

Elżbieta Szmit-Naud

*konservator malarstwa i rzeźby polichromowanej
IZK, Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu*

PRZYCZYNY I MECHANIZMY ZMIAN WYGLĄDU UZUPEŁNIEŃ WARSTW MALARSKICH W OBRAZACH SZTALUGOWYCH

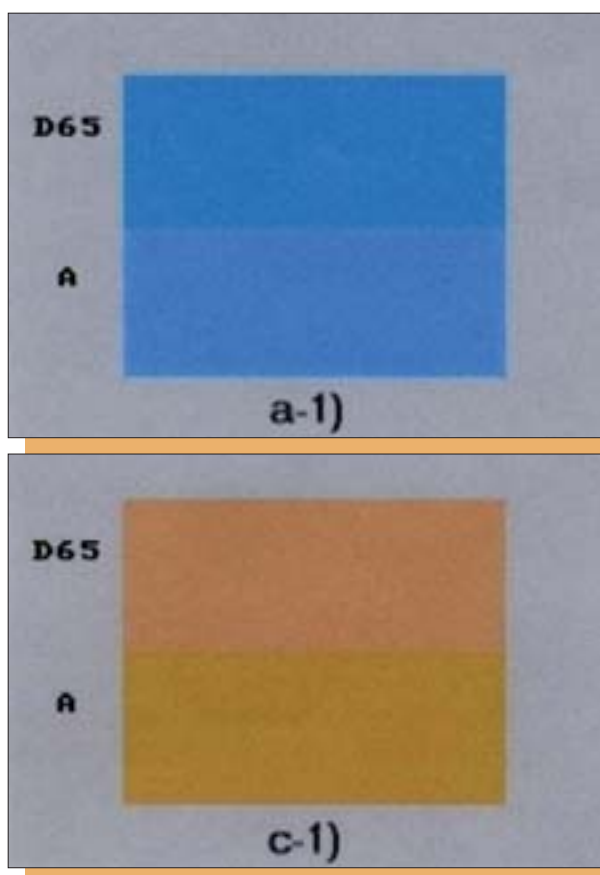
Wraz z upływem czasu w obrębie uzupełnianych partii warstwy malarskiej obrazów sztalugowych zachodzą niekiedy zmiany barwy – jasności, odcienia, nasycenia – lub połysku powierzchni. Zmiany barwy określane są popularnie jako pociemnienie, pojaśnienie, zbielenie, pożółknięcie, poszarzenie, „ocieplenie” czy „ochłodzenie” tonacji, a czasem sprawiają one wrażenie wzrostu nasycenia barwy. Różnice połysku najczęściej polegają na zmatowieniu, rzadziej na silniejszym połysku uzupełnia-

nych fragmentów. W obrębie poszczególnych typów obserwowanych zmian punktowań przyczyny ich wystąpienia mogą być wielorakie, zależne od składu uzupełnienia, technologii jego wykonania, warunków otoczenia, w jakich uzupełnienie powstaje, a następnie podlega starzeniu.

Różnorodność i niejednokrotnie złożoność budowy uzupełnień ubytków warstw malarskich utrudnia prześledzenie, udokumentowanie i wyjaśnienie zachodzących w nich procesów, których efektem są widoczne zmiany. Posiłkując się wiedzą z zakresu reologii farb i optyki pigmentowanych błon, wynikami badań naukowych dotyczących materiałów stosowanych w malarstwie i konserwacji oraz praktyką wynikającą z doświadczeń technologów malarstwa, artystów i konserwatorów, w tym własnych, dokonałam poniżej próby wyjaśnienia przyczyn obserwowanych zmian wyglądu punktowań. Obserwacje dotyczące zmian uzupełnień pochodzą z przeglądu dokonanego w muzeach, a dane techniczne odnośnie wykonania – z dostępnej dokumentacji¹.

Zmiany barwne zależne od oświetlenia

Część zmian barwnych dostrzeganych w obrębie uzupełnionych partii warstwy malarskiej zależy wyłącznie od oświetlenia, w jakim obiekt jest oglądany. Zauważyć możemy je już w trakcie wykonywania uzupełnień, jeśli posługujemy się zmiennym oświetleniem, różnym spektralnie. Odmienności barwy, głównie odcieni, dostrzeżemy, jeśli zastosowane zostaną pigmenty, które charakteryzuje brak tzw. stałości barwy. Cecha ta ujawnia się przy oświetlaniu światłem o nieciągłym widmie, występującym np. w lampach rtęciowych, sodowych, świetlówkach. Niestalość barwy częściej dotyczy syntetycznych barwników i pigmentów, lecz zdarza się także wśród pigmentów naturalnych. Niektóre z niestałych barwnie pigmentów są stosowane w palecie konserwatora, co może stanowić utrudnienie podczas pracy. Poniżej przy pomocy symulacji różnego oświetlenia (znormalizowanych iluminantów) przedstawiam kilka przykładów (il. 1)².



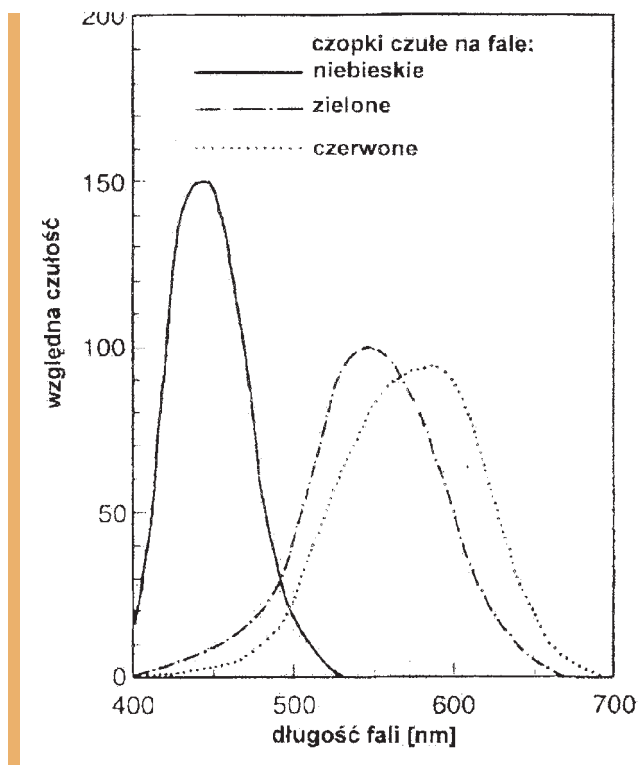
1. Niestalość barwy pigmentów w różnych iluminantach – przykłady warstw malarskich: a-1 ceruleum w rozbiale; c-1 ugiel.

1. The inconsistency of pigment hues in different illuminants: examples of painted strata; a-1: ceruleum in whitener; c-1: ochre.

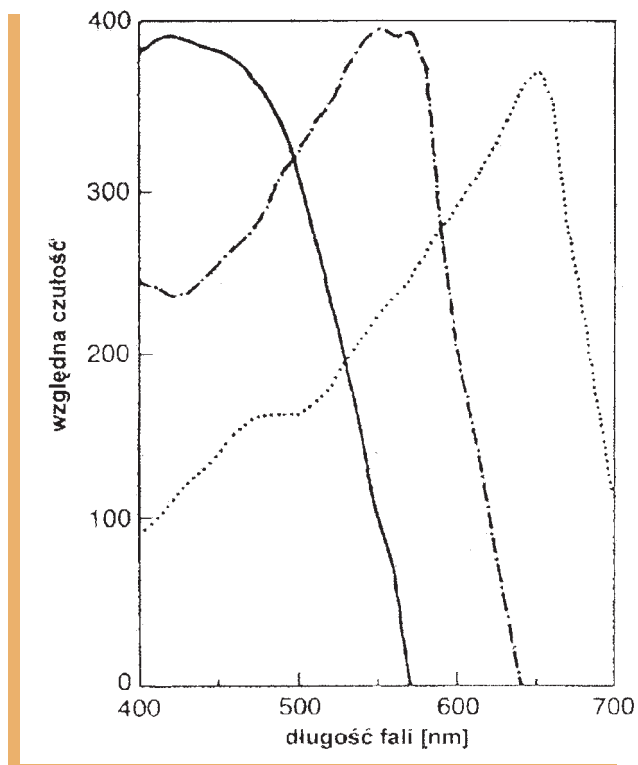
Przy uzupełnianiu ubytków warstwy malarskiej w obrazach istotna jest jednak nie tyle stałość barwy pigmentów (nierzadko innych niż w oryginalnej warstwie malarskiej), ile dostosowanie barwnego uzupełnienia do oryginalnego otoczenia. Zjawisko zgodności barwy obu płaszczyzn lub jej braku w innym oświetleniu związane jest wówczas z metameryzmem. Termin ten określa identyczny wygląd, czyli zgodność barwy powierzchni pokrytych różnymi substancjami barwiącymi (pigmentami, barwnikami), posiadającymi odmienną charakterystykę spektralną w ściśle określonych warunkach oświetlenia. Z tej przyczyny uzupełnienia wykonywane w danym oświetleniu mogą być doskonale dopasowane barwnie do warstwy malarskiej, a oglądane w innych warunkach zupełnie różne, „zmienione”. Zarówno uzupełniany fragment, jak i sąsiadująca z nim warstwa malarska, absorbują promieniowanie o określonym składzie, niezależnie od rodzaju oświetlenia. Postrzegane przy jego zmianie różnice odcienia barwy tych płaszczyzn są spowodowane rozkładem widmowym odbitego promieniowania – odmiennym w różnych warunkach. Zmiana składu promieniowania odbitego postrzegana jest jako różnica barwy z powodu określonej wrażliwości oka ludzkiego na promieniowanie poszczególnych pasm.

Oświetlenie o nierównomiernym rozkładzie spektralnym „wydobywa” te strefy odbicia promieniowania, które w świetle dziennym o dosyć równomiernym rozkładzie, nie zostają ucztylnione. Z tej przyczyny w oświetleniu żarowym, a także niektórym halogenowym o znacznie większej mocy promieniowania w zakresie fal czerwonych niż światło dzienne, te uzupełniane partie, których odbicie np. w zakresie fal czerwonych jest większe w porównaniu z odbiciem oryginalnej warstwy malarskiej, widzimy jako bardziej czerwone czy różowe (il. 1, 4). Przy oświetleniu lampami fluorescencyjnymi, czyli świetłówkami, które mają jeszcze bardziej nierównomierny rozkład względnej mocy promieniowania, różnice odcienia w porównaniu z wyglądem w oświetleniu dziennym są trudniejsze do przewidzenia. Problem metamerycznych uzupełnień ubytków często jest obserwowany w partiach błękitnych, ponieważ właśnie błękitne pigmenty – tradycyjne i współczesne – różnią się nierzadko właśnie w czerwonej strefie krzywych odbicia. Bywa też obserwowany w zieleniach – te różnią się od oryginalnych partii w strefie niebieskiej i czerwonej widma³. We własnej praktyce zaobserwowałam też metameryzm przy uzupełnianiu partii oranżowoczerwonych, w oryginalne – miniowych.

