

Elżbieta Szmít-Naud

konserwator malarstwa i rzeźby polichromowanej  
Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej  
UMK w Toruniu

## STABILNOŚĆ BARWNA MIESZANIN PIGMENTÓW STOSOWANYCH WE WSPÓŁCZESNEJ PALECIE

Najdawniejsze ze znanych opracowań dotyczących technik i materiałów malarskich zawierały ostrzeżenia przed mieszaniem ze sobą pigmentów źle na siebie wpływających. Znajdziemy je i u Cennino Cenniniego, i u de Mayerna, i u wielu innych. Część z tych uwag, kierowanych pod adresem „złych” mieszanin, nie dotyczy już palety współczesnego malarza czy konserwatora. Z biegiem czasu pigmenty toksyczne i nietrwałe zostały w większości wycofane i zastąpione innymi. Niepożądane zanieczyszczenia w pigmentach pozyskiwanych do farb są obecnie zminimalizowane dzięki normalizacji technologii ich produkcji. Tym niemniej XX-wieczne opracowania dotyczące materiałów i technologii malarstwa przestrzegają m.in. przed mieszaniem pigmentów ziemnych z kadmowymi oraz czerwieni alizarynowych czy kraplaków, jak i błękitu pruskiego z niektórymi pigmentami barwnymi<sup>1</sup>. Mała trwałość rozjaśnionych białych tonów uzyskanych z błękitu pruskiego czy alizaryny jest potwierdzonym faktem, brak natomiast relacji o ich zachowaniu w innych mieszaninach.

W prezentowanym tu wycinku badań podjęto próbę oceny grupy mieszanin barwnych pigmentów popularnie występujących w farbách artystycznych, np. akwarelowych. Mogą one znaleźć się na palecie zarówno malarza, jak i konserwatora, okazując swoją przydatność do uzyskiwania przełamanych tonów błękitnych, żółtawych czy czerwonych. Czy jednak gwarantują trwałość barwy zawierających je warstw malarskich?

### Badania

#### Materiały i wykonanie próbek

Badania dotyczyły warstw wykonanych farbami akwarelowymi (Rembrandt, Artist's Quality Extra Fine, Talens), zaizolowanych po wyschnięciu werniksem akrylowym (Acrylic Varnish Glossy 114, Talens). Odporność poszczególnych składników mieszanin na starzenie pod wpływem światła została już ustalona we wcześniejszych badaniach<sup>2</sup>. Wykonano warstwy w pełnym tonie i rozjaśnione, w oparciu o uprzednio wypracowaną metodykę, gwarantującą prawidłową ocenę odporności na starzenie pod wpływem światła<sup>3</sup>. Łącznie badano 18 próbek (il. 1-5), które zawierały:

- błękit pruski,
- błękit pruski z żółcią kadmową,

- błękit pruski ze sjeną naturalną,
  - błękit pruski z zielenią szmaragdową,
  - żółć kadmową ze sjeną naturalną,
  - żółć kadmową z ugiem żółtym,
  - żółć kadmową z czernią z kości słoniowej,
  - czerwień kadmową średnią z zielenią zieloną,
  - czerwień alizarynową z ugiem żółtym
- oraz ten sam skład z dodatkiem bieli tytanowej (dwutlenek tytanu rutil, Kremer Pigmente), utartej z roztworem gumy arabskiej.

#### Sztuczne starzenie pod wpływem światła

Warstwy malarskie poddano sztuczemu starzeniu pod wpływem światła lampy ksenonowej (Xenotest Alpha HE, Atlas, USA). Warunki napromieniania imitowały warunki wewnątrz pomieszczeń, przy wilgotności względnej utrzymywanej na poziomie 60%. Jednocześnie z próbkami starzono niebieskie wzorce (ISO 105). Zmiany na próbkach stwierdzono po krótkim czasie i zdecydowano zakończyć proces sztucznego starzenia przy wyraźnej zmianie wzorca



1. Akwarelowe warstwy malarskie poddane przyspieszonemu starzeniu pod wpływem światła. Błękit pruski z żółcią kadmową w pełnym tonie i w rozbiale (w ramce – pole starzone). Wszystkie fot. E. Szmít-Naud.

1. Water colour painting layers subjected to accelerated aging under the impact of light. Prussian blue with cadmium yellow in full tone and whitened (in frame – aged area). All photos: E. Szmít-Naud.

nr 4, odpowiadającego materiałom o słabej trwałości. Próbkę otrzymały dawkę napromienienia 16650 kJ/ m<sup>2</sup> (mierzoną w zakresie 320-400 nm), co w przeliczeniu na lata ekspozycji muzealnej w prawidłowych warunkach odpowiadało okresowi około 24 lat<sup>4</sup>.

### Ocena zmian barwy

Zmiany barwne oceniano wzrokowo w sposób znormalizowany (przy pomocy szarej skali do oceny zmian barwy ISO 105:A2) oraz obiektywnie, wykonując pomiary barwometryczne (spektrofotometr SP-64, X-Rite, USA). Pomiarów dokonywano w oznaczonym (tym samym) obszarze próbki przed i po starzeniu, kilkakrotnie. Zmiany barwy oceniano według

wzoru  $\Delta E^*_{94}$  (CIE94), gdzie dla współczynników  $k_L$ ,  $k_C$ ,  $k_H$  przyjęto wartość 1. Analizowano też odrębnie zmiany wartości  $L^* C^* h^*$ , by określić rodzaj zmian barwy<sup>5</sup>.

### Analizy składu pigmentów

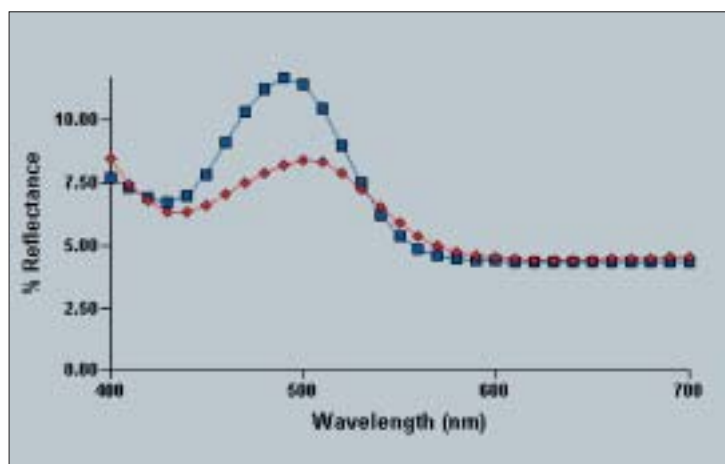
Zakładając możliwość zmian w składzie badanych warstw malarskich, podjęto próbę potwierdzenia przez analizę XRD (dyfraktometr Siemens 5000, na promieniowaniu Cu, CBW PAN, Warszawa). Zbadano skład warstw malarskich nie poddanych starzeniu i postarzonych.

## Wyniki przeprowadzonych badań i ich interpretacja

Po starzeniu stwierdzono bardzo wyraźne zmiany barwne w próbkach zawierających błękit pruski z żółcią kadmową (il. 1;  $\Delta E^*_{94} = 11,87!$ ), ze sjeną naturalną (il. 4) i z zielenią szmaragdową (z i bez bieli – il. 3) oraz w mieszaninie ugru ze sjeną naturalną w pełnym tonie (il. 6), jak i w mieszaninie alizaryny z ugresem i bielą (il. 5;  $\Delta E^*_{94} = 2,77$ ). Zmiany polegały najczęściej na spadku nasycenia barwy i pojaśnieniu, ale też i na zmianie odcienia. Porównanie krzywych odbicia R przed i po starzeniu pozwoliło stwierdzić istotne zmiany widma w próbkach zawierających błękit pruski ze sjeną naturalną lub z zielenią szmaragdową (il. 2, 3, 4, 5) oraz w próbce zawierającej błękit pruski z żółcią kadmową (il. 1), co może wskazywać na destrukcję grupy chromoforowej („nośnika barwy”) błękitu pruskiego.

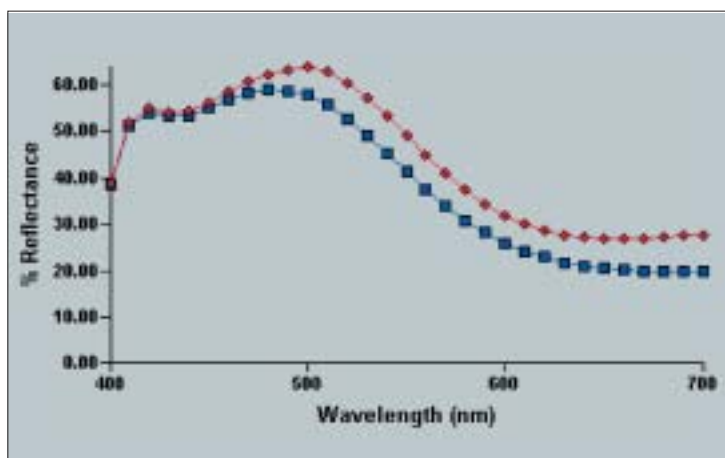
Porównując efekty starzenia mieszaniny alizaryny z ugresem i bielą tytanową (il. 7) z mieszaniną alizaryny z samą bielą tytanową (z wcześniejszych badań) zarejestrowano inny przebieg krzywej R po starzeniu<sup>6</sup>. Przepuszczalnie zmiany stwierdzone w badaniach obecnie prezentowanych wynikają z innej przyczyny.

Analizy dyfraktometryczne par próbek (nie starzonych i starzonych) pozwoliły na odnotowanie w kilku przypadkach dodatkowych refleksów o słabym natężeniu w postarzonych warstwach malarskich. Wystąpiły one w próbkach zawierających błękit pruski z żółcią kadmową i bielą, ze sjeną naturalną oraz z zielenią szmaragdową, jak i w warstwach złożonych z żółci kadmowej z czernią z kości słoniowej, a także z alizaryny z ugresem i bielą. Na obecnym etapie badań niemożliwe było wskazanie, od jakich substancji te refleksy pochodzą.



2. Zmiany krzywej odbicia (R) akwarelowej warstwy malarskiej zawierającej błękit pruski z zielenią szmaragdową (kwadraty – przed starzeniem, romby – po starzeniu).

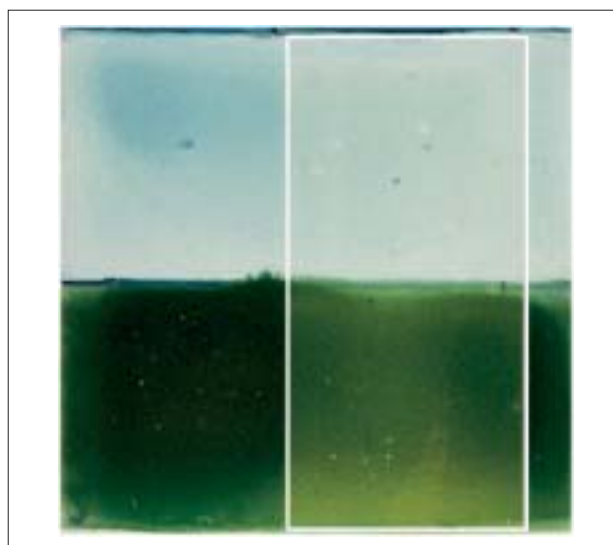
2. Changes in the reflection curve (R) of the water colour painted layer containing Prussian blue with emerald green (squares – prior to aging, rhombus – after aging).



3. Zmiany krzywej odbicia (R) akwarelowej warstwy malarskiej zawierającej błękit pruski z zielenią szmaragdową i bielą tytanową rutyl (kwadraty – przed starzeniem, romby – po starzeniu).

3. Changes in the reflection curve (R) of the water colour painted layer containing Prussian blue with emerald green and titanium white (squares – prior to aging, rhombus – after aging).

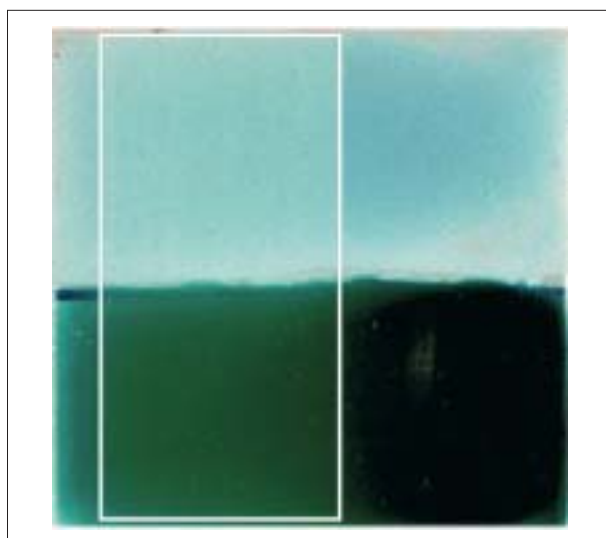
Przypuszczalnie zmiany barwy w warstwach malarskich zawierających błękit pruski ze sjeną naturalną, z zielenią szmaragdową czy z żółcienią kadmową mogą wynikać z płowienia błękitu pruskiego lub też, albo jednocześnie, powstawać w wyniku reakcji pigmentów tworzących te mieszaniny. Obserwowane zmiany barwy mogą oczywiście pojawiać się także z innych powodów, np. reakcji ze spoiwem, co mogłaby potwierdzić analiza substancji błonotwórczej wchodzącej w skład próbek, najlepiej na próbkach zawierających więcej materiału badawczego, przygotowanych już z myślą o takich analizach. Dalej posunięta interpretacja wyników badań na ich obecnym etapie nie jest możliwa.



4. Akwarelowe warstwy malarskie poddane przyspieszonemu starzeniu pod wpływem światła. Błękit pruski ze sjeną naturalną w pełnym tonie i w rozbiale (w ramce – pole starzone).

4. Water colour painting layers subjected to accelerated aging under the impact of light. Prussian blue with natural sienna in full tone and whitened (in frame – aged area).

Prezentowana wstępna faza badań pozwoliła jednoznacznie potwierdzić zasadność niektórych opinii na temat niestabilności mieszanin barwnych pigmentów. W świetle tych badań szczególnie mieszanin: błękitu pruskiego z żółcienią kadmową, ze sjeną naturalną i z zielenią szmaragdową oraz żółcieni kadmowej z ugiem i alizaryny z ugiem, faktycznie nie można uznać za trwałe i to nie tylko w tonach rozjaśnionych. Zmiany barwy odnotowane podczas procesu sztucznego starzenia w świetle nastąpiły po otrzymaniu przez próbki relatywnie niedużej dawki promieniowania, w jakiej zachodzą zmiany w materiałach określanych zgodnie z normami jako słabo odporne. Przytoczony przelicznik czasu ekspozycji oznacza jedynie, że zmiany te mogłyby osiągnąć nasilenie stwierdzone w badaniach po tym czasie, samo zaś pojawienie się ich nastąpiłoby znacznie



5. Akwarelowe warstwy malarskie poddane przyspieszonemu starzeniu pod wpływem światła. Błękit pruski z zielenią szmaragdową w pełnym tonie i w rozbiale (w ramce – pole starzone).

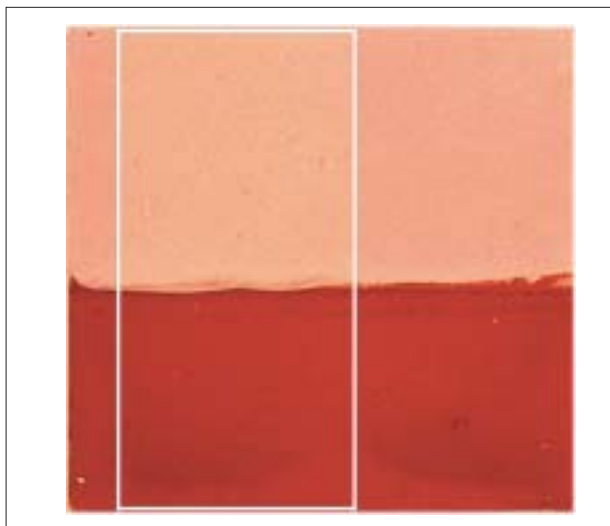
5. Water colour painting layers subjected to accelerated aging under the impact of light. Prussian blue with emerald green in full tone and whitened (in frame – aged area).

wcześniej. Badania dotyczyły warstw uzyskanych z farb akwarelowych zaizolowanych werniksem, co odpowiada jednej z technik stosowanych w restauracji malarstwa. Wyniki badań skłaniają do konkluzji, że tam, gdzie trwałość uzyskiwanych efektów barwnych jest istotna – w restauracji dzieł sztuki czy w działalności twórczej – zdecydowanie należy odradzić stosowanie powyższych mieszanin. Przy



6. Akwarelowe warstwy malarskie poddane przyspieszonemu starzeniu pod wpływem światła. Ugiem ze sjeną naturalną w pełnym tonie i w rozbiale (w ramce – pole starzone).

6. Water colour painting layers subjected to accelerated aging under the impact of light. Ochre with natural sienna in full tone and whitened (in frame – aged area).



7. Akwarelowe warstwy malarskie poddane przyspieszonemu starzeniu pod wpływem światła. Kraplak alizarynowy z ugiem w pełnym tonie i w rozbiale (w ramce – pole starzone).

7. Water colour painting layers subjected to accelerated aging under the impact of light. Alizarin madder with ochre in full tone and whitened (in frame – aged area).

uzupełnianiu ubytków warstwy malarskiej, w przypadku konieczności użycia wskazanych pigmentów dla uzyskania odpowiedniego tonu, lepiej zastosować optyczne mieszanie barw poprzez zestawienie sąsiadujących plam, a nie dosłowne mieszanie na palecie.

By stwierdzić, czy rezultaty uzyskane dla zbadanych warstw akwarelowych można przenieść na mieszaniny tych samych pigmentów w innych spoiwach, konieczne byłoby wykonanie odrębnych testów. Powinniśmy jednak uzyskane dotąd informacje potraktować jako ostrzeżenie i przyjąć zasadę ograniczonego zaufania także w przypadku innych technik stosowanych czy to w pracach konserwatorskich, czy malarskich.

**Dr Elżbieta Szmít-Naud pracuje w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.**

## Przypisy

1. A. V. Vinner, *Materiały żywopisi*, Moskwa 1954, s. 32, 58, 60; D.J. Kiplik, *Technika żywopisi*, Moskwa 1960, s. 996; V.V. Filatov, *Restawracja nastiennej masljanaj żywopisi*, Moskwa 1995, s. 51; B. Slansky, *Technika malarstwa. Materiały do malarstwa i konserwacji*, Warszawa 1960, s. 48. Komentarze dotyczące mechanizmów zmian cytowanych mieszanin zamieszczono w: E. Szmít-Naud, *Przyczyny i mechanizmy zmian wyglądu uzupełnień warstw malarskich w obrazach sztalugowych*, „Ochrona Zabytków”, 2003, nr 1-2, s. 73-88.

2. Sam błękit pruski, w przypadku którego nie przeprowadzono wcześniej takiej oceny, został przebadany razem z poniższymi mieszaninami.

3. E. Szmít-Naud, *Zmiany optyczne retuszy w malarstwie sztalugowym*, UMK, Toruń 2001, s. 235 (rozprawa doktorska i inne prace niepublikowane).

4. Przy oświetleniu emitującym 150 lx przez 8 godzin dziennie. W warunkach odbiegających od idealnych przeliczony czas oczywście byłby krótszy.

5. Zgodnie z metodyką opracowaną we wcześniejszych badaniach (niepublikowanych).

6. E. Szmít-Naud, *Zmiany...*, jw., s. 301-302 i późniejsze niepublikowane prace dotyczące farb akwarelowych.

## COLOUR STABILITY OF PIGMENT MIXTURES USED IN THE CONTEMPORARY PALETTE

In old books on art technology and manuals for Artists, one can find warning against pigments which interact in undesirable way with each other when mixed. Some of those components of traditional palette are still used. The risk of undesirable interaction caused by accidental impurities in contemporary pigments should be quite little because of strictly normalized process of their production.

The part of research project here presented focused on properties of contemporary materials.

Mixtures of two color pigments (containing: Prussian blue, yellow ocher, cadmium pigments, emerald green and alizarin) and the same mixtures with addition of white pigment were examined. The tests were carried out on watercolor paint layers. The samples underwent accelerated aging followed with colorimetric assessment. Also XRD analysis was done in order to detect possible changes in chemical or physical structure of samples (pigments) which could influence the color of aged paint layers.