

Próba określenia kierunku zmian kolorystyki warstw malarskich obrazu „Ukrzyżowanie” Pietera Coecke’a van Aelst (1502–1550) z Muzeum Narodowego w Warszawie*

MONIKA KĘSY

konserwator dzieł sztuki
e-mail: monika@blue-gin.net

ELŻBIETA SZMIT-NAUD

Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej
Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu
e-mail: esn@umk.pl
ORCID: 0000-0002-5040-9723

JUSTYNA OLSZEWSKA-ŚWIETLIK

Zakład Technologii i Technik Malarskich
Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu
e-mail: justolsz@umk.pl
ORCID: 0000-0001-5892-8619

Key words: Pieter Coecke van Aelst, 16th century panel painting, lightfastness tests, colour change of paint layers, pigment mixtures lightfastness, National Museum in Warsaw

Słowa kluczowe: Pieter Coecke van Aelst, malarstwo tablicowe XVI wieku, badania starzeniowe, zmiany kolorystyki warstw malarskich, światłotrwałość mieszanin pigmentów, Muzeum Narodowe w Warszawie

Abstract

An attempt to determine the direction of changes in the color of paint layers of the Crucifixion by Pieter Coecke van Aelst (1502–1550) from National Museum in Warsaw

The article attempts to determine the direction of changes in the color of the painting layers of the *Crucifixion* by Pieter Coecke van Aelst (1502–1550), which is in the col-

lections of the National Museum in Warsaw. Based on the results of comprehensive research of image technique and technology, samples of painting layers containing identified pigments and adhesives were made. The research involved sixteen sets of samples in two types of binders: oil and temper. The samples were subjected to light-fastness tests in imitation conditions prevailing in the museum interiors and were made instrumental measurements of color before and after aging were performed. Analysis of color change results was considered in the CIE L * a * b * color space and CIE L * C * h *. The direction of changes in the examined sets was compared visually with the current state of preservation of the *Crucifixion*.

Streszczenie

W artykule podjęta została próba określenia kierunku zmian kolorystyki warstw malarskich obrazu *Ukrzyżowanie* Pietera Coecke'a van Aelst (1502–1550), który znajduje się w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie. Na podstawie wyników kompleksowych badań techniki i technologii obrazu wykonano próbki warstw malarskich zawierających zidentyfikowane pigmenty i spoiwa. Badaniami objęto szesnaście zestawów próbek w dwóch rodzajach spoiw: olejnym oraz temperowym. Wykonane próbki poddano sztucznej starzeniu pod wpływem światła w środowisku imitującym warunki panujące we wnętrzach muzealnych oraz wykonano instrumentalne pomiary barwy przed i po starzeniu. Analiza wyników zmian barwy rozpatrywana była w przestrzeni barwnej CIE L*a*b* oraz CIE L*C*h*. Kierunek zmian w badanych zestawach porównywano wizualnie z obecnym stanem zachowania obrazu *Ukrzyżowanie*.

Wprowadzenie

Niniejszy tekst prezentuje próbę określenia kierunku zmian kolorystycznych, jakie zaszły w toku dziejów w warstwach malarskich obrazu *Ukrzyżowanie* autorstwa Pietera Coecke'a van Aelst z kolekcji Muzeum Narodowego w Warszawie¹. Obraz powstał w drugiej ćwierci XVI wieku, jednak pod względem użytych do jego wykonania materiałów oraz techniki malarskiej wpisuje się w tradycję piętnastowiecznego malarstwa niderlandzkiego². Obecny wygląd dzieła, w wyniku postępującego procesu starzenia się materiałów oraz licznych interwencji konserwatorskich, odbiega od pierwotnego.

¹ Hanna Benesz i Maria Klug, *Early Netherlandish, Dutch, Flemish and Belgian Paintings 1494–1983 in the Collections of the National Museum on Warsaw and the Palace at Nieborów. Complete Illustrated Summary Catalogue*, t. 1 *Signed and Attributed Paintings*, red. Agnieszka Morawińska (Warsaw: The National Museum in Warsaw, 2016), 136. Obraz został użyczony do badań budowy technicznej przez Muzeum Narodowe w Warszawie, za co autorzy dziękują.

² Zob. Monika Kęsy, *Obraz 'Ukrzyżowanie' Pietera Coecke'a van Aelst (1502–1550) – analiza technologii i techniki malarskiej jako przyczynek do określenia zmian pierwotnej kolorystyki dzieła* (praca magisterska, pod kierunkiem prof. dr hab. Justyny Olszewskiej-Świetlik, UMK w Toruniu, 2017).

Obraz został namalowany na drewnianym podobraziu, na które składa się siedem dębowych desek sklejonych na styk. Na całą powierzchnię położono zaprawę kredowo-klejową z niewielkim dodatkiem bieli ołowiowej. Na wygładzonej zaprawie opracowano odręcznie, przy użyciu pędzla, rysunek czernią kostną w spoiwie wodnym. Na całość położono izolację olejną. Modelunek malarski wykonano w technice wielowarstwowej z podmalowaniem i wykończeniem laserunkiem w technice olejnej i olejno-żywicznej. Na paletę malarską składają się: biel ołowiowa, w tym jej odmiana nazywana cerrusą, żółcień cynowo-ołowiowa, żółcień organiczna, żółte, czerwone i brązowe pigmenty żelazowe pochodzenia naturalnego, azuryt naturalny, malachit, zielen miedziowa, czern kostna, czern roślinna, czerwien organiczna – kraplak, kermes lub karmin (?).

Obraz w przeszłości w wyniku naturalnych procesów starzeniowych oraz niekorzystnych warunków przechowywania uległ zniszczeniom. Dotyczą one zarówno podobrazia, jak i zaprawy z warstwą malarską. Na bocznych powierzchniach podobrazia widoczny jest szereg okrągłych otworów wylotowych pozostawionych przez owady. Z powodu rozległych zniszczeń w trakcie wcześniejszych zabiegów konserwatorskich drewno podobrazia zostało ścienione do grubości około 0,6 cm. W tym samym czasie podobrazie zostało zabezpieczone i wzmocnione od odwrocia gęstym, dębowym parkietażem. Pomimo tych zabiegów owady żerowały w drewnie jeszcze przez pewien czas, o czym świadczy obecność otworów wylotowych na bocznych powierzchniach desek parkietażu. Zaprawa wraz z warstwą malarską silnie popękała – na całej powierzchni obrazu jest widoczna gęsta siatka spękań. Spowodowały je ruchy drewnianego podobrazia, które kurcząc się i rozszerzając wywoływało pęknięcia niewystarczająco elastycznej zaprawy, warstwy malarskiej oraz późniejszego zabezpieczenia woskowego. Najbardziej zauważalne i najgłębsze spękania występują w jasnych partiach karnacji, białych i jasnych elementach odzieży oraz w jasnych partiach nieba. Siatkowe spękania są typowe dla warstwy malarskiej z dużą ilością bieli ołowiowej. Zaprawa w wielu miejscach jest odspojona, rozległe ubytki znajdują się na łączeniach desek. Ubytki zaprawy zostały uzupełnione kitami emulsyjnymi, w składzie których zidentyfikowano biel ołowiową. Znacznie uszkodzone są partie tła pomiędzy figurami Marii Magdaleny i Jana Ewangelisty oraz jego czerwony płaszcz. Wiele ubytków powstało na krawędziach obrazu z powodu złego zamocowania ramy, która ocierała się o warstwę malarską.

W przeszłości ubytki warstwy malarskiej uzupełniono imitatorsko. Zastosowano następujące pigmenty: biel cynkową, żółcień żelazową, żółcień cynkową, czerwień żelazową, czerwień organiczną, ultramarynę sztuczną, indygo, błękit kobaltowy, ceruleum, a także tlenek chromu. Uzupełnienia te stanowią około 20% powierzchni obrazu (il. 1). Oryginalny werniks ścieniono i położono wtórny. Dodatkowo na powierzchnię obrazu naniesiono warstwę wosku, który pożółkł i popękał.

Podobrazie oprawione jest w nieoryginalną połączaną, dekoracyjną ramę z błękitnymi laserunkami. Wtórna rama nie jest integralnie związana z obrazem, nałożona została na lico, a od odwrocia przymocowana metalowymi blaszkami, które opierają się o parkietaż i przytrzymują ją przy powierzchni obrazu.

Warstwa malarska wydaje się znacząco zmieniona kolorystycznie. Niektóre jej partie są złuszczone (np. bardzo zniszczone czerwienie – suknia Marii zachowana jest szczątkowo; il. 1) lub przemalowane (np. błękitny płaszcz Marii). Wiele ubytków warstwy malarskiej znajduje się także na łączeniach desek, w największym stopniu w partiach brązów, zieleni oraz szat świętych. Różnice kolorystyczne są dostrzegalne zarówno w obrębie oryginalnych, jak i wtórnych materiałów.

Znane są różne możliwe kierunki zmian kolorystyki warstw malarskich będących następstwem procesu starzenia podczas ekspozycji³. Zmiany te są postrzegane jako pociemnienia, pojaśnienia, zmiany kąta odcienia bądź zbieżenia⁴. Do ustalenia kierunku zmian w badanym obrazie konieczne było rozpoznanie jego budowy technicznej i zidentyfikowanie użytych materiałów, a następnie wykonanie próbek warstw malarskich zawierających zidentyfikowane pigmenty i spoiwa jako podstawy dalszych badań. Istotne było także określenie stanu zachowania oraz przyczyn dotychczasowych zniszczeń.

Cel i przedmiot badań

Badaniami objęto warstwy malarskie, do których użyto farb sporządzonych własnoręcznie z wykorzystaniem pigmentów wykonanych według starych

³ Usystematyzowanie kierunków zmian wyglądu kolorystyki wraz z przyczynami ich wystąpienia zob. Elżbieta Szmit-Naud, *Uzupełnienia ubytków warstwy malarskiej obrazów. Zmiany optyczne a stabilność stosowanych materiałów* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 2006), 109–138.

⁴ Szmit-Naud, *Uzupełnienia*, 109, 113, 116, 129, 131.

receptur oraz pigmentów historycznych firmy KREMER⁵. Doboru pigmentów dokonano na podstawie wyników badań obrazu *Ukrzyżowanie*. Ze zidentyfikowanych w oryginalnej warstwie malarskiej pigmentów wybrano biel ołowiową, żółcień cynowo-ołowiową, czerwień żelazową, minię, cynober, azuryt naturalny gruboziarnisty oraz drobnoziarnisty, malachit, czernń kostną, oraz czerwień organiczną – kraplak. Zdecydowano się także na dołączenie ultramaryny oraz indygo, które zidentyfikowano w warstwach wtórnych. Zestawienie użytych pigmentów zawiera tabela 1. Farby sporządzono rozcierając kolejne pigmenty z dwoma wybranymi spoiwami, które były stosowane w XVI wieku, tj. olejnym oraz temperowym⁶. Wykonano także odrębne warstwy z wymienionych spoiw w celu określenia zmian wyglądu spoiwa w procesie starzenia. Założono, że dołączenie tych warstw do badanego zestawu może wspomóc interpretację zmian wyglądu poddanych starzeniu warstw malarskich zawierających wybrane pigmenty.

⁵ Farby wykonała Monika Kęsy. Pigmenty zostały udostępnione dzięki uprzejmości p. Marcina Figurskiego – autora oraz producenta pigmentów według dawnych receptur. Ultramarynę wykonano według przepisu Cenniniego Cennini, zob. Cennino Cennini, *Rzecz o malarstwie* (Florencja: Florencka Oficyna Tyszkiewiczów, 1933), 33–35. Pozostałe minerały, czyli azuryt, malachit oraz cynober, były rozkruszane w spiżowym moździerzu, ucierane na kamiennej płycie z wodą, a następnie płukane wodą i suszone. Uzyskano dwie frakcje azurytu: gruby i bardziej zmielony. Kraplak z korzenia marzanny farbiarskiej (*Rubia tinctorium L*) gotowano z ałunem glinowo-potasowym $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, do którego dodano węgiel potasu – potaż, w ten sposób otrzymano kraplak osadzony na wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$; za: Zbigniew Brochwick, „Interpretacja siarczanu ołowiowego PbSO_4 w trakcie identyfikacji barwników organicznych w zabytkowych obiektach polichromowanych”, *Materiały Muzeum Budownictwa Ludowego w Sanoku* 23 (1977): 44–45; Małgorzata Górczyńska i Justyna Olszewska-Świetlik, „Wybrane żółte laki: rekonstrukcja technologiczna”, *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki* 13, no. 1–2 (2002): 26–33. Biel ołowiową wykonano według receptury zwanej holenderską: płytki ołowiu umieszczono w glinianym naczyniu zawierającym na dnie kwas octowy – ocet winny; przy odpowiedniej temperaturze i wilgotności na płytkach wytworzył się biały osad bieli ołowiowej, który zeszkrobywano i płukano. Najstarszy sposób opisał Teofrast z Eressos, później m.in. Teofil Prezbiter, *Diversarum Artium Schemata*. *Średniowieczny zbiór przepisów o sztukach rozmaitych*, tłum. Stanisław Kobielski (Kraków: Wydawnictwo Benedyktynów Tyniec, 1998), par. 37, 28; Piotr Rudniewski, *Pigmenty i ich identyfikacja* (Warszawa: ASP, 1994), 34–35; zob. także Clifford Dyer Holley, *The Lead and Zinc Pigments* (New York: John Wiley & Sons, 1909), 2. Sposób produkcji pigmentów być może miał wpływ na charakter uzyskanych warstw malarskich i ich późniejszych zmian. Paleta barw została rozszerzona o pigmenty historyczne firmy KREMER (Kremer Pigmente, Niemcy), ponieważ tych pigmentów nie przygotowano własnoręcznie; są to: czerwień żelazowa, minia, cynober, żółcień cynowo-ołowiowa, indygo oraz czernń kostna.

⁶ Spoiwo olejne stanowił pokost lniany, na który składało się 100 cz. obj. oleju oraz 3 cz. obj. glejty pełniącej funkcję sykatywującą. Spoiwo temperowe wykonano z 1 żółtka, ¼ obj. oleju lnianego rozjaśnionego na słońcu oraz dodatku ½ objętości octu winnego po uprzednim wytrząśnięciu oleju z żółtkiem.

Tabela 1. Wykaz pigmentów użytych do badań

Lp.*	Nazwa pigmentu	Numer handlowy	Charakterystyka**
I	Azuryt naturalny gruboziarnisty	otrzymany według dawnych receptur	rozdrobniony minerał – azuryt naturalny
II	Azuryt naturalny drobnoziarnisty	otrzymany według dawnych receptur	rozdrobniony minerał – azuryt naturalny
III	Minia	42500	minia, zawiera ołów Pb_3O_4
IV	Cynober	10620	cynober mineralny, chiński
V	Kraplak	otrzymany według dawnych receptur	kraplak (z korzenia marzanny farbiarskiej <i>Rubia tinctorium</i> L.) strącany potażem***
VI	Czerwień żelazowa	48600	czerwień żelazowa naturalna, hematyt, niezbyt drobno mielona, do malowideł ściennych, PR/102
VII	Żółcień cynowo-ołowiowa	10100	żółcień cynowo-ołowiowa, odcień jasny
VIII	Malachit	otrzymany według dawnych receptur	rozdrobniony minerał - malachit
IX	Indygo	36000	indygo oryginalne indyjskie, błękit, pochodzi z liści rośliny <i>indigofera</i> , w odróżnieniu od indygo europejskiego z urzetu
X	Czerń kostna	47100	czerń kostna, PBK 9
XI	Biel ołowiowa	otrzymany według dawnych receptur	biel ołowiowa
XIII	Ultramaryna naturalna	otrzymany według dawnych receptur	rozdrobniony minerał – lapis lazuli

* Numeracja jest zgodna z numeracją zestawów próbek na kartonikach przedstawionych na il. 1. Numer XII oraz XVI to czyste spoiwa. Numer XIV: Czerwień oraz XV: Błękit stanowią 5-warstwowe rekonstrukcje malarskie wykonane na podstawie badań. Dla obu zestawów: 1 – zaprawa kredowo-klejowa; 2 – izolacja olejna; 3 – podmalowanie (XIV: cynober, żółcień cynowo-ołowiowa, czerń kostna, minia; XV: azuryt gruboziarnisty i drobnoziarnisty); 4 – warstwa malarska (XIV: minia, czerwień żelazowa; XV: ultramaryna); 5 – laserunek (XIV: kraplak; XV: indygo).

** Charakterystyka pigmentów według katalogu pigmentów dostępnego na oficjalnej polskiej stronie firmy KREMER: „Kremer Polska” (dostęp August 16, 2017), <http://kremerpolska.com/katalog/>.

*** Potaż (ług drzewny) to węglan potasu zanieczyszczony węglanem sodu (ok. 6%), siarczanem potasu (ok. 25%) oraz chlorkiem potasowym (ok. 7%), za: Justyna Olszewska-Świetlik i Zuzanna Rozłucka, „Badania czerwonych laserunków metodą mikroskopii fluorescencyjnej UV”, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 34 (2005): 143.

Wykonanie badań

Przygotowane farby zostały użyte do naniesienia na bezkwasową takturę warstw malarskich w postaci poziomych pasów⁷. Farbę położono za pomocą szpательki w celu uzyskania możliwie gładkiej powierzchni. Każda farba z tej grupy została także użyta w rozbiale, z dodatkiem bieli ołowiowej, której ilość była uwarunkowana osiągnięciem przez barwną powierzchnię współczynnika odbicia (R) rzędu 30–40%⁸. Próbki sezonowano przez trzy miesiące. W ramach badań wykonano również próby układu warstw wybranych partii barwnych w pełnym tonie, tj. czerwonego płaszcza Jana Ewangelisty oraz błękitnego płaszcza Marii. Na dwa zaizolowane podłoża naniesiono po dwie warstwy zaprawy kredowo-klejowej, którą po wyschnięciu wyszlifowano

⁷ W badaniach wybranych warstw malarskich, chcąc ograniczyć wpływ starzenia się innych elementów na ich rezultaty, zastosowano takturę bezkwasową, która jest bardziej odporna na działanie UV od podłoża zastosowanego w obrazie. W trakcie eksperymentu okazało się, że taktura jest mocno nasycona klejami, które fluoryzowały na niebiesko w promieniowaniu UV, zakłócając czytelność pozostałych zjawisk fluorescencji w badanych przekrojach poprzecznych próbek – a tym samym nie spełniła oczekiwań. W kolejnych badaniach należałoby wybrać inne podłoże, np. niefluoryzujący i nieabsorbujący materiał. Taktura została uprzednio zaizolowana 6-proc. roztworem wodnym żelatyny.

⁸ Zastosowanie rozbiалу farb pozwala na prawidłową ocenę ich trwałości dzięki zwiększeniu odbicia światła w warstwie. Porównanie wyników badań warstw malarskich uzyskanych z farb w pełnym tonie i rozjaśnionych może wykazywać duże rozbieżności, za: Elżbieta Szmít-Naud, „Rozpuszczalnikowe farby przeznaczone do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej – właściwości aplikacyjne i stabilność w procesie starzenia”, w *Badania technologii i technik malarskich, konserwacja dzieł sztuki, kopia. Księga pamiątkowa z okazji jubileuszu 50-lecia pracy dedykowana prof. dr. art. kons. Józefowi Flikowi*, red. Justyna Olszewska-Świetlik, (Toruń: Wydawnictwo UMK, 2007), 303; Elżbieta Szmít-Naud, „Farby dla konserwatorów malarstwa – właściwości aplikacyjne i stabilność”, *Ochrona Zabytków* 3 (2007): 61–62. Odzwierciedla to zasadę – wskazywaną przez innych autorów i obowiązującą w normach – że w wymalowaniach największe zmiany barwy (dE^*) występują w warstwach, których krzywe odbicia osiągają ok. 40% odbicia w maksimum absorpcji (minimum odbicia) na krzywej odbicia tej warstwy, za: Ruth Johnston-Feller et al., „The Kinetics of Fading: Opaque Paint Films Pigmented with Alizarin Lake and Titanium Dioxide”, *Journal of the American Institute for Conservation* 23, no. 2 (1984): 126; norma ASTM Test Methods for Lightfastness of Pigments Used in Artists' Paints (D 4303), Test Method A, za: „Product Information Sheet”, Golden Artist Colors (dostęp October 27, 2017), https://www.goldenpaints.com/technicalinfo_msapaint. W celu ustalenia prawidłowego rozbiалу wykonano próbki malarskie z farb zawierających pigment w pełnym tonie w spoiwie olejnym oraz próbki z pigmentem, które stopniowo rozbielano. Następnie wykonano pomiary instrumentalne każdej z nich, by określić, jaki dodatek pozwala uzyskać odbicie w minimum odbicia zgodne z wymogami. Próbki wykonane w pełnym tonie posłużyły później jako wzorcowe.

przy użyciu papierów ściernych⁹. Po nałożeniu zaprawy sezonowano podłoża przez trzy miesiące w temperaturze pokojowej i wilgotności względnej 30–40%. Następnie zaizolowano zaprawę klejem glutynowym¹⁰. Na tak przygotowanym podłożu wykonano rysunek czernią kostną w spoiwie temperowym przy użyciu okrągłego pędzla¹¹. Po wyschnięciu rysunku odpowiednio mniejszą powierzchnię zaizolowano pokostem lnianym. Na wyschniętą izolację naniesiono schodkowo barwne mieszaniny, nawarstwiając je kolejno, po odpowiednim wyschnięciu warstwy poprzedniej, imitując układ warstw stosowany w technice wielowarstwowej. Po nałożeniu trzech warstw próbki malarskie sezonowano w tych samych warunkach przez trzy miesiące. Wykonano także próbki wybranych spoiw, nakładając ich warstwy na to samo tekturowe, bezkwasowe podłoże oraz na uprzednio odtłuszczone podłoże szklane. Próbki na tekturze sezonowano przez trzy miesiące, natomiast na szklanym podłożu przez miesiąc w tych samych warunkach. Przygotowane zestawy przedstawiono na il. 2.

Wszystkie wykonane próbki poddano procesowi przyspieszonego starzenia pod wpływem światła. W tym celu umieszczono je w aparacie Xenotest® Alpha HE (Atlas, USA), gdzie źródłem światła jest lampa ksenonowa o dostosowanym zakresie widmowym obejmującym bliski ultrafiolet i promieniowanie widzialne. Warunki starzeniowe imitowały warunki we wnętrzach pomieszczeń¹², przy wilgotności względnej utrzymywanej na poziomie 60%. Temperatura na próbkach nie przekraczała 30°C. W procesie starzenia zastosowano tryb z obrotem próbek wokół własnej osi. Próbki były postarzane jednocześnie z niebieskim standardem o znanej odporności (ISO 105)¹³, dzięki temu kontrolowano proces, przeprowadzony w pięciu etapach. Starzenie zakończono, gdy wzorzec siódmy skali niebieskiej zmienił się w stopniu

⁹ Zastosowano to samo podłoże i przeklejenie jak w zestawach wyżej opisanych. Do wykonania zaprawy posłużono się 8-proc. roztworem wodnym żelatyny, który wymieszano z kredą szampańską. Przy szlifowaniu posłużono się papierami ściernymi o gramaturze 400 i 800.

¹⁰ Jako przeklejenie posłużył 6-proc. roztwór wodny żelatyny.

¹¹ Wykorzystano to samo spoiwo temperowe i olejne. Zob. przypis 6.

¹² Tzw. światło zza szyby. Promieniowanie z rejonu 300–320 nm zostało wyeliminowane przez filtr Xenochrome 320, spektrum iluminatora zawierało się w przedziale 320–700 nm.

¹³ BWS (Blue Wool Standard) – 8-stopniowa skala niebieska przeznaczona do badania odporności barw w przemyśle tekstylnym, standardowo stosowana też do oceny zmian barw innych materiałów, np. pigmentów. Za: Elżbieta Szmit-Naud, „Wrażenie barwy i klasyfikacja barw. Ocena zmian barwy materiałów stosowanych w konserwacji dzieł sztuki”, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 34 (2005): 54.

czwartym szarej skali kontrastu (ISO 105 A02)¹⁴. Próbkę otrzymały dawkę promieniowania równą 69746 kJ/m^2 , mierzoną w zakresie bliskiego ultrafioletu (320–400 nm)¹⁵.

Metodyka badań

Trwałość warstw malarskich analizowano pod kątem stanu zachowania obrazu, określonego na podstawie wyników badań jego techniki i technologii¹⁶. Podjęto także próbę określenia zmian niektórych komponentów. W tym celu obserwowano kierunek zmian wyglądu na każdym etapie starzenia, rejestrowanym fotograficznie¹⁷. Do ustalenia kierunku zmian wykorzystano także pomiary sferycznym spektrofotometrem SP-64 X-Rite (USA) wykonane przed i po starzeniu w tych samych, oznaczonych miejscach¹⁸; na tej podstawie wyznaczono różnicę całkowitą barwy ΔE^* ¹⁹.

Bezpośrednio przed rozpoczęciem sztucznego starzenia próbek oraz przed przeprowadzeniem pomiarów po jego zakończeniu wykonano zdjęcia

¹⁴ Opis stopni kontrastów skali szarej zob. Szmit-Naud, „Wrażenie barwy”, 57.

¹⁵ Takie promieniowanie imituje warunki „światła zza szyby”, za: Elżbieta Szmit-Naud, „Uzupełnienia ubytków warstwy malarskiej obrazów – badania materiałów stosowanych współcześnie”, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 34 (2005): 94.

¹⁶ Zob. przypis 2.

¹⁷ Fotografie w świetle widzialnym (dziennym, rozproszonym) w trakcie kontroli między kolejnymi etapami starzenia oraz po jego zakończeniu wykonała Monika Kęsy aparatem Nikon D7000.

¹⁸ Badania barwometryczne powierzchni próbek przeprowadziła Elżbieta Szmit-Naud z Zakładu Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej. Pomiary wykonano w standardowych warunkach, przy kącie obserwacji 10° (jest to tzw. obserwator dodatkowy CIE 1964 10°) i w promieniowaniu iluminantu CIE D_{65} , którego rozkład widmowy mocy odpowiada rozkładowi mocy uśrednionego światła dziennego w różnych warunkach dnia przy różnym zachmurzeniu oraz na różnej szerokości geograficznej krajów europejskich, spektrum 400–700 nm, z włączoną składową zwierciadlaną (SCI). Aparatura jest wyposażona w kulę Ulbrighta, co pozwala na oświetlenie próbek światłem rozproszonym, umożliwiające równomierne odbicie od nieregularnych powierzchni (np. azurytu gruboziarnistego). Dane rejestrowano w przestrzeni CIELAB 1976 – zob. Szmit-Naud, „Wrażenie barwy”, 49, 54, 58–59; Szmit-Naud, „Rozpuszczalnikowe farby”, 304.

¹⁹ ΔE^* określa liczbowo całkowitą różnicę między dwiema porównywanymi barwami. Różnica ta jest wyrażona pierwiastkiem sumy kwadratów ΔL^* , Δa^* , Δb^* . Określona liczbowo wartość zmiany (różnicy) informuje o stabilności barwnej badanego materiału. Za: Szmit-Naud, „Rozpuszczalnikowe farby”, 303; Szmit-Naud, „Wrażenie barwy”, 49, 62. Ze względu na dużą liczbę niskich wartości różnic barwy w porównaniach użyto wzoru będącego modyfikacją wzoru standardowego – zob. Szmit-Naud, „Rozpuszczalnikowe farby”, 304.

w różnych zakresach promieniowania, tj. VIS, UV, IR oraz IRFC²⁰. Po starzeniu sporządzono także zdjęcia mikroskopowe wybranych próbek w promieniowaniu widzialnym oraz we fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV. Ponadto pobrano próbki z partii starzonych oraz niestarzonych, osadzono je w żywicy i wykonano przekroje poprzeczne. Przekroje sfotografowano w promieniowaniu VIS oraz we fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV. Następnie przeprowadzono analizę porównawczą wyglądu przekrojów poprzecznych próbek partii starzonych oraz niestarzonych zarejestrowanych na fotografiach²¹.

Ocena wizualna zmian wyglądu

W ramach oceny wizualnej dokonano analizy porównawczej wyglądu poszczególnych zestawów próbek przed i po starzeniu pod wpływem promieniowania widzialnego (VIS), a także zmian ich fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV. Wizualnej ocenie podlegały również zmiany, jakie zarejestrowano na zdjęciach zestawów próbek wykonanych w bliskiej podczerwieni (IR) oraz w technice tzw. fałszywych kolorów (IRFC). Przeprowadzono też analizę porównawczą wyglądu przekrojów poprzecznych próbek starzonych i niestarzonych metodą mikroskopii standardowej VIS oraz fluorescencyjnej UV.

Instrumentalna ocena zmian barwy

Ponieważ ocena wizualna nie pozwala precyzyjnie określić, na czym polega dostrzegalna zmiana barwy próbek przed i po przyspieszonym starzeniu, wykorzystano do tego celu ocenę barwometryczną. Uzyskane dane wska-

²⁰ Fotografie w promieniowaniu VIS, UV oraz IR (w tym IRFC) zestawów przed i po starzeniu wykonał Adam Cupa z Zakładu Technik i Technologii Malarskich IZK UMK. Badania fluorescencji wzbudzonej UV, zdjęcia w zakresie widzialnym, obrazy w tzw. technice fałszywych kolorów oraz reflektografię w bliskiej podczerwieni do 1000 nm wykonano aparatem FUJIFILM X-T1 IR. Użyte filtry: przepuszczający promieniowanie UV (300–400 nm) filtr odcinający UV i VIS, filtr odcinający UV oraz filtry do podczerwieni przepuszczające promieniowanie powyżej 780, 840 i 900 nm. Zastosowano oświetlenie halogenowe oraz UV typu Blacklight Blue z maximum linii 365 nm.

²¹ Zdjęcia mikroskopowe w zakresie promieniowania VIS i UV wykonała Monika Kęsy. Posłużono się mikroskopem UV/VIS Nikon Eclipse CI ze źródłem światła z palnika rtęciowego HBO Osrām i lampy halogenowej przy powiększeniu x20. Obraz zarejestrowano aparatem Canon 1000D. Próbki zostały osadzone w żywicy „Duracryl Plus” (prod. Spofa-Dental, Praga) i następnie wyszlifowane przy użyciu papierów ściernych o gramaturze od 300 do 2000.

zują, jaki parametr się zmienił, tj. czy nastąpił spadek, czy wzrost jasności²² oraz nasycenia²³, a także jaki jest kierunek zmian, gdy dana barwa zmieniała odcień²⁴ (np. stała się bardziej żółta). Zmiany ΔE_{ab}^* poszczególnych próbek zostały przedstawione na wykresie 1, natomiast zmiany obliczone według wzoru ΔE_{2000} ukazuje wykres 2 (ze względu na dużą rozpiętość różnic uznano za zasadne przedstawienie wyników uzyskanych według obu wzorów).

Omawiając rezultaty odnoszono się najczęściej do wartości zmian obliczonych według wzoru ΔE_{2000} , uznawanego za trafniej odzwierciedlający różnice barwy, jeśli są one niewielkie ($\Delta E_{ab}^* < 5$). W pozostałych przypadkach rozpatrywano dane otrzymane przy użyciu podstawowej formuły (tj. ΔE_{ab}^* , gdy ≥ 5). Analizowano także zmiany przebiegu krzywych odbicia próbek przed i po starzeniu.

Wyniki badań

Najbardziej zauważalną zmianę powstałą w wyniku sztucznego starzenia odnotowano w zestawie V – w kraplaku. Ten organiczny pigment wykazał najniższą stabilność niezależnie od użytego spoiwa. Zmiany warstwy ze spoiwem temperowym są jednolite na całej eksponowanej powierzchni próbki, natomiast na powierzchni kraplaku w spoiwie olejnym w pełnym tonie pojawił się także biały nalot. Nalot ten, w zakresie promieniowania UV, na przekroju próbki V.3 odznacza się jasną fluorescencją²⁵ (il. 3). Różnica zmian barwy tych warstw jest ogromna i wynosi $\Delta E_{ab}^* = 37,83$ dla spoiwa temperowego oraz dla olejnego $\Delta E_{ab}^* = 27,44$. Zmiany dla rozbiątu są mniejsze, lecz wciąż bardzo duże i wynoszą $\Delta E_{ab}^* = 17,14$ dla warstwy olejnej i $\Delta E_{ab}^* = 13,41$ dla temperowej. Tak duże zmiany sprawiają, że dana barwa badanej warstwy przed i po starzeniu, jest postrzegana jako dwie różne barwy o zupełnie innym odcieniu i jasności.

²² *Jasność* – określa, na ile dana barwa zbliża się do bieli (100) lub czerni (0); w układzie CIE oznaczana jako L^* . Za: Szmit-Naud, „Wrażenie barwy”, 42, 49.

²³ *Nasycenie (chroma)* – określa czystość barwy, którą definiuje zawartość bieli lub czerni; w układzie CIE oznaczana jako C^* . Za: Szmit-Naud, „Wrażenie barwy”, 42, 49.

²⁴ *Odcień* – określa go długość fali elektromagnetycznej w zakresie promieniowania widzialnego – informuje np., czy barwa jest czerwona, żółta, zielona, czy niebieska; w układzie CIE oznaczany jako h^* . Za: Szmit-Naud, „Wrażenie barwy”, 42, 49.

²⁵ Za fluorescencję kraplaku odpowiedzialna jest prawdopodobnie purpuryna – tworzy ona chelaty z metalami pochodzącymi z substratów, na których są osadzone barwniki, np. $Al(OH)_3$, mające zdolność fluorescencji; za: E. René de la Rie, “Fluorescence of Paint and Varnish Layers” (Part I, II, III), *Studies in Conservation* 27, no. 1, 2, 3 (1982), tu (Part I), 5.

Z analizy pomiarów barwy wynika, że zmiany, jakie zaszły pod wpływem starzenia, w większości badanych warstw malarskich dotyczą głównie wzrostu jasności oraz spadku nasycenia. Wyraźne odstępstwo stanowi cynober (zestaw IV), w którego pełnym tonie, zarówno w spoiwie temperowym, jak i olejnym, stwierdzono znaczne pociemnienie (próbka IV.1 – spadek jasności o 5,9; IV.3 – spadek jasności o 3,69). Pociemnienie cynobru było już zauważalne po drugim etapie starzenia i było większe w warstwie ze spoiwem temperowym. We wszystkich warstwach z cynobrem zarejestrowano także wyraźny spadek nasycenia barwy. Rozbiął z użyciem cynobru, który miał ciepły odcień, po starzeniu wydaje się wręcz siny. Zmiany te można zaobserwować na il. 4. Nieznacznie pociemniały jeszcze dwa inne pigmenty: minia w spoiwie olejnym (próbka III.3 – $\Delta L^* = 1,31$) oraz rozbiął malachitu w spoiwie temperowym (próbka VIII.2 – $\Delta L^* = 2,33$).

Największy wzrost jasności zarejestrowano w warstwie z kraplakiem, która – jak wcześniej podano – jednocześnie wykazała najwyższą zmianę barwy. Różnica jasności wynosiła aż 28,97 dla spoiwa temperowego oraz 26,42 dla tempery. W rozbiale temperowym kraplaku, który szybciej wykazywał zmiany (już po pierwszym etapie starzenia), w efekcie końcowym zarejestrowano niższą wartość zmiany barwy (ΔE^*_{ab} dla V.2 – 13,41; V.4 – 17,14) niż w pełnym tonie (ΔE^*_{ab} dla V.1 – 37,83; V.3 – 27,44). W warstwach malarskich zawierających naturalne minerały, tj. azuryt (zestaw I, II), malachit (zestaw VIII) oraz ultramarynę (zestaw XIII), najmniej stabilny okazał się ten ostatni. Zmiany barwy ultramaryny są znaczniejsze w pełnym tonie (ΔE^*_{ab} wynosi 8,64 dla spoiwa olejnego i 8,23 dla tempery). Wpływ na to miała głównie zmiana nasycenia, a w przypadku warstwy olejnej – także, w większym stopniu, jasności. W warstwie olejnej zarejestrowano znaczny wzrost nasycenia z pojaśnieniem, przy nieznacznej zmianie kąta odcienia. W warstwie z temperą wykazano, odwrotnie niż w oleju, spadek jasności oraz znaczną zmianę kąta odcienia w kierunku bardziej żółtego, przy jednoczesnym znacznym spadku nasycenia. Zmiany ilustruje przebieg krzywej odbicia warstw niestarzonych i starzonych (il. 5). Badanie warstw zawierających azuryt o dużym i drobnym ziarnie (zestaw I, II) wykazuje, że pigment o większej frakcji (zestaw I) wykazał się większą odpornością; także w jego rozbiatach zarejestrowano mniejszą różnicę barwy niż w rozbiatach azurytu z drobną cząsteczką, a wartość zarejestrowanej zmiany wyrażonej przez ΔE_{00} mieściła się między 1 a 2. Najmniejszą stabilnością wykazał się rozbiął drobnego azurytu w spoiwie olejnym, gdzie różnica barwy ΔE^*_{ab} wyniosła aż 7,22, podczas gdy w spoiwie temperowym $\Delta E_{00} = 2,38$.

W zestawach próbek zawierających pigmenty na bazie naturalnych minerałów i przechowywanych po starzeniu przez dwa miesiące bez dostępu światła odnotowano cofanie się zmian, wywołanych najprawdopodobniej przez zmiany barwy spoiwa. Z oceny wizualnej wynika, że zarówno warstwy malarskie zawierające olej, jak i – w większym stopniu – temperę przybierały wygląd bardziej żółty i ciemniejszy po przechowywaniu ich w ciemności. Widać to dobrze na przykładzie ultramaryny, która w spoiwie temperowym, po przechowywaniu bez dostępu światła, w części eksponowanej jest ciemniejsza niż w miejscu nieeksponowanym podczas starzenia (il. 5).

Znaczne różnice barwy zarejestrowano dla kryjących warstw zawierających indygo (zestaw IX). Zmiany dotyczą głównie wzrostu jasności: w pełnym tonie jest on mniejszy niż w partiach rozbielonych. W rozbielonej warstwie temperowej różnica jasności wynosi aż 14,2. Znacznie mniej stabilny okazał się laserunek wykonany na bazie indygo (próbka XV.5).

Warstwy malarskie z żółcenią cynowo-ołowiową (zestaw VII) charakteryzują bardzo nieznaczne różnice jasności (nieprzekraczające 0,5) i istotna różnica nasycenia: jego spadek wahał się od 3,32 dla rozbiąłu w spoiwie olejnym do 5,43 dla warstwy w pełnym tonie w tym spoiwie. Barwa w efekcie tych zmian jest mniej czysta i intensywna w porównaniu ze stanem sprzed starzenia. Całkowita różnica barwy ΔE_{ab}^* warstw z tym pigmentem w pełnym tonie ze spoiwem temperowym przekroczyła 5,01, z olejnym 5,25, natomiast w warstwach rozbielonych zarówno ze spoiwem temperowym, jak i olejnym przyjęła niższe wartości – ΔE_{00} wyniosło odpowiednio 2,15 i 2,41.

Różnica barwy warstw zawierających czerwień żelazową (zestaw VI) polegała na niewielkim spadku jasności, przy znacznym spadku nasycenia farby temperowej w pełnym tonie ($\Delta C^* = 4,85$) oraz nieznacznym pojaśnieniu jej rozbiąłu przy jednoczesnym spadku nasycenia. Farba olejna w pełnym tonie nieznacznie pojaśniała i nastąpił wzrost nasycenia o 0,71. Najbardziej pojaśniał rozbiął olejny, bo o ponad trzy jednostki, i spadło jego nasycenie o 1,63.

Czerń w spoiwie zarówno olejnym, jak i temperowym (zestaw X) w pełnym tonie wykazała się dużą stabilnością, a wartość różnicy barwy wyniosła mniej niż jednostkę. W mieszaninie z bielą, niezależnie od użytego spoiwa, jej stabilność w świetle okazała się mniejsza, a całkowita zmiana barwy (ΔE_{00}), która polegała głównie na wzroście jasności, wyniosła 2,26 dla warstwy malarskiej ze spoiwem olejnym oraz 2,18 z temperowym.

Zmiany spoiw można prześledzić także na podstawie ich fluorescencji wzbudzonej w zakresie wzbudzania promieniowaniem UV. Próbkę niesta-

rzony wykazywały silniejszą fluorescencję od wystawionych na działanie światła, które charakteryzował jej spadek oraz zmiana jej odcienia z żółtego w ciemnoniebieski. Dotyczyło to zarówno spoiwa olejnego, temperowego, jak i przeklejenia na bazie kleju glutynowego. Wyjątek stanowią warstwy zawierające pigmenty otrzymane z barwników naturalnych, tj. kraplak (zestaw V i próbka XIV.5) oraz indygo (zestaw IX i próbka XV.5) (il. 6).

Jeśli chodzi o zmiany na zestawach malarskich (zestaw XIV, XV), w większości pokrywają się one ze zmianami w obrębie warstw zawierających pojedyncze pigmenty. Różnica barwy zaprawy i izolacji przed i po starzeniu nie była znaczna. Dla izolacji był to niewielki wzrost jasności spowodowany pojaśnieniem spoiwa olejnego. W obrębie brązowej warstwy podmalowania z zestawu XIV nastąpił, z powodu zawartości cynobru, znaczny spadek nasycenia barwy, którego różnica przed i po starzeniu wyniosła ponad dziesięć jednostek. Zmiana ta miała wpływ także na wygląd kolejnej badanej strefy ze znajdującą się na niej warstwą czerwieni (próbka XIV.4). W warstwie zawierającej stabilną – jak wykazało badanie – czerwień żelazową oraz dość odporną minię zarejestrowano znaczny spadek nasycenia pod wpływem zmian warstwy spodniej. Ostatnia strefa próbki (tj. zawierająca pełen układ warstw), z laserunkiem na bazie kraplaku (XIV.5), bardzo pojaśniała, a różnica jasności wyniosła aż 12,02. Jednocześnie nastąpił spadek jej nasycenia, na który wpływ miały także spodnie warstwy. Podobnie jak na próbce V.3, na powierzchni laserunku pod wpływem światła pojawił się biały nalot, który wykazuje jasną fluorescencję w promieniowaniu UV (il. 7).

W zestawie XV w warstwie azurytu (próbka XV.3) za różnicę barwy ΔE^*_{ab} wynoszącą 6,86 odpowiedzialna jest przede wszystkim znaczna zmiana kąta odcienia – o około 30° w kierunku żółtym – oraz spadek jasności o prawie dwie jednostki. Warstwy z ultramaryną (próbka XV.4) oraz indygo (próbka XV.5), podobnie jak z azurytem, pożółkły, co jest widoczne w zmianie ich kąta odcienia. Wzrost nasycenia zarejestrowany w warstwie zawierającej indygo może mieć związek z utratą siły krycia laserunku i odsłonięciem warstwy spodniej o wyższym nasyceniu. W tym zestawie zarejestrowano także największe cofnięcie się zmian, najwyraźniej powodowane zmianami barwy dotyczącymi oleju (il. 8). Przy porównaniu wyglądu próbek zestawu zaraz po zakończeniu procesu sztucznego starzenia i tego samego zestawu trzymanego bez dostępu światła przez dwa miesiące po starzeniu można stwierdzić powtórne żółknięcie oleju. Wygląd tego zestawu po okresie tych dwóch miesięcy znacznie się różni od jego wyglądu zaraz po starzeniu, gdzie olej nie był tak pożółkły (il. 8).

Porównanie reflektogramów badanych próbek w bliskiej podczerwieni, wykonanych przed i po starzeniu, potwierdza opisane zmiany, choć kontrast widoczny na reflektogramach jest mniejszy. Dla większości warstw kierunek zmian jasności zarejestrowany w zakresie wzbudzenia światłem widzialnym (VIS) VIS i zauważalny na reflektogramach jest ten sam. Wyjątkiem jest warstwa temperowa zawierająca ultramarynę (próbka XIII.1), która według oceny instrumentalnej nieznacznie pociemniała, podczas gdy na reflektogramie w podczerwieni zmiana widoczna jest jako pojaśnienie; może to wskazywać, że za pociemnienie warstwy ujawnione w świetle widzialnym VIS odpowiedzialne jest spoiwo. Analiza obrazów zarejestrowanych w tzw. technice fałszywych kolorów pozwala dostrzec zmiany podobne do widocznych w reflektografii w bliskiej podczerwieni. Inaczej przedstawia się sytuacja warstwy z malachitem (zestaw VII), gdzie zmiana w rozbiele tempery zarejestrowana w IRFC jako pojaśnienie, w IR przedstawia się jako pociemnienie. Barwa cynobru (zestaw IV) w kolorowej podczerwieni przed starzeniem jest żółta, po starzeniu ma odcień zgniółzielony, co ma związek z pociemnieniem tego pigmentu pod wpływem światła.

Podsumowanie wyników badań próbek i wnioski

Objęte badaniami warstwy malarskie uzyskane z farb przygotowanych z pigmentów historycznych w spoiwie temperowym i olejnym wykazały różny stopień odporności na działanie światła. Na zmiany barwy w obrębie warstw malarskich mają wpływ właściwości chemiczne pigmentów, a także rodzaj otaczającego je spoiwa. Zmiany te następują stopniowo i najczęściej dotyczą kąta odcienia (często w nieznacznym stopniu), nasycenia i jasności, a postrzegane są jako pojaśnienia, pociemnienia-poszarzenia, zmiany intensywności barwy (nasycenia), a także zmiany jej odcienia – żółknięcie.

Różnice wyglądu warstw wykonanych farbami ze spoiwem temperowym oraz olejnym przed i po starzeniu w dużej mierze wynikają z zachowania spoiwa przy ekspozycji na działanie światła i przy jej braku. Zarówno pokost, jak i tempera w swoim składzie mają olej, który „bieleje” na słońcu, barwnik żółtka również prawdopodobnie płowieje wystawiony na światło²⁶. Spoiwa pod wpływem starzenia pojaśniały, po czym ponownie żółkły podczas prze-

²⁶ David Saunders i Jo Kirby, “Light-Induced Colour Changes in Red and Yellow Lake Pigments”, *National Gallery Technical Bulletin* 15 (1994): 90 (dostęp September 11, 2017) https://www.nationalgallery.org.uk/media/15692/saunders_kirby1994.pdf; Elżbieta Szmit-Naud, “Przy-

chowywania bez dostępu światła. Większa intensywność tych zmian zauważalna była w warstwach o spoiwie temperowym, co może mieć związek z wytworzeniem barwnych związków w procesie starzenia białek²⁷. Zmiany te były dostrzegalne w warstwach zawierających azuryt, czerwień żelazową, malachit oraz ultramarynę. Próbkę wystawioną na działanie światła charakteryzował spadek zauważalnej intensywności fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV oraz zmiana jej odcienia z żółtego na ciemnoniebieski²⁸. Wyjątek stanowią zestawy zawierające warstwy na bazie pigmentów otrzymanych z barwników organicznych: kraplak (V) oraz indygo (IX), gdzie w każdej warstwie zarejestrowano wzrost fluorescencji na powierzchni próbek – większy dla warstw kraplaku. Warstwy te w pełnym tonie wykazały różową fluorescencję, a w rozbiale jasnożółtą – silniejszą w spoiwie olejnym. Jest to także widoczne na przekrojach poprzecznych próbek z tych warstw. Wzrost fluorescencji spoiwa jest większy we wierzchniej części próbki, co wskazuje, że pod wpływem promieniowania UV zachodzą zmiany przede wszystkim przy powierzchni warstwy. Ziarna pigmentu także charakteryzują się silniejszą fluorescencją po starzeniu.

Ponieważ związki organiczne szybciej ulegają degradacji od nieorganicznych, największe zmiany wykazały warstwy z kraplakiem, które wypłwiałały pod wpływem działania światła. Dodatkowym czynnikiem odpowiedzialnym za niską odporność warstw zawierających kraplak jest prawdopodobnie słabe zdyspergowanie pigmentu w spoiwie, co skutkowało utworzeniem chropowatej warstwy z odsłoniętymi cząstkami. Obserwacja próbek w przekroju oraz fotografii mikroskopowych wykazała, jak już nadmieniono, że barwa kraplaku zmieniała się przede wszystkim przy powierzchni, co może być związane z absorpcją krótkich promieni UV, czyli procesem, który zachodzi w najbardziej zewnętrznej części warstwy²⁹. Wskazuje to jednoznacznie, że na trwałość barwy warstwy w całym jej przekroju ma wpływ grubość tej warstwy³⁰. Wraz

czynny i mechanizmy zmian wyglądu uzupełnień warstw malarskich w obrazach sztalugowych”, *Ochrona Zabytków* 1-2 (2003): 84.

²⁷ Szmit-Naud, „Przyczyny i mechanizmy”, 84.

²⁸ W wyniku działania światła następuje skrócenie długości fali fluorescencji, a co za tym idzie spadek jej intensywności. Wraz ze skracaniem fal odcień fluorescencji zmienia się z żółtego w kierunku niebieskim; za: De la Rie, „Fluorescence” (Part II), 65–66.

²⁹ De la Rie, „Fluorescence” (Part III), 104.

³⁰ Aviva Burnstock także zwraca uwagę na powierzchniowe działanie promieniowania UV – w badanych przez nią przekrojach warstw zawierających czerwień organiczną wyblakła tylko przypowierzchniowa warstwa do grubości 10 µm, zob. Aviva Burnstock, „The Fading of the Virgin’s Robe in Lorenzo Monaco’s ‘Coronation of the Virgin’”, *National Gallery Tech-*

ze wzrostem grubości zwiększa się jej odporność na światło. Z jednej strony przyczynia się do tego ograniczona przenikalność promieniowania UV, z drugiej zaś większa stężenie pigmentu w spoiwie. Warstwy laserunkowe zawierają mniej barwnych cząstek, przy tym są one otoczone większą ilością spoiwa, które przepuszcza większą ilość promieniowania niż warstwy kryjące⁵¹. Kiedy laserunek leży na białym podkładzie, dodatkowo światło, które się od tego podkładu odbija, oddziałuje niekorzystnie na barwne cząstki zawieszone w laserunku⁵². Na warstwie olejnej w pełnym tonie (próbka V.3) oraz na laserunku (próbka XIV.5) pojawił się biały nalot, który trudno jednoznacznie zinterpretować, może być następstwem sposobu otrzymania pigmentu. Zdjęcia mikroskopowe laserunku ukazują, że białe cząstki odpowiadają czerwonym cząstkom w części niestarzonej próbki. Można więc zakładać, że nalot stanowią prawdopodobnie cząstki pigmentu wypłowiałe pod wpływem działania światła. Potwierdzenie tej tezy wymagałoby dodatkowych badań. Nierównomierne zmiany na powierzchni warstwy kraplaku w spoiwie olejnym w pełnym tonie mogą wynikać z ziarnistej powierzchni oraz z nierównej grubości tej warstwy.

W warstwach zawierających cynober odnotowano pociemnienie. Taki wpływ światła na cynober jest dobrze znany, a różnica barwy jest bardziej dostrzegalna w spoiwie temperowym, podobnie jak w wyżej omówionych badaniach⁵³. Zmiany te powstają przy jednoczesnej obecności światła oraz jonów chlorkowych (jako zanieczyszczenia) wskutek wytworzenia produktów rozkładu w postaci rtęci metalicznej⁵⁴.

nical Bulletin 12 (1988): 60, (dostęp October 19, 2017) <https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/burnstock1988.pdf>. D. Saunders i J. Kirby w swoich badaniach dotyczących płowienia barwników organicznych też wspominają o tej zależności, zwracają uwagę, że gęste i dobrze związane warstwy malarskie były odporniejsze od cienkich laserunków, zob. Saunders i Kirby, „Light-Induced”, 89.

⁵¹ Inaczej jest, kiedy cząstki barwne absorbują większość padającego promieniowania - wtedy wierzchnia część laserunku będzie szybciej się odbarwiała niż spodnia, ponieważ większość promieniowania będzie już zaabsorbowana przez warstwy wierzchnie. Jest to tzw. efekt filtra; za: Paul M. Whitmore i Catherine Bailie, „Further Studies on Transparent Glaze Fading: Chemical and Appearance Kinetics”, *Journal of the American Institute for Conservation* 36, no. 3 (1997): 211.

⁵² Zależność tę podkreśla A. Burnstock, dodając, że uszkodzenie (ścienienie) warstwy laserunku spowoduje zwiększenie tempa zachodzących zmian w warstwie, za: Burnstock, „The Fading”, 61, 63.

⁵³ Rudniewski, *Pigmenty*, 104.

⁵⁴ Willemien Anaf, Koen Janssens, i Karolien De Wael, „Formation of Metallic Mercury During Photodegradation / Photodarkening of a-HgS: Electrochemical Evidence”, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013): 12570. Zmiany, jakie obserwujemy w zestawie IV, wydają się

Więszą odporność na działanie światła warstw o silniejszym stężeniu cząsteczek barwnych można zaobserwować w warstwach malarskich zawierających indygo (zestaw IX). Pigment ten uchodzi za nieodporny na działanie światła. W grubej, kryjącej warstwie wykazał mniejsze zmiany niż w cienkiej, laserunkowej, która znacznie pojaśniała w spoiwie temperowym (próbka XV.5).

Mało odporna okazała się warstwa zawierająca ultramarynę naturalną (próbki XIII.1 i 3), która w spoiwie temperowym pociemniała, a w olejnym pojaśniała. Zmiany odcienia warstw malarskich z ultramaryną nie są odosobnione, chociaż jest uważana za stabilny pigment. Stwierdzone zostały w badaniach innych farb i polegały częściej na zmianie odcienia, w kierunku bardziej niebieskim³⁵. Podobnie jak w opisywanych warstwach malarskich, większe zmiany barwy ultramaryny w większości badanych spoiw zachodziły w pełnym tonie³⁶. Pociemnienie w spoiwie temperowym może być spowodowane wytworzeniem barwnych związków w procesie starzenia białek³⁷. W warstwie z olejem zmiana odcienia mogła się w jakimś stopniu łączyć z jaśniejącym olejem.

Czerwień żelazowa (zestaw VI), która uchodzi za bardzo odporną na działanie światła³⁸, w spoiwie olejnym okazała się trwalsza. Pigment ten uznaje się za powstrzymujący degradację tego spoiwa, co omawiane tu obserwacje i wyniki pomiarów barwy mogłyby potwierdzać³⁹. Za odnotowane pociemnienie warstwy w spoiwie temperowym, a w istocie jej „poszarzenie” (spadek nasycenia) odpowiedzialne jest prawdopodobnie spoiwo, które w procesie starzenia wytworzyło ciemne związki⁴⁰, podobnie jak w przypadku ultramaryny (próbka III.1).

zachodzić równomiernie na powierzchni warstwy malarskiej, natomiast na przykładzie zilustrowanym w przytoczonym artykule można zauważyć punktowe pojawienie się metalicznej rtęci.

³⁵ Badania farb konserwatorskich zawierających różne spoiwa zob. Elżbieta Szmit-Naud, „Zmiany optyczne retuszy w malarstwie sztalugowym” (rozprawa doktorska, UMK w Toruniu, 2001), 301.

³⁶ Szmit-Naud, „Uzupełnienia ubytków”, 95–96.

³⁷ Szmit-Naud, „Przyczyny i mechanizmy”, 84.

³⁸ Rudniewski, *Pigmenty*, 102.

³⁹ Zuzanna Rozłucka, Maria Roznerska, i Joanna Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 2000), 30.

⁴⁰ Szmit-Naud, „Przyczyny i mechanizmy”, 84.

Żółcień cynowo-ołowiowa (zestaw VII), uznawana za odporną na działanie światła⁴¹, także poszarzała, co wyraża się spadkiem nasycenia barwy zawierających ją warstw (próbki VII.1 i 3). Pozostałe pigmenty wykazały zmiany barwy ΔE^*_{ab} oraz ΔE_{00} bliskie wartości 2 lub mniej. Najtrwalsze w ekspozycji na działanie światła okazały się warstwy zawierające azuryt gruboziarnisty (zestaw I), czerń kostną (zestaw X), biel ołowiową (zestaw XI) oraz malachit (zestaw VIII), czyli pigmenty, które mają opinię odpornych na operowanie światła⁴².

Zastosowanie azurytu o różnej wielkości cząsteczki pokazuje, że światłotrwałość danego pigmentu maleje wraz ze spadkiem wielkości cząsteczki – na mniejszą cząstkę pigmentu drobnoziarnistego oddziałuje proporcjonalnie większa ilość szkodliwego promieniowania⁴³. Obserwacja ta pokrywa się z obiegowymi przekonaniem na temat gorszej jakości drobnych frakcji azurytu, nazywanych „popiołowymi”⁴⁴.

Dodanie bieli do pigmentów barwnych przeważnie sprawia, że światłotrwałość warstw będących takimi mieszaninami maleje. We wszystkich zestawach próbek (z wyjątkiem ultramaryny), niezależnie od użytego spoiwa, pierwsze zmiany, jakie zarejestrowano wzrokowo, dotyczyły rozbiałków. Zastosowana w badaniu biel ołowiowa odbija znaczną ilość promieniowania w zakresie bliskiego ultrafioletu (około 55%), rozpraszając je w mieszaninie, przez co pojedyncze cząsteczki barwne mogą być w większym stopniu narażone na jego szkodliwe działanie niż w pełnym tonie⁴⁵. Proces ten przebiega zatem zgodnie z przytoczonym stwierdzeniem, że im cząstka barwna jest mniejsza, tym bardziej podlega negatywnemu oddziaływaniu tego promieniowania⁴⁶. Innym czynnikiem wpływającym na pojaśnienie rozbiałków na

⁴¹ Rudniewski, *Pigmenty*, 91.

⁴² Rudniewski, *Pigmenty*, 35, 46, 54, 69.

⁴³ Charles H. Giles, David J. Walsh, i Rou S. Sinclair, „The Relation between Light Fastness of Colorants and their Particle Size”, *Coloration Technology* 93, no. 9 (1977): 348. Zależność tę wskazują także inni autorzy, zob. Burnstock, „The Fading”, 60; Johnston-Feller et al., „The Kinetics”, 122.

⁴⁴ Innym przykładem są badania czerwonych i żółtych laków, które też wykazały podobną zależność, zob. Saunders i Kirby, „Light-Induced”, 93. Inni autorzy zwracają uwagę, że tempo zachodzenia zmian na początku starzenia jest większe, a następnie spowalnia – ich zdaniem odpowiedzialne za to jest szybsze blaknięcie drobnych cząstek, większe dłużej zachowują swoją barwę, zob. Johnston-Feller et al., „The Kinetics”, 122.

⁴⁵ Szmít-Naud, „Przyczyny i mechanizmy”, 87.

⁴⁶ Badania A. Burnstock na przekrojach wykazały ponadto, że w mieszaninie z bielą blaknięcie pigmentów sięga głębiej niż w pełnym tonie, co także jest związane z odbiciem światła od białych cząstek, zob. Burnstock, „The Fading”, 61, 63.

wczesnym etapie starzenia może być zmiana wyjściowej żółtej barwy spoiwa (odbarwienie) związana z „bieleniem” barwnika w żółtku jaja oraz „bieleniem” oleju, bardziej widoczna w jasnych próbkach z dużą zawartością bieli⁴⁷.

Są jednak w badanym zestawie warstwy, których trwałość okazała się dużo niższa w pełnym tonie niż w rozbiale. Należą do nich warstwy zawierające kraplak, cynober i ultramarynę, czyli te, w których zarejestrowano największe zmiany barwy.

W warstwach z kraplakiem pierwsze zmiany, dostrzegalne już w początkowej fazie starzenia, zachodziły w rozbialach, co zgadza się z twierdzeniem, że kraplak szybciej blednie w mieszaninie z kryjącą bielą niż w pełnym tonie⁴⁸. Jednak pomiary instrumentalne po zakończonym cyklu starzeniowym wykazały większe zmiany barwy w warstwach w pełnym tonie. Za zmianę wyglądu warstwy o pełnym tonie jest odpowiedzialne przede wszystkim znaczne jej pojaśnienie i spadek nasycenia barwy. W znacznie jaśniejszym rozbiale różnice jasności i nasycenia nie były aż tak duże i na całkowitą zmianę barwy miała wpływ przede wszystkim zmiana kąta odcienia. Z przebiegu krzywej odbicia wynika, że po starzeniu zmieniła się charakterystyka widmowa pigmentu. Wcześniej prowadzone badania dowodzą, że rozbiwały z zastosowaniem czerwieni alizarynowej nie blakły szybciej niż ciemniejsze warstwy zawierające ten pigment. Według tych badań spadek stężenia alizaryny (utrata barwy) następuje proporcjonalnie, niezależnie od początkowego jej stężenia, co nie jest zgodne z założeniem, że wyższe stężenie zwiększa odporność warstwy. Wynika to z zachowania kinetycznego pierwszego rzędu, zgodnie z którym zachodzą reakcje w warstwach z alizaryną⁴⁹, nie wyjaśnia jednak, dlaczego większe zmiany zaszły w pełnym tonie. Być może istnieje tu związek z procesem produkcji pigmentu. Nierównomierne odbarwianie warstwy olejnej zawierającej kraplak może być spowodowane jej nierówną powierzchnią jako efektem dużej ziarnistości pigmentu. W publikacjach pojawia się także informacja o przyjmowaniu przez warstwy z kraplakiem pośredniej żółtej for-

⁴⁷ Saunders i Kirby, „Light-Induced”, 90.

⁴⁸ Saunders i Kirby, „Light-Induced”, 90; Szmit-Naud, „Przyczyny i mechanizmy”, 86.

⁴⁹ Szybkość, z jaką zachodzi reakcja (pigment traci barwę) jest proporcjonalna do stężenia pigmentu obecnego w danym momencie. Na szybkość reakcji nie mają wpływu stężenia innych pigmentów (w tym przypadku bieli). Zob. Johnston-Feller et al., „The Kinetics”, 115, 124–125.

my w trakcie płowienia, co można zaobserwować bezpośrednio w obrazach, lecz w omawianym badaniu tego etapu nie zarejestrowano⁵⁰.

W warstwie z cynobrem, która poszarzała, zmiany były związane z wytworzeniem się na jej powierzchni, w wyniku jednoczesnego działania światła i jonów chlorkowych, rtęci metalicznej⁵¹. W pełnym tonie odnotowano większe zmiany, gdyż warstwa zawierała wyłącznie ten pigment, natomiast mniej widoczne w rozbiale, gdzie jego stężenie było mniejsze. W warstwie z ultramaryną w pełnym tonie różnica polegała przede wszystkim na zmianach nasycenia barwy, w rozbiale były one znacznie łagodniejsze ze względu na mniejsze nasycenie wyjściowe, spowodowane dużą zawartością bieli. Bardziej stabilny, chociaż w mniejszym stopniu, okazał się również rozbiół czerwieni żelazowej w temperze.

Z przedstawionych ustaleń wynika, że oprócz rodzaju wykorzystanych materiałów wpływ na światłotrwałość danej warstwy mają także wielkość ziaren pigmentu i jego stężenie, wynikające z zastosowania w pełnym tonie lub z dodatkami (np. w mieszaninie z bielą), a także grubość warstwy malarzkiej (przy użyciu pigmentów tworzących warstwy transparentne). Należy także wziąć pod uwagę możliwość interakcji danego pigmentu ze spoiwem oraz dodatkami wprowadzonymi w procesie jego produkcji.

Omówione rezultaty badań ilustrują prawdopodobny kierunek zmian wyglądu – głównie barwy – warstw malarskich niewerniksowanych w procesie ich starzenia. Określenie zmian układu warstwa malarska–werniks wymagałoby przeprowadzenia badań starzeniowych na tych samych warstwach malarskich werniksowanych.

Wnioski końcowe

Starzenie materiałów spowodowane ekspozycją na działanie światła wywiera znaczący wpływ na wygląd obrazu. Zapewnienie odpowiedniej ochrony