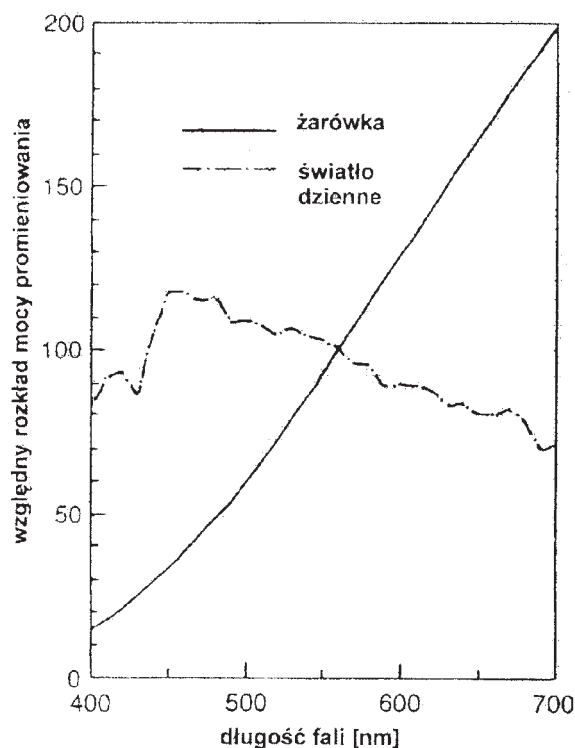
Metameryczne uzupełnienia uzyskujemy imitując barwę warstwy malarskiej zawierającej azuryt przy pomocy błękitu kobaltowego, ceruleum czy ultramaryny (il. 5). Lepszy efekt można uzyskać stosując błękit manganowy. Metameryczne punktowania powstają też przy uzupełnianiu ubytków warstwy



2. Czulość ludzkiego oka na poszczególne pasma promieniowania.
2. The sensitivity of the human eye to particular radiation bands.

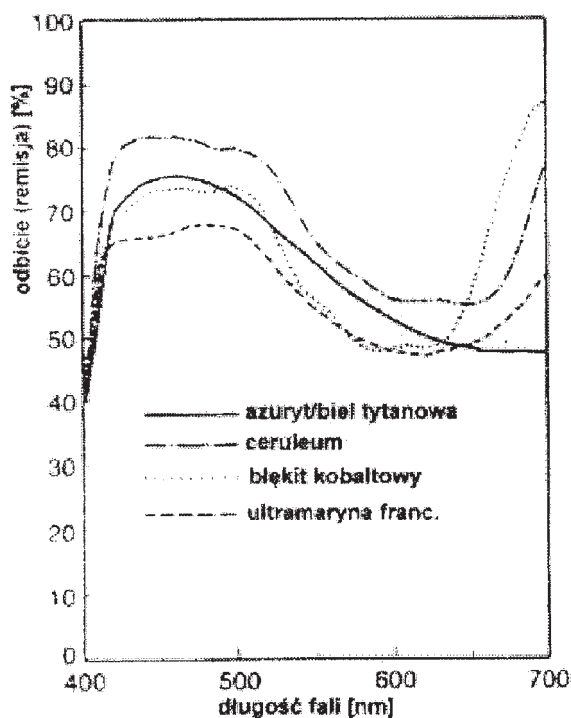


3. Czulość błony diapozytywowej na poszczególne pasma promieniowania.
3. The sensitivity of a diapositive membrane to particular radiation bands.



4. Względny widmowy rozkład mocy promieniowania światła dziennego i żarówki.

4. Relative phantom distribution of the radiation power of daylight and a light bulb.



5. Przykład metamerycznych imitacji azurytu z udziałem współczesnych pigmentów.

5. An example of metameric imitations of azurite with contemporary pigments.

malarskiej zawierającej smaltę, gdyż żaden z dostępnych błękitnych pigmentów nie ma wystarczająco zbliżonego do niej widma. Punktując partie zawierające malachit czy miedziankę z użyciem współczesnych pigmentów także otrzymamy uzupełnienia metameryczne. Efekt ten mogą powodować nie same niedostosowane pod względem przebiegu widma pigmenty błękitne, zielone czy inne dominujące w użytej mieszance, ale też domieszki innych dodatków w celu „złamania” barwy.

Metameryzm uzupełnień rejestruje też barwna fotografia, co niejednokrotnie wywołuje konsternację konserwatorów dokumentujących swoją pracę (il. 6). Różnice barwne rejestrowane na błonie filmowej czy slajdzie wynikają z tego, że ich czułość na poszczególne pasma promieniowania jest inaczej rozłożona niż czułość ludzkiego oka, szczególnie w zakresie czerwonych fal widma (il. 2 i 3)⁴.

Jeżeli obraz jest ekspozycyjnie oświetlony, które różni się rozkładem widmowym od tego, jakie stosowano przy wykonywaniu uzupełnień, punktowania mogą wyglądać na „niedopasowane” odcieniem do oryginalnej warstwy malarskiej. Stwierdzenie takich różnic nie zawsze musi więc oznaczać rzeczywiste zmiany w tych partiach czy też nieumiejętne wykonanie uzupełnień.

Różnice połysku

Zmiany połysku warstw punktowań obserwowane są już w trakcie ich wykonywania oraz niedługo po ukończeniu pracy. Za wrażenie połysku odpowiada struktura powierzchni – wszelka jej nieregularność powoduje osłabienie lustrzanego odbicia światła – osłabia połysk. Powierzchnia zbyt gładka porównaniu z oryginalną warstwą malarską – przeciwnie – nabiera błyszczącego wyglądu. Zmatowienia są częściej występującą zmianą wyglądu powierzchni punktowań. Część w porę dostrzeżonych podlega korekcie jeszcze w trakcie pracy, inne zauważamy dopiero w ekspozycji. Na powstanie nierówności odpowiedzialnych za matowość może mieć wpływ wiele czynników.

Matowy wygląd a relief powierzchni

Wrażenie bardziej matowego wyglądu punktowań powoduje czasem wyraźna faktura powierzchni wyróżniająca je na tle oryginalnej warstwy malarskiej. Może być spowodowana: reliefem podłoża, czyli nieodpowiednio opracowanym kitem, niewystarczającym rozdrobnieniem pigmentów w przypadku farb mieszanych ręcznie ze spoiw i pigmentów (zwłaszcza w przypadku pigmentów ziemnych) lub nierównomiernym roztrącaniem, czyli zdyspergowaniem ich w spoiwie⁵. Inne uzupełnienia, które z bliska mogą wydawać się wystarczająco błyszczące, z pewnej odległości i pod pewnym kątem oświetlenia sprawiają wrażenie matowych. Taki efekt powstaje, gdy użyjemy farb o zbyt wysokiej lepkości i za małej rozlewności,



6. Metameryczne uzupełnienie ubytku w partii nieba (fioletowa plama), fragment obrazu – R. Hadziewicz, *Tobiasz i Anioł*. Fot. M. Stępińska, ZKMiPR.

6. Metameric supplement of a gap in the sky section (violet spot). R. Hadziewicz, *Tobias and Angel*, fragment. Photo: M. Stępińska, ZKMiPR.

które zasychają fakturalnie. Rozpraszanie światła na nieregularnościach powierzchni wyróżnia te miejsca z otoczenia gładkiej warstwy malarskiej. Takie przypadki obserwowano zarówno w punktowaniach wykonanych pigmentami ze spoiwami żywicznymi, gotowymi farbami rozcieńczanymi werniksem retuszerskim, farbami akrylowymi (dyspersyjnymi, czyli typowymi akrylami artystycznymi), a także werniksowanymi akwarelami – w wielowarstwowo budowanym uzupełnieniu trudno tego uniknąć.

Przy wykonywaniu „z pędzla” większych rekonstrukcji farbami rozpuszczalnikowymi w trakcie ich wysychania mogą powstać pod wpływem tzw. wypływania⁶ nierówności powierzchni układające się w komórkowy deseń. Głębszy relief w obrębie uzupełnień warstwy malarskiej może powstać także w warstwie punktowania i na styku z izolacją podłoża z powodu naprężeń, wywołanych np. zbyt gwałtownym wysychaniem, czy ogólnie złą adhezją, powodujących pojawienie się wczesnych spękań (il. 7).

Matowienie uzupełnień w trakcie wysychania i starzenia

W przypadku punktowań wykonanych z użyciem spoiw lub farb rozprowadzanych w rozpuszczalnikach

organicznych już w trakcie pracy do matowienia decydująco mogą przyczynić się sam rozpuszczalnik albo rozcieńczalnik w spoiwie lub dodanym medium. Zastosowanie rozpuszczalnika zbyt szybko parującego uniemożliwia prawidłowe tworzenie błony. Jej powierzchnia uzyskuje wtedy nieregularny, porowaty charakter, co powoduje większą matowość.

Innym powodem może być niewystarczająca ilość spoiwa w stosunku do pigmentu, bliska krytycznemu stężeniu objętościowemu pigmentu. Łatwo o taki przypadek, gdy na palecie mieszamy pigment najpierw z rozcieńczalnikiem zamiast ze spoiwem lub rozcieńczamy nadmiernie mieszaninę pigmentu ze spoiwem i dodajemy do niej pigment w celu uzyskania większego krycia. Proporcje substancji błonotwórczej i pigmentów nie są prawidłowe i po odparowaniu rozpuszczalnika (rozcieńczalnika) warstwa, choć zachowuje kohezję, jest porowata i matowa⁷. Z tej samej przyczyny zbyt matowe uzupełnienia uzyskują konserwatorzy, posługujący się odsączanymi farbami olejnymi rozrzedzanymi rozpuszczalnikiem, nawet jeśli łączą je z rozcieńczonym werniksem. Jeśli stosowany jest rozpuszczalnik o dużej i długiej retencji, np. olejek terpentynowy, matowość pojawia się dopiero po pewnym czasie, kiedy osta-

tecznie ulotni się z warstwy pozostałość rozpuszczalnika. Okres jest tym dłuższy, im grubsza jest warstwa uzupełnienia i im lepiej absorbowany jest rozpuszczalnik. Zmatowienie w trakcie wykonywania punktowań powstaje również, jeżeli nadmiernie rozcieńczymy gotowe farby rozpuszczalnikowe z żywic naturalnych czy syntetycznych (tym bardziej, gdy zastosujemy rozpuszczalniki, które szybko uwalniają się z wysychającej warstwy, np. ksylen, niektóre gatunki benzyny). Przyczyna matowego wyglądu powierzchni, ujawniającego się wkrótce po naniesieniu warstwy z prawidłowo rozrzedzonej farby konserwatorskiej, może natomiast tkwić w składzie samej farby i wynikać np. z obecności takich dodatków, jak woski czy krzemionka lub też bywa związana z właściwościami samej żywicy występującej w spoiwie.

Jest oczywiste, że uzupełnienia wykonane samymi tylko farbami wodnymi, takimi jak: akwarele, gwasze, chude tempery czy nawet akrylowe farby dyspersyjne, w których relacje substancji błonotwórczej do pigmentu powodują, że struktura wyschniętej błony jest bardziej porowata, wysychają matowo w porównaniu z uzupełnianą nimi warstwą olejną czy olejno-żywiczną. Bez werniksowej izolacji wypełniającej pory i wyrównującej powierzchnię będą wyróżniały się matowością. Matowienie zauważalne wkrótce po werniksowaniu związane jest z wysychaniem żywicznej izolacji. Po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika może okazać się, że izolacja jest niewystarczająca i nie tworzy uszczelniającej, wyrównującej błony (il. 8). Matowość tych uzupełnień może uczytelnić się także wówczas, gdy użyto werniksu żywicy wielkocząsteczkowej (np. akrylowej) odzorowującej mikronierówności powierzchni.

Budowa żywic wielkocząsteczkowych może być także przyczyną matowości warstw uzupełnień wykonywanych z udziałem rozpuszczonych żywic syntetycznych np. akrylowych, poliocianu winylu, czy to oddzielnie stosowanych jako spoiwo, czy zawartych w gotowych farbách. Powoduje ona m.in. większą lepkość w roztworach i błony takich żywic wysychając tworzą bardziej nieregularną powierzchnię niż błony żywic niskocząsteczkowych, a tym bardziej oryginalne warstwy olejne, zwłaszcza o nieuszkodzonej warstwie linoksydu.

Wymienione czynniki mogą nie powodować matowości uzupełnianych partii po wyschnięciu, o ile punktowania zostały wykonane w krótkim czasie od naniesienia werniksu retuszerskiego, a farby, którymi je wykonano, zawierały rozpuszczalniki zdolne rozpuścić ten werniks. Wówczas punktowanie częściowo „zatapia się” w werniksie, który może wypełnić nieregularności powierzchni, dodając tym samym połysku uzupełnieniom. Po około miesiącu rozpuszczalnik, np. benzyna stosowana przy punktowaniu, może już nie rozpuszczać warstwy werniksu retuszerskiego – stąd niejednorodny połysk uzupełnień wykonywanych przez dłuższy czas tą samą metodą.

Matowienie następujące już w trakcie punktowania może być oczywiście również skutkiem penetracji spoiwa w warstwę kitu lub zaprawy, spowodowanej niewystarczającą izolacją podłoża.

Obszary na powierzchni obrazu wyróżniające się porowatością, innymi nieregularnościami bądź właściwościami elektrostatycznymi łatwiej pochłaniają kurz, co dodatkowo potęguje wrażenie zmatowienia. Naniesienie werniksu końcowego może niwelować matowienie punktowań wywołane niedostatkami spoiwa czy nierównościami



7. Spękania wczesne w warstwie akwarelowego uzupełnienia ubytku warstwy malarskiej (w trakcie punktowania), fragment obrazu W. Wach, *Portret Fryderyka Wilhelma IV*, Muzeum w Kętrzynie. Fot. W. Grzesik, ZKMIRP.

7. Early cracks in the stratum of a water colour supplement of the missing painted stratum (in the course of the pointing). W. Wach, *Portrait of Frederick William IV*, the Museum in Kętrzyn, fragment. Photo: W. Grzesik, ZKMIRP.



8. Uzupełnienia matowe – fotografia w świetle odbitym. Fragment obrazu Bernardino Pinturicchio, *Madonna z Dzieciątkiem i św. Janem Chrzcicielem*, Muzeum Narodowe Warszawa. MOB 64 [5] (konserwacja 1963, 1978). Fot. E. Szmit-Naud, 1999.

8. Mat supplements – photograph in reflected light. Bernardino Pinturicchio, *Madonna with Child and St. John the Baptist*, National Museum in Warsaw MOB 64 [5], fragment (conservation: 1963, 1978). Photo: E. Szmit-Naud, 1999.

powierzchni różnego rzędu wielkości (w skali mikro i fakturalnymi). Jednak często po całkowitym wyschnięciu błony werniksu mniejszy połysk w partiach uzupełnianych ponownie się uczytelnia i konieczne jest wielokrotne werniksowanie.

Po dłuższym czasie mogą pojawiać się zmiany połysku zauważane na nie izolowanych punktowaniach żywicznych, co bywa rezultatem procesów starzeniowych. Błony żywic niskocząsteczkowych (np. damara, mastyks, żywica ketonowa) w ich wyniku stopniowo tracą połysk. Badania polegające na przyspieszeniu pod wpływem światła starzenia błon żywic wielkocząsteczkowych i zawierających je warstw malarskich (np. *Paraloidu B-72*, polioctanu winylu) wykazały, że początkowo następuje wzrost, a następnie spadek połysku⁸. Zmiany te można wydatnie zmniejszyć stosując oświetlenie pozbawione pasma ultrafioletu oraz dzięki dodaniu kilku procent wosku do roztworu żywicy⁹. W przypadku użycia gotowych farb zawierających ten dodatek oraz ekspozycji obiektu w prawidłowych warunkach, zmatowienia uzupełnień powstałe z tej przyczyny powinny należeć do marginalnych.

Uzupełnienia zbyt błyszczące

Wyraźny połysk uzupełnianych partii, w porównaniu z otoczeniem, spowodowany bywa często niewłaściwym doбором typu czy stężenia spoiwa, medium lub izolującego werniksu już w fazie punktowania. Ujawnia się na ogół dopiero podczas ekspozycji z powodu innych warunków oświetlenia.

Zbyt błyszczące uzupełnienia w stosunku do otaczającej je oryginalnej zawerniksowanej warstwy malarskiej mogą być czasem rezultatem stopniowej zmiany połysku powierzchni tejże warstwy.

Odnotowano to niejednokrotnie w przypadku wykonania szybkich korekt na powierzchni obrazu świeżo oczyszczonego przy użyciu mało lotnych rozpuszczalników (np. oleju terpentynowego). Wzrost połysku punktowania może być też teoretycznie efektem wzrostu współczynnika załamania światła spoiwa, powodującego większe jego odbicie od powierzchni, jak w przypadku laserunkowych uzupełnień wykonanych farbami olejnymi z dużą ilością spoiwa.

Wzrost połysku uzupełnień bywa też skutkiem wtórnego płynięcia żywicy, zwłaszcza wtedy, gdy nie zastosowano izolacji odpowiednim werniksem końcowym. Spowodować je może albo przegrzanie powierzchni powyżej temperatury zeszklenia żywicy, co w warunkach naturalnych dotyczyć może niektórych żywic syntetycznych, albo obniżenie się temperatury zeszklenia żywicy wskutek jej degradacji. Płynięcie spoiwa i zeszklenie powierzchni punktowania powodują jednak jej kleistość i skłonność do gromadzenia zabrudzeń, a zatem wzrost połysku byłby w warunkach naturalnych praktycznie niezauważalny.

Zmiany połysku a zmiany nasycenia barwy uzupełnień

Właściwości powierzchni wpływają także na wizualny odbiór barwy. Matowienie odbiera warstwom malarskim głębię, nasycenie, a w przypadku warstw o niskim połysku, do których należą na ogół punktowania, wywoływać może także wrażenie pojaśnienia, o ile nie zaszły jednocześnie inne zmiany powodujące powierzchniowe zabrudzenie czy ciemnienie spoiwa.

Niektóre uzupełnienia nieznacznie poszarzałe, czyli mniej nasycone barwnie, mogły stać się takimi

w procesie wysychania, np. wskutek zbyt szybkiego ulatniania się rozpuszczalników. Powodem zmian tego typu mogą być też właściwości żywicy, które charakteryzują się niższym współczynnikiem załamania światła od oryginalnej warstwy malarskiej oraz skłonnością do tworzenia chropowatych błon. Dotyczy to wielkocząsteczkowych żywic syntetycznych, takich jak: akrylany (*Paraloid B-67, B-72*) i polioctan winylu używanych w roztworach jako spoiwa (dla linoksydu $n_D = 1,57$, dla polioctanu $n_D = 1,467$, dla *Paraloidu B-72* $n_D = 1,487$).

Właśnie w uzupełnieniach powstałych z użyciem polioctanu winylu, wykonywanych od dawna zwłaszcza przez amerykańskich konserwatorów, stwierdzono zmiany barwy polegające na szarzeniu⁹. Są one związane przede wszystkim z fizycznymi przemianami zachodzącymi w warstwie. Polioctan winylu używany do punktowania rozpuszczany jest głównie w alkoholu etylowym i acetonie z dodatkiem rozpuszczalników mało lotnych, w tym wody (do 5%). Szybkie odparowywanie etanolu i acetonu uniemożliwia utworzenie całkowicie gładkiej i szczelnej błony. Rzeczywisty charakter jej powierzchni uczytelnia się dopiero po całkowitym odparowaniu wszystkich rozpuszczalników, także mało lotnych dodatków poprawiających własności aplikacyjne farby, np. wody, 2-etoksyetanolu (cellosolve), alkoholu

dwuacetonowego, czy metoksybutanolu. Taki proces trwa niekiedy tygodniami¹¹. Całkowicie wyschnięta warstwa może okazać się mniej nasycona barwnie, szarawa.

Zbielenia, zmętnienia, zaślepięcia

Polska terminologia konserwatorska „zabieleniem” określa „zjawisko spowodowane utratą przejrzystości barw, powierzchni spoiwa, werniksu, spowodowane rozłożeniem cząsteczek, zmianą załamania się światła lub wykwitami”¹². Przytoczona definicja i znaczenie pojęcia „zabielenie” w obcych językach (ang. *bloom*, fr. *dépot*, niem. *Beschlag*) wykazują, że jest to termin pojemny, obejmujący zmiany, których przyczyny mogą być różnorodne. Określa on m. in. efekty optyczne spowodowane tzw. pudrowaniem czy proszkowaniem¹³, w standardowym słownictwie dotyczącym farb i werniksów zwanym kredowaniem¹⁴. Ten ostatni typ zmian w obcojęzycznej literaturze konserwatorskiej (ang. *chalking*, niem. *kreiden*, fr. *farinage*, czyli „mącznienie”) często jest określany jako „zabielenie” (ang. *whitening*, *blanching*, fr. *blanchiment*). Bywa z nim jednoznaczny, nie dotyczy natomiast zmian wywołanych zjawiskiem blaknięcia, płowienia.



9. Uzupełnienia matowe – fotografia w świetle odbitym. Fragment obrazu F. W. Woelcker, *Portret K. F. Brohma*, Muzeum Okręgowe Toruń (konserwacje: 1946, 1968). Fot. E. Szmit-Naud, 1999.

9. Faded supplements. F. W. Woelcker, *Portrait of K. F. Brohm*, Regional Museum in Toruń, fragment of the background (conservation : 1946, 1968). Photo: E. Szmit-Naud, 1999.

W celu wyodrębnienia specyficznej grupy zmian punktowań, polegających na ich bielszym, w niniejszym tekście objęto je terminem „zbielenie”.

Zbielenia znajdują wyjaśnienie we wzroście rozproszenia światła wywoływany na powierzchni punktowania lub – jak zaobserwowałam podczas własnych badań tego typu zmian – nieco głębiej, w przy powierzchniowej partii uzupełnianej warstwy lub na styku werniksu i punktowania. Przyczyny ich powstania mogą tkwić w powierzchniowym rozkładzie spoiwa, indukowanym wyłącznie przez czynniki klimatyczne i światło, jeśli obraz jest wystawiony bezpośrednio na ich intensywne działanie. Występowanie takich zmian w warunkach muzealnych należy wiązać z obecnością w uzupełnieniach warstwy malarskiej składników działających katalitycznie, czyli wzmagających oddziaływanie wspomnianych czynników zewnętrznych (nie poddana odpowiedniej obróbce



10. Różnica wyglądu suchych i zwilżonych warstw farb akwarelowych (na przezroczystym podłożu i ciemnym tle).
10. Difference in the appearance of the dry and moistened strata of watercolour paint (on transparent and dark bases).

biel tytanowa, biel cynkowa), a w określonych warunkach także z wytrącaniem produktów reakcji chemicznych samych pigmentów z zanieczyszczeniami atmosfery (biel cynkowa) (il. 9). Fotodegradację spoiw mogą katalizować też niektóre barwniki organiczne i barwne pigmenty nieorganiczne, lecz mechanizmy tych zjawisk nie są w pełni poznane¹⁶.

Powstanie zabielenia innego typu, nazywanego popularnie „zaślepnieniem”, którym może towarzyszyć zmatowienie, związane jest najczęściej z powierzchniowymi zmianami optycznymi spowodowanymi kondensacją pary wodnej na powierzchni obrazu i pochłanianiem wody przez higroskopijne składniki. Określenie „zaślepnienie” czy „ślepnienie” stosuje się przede wszystkim do werniksów¹⁷, ale może też dotyczyć uzupełnień lokalnie werniksowanych lub żywicznych punktowań, zwłaszcza laserunkowych wykończeń zawierających małą ilość pigmentów, wykonanych na bazie żywic naturalnych, najczęściej damarowych, mastyksowych. Ich duża higroskopijność w warunkach podwyższonej wilgotności powoduje pęcznienie, co zwiększa rozpraszanie światła i nadaje warstwom białawy, lekko błękitnawy, nieprzezroczysty wygląd.

Istotny wpływ na powstanie powyższych zmian, oprócz higroskopijności samych żywic, ma także dobór rozpuszczalników. Zmętnienie, zwłaszcza w nakładanych na siebie warstwach żywicznych, może nastąpić przy wykonywaniu punktowań i nie dotyczy wyłącznie higroskopijnych żywic naturalnych. Zjawisko to prześledzone zostało na sztucznych próbkach, naśladujących układy złożone z dwóch warstw żywicznych (niepigmentowanych), nanoszonych w różnych rozpuszczalnikach na szklane podłoże¹⁸. W wielu przypadkach stwierdzono zmętnienie (ang. *milky effect* – dosł. „zmlęczenie”) o różnym natężeniu, zależnie od sekwencji warstw i użytych rozpuszczalników, często bez utraty połysku powierzchni. Zmętnienie ze zmatowieniem stwierdzono m.in. w próbkach złożonych z warstwy imitującej spoiwo punktowań (*Paraloid B-72* w etanolu z alkoholem dwuacetonowym naniesionej na werniks damarowy) oraz bez utraty połysku w przypadku naniesienia tego spoiwa na werniks ketonowy (tu werniks retuszarski Winsor & Newton lub końcowy Beva), a także w próbkach z warstwy powyższego spoiwa pokrytej werniksem z damary w toluenie. Zmętnienie wystąpiło również w próbkach zawierających warstwy damary w toluenie lub *Paraloidu B-72* w ksylenie nałożone na wyschnięte warstwy żywicy naniesionej w rozpuszczalnikach alifatycznych. W podsumowaniu wyników testu wskazano jedynie na rozpuszczalność i parowanie jako czynniki odpowiedzialne za wystąpienie zmian.

Przypuszczać można, że istotną rolę odgrywają tu rodzaje oddziaływań warunkujących przyczepność, wynikające z budowy użytych rozpuszczalników

oraz ich higroskopijność i lotność. Wydaje się, że w grupie próbek zawierających *Paraloid B-72* w mieszaninie alkoholu etylowego z dwuacetonowym powodów zmętnienia należy upatrywać w nagromadzeniu w warstwie pewnej ilości wody z otoczenia, będącej skutkiem dużej higroskopijności i długiej retencji drugiego z rozpuszczalników. Zmętnienia powstałe po naniesieniu wierzchnich warstw w ksylenie, bądź toluenie, można prawdopodobnie wytłumaczyć gwałtownym ochłodzeniem powierzchni wskutek szybkiego parowania tych rozpuszczalników, co sprzyja lokalnej kondensacji pary wodnej. Nie zaobserwowano zaślepień w przypadku nanoszenia drugiej warstwy z żywic damarynowych bądź ketonowych w rozpuszczalnikach w rodzaju benzyny lakowej z przewagą węglowodorów alifatycznych (*white spirit*, Stoddard's). Przypuszczalnie dlatego, że ich uwalnianie z błon żywicznych jest wolniejsze, niż w przypadku węglowodorów aromatycznych. Nie bez znaczenia wydaje się też słaba zdolność penetracji tych rozpuszczalników w porównaniu ze związkami aromatycznymi.

Można przewidywać, że opisane powyżej tendencje do mętnienia i ślepienia będą widoczne także w przypadku rzeczywistych uzupełnień ubytków, zwłaszcza laserunkowych pokrytych werniksem. Zmętnienia mogą wystąpić w różnym nasileniu zależnie od grubości i porowatości warstw, od przewodnictwa cieplnego podłoża oraz wilgotności względnej otoczenia.

Wilgoć sprzyjająca powstawaniu wymienionych zmian, objawiających się zabieleniem, w obecności światła i zanieczyszczeń powietrza może wywoływać zbliżony efekt optyczny. Możliwe jest powstanie woalu błękitnawych, łatwo usuwalnych zabieleni wskutek wytrącenia na powierzchni werniksu siarczanu amonu pod wpływem światła, kondensacji wilgoci i zanieczyszczeń atmosfery¹⁹.

Pociemnienia i inne zmiany barwne

Pociemnienie uzupełnień oznacza zmiany walorowe, ale w praktyce pojęciem tym obejmujemy też i inne towarzyszące zmiany barwne – odcienia i nasycenia. Przeprowadzona ankieta i obserwacje uzupełnień ubytków warstwy malarskiej, poparte analizą dokumentacji, wykazują, że zaobserwowano je w przypadkach zastosowania w punktowaniu farb olejnych, olejno-żywicznych, akwarelowych oraz niektórych spoiw żywicznych łączonych z pigmentami. Mechanizmy tych zmian mogą być różnorodne.

Ciemnienie i inne zmiany barwne zachodzące pod wpływem procesów fizycznych

Część przypadków wyraźnego pociemnienia punktowań można z dużym prawdopodobieństwem złożyć na karb większej kumulacji kurzu na powierzchni szczególnie wtedy, gdy uzupełnienie nie jest

izolowane werniksem lub zabieg ten jest niewystarczający. Pociemnienie idzie wówczas w parze ze zmatowieniem i utratą nasycenia barwy – poszarzeniem. Jak wspomniano powyżej, silniejsze osadzanie się zabrudzeń może być spowodowane większą porowatością powierzchni punktowania. Lokalna izolacja werniksem może także nieco zwiększyć kumulację zanieczyszczeń w miejscach, w których użyto werniksu z żywic wielkocząsteczkowych – np. akrylowej – dających roztwory o dużej lepkości, ponieważ ich powłoki zasychając nie tworzą gładkiej powierzchni²⁰. Dodatkowym powodem gromadzenia się kurzu mogą być właściwości elektrostatyczne żywicy w werniksie, co charakteryzuje żywice syntetyczne²¹. Pociemnienie spowodowane zabrudzeniem można niekiedy usunąć wraz z kurzem przylegającym do powierzchni punktowania. Jeśli żywica ma niską temperaturę zeszklenia, wklejanie zanieczyszczeń może nastąpić w sposób trwały. Spośród stosowanych wcześniej i obecnie werniksów dotyczy to zwłaszcza akrylowych z polimetakrylanu n-butyłu (T_z ok. 20°C), w mniejszym stopniu werniksów z polimetakrylanu izobutyłu (T_z ok. 50°C)²², werniksów polioctanowych popularnych w Stanach Zjednoczonych w latach 60. W innych przypadkach niska temperatura zeszklenia żywicy, stosowanej do samego punktowania, może powodować wklejanie się kurzu w temperaturze pokojowej. Przykładem są spoiwa, oparte na źle dobranym pod tym względem polioctanie winylu (np. AYAA o temperaturze zeszklenia poniżej 20°C)²³.

Ciemnienie i inne zmiany barwne zachodzące w obrębie uzupełnień akwarelowych, a także wykonanych farbami akrylowymi w dyspersji, czyli typowymi akrylowymi farbami artystycznymi, mogą mieć zgoła odmienny charakter. Wprawdzie użycie do izolacji niestabilnego optycznie werniksu może być jedną z przyczyn zmian zabarwienia, lecz powstanie ich stwierdzano na ogół po zbyt krótkim czasie od zakończenia restauracji, by mógł być to efekt starzenia. Najprawdopodobniej w tych przypadkach zmiany związane były z procesem wysychania kilkuwarstwowego układu akwarelowych czy gwaszowych uzupełnień, czyli jedynie przemianami fizycznymi.

Spoiwem artystycznych farb akwarelowych jest najczęściej guma arabska. Gorsze gatunki tych farb oraz gwasze zawierają często dekstryny zamiast gumy arabskiej. Obie te węglowodanowe substancje błonotwórcze tworzą spoiwa wodne, będące zawiesinami koloidalnymi odwracalnymi, co oznacza, że ich wyschnięcie nie wiąże się z utratą rozpuszczalności w wodzie, przeciwnie – w toku starzenia rozpuszczalność wzrasta. W porównaniu do innych spoiw wodnych guma arabska ma wysoki współczynnik załamania światła ($n_D = 1,45$), co pozwala uzyskać w akwareli stosunkowo nasycone i ciemne tony. Sprzyja temu stosunkowo duża zawartość spoiwa w akwarelach. Jednak cząsteczki pigmentu nie są, jak w farbie olejnej,

szczelnie nim otoczone. Guma arabska, a zwłaszcza dekstryny jako spoiwa farb, są modyfikowane substancjami higroskopijnymi spełniającymi funkcję plastyfikatorów takimi, jak: gliceryna, glikol etylenowy i inne. Ich obecność ma duże znaczenie dla zachowania się akwareli bądź gwaszy w punktowaniach.

Zmiany wyglądu uzupełnień wykonanych przy użyciu tych farb nie wynikają raczej z procesu starzenia gumy arabskiej, gdyż jest to spoiwo stabilne barwnie. Na podstawie własnych obserwacji wnioskuję, że w głównej mierze odpowiada za nie właśnie higroskopijność spoiwa i niektórych pigmentów. Warstwy akwarelowe, nawet izolowane werniksem, zachowują higroskopijność. Jest to wyraźnie zauważalne w przypadku wyschniętych już punktowań, które przejściowo znalazły się w warunkach podwyższonej wilgotności. Odbija się to w wyglądzie uzupełnianych miejsc, które nagle stają się widoczne i niedostosowane barwnie, bowiem ich odcień i nasycenie zmieniają się wraz ze wzrostem rozproszenia światła²⁴.

Ten sam mechanizm może być też czynnikiem decydującym o pociemnieniu akwarelowych punktowań w niedługim czasie po ich wykonaniu (do kilku miesięcy, zależnie od warunków klimatycznych). Farba akwarelowa zwilżona wodą „mętnieje” i niekiedy uzyskuje wygląd bardziej mleczny wskutek rozpraszania się światła na cząstkach zawiesiny. Z drugiej strony jednak mokra warstewka farby akwarelowej wykazuje inną barwę niż po wyschnięciu wskutek różnicy „krycia na mokro” i „krycia na sucho”, czyli zdolności rozpraszania światła błon uzyskiwanych ze spoiw tego typu. Jest to wynikiem różnic współczynników załamania światła wody i powietrza zajmującego jej miejsce po odparowaniu. (il. 10). Punktowanie w postaci warstwy farby akwarelowej zmienia więc barwę w trakcie odparowywania wody i by zachować pożądaną efekt warstwę taką werniksujemy. Pokryta werniksem sucha warstwa akwarelowa nie ma dokładnie takiego samego wyglądu, jak mokra farba. To wynika m.in. z różnych współczynników załamania światła wody i roztworu żywicy zajmującego jej miejsce oraz z faktu, że werniks wnikając w warstwę akwarelową najprawdopodobniej nie wypełnia wszystkich pustek jej struktury (pierwotnie wypełnionych wodą). Barwa warstwy zawierającej werniksowaną akwareli jest zbliżona do warstwy mokrej, choć charakteryzuje się mniejszą głębią. Zmiana wyglądu obserwowana na etapie werniksowania może nie być jednak ostateczną. Akwarelowe uzupełnienia, budowane z kilku cienkich warstw, werniksowane są na ogół dość wcześnie. Woda, będąc rozpuszczalnikiem o średniej retencji, na całkowite wyparowanie z uzupełnianych warstw potrzebuje więcej czasu, zwłaszcza w przypadku spoiwa zawierającego higroskopijne plastyfikatory zatrzymujące ją. Budowanie akwarelowego punktowania z kilku werniksowanych warstw czyni jego strukturę bardziej złożoną i jest także czynnikiem opóźniającym

całkowite wyschnięcie. Kiedy woda zostanie całkowicie uwolniona z zawerniksowanej warstwy (warstw) uzupełnienie okazuje się mniej kryjące i ciemniejsze, niż zakładano. Widoczne jest to szczególnie w jasnych partiach, gdzie w punktowaniu nierzadko, wbrew zaleceniom techniki akwarelowej, używa się białej farby. Przygotowana do punktowania mokra farba wydaje się jaśniejsza wskutek rozpraszania światła na koloidalnych cząstkach spoiwa. Powoduje to, że dobierając barwę dodajemy niekiedy za mało bieli.

Uzupełnienia nieznacznie pociemniałe w stosunku do swej pierwotnej barwy stwierdzono także w przypadku stosowania artystycznych farb akrylowych, czyli zawierających dyspersje wodne tych żywic. Punktowania farbami akrylowymi, jak zaobserwowano, zmieniają swój wygląd po całkowitym wyschnięciu. Samo spoiwo, czyli dyspersja wielko-cząsteczkowych żywic akrylowych, w stanie mokrym ma barwę białą, co spowodowane jest różnicą współczynników załamania światła cząstek żywicy i wody. Po wyschnięciu przybiera postać przezroczystej błony, ponieważ cząstki żywicy zbliżają się do siebie wskutek stopniowej eliminacji wody i zjawisko rozpraszania związane z różnicą współczynników załamania światła zanika. Obecność dodatków w spoiwie nie pozwala na uzyskanie identycznej przezroczystości, jak w błonie utworzonej z roztworu, ale różnica siły krycia mokrej i suchej błony i tak jest widoczna.

W praktyce oznacza to, że na barwę początkową mokrej jeszcze warstwy malarskiej wpływa mleczna barwa spoiwa, w pewnym stopniu ją rozjaśniając i lekko modyfikując odcień. Po całkowitym odparowaniu wody widoczna jest dopiero jej właściwa barwa – ciemniejsza, czasem bardziej nasycona, ale jednocześnie o mniejszej sile krycia. Jak wskazuje moja praktyka, potwierdzona obserwacjami innych konserwatorów, taka zmiana może stać się szybko zauważalna lub np. po upływie miesiąca w zależności od warunków, w jakich punktowanie wysycha. Dodatki do spoiwa (np. środki powierzchniowo czynne, przeciwpienne, stabilizujące dyspersję oraz inne) i pigmenty o właściwościach higroskopijnych opóźniają proces całkowitego wyschnięcia, więc zmiana – poza pierwszym etapem gwałtownej utraty wody – nie jest czytelna w tak krótkim czasie, jak w przypadku „czystego” spoiwa. Jeżeli dodatkowo mieszanina rozcieńczonych, gotowych do nanoszenia farb akrylowych zawiera łatwo migrujące czy rozdzielające się pigmenty lub barwniki, można spodziewać się zmian odcienia lub nasycenia.

Za pojawiające się szybko wyraźne i trwałe zmiany odcienia mogą być odpowiedzialne właśnie cechy morfologiczne pigmentów. Już w trakcie wykonywania uzupełnienia, kiedy warstwa zawierająca różne pigmenty jest jeszcze mokra, mogą w niej zachodzić zauważalne zmiany związane z przemieszczaniem się składników mieszaniny względem siebie. Podczas wysychania warstwy malarskiej zachodzą w niej



11. Pociemnienie i zmiana odcienia uzupełnień. Fragment obrazu z XVII w. Szymons de Geest, *Portret dziecka z pieskiem i kanarkiem*, Muzeum Narodowe Poznań. MO 75. Fot. E. Szmít-Naud, 1997.

11. Darkening and change of the hue of the supplements. Szymons de Geest, *Portrait of a Child with a Dog and a Canary* (seventeenth century, fragment), National Museum in Poznań. MO 75. Photo: E. Szmít-Naud, 1997.

ruchy wirowe związane z odparowaniem rozpuszczalników. Warstwa farby o małej lepkości spoiwa może w trakcie wysychania zmienić barwę, jeśli zawiera minerały różniące się gęstością, wielkością czy wykazujące skłonność do flokulacji²⁵. Następujące podczas wysychania rozdzielanie się pigmentów w mieszaninie – wynoszenie i opadanie – może mieć wpływ na nasycenia i wrażenie pojaśnienia oraz zmiany odcienia, gdy mieszanina zawiera np. biel tytanową. Grubość warstw uzupełnienia wykonanego np. rozpuszczalnikowymi farbami żywicznymi jest na ogół znikoma. Ich wysychanie i związane z nim zwiększanie lepkości jest dosyć szybkie, więc w wielu przypadkach, mimo niewłaściwego doboru pigmentów pod

względem ciężaru właściwego, wielkości cząstek czy flokulacji zmiany takie mogą się nie uwidocznić. Częściej można je zauważyć, gdy punktowania wykonywane są akwarelami czy rozprowadzonymi wodą farbami akrylowymi. Różnice barwy w porównaniu ze świeżo naniesioną warstwą w takich przypadkach ujawniają się na tyle szybko, że możliwe jest ich skorygowanie przed zakończeniem punktowania.

W niektórych przypadkach migracja cząstek pigmentów ku powierzchni może postępować dłużej. W uzupełnieniach zawierających oleje, czyli spoiwa wysychające chemicznie, zawieszone w nich pigmenty o wielkości zbliżonej do cząstek koloidalnych, mogą migrować nawet poprzez kilka nałożonych na siebie warstw, tym łatwiej im mniejsza jest ich masa cząsteczkowa. Spośród pigmentów używanych przez konserwatorów tak małe rozmiary cząstek, przy jednocześnie małej gęstości, mają: sadza, bitumy (ziemia kasselska czy brunat Van Dycka), błękit pruski, laki strącane na wodorotlenku glinu (np. kraplak alizarynowy czy naturalny, gumiguta). Przemieszczenie się na powierzchnię pigmentów występujących w mieszaninie mogło być powodem zmian odcienia w kierunku fioletołu czy intensywniejszego błękitu w uzupełnieniach ubytków partii błękitnych oraz bardziej nasyconej czerwieni. Frakcje bardzo drobnych cząstek zawierają też pigmenty cięższe, np. biele tytanowa i cynkowa oraz pigmenty żelazowe naturalnego i syntetycznego pochodzenia (syntetyczne żółcienie i czerwienie żelazowe mogą zawierać od kilku do 10% ziaren o średnicy ok. 0,1 μm). Odnotowana w przeglądzie uzupełnień olejnych intensywniejsza barwa w partiach ugrowych czy czerwonych lub bardziej brunatna w partiach, gdzie praw-

dopodobny był dodatek umbry może w pewnym stopniu wynikać z migracji tych cząstek ku powierzchni.

Ciemnienie, żółknięcie i inne zmiany odcienia jako skutek procesów chemicznych

Powodem trwałych i intensywnych zmian w obrębie uzupełnień ubytków warstwy malarskiej określanych jako ciemnienie i zmiany odcienia są przemiany chemiczne, którym podlegają substancje błonotwórcze wchodzące w skład spoiw, werniksów a także niektórych dodatków stosowanych w trakcie wykonywania punktowań – np. mediów, czasem rozpuszczalników czy niektórych pigmentów.

W przypadku spoiw zawierających wysychające oleje oraz łatwo utleniające się żywice fakt zmiany zabarwienia na ciemniejsze, żółtawe lub brunatne już dawno został potwierdzony empirycznie, także przez konserwatorów oceniających wygląd warstw farb olejnych, olejno-żywicznych czy niektórych temperowych. Chemiczne mechanizmy zmian zabarwienia zachodzące pod wpływem promieni UV w obecności tlenu i wilgoci, związane są z budową tych substancji. Schemat reakcji jest podobny dla damary i innych żywic skłonnych do autoutlenienia oraz olejów schnących. Mówiąc krótko, proces utleniania pod wpływem światła, indukujący dalsze reakcje kondensacji i izomeryzacji, jest odpowiedzialny za zmianę barwy spoiw olejnych, niektórych żywicznych, wynikającą z tworzenia się pochodnych tych reakcji²⁶.

Znane jest też zjawisko ciemnienia olejnych warstw malarskich bez dostępu światła wywołane przez związki o grupach chromoforowych. Podczas starzenia warstw olejnych dochodzi jednocześnie do tworzenia i rozkładu tego rodzaju związków, czego efektem końcowym jest całkowita zmiana zabarwienia. Porównując wygląd oryginalnych olejnych warstw malarskich w obrazach, nieznacznie i jednorodnie zmienionych, ze świeżą warstwą malarską o identycznym składzie i późniejszych, pociemniałych i pożółkłych XIX, XX-wiecznych olejnych przemaalowań lub uzupełnień ubytków można przypuszczać, że duże znaczenie ma jakość i sposób przygotowania używanych farb. Zawartość domieszek, zanieczyszczeń, niektórych pigmentów, sykatyw, sposób otrzymywania oleju wpływają na intensywność zmian. Poza tym szybsze tempo zachodzenia zmian w pierwszych latach po wykonaniu uzupełnień wyjaśnia, dlaczego są one tak powszechnie dostrzegane. Reaktywność oleju lnianego jest największa w okresie pierwszych 50. lat, reakcje najintensywniej przebiegają w ciągu dziesięciu lat, potem ich tempo ulega spowolnieniu. W uzupełnieniach olejnych wzrost współczynnika załamania światła w trakcie oksypolimeryzacyjnego wysychania oleju powoduje mniejsze załamywanie i rozpraszanie światła w warstwie, wskutek czego jej mniejsze krycie może dodatkowo wpłynąć na zmianę jej barwnego oddziaływania (il. 11, 12).

Popularne metody ograniczenia tych niekorzystnych barwnych efektów związanych ze stosowaniem spoiwa olejnego są często nieskuteczne. Punktowania, wykonane rozrzedzonymi i odsączonymi na chłonnym podłożu farbami olejnymi, zawsze zawierają olej lniany²⁷. Pozostaje on w odsączonej paście, czy to w ilości minimalnej, zaadsorbowanej tylko na cząstkach pigmentów i wypełniaczy w procesie ucierania farby, czy większej wynikającej z wiązania spoiwa przez farbę podczas wysychania pod wpływem światła i tlenu. W punktowaniach wykonanych „olejno-żywicznie”, tj. farbami olejnymi po odsączeniu łączonymi z werniksem – jak wynika z dokumentacji

najczęściej damarowym, mastyksowym lub policykloheksanonowym – zmiany barwy żywicy mogą wpłynąć na wygląd uzupełnienia. Widoczne jest to także tam, gdzie żywice te były jedynymi spoiwami oraz w przypadku punktowań akwarelowych izolowanych warstwami takich werniksów. Intensywność ciemnienia i zmiany odcienia na bardziej żółty w punktowaniach zawierających olej lniany czy werniks złożony z żywic terpenowych i policykloheksanonowych może zależeć zarówno od ilości, jakości tych składników, jak i metody budowania uzupełnienia.

Niektóre rozpuszczalniki stosowane w trakcie punktowania uruchamiają podobne mechanizmy prowadzące do ciemnienia i żółknięcia uzupełnień po dłuższym czasie. Popularne rozrzedzanie odsączonych farb olejnych czy farb żywicznych (np. mastyksowych Maimeri) olejkami terpentynowym lub terpentyną balsamiczną, może także być przyczyną spotęgowania wyżej wspomnianych zmian barwy. W ciążach posiadających kapilary, takich jak: warstwy malarskie, kity, olejek terpentynowy pozostaje kilka miesięcy (po miesiącu w warstwie jest go jeszcze ok. 10%)²⁸. W trakcie utlenienia i polimeryzacji, czyli „żywiczenia”, pozostałości tego rozpuszczalnika tworzą nierozpuszczalne brunatne pochodne, szczególnie wówczas, gdy użyto olejku terpentynowego, w którym ten proces już zaczął zachodzić, bądź źle destylowanego. To samo dotyczy terpentyny weneckiej, w której zmianom barwnym ulega utleniająca się i polimeryzująca nielotna żywiczna frakcja. Jeśli werniks zastosowany jako medium lub spoiwo punktowania czy warstwa izolująca był uzyskany przez rozpuszczenie damary w olejku terpentynowym, to – jak wykazały badania – jego obecność przyspiesza utlenianie damary²⁹.

Wydaje się potencjalnie możliwe, że z podobnych do zacytowanych wyżej przyczyn nieznaczne pożółknięcie może wywoływać także alkohol dwuacetonowy stosowany czasem w spoiwie jako dodatek opóźniający wysychanie spoiwa (np. roztworu *Paraloidu B-72*)³⁰.

Zaobserwowano też, że niektóre substancje białkowe wskutek przekształcania grup aminowych czy procesów kondensacji w trakcie starzenia mogą tworzyć barwne, często brązowe związki, odpowiedzialne za pociemnienie i zbrunatnienie niektórych temperowych punktowań³¹.

W praktyce wspomniane przemiany składników spoiw przebiegające z wytworzeniem barwnych produktów ubocznych oznaczają, że uzupełnienie może pożółknąć, zzielenieć, zbrunatnieć, stać się beżowe, bardziej oranżowe w stosunku do swego tonu początkowego, a w porównaniu do barwy uzupełnianego otoczenia okazać się chłodniejsze bądź cieplejsze w odcieniu (il. 11, 12). W przypadku uzupełnień wykonanych farbami olejnymi w partiach ciemnougrowych, czerwono-brązowych, brązowych, błękitnych, zawierających pigmenty o wysokiej olejochłonności można spodziewać się intensywniejszych zmian

bawnych. Bardzo duża olejochłonność charakteryzuje sjenę naturalną włoską (ok. 200%) i paloną (ok. 180%), ciemne ugry (do 150%), błękit kobaltowy (do 140%), ziemię zieloną (ok. 100%), błękit pruski (do 120%).

Niektóre z zaobserwowanych zmian barwnych punktowań polegających na ciemnieniu mogą być wynikiem reakcji spoiwa z pigmentem lub katalizowania przezeń procesu starzenia oleju lnianego. Aktualnie zmiany powstające z tej przyczyny powinny należeć do rzadkości, zważywszy na dobór składników w materiałach artystycznych i konserwatorskich związany z normalizacją produkcji pigmentów oraz wycofaniem części z nich z obiegu. Można podejrzewać, że w dawniejszych uzupełnieniach te oddziaływania były jednak powodem widocznych zmian barwnych, m.in. w mieszaninach ze spoiwem z białka jaja lub tempery jajowej. Pigmenty, np. ołowiowe, miedziowe, chromianowe, mogły tworzyć z wolną siarką zawartą w spoiwie barwne siarczki ołowiu, miedzi, cyny, chromu, na ogół czarne lub brunatne. Prawdopodobne jest także powstanie takich związków w wyniku reakcji z siarkowodorem będącym zanieczyszczeniem atmosfery, co uzależnione jest w pewnym stopniu od szczelności werniksowej izolacji. Te same pigmenty mogły być też teoretycznie odpowiedzialne za barwne zmiany uzupełnień, gdy zostały zastosowane w mieszaninach z innymi zanieczyszczonymi związkami siarki, np. ultramaryną, źle szlamowanymi ugrami, czy pigmentami kadmowymi, które w mieszaninie z bielą cynkową jaśnieją³². Tego rodzaju reakcje mogą stanowić jedną z przyczyn szarzenia uzupełnień m.in. w partiach nieba czy karnacji.

W przypadku żółcieni neapolitańskiej powodem zmian może być czerwienienie w obecności siarki, także „złe zachowanie” w mieszaninach z pigmentami organicznymi czy w kontakcie z żelazem (zawartym w pigmentach czy narzędziach)³³. W farbach stosowanych przez współczesnych konserwatorów malarstwa czasem nadal występuje antymonian ołowiu (np. farby Restaurom Maimeri), na ogół jednak tzw. żółcień neapolitańska to mieszanka innych pigmentów o podobnym odcieniu.

Dostrzegalne zielenienie dawnych, olejnych uzupełnień w partii nieba mogło być nie tylko konsekwencją żółknięcia oleju, lecz również skutkiem użycia pigmentów miedziowych, tworzących z tym spoiwem zielone mydła. Zieleniec mogły

także uzupełnienia wykonane z udziałem żółcieni chromianowych, nie wskutek reakcji ze spoiwem, a pod wpływem czynników zewnętrznych³⁴. Zmiany barwy punktowań wywołuje z dużym prawdopodobieństwem także laserunkowa, przypominająca żółcień indyjską, aureolina, której obecność w dawnych punktowaniach olejnych, temperowych czy akwarelowych nie jest wykluczona. Według niektórych opinii jest pigmentem mało trwałym i źle wpływającym na inne, zwłaszcza organiczne³⁵. Podkreślano także jej niestabilność w tonach rozjaśnionych i zielonych uzyskiwanych z niektórymi pigmentami nieorganicznymi³⁶.



12. Pociemnienie, zmiana odcienia i spadek krycia uzupełnienia. Fragment tryptyku, Małopolska, pocz. XVI w., *Rodzina Matki Boskiej*, Muzeum Narodowe Warszawa. ŚR 41 (konserwacja 1965). Fot. W. Górski, A. Skowroński, 1998.

12. Darkening, change of hue and sliding supplement covering. *The Family of the Holy Virgin Mary*; triptych from Little Poland (beginning of sixteenth century), National Museum in Warsaw. ŚR 41, fragment (conservation: 1965). Photo: W. Górski, A. Skowroński, 1998.

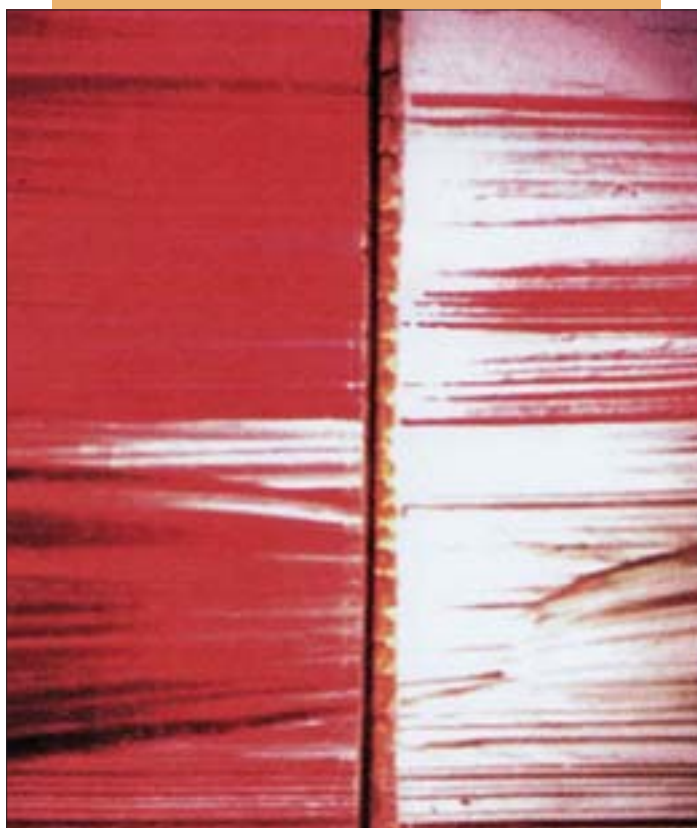
Na palecie konserwatora wymienione reaktywne pigmenty – miedziowe, ołowiowe czy chromianowe – nie powinny występować. Podobnie jak smalta ze względu na ryzyko degradacji, cynober naturalny, sztucznie otrzymany vermilion z powodu możliwości szarzenia przy przechodzeniu w inną formę krystaliczną czy biel cynkowa z racji swej aktywności fotochemicznej, a także chemicznej, wynikającej z jej lekko zasadowego charakteru. Ta ostatnia właściwość może być przyczyną zmian barwy i krycia, ponieważ produkty uboczne powstające podczas reakcji mają współczynniki załamania światła niższe niż biel cynkowa³⁷.

Współczesne pigmenty obecne na palecie konserwatora mogą w pewnych warunkach lub zestawieniach również okazać się nietrwałe. Pigmenty pochodzenia organicznego takie, jak kraplaki czy alizaryny blakną wyraźnie szybciej w mieszaninach z kryjącymi bielami, ugrami i innymi tlenkami metali, np. zielenią szmaragdową³⁸. W mieszaninach z bielami (ołowianą, tytanową, cynkową) płowieje w świetle również błękit pruski, który w stanie czystym jest bardzo

trwałym pigmentem. Pigment ten, szczególnie w akwareli, był podejrzewany o nietrwałość także w mieszaninach z innymi pigmentami nieorganicznymi³⁹.

Ultramaryna, inny nadal używany pigment – w środowisku kwaśnym, np. w temperze stabilizowanej octem, w spoiwie olejnym bądź żywicznym o kwaśnym odczynie, zmieszany z pigmentami zawierającymi kwaśne zanieczyszczenia lub w warstwie niewystarczająco zabezpieczonej w zanieczyszczonej atmosferze – traci barwę (tzw. „choroba ultramaryny”). Ponadto uboczny produkt reakcji – siarkowodor – może oddziaływać na wymieniane wyżej pigmenty. W rezultacie badań na sztucznych próbkach zaobserwowano także, iż poddane działaniu światła warstwy zawierające ultramarynę w mieszaninach z trwałymi i obojętnymi spoiwami syntetycznymi zmieniają odcień w sposób bardziej lub mniej widoczny⁴⁰. Mechanizmy tych zmian nie są jeszcze dostatecznie poznane. Składniki ultramaryny a także pigmentów ziemnych – glinokrzemiany – z racji swej higroskopijności mogą wzmacniać wspomniane zmiany żywicznych spoiw zachodzące pod wpływem wilgoci, powodując zamglony, mniej nasycony barwnie wygląd powierzchni uzupełnień.

Niektóre pigmenty laserunkowe, czasem jeszcze obecne w zestawach farb restauratorskich, mimo że mają stabilniejsze odpowiedniki, są przyczyną trwałych zmian barwy warstw uzupełnień zachodzących pod wpływem światła. Wiele pigmentów pochodzenia organicznego – strączanych laków – charakteryzuje niewystarczająca trwałość na światło. Wzmiankowane powyżej płowienie ma podłoże fotolityczne i polega na utracie właściwości barwnych, czasem z widocznym pośrednim etapem zmiany odcienia. Nieodporne na działanie światła są naturalne kraplaki, karmin, w mniejszym stopniu sztuczne kraplaki alizarynowe (il. 13). Płowieją w świetle indygo, sepia i żółcień indyjska. Nietrwałe w nim są także brunat kasselski i brunat Van Dycka, gumiguta, zieleń Hoockera, będąca mieszanką gumiguty z indygiem bądź błękitem pruskim. Niektóre syntetyczne barwniki powstałe na bazie składników organicznych, podobnie jak alizaryna, nie mają odpowiedniej trwałości. Przykładem mogą być stosowane w akwarelach żółcienie azowe, imitujące żółcienie naturalne, zielenie naftolowe i inne, błękity, fiolety⁴¹. W uzupełnieniach, których barwa jest uzyskiwana z mieszaniny zawierającej nietrwałe laki, z biegiem czasu w ekspozycji w świetle mogą ewoluować odcień i nasycenie. Alizaryna w warstwach malarskich, zanim całkowicie utraci barwę, przechodzi w formę pośrednią – żółtą, co może być powodem zmiany odcienia punktowań na cieplejszy, np. w karnacjach. To stadium pośrednie nie zawsze jest niezauważalne⁴². Punktowania wykonane wymienionymi pigmentami



13. Płowienie kraplaku alizarynowego. Farby żywiczne (Maimeri), z prawej strony warstwa malarska poddana naturalnemu starzeniu pod wpływem światła w przeciagu 10 lat. Fot. E. Szmit-Naud.

13. Fading of the alizarinated madder. Resin paint (Maimeri), on the right a painted layer subjected to natural ageing under the impact of light in the course of ten years. Photo: E. Szmit-Naud.

w rozjaśnionym, niepełnym tonie uzyskanym np. przez zmieszanie z bielą całkowicie obojętną chemicznie i fotochemicznie, zmieniają się w sposób znacznie bardziej zauważalny niż w przypadku zastosowania ich w formie laserunków w ciemnych partiach. Prawdopodobnym powodem silniejszego płowienia w rozbiatach może być to, że obecność bieli powoduje większe rozpraszanie światła w warstwie i tym samym jego zwielokrotnione oddziaływanie na cząstki barwnych pigmentów. Tempo płowienia może być uzależnione w części od natury chemicznej spoiwa⁴³.

Na zmieniający się wygląd uzupełnień ubytków warstwy malarskiej obrazów mają wpływ cechy materiałów stosowanych do ich wykonania, czyli substancji błonotwórczych, rozpuszczalników, pigmentów, wzajemne ich oddziaływania lub zależności zachodzące pomiędzy nimi i czynnikami zewnętrznymi. Obserwowane zmiany są skutkiem przemian fizycznych (np. powodowanych wysychaniem, absorpcją

pary wodnej), chemicznych i fizykochemicznych zachodzących na powierzchni i w strukturze warstwy uzupełnienia (wskutek starzenia – utlenianie, polimeryzacja, degradacja, zmiana współczynnika załamania światła, reakcje z pigmentami, płowienie). Niekiedy stanowią jedynie efekt optyczny. Występowanie tych zmian jest niekorzystne dla dzieła malarskiego, burzy estetyczną integralność obrazu i tym samym zmusza do kolejnej interwencji konserwatora. Zaprezentowanie w niniejszym artykule możliwych przyczyn i mechanizmów zaistniałych już zmian może pomóc w unikaniu bądź ograniczeniu powstawania kolejnych, inspirując do ponownia selekcji stosowanych dotąd materiałów i zwyryfikowania zwyczajowego sposobu ich użycia, czyli technologii wykonywania uzupełnień.

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

Przypisy

1. E. Szmít-Naud, *Trwałość optyczna retuszy w malarstwie sztalugowym*, rezultaty ankiety, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” (dalej: BIKDS), 1999, s. 54-61; E. Szmít-Naud, *Zmiany optyczne punktowań w malarstwie sztalugowym – przegląd w muzeach*, BIKDS, 2002, s.108-118.
2. Opracowane w oprogramowaniu Minolta Color Meter rezultaty pomiarów spektrofotometrycznych próbek materiałów stosowanych do uzupełniania ubytków wykonanych na potrzeby własnych badań. Zastosowane iluminanty CIE różnią się rozkładem mocy promieniowania: D₆₅ odpowiada uśrednionemu światłu dziennemu, A – światłu ciepłemu (WW – Warm White), F – światłu fluorescencyjnemu różnego typu.
3. Jedynie dotychczasowe badania laboratoryjne, których wyniki powyżej przytoczono dotyczyły tylko błękitów i zieleni – S. Staniforth, *Retouching and colour matching: restorer and metamerism*, „Studies in Conservation”, 1985, s. 101-111.; S. Egan, *An examination of metamerism in the retouching of green passages in paintings*, Diploma research project, Department of Technology and Conservation, Courtauld Institute of Art, University of London, 1992. Praca pod kier. Sarah Staniforth (mps).
4. Ten i następne wykresy ilustrujące metameryzm na podstawie: S. Staniforth, op. cit., s. 102, 103.
5. Pełniejsze teoretyczne informacje dotyczące wpływu składników farb i ich wzajemnych relacji na właściwości optyczne warstw malarskich zawarto w rozprawie doktorskiej powstałej pod kierunkiem prof. dr. J. Flika: E. Szmít-Naud, *Zmiany optyczne retuszy w malarstwie sztalugowym*, UMK Toruń, 2001, s. 31-64.
6. Związany z rozdzielaniem się pigmentów wskutek ruchów wirowych w wysychającej warstwie, pełniejsze informacje – jw.
7. Idem, s. 48-52.
8. Potwierdzone we własnych badaniach warstw malarskich z farb stosowanych do uzupełnień.
9. E. De Witte, *The influence of light on the gloss of matt varnishes*, [w:] ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice 1975, preprint 75/22/6; E. De Witte, M. Goessens Landrie, *The influence of light on the appearance and the stability of varnishes*, „Bulletin de l'IRPA”, 1978/79, s. 106-121.
10. C. A. Maines, *Chemical and physical stability of thermoplastic polymers used as paint binders in the restoration of paintings*, „Polymer preprints”, 1992, nr 2, s. 648.
11. L. Masschelein-Kleiner, *Les solvants*, IRPA, Bruxelles 1981, s. 38.
12. *Słownik polskiej terminologii technik i technologii konserwacji malarstwa sztalugowego, ściennego i rzeźby polichromowanej*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków (dalej: BMiOZ), seria B, Warszawa 1978, t. 78, s. 102.
13. Ibidem, s. 101 – proszkowanie.
14. Polska norma, *Wyroby lakierowe. Nazwy i określenia*, PN-78/C-01700: s. 3, p. 2.67.
15. Szerokie omówienie tego zagadnienia zawiera cytowana w przyp. 5. rozprawa, s. 139-194; wcześniejsze dane: E. Szmít-Naud, *Analiza przykładów zbieleń retuszy konserwowanych obrazów w polskich zbiorach*, AUNC, „Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo”, Toruń 2002, t. 32, s. 187-208.
16. P. P. Klemchuk, *Influence of pigments on the light stability of polymers: a critical review*, „Polymer Photochemistry”, t. 3, 1983, s. 1-27; N. S. Allen, *Action of light on dyed and pigmented polymers*, [w:] *Polymers in Conservation*, Manchester 1992, s. 193-213; R. Faramarz, G. Scott, *The effects of some common pigments on the photo-oxidation of linseed oil-based paint media*, „Studies in Conservation”, 1980, t. 25, s. 145-156.
17. *Słownik polskiej terminologii ...*, jw., s. 123 – określone jako „mętnienie warstwy werniksu”.
18. Eksperyment wykonany w Centre de Conservation du Québec – J. Rathbone-Roche, *Test and Reactions of Superimposed Varnish Layers*, „The Picture Restorer”, Spring 1994, nr 5, s. 14-15.
19. G. Thomson, *Some pictures varnishes*, „Studies in Conservation”, 1957, nr 3, s. 64-79; L. J. Majewski, *Note of salt crystals found in a water color*, „Bulletin of IIC American Group”, 1960, nr 1, s. 20; G. Hill, *The mechanism of the formation of crystalline bloom on paint films*, „Journal of Oil and Colour Chemist Association”, 1974, nr 57, s. 342-344.

20. J. Ciabach, *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarskich*, Toruń 1994; s. 68, L. Masschelein-Kleiner, *Liants, vernis et adhésifs anciens*, IRPA, Bruxelles 1978, s. 20.
21. J. Łukaszewicz, B. Rouba, *Wpływ zjawisk elektrostatycznych na brudzenie się werniksów*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, „Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo”, t. 11, Toruń 1987, s. 3-7.
22. J. Ciabach, op. cit., s. 69, 79.
23. E. De Witte, R. Guislain-Wittermann, L. Masschelein-Kleiner, *Comparaison de quelques matériaux et techniques de retouche*, „Bulletin de l'IRPA”, 1980-1981, t. 18, s. 36-39.
24. Obserwacji dokonywano w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK na punktowaniach akwarelowych wykonywanych w toku zajęć studenckich, sezonowanych po zakończeniu konserwacji przez okres od kilku miesięcy do 3 lat.
25. Flokulacja oznacza łączenie się rozproszonych w spoiwie cząstek pigmentów w aglomeraty.
26. L. Masschelein-Kleiner, *Vieillissement naturel et artificiel des produits synthétiques comparé à celui des produits naturels*, [w:] *Produits synthétiques pour la conservation et la restauration des œuvres d'art*, Bern-Stuttgart 1987, s. 68-69; E. R. De la Rie, *Stable varnishes for old masters paintings*, Academisch Proefschrift, Universiteit van Amsterdam, 1988, s. 88; J. Ciabach, op. cit., s. 71, 78; G. Delcroix, M. Havel, *Phénomènes physiques et peinture artistique*, Puteaux, 1988, s. 234-237; J. Ciabach, *Fotooksydacyjne starzenie się powłok werniksu końcowego Rembrandt s. 3 firmy Talens*, Acta Universitatis Nicolai Copernici, „Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo”, t. 15, Toruń 1990, s. 26.
27. Poza zmianami optycznymi, niekwestionowaną wadą punktowań wysychających chemicznie, czyli zawierających oleje schnące, pozostaje stopniowe ograniczenie ich rozpuszczalności wskutek polimeryzacji.
28. L. Masschelein-Kleiner, *Les solvants* ..., s. 37, 38, 107 i informacje uzyskane w bezpośredniej dyskusji z autorką.
29. E. R. De la Rie, op. cit., s. 89.
30. Potwierdzenia takiej ewentualności dostarczyły wyniki własnych badań próbek zawierających to spoiwo poddanych starzeniu, poparte pomiarami barwometrycznymi.
31. L. Masschelein-Kleiner, *Vieillissement* ..., s. 67-68.
32. Pigmenty kadmowe przez długi czas – do lat 40. XX w. – zasługiwały na złą opinię.
33. N. T. Wainwright, J. M. Taylor, *Lead Antimonate Yellow*, [w:] *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, red. R. Feller, Washington-Cambridge 1986, t. 1, s. 227-228.
34. B. Slansky, op. cit., s. 40; R. J. Gettens, G. L. Stout, *Painting Materials. A Short Encyclopedia*, New York, 1966, s. 97, 106, 160; V.V. Tjutjunnik, *Materiały i technika żywopisi*, Moskwa, 1962, s. 109-111.
35. J. Blockx, *Poradnik dla artystów malarzy i miłośników obrazów*, Warszawa, 1905, s. 68; M. Cornman, *Cobalt Yellow* [w:] *Artists' Pigments* ..., t. 1, s. 38-39.
36. V.V. Tjutjunnik, op. cit., s. 81; B. Slansky, op. cit., s. 39; A.V. Vinner, op. cit.
37. Pełniejsze omówienie reaktywności pigmentów w konserwatorskich uzupełnieniach w rozprawie doktorskiej, op. cit. s. 116-123.
38. B. Slansky, op. cit., s. 48; D. J. Kiplik, op. cit.
39. V.V. Tjutjunnik, op. cit., s. 92; A.V. Vinner, op. cit., s. 60.
40. Stwierdzone wizualnie i potwierdzone pomiarowo we własnych badaniach współczesnych materiałów do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej.
41. Nie oznacza to konieczności eliminacji z palety wszystkich laserunkowych pigmentów, często niezbędnych. Istnieją współczesne syntetyczne ich odpowiedniki o wystarczającej światłotrwałości.
42. R. M. Johnston-Feller, R. L. Feller, C. W. Bailie, *The kinetics of fading: opaque paint films pigmented with alizarin lake and titanium dioxide*, „Journal of Oil and Colour Chemists' Association”, 1984, nr 23, s. 119, 127, 128.
43. C. W. Bailie, R. M. Johnston-Feller, *The fading of some traditional pigments as a function of relative humidity*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1988, vol. 123, s. 290, 292.

THE CAUSES AND MECHANISMS OF CHANGES IN THE APPEARANCE OF THE SUPPLEMENTS OF PAINTED STRATA IN EASEL PAINTINGS

The supplementation of gaps in the painted layer, executed professionally and with the assistance of material adapted to this particular purpose, does not always prove to be as stable as might be expected. Changes in appearance, which sometimes occur soon afterwards, or even a mere modification of the conditions of exposition cause conservators much anxiety especially when the supplements were imitative and as a result of the changes ceased to play their intended part and began to draw attention. The effectiveness of counteracting undesired changes in the appearance of the supplements depends on a suitable comprehension of the mechanisms of their origin and on apt

diagnosis. The intention of the presented article is to explain the probable reasons for optical changes observed in supplements of gaps in the painted strata of restored easel paintings. Changes in the gloss, covering and assorted colours have been discussed in reference to concrete material heretofore encountered in supplements. The author drew attention to assorted causes which could include metamerism, phenomena associated with drying, the properties of the applied material - binding, pigments and solvents, and sometimes their mutual impact or the optical effects of ageing.