopki izdelave in materialna sestava najstarejših pozitivov analognih fotografij ter njihove osnovne značilnosti. V: *Priročnik: muzejska konzervatorska in restavratorska dejavnost*. [Tiskana izd.]. Ljubljana: Skupnost muzejev Slovenije, 2017, zv. 1.

Šmit, Žiga, Pelicon, Primož, Vidmar, Gregor, Zorko, Benjamin, Budnar, Miloš, Demortier, Guy, Gratuze, Bernard, Šturm, Sašo, Nečemer, Marijan, Kump, Peter, Kos, Mateja: Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods. V: *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B: Beam interactions with materials and atoms* 161 (2000), vol. 161–163, 718–723.

Vodopivec, Jedert in Budnar, Miloš: Analiza tint z metodo PIXE. V: *Arhivi: glasilo Arhivskega društva in arhivov Slovenije* 25 (2002), št. 1, str. 263–272.

Vodopivec, Jedert, Budnar, Miloš in Pelicon, Primož: Application of the PIXE method to organic objects. V: *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* 239 (2005), str. 85–93.

Vodopivec, Jedert, Šmit, Žiga in Fajfar, Helena: Characterisation of Colouring Agents in Determining the Causes of Damage in the Ptuj Gratae Posteritati. V: Vodopivec, Jedert (ur.): *Konserviranje knjig in papirja 2/Book and Paper Conservation 2*. Ljubljana: Arhiv Republike Slovenije, 2017, str. 48–57.

INTERNETNI VIRI

Mirko Kambič (*1919, †2017). URL: <https://4d.rtvsl.si/arhiv/intervju-tv/174263859>. Pridobljeno, 17. 4. 2019.

SUMMARY

EXAMINATION OF THE OLDEST PHOTOGRAPH OF KRANJ USING THE PIXE METHOD

A photograph of Kranj, found on the cover of the congratulatory book, which was in 1860 sent by the parishioners of Kranj to Jernej Vidmar, the newly appointed Prince Bishop of Ljubljana, is the oldest among the photos, kept by the Archdiocesan Archives in Ljubljana and the earliest known photograph of Kranj. The purpose of the making of the photo and the content of the card in many ways speak in favour of the hypothesis that Janez Puhar (Johann Pucher) could be the author of the photo. Supposed to have been the work of Janez Puhar, the photo attracted a lot of interest from the experts. Visual examination of the photo, studies of the relevant literature, and consultation with the archivist in charge as well as with a number of Slovenian experts on old photographs showed that the photo in question is part of the group of photos on glass made in the camera. At the time when this photo was taken, puharotype and ambrotype were the only two types of procedures for glass photos. In puharotype process, the image was created by means of mercury (Hg) while in ambrotype by means of silver (Ag). By conducting the PIXE measurements on the photo of Kranj and its comparable ambrotype, we were able to determine that emulsion layers in both photographs include a similar concentration of silver (Ag) ions, and in both cases mercury (Hg) is present only as impurity. Judging from these results, we may assume that the 1860 photo of Kranj is most probably an ambrotype. However, to determine with certainty that the photo in question is indeed an ambrotype and the work of Janez Puhar, we still need to carry out further different analysis, which would include also a comparison with the rest of Puhar's preserved photographs on glass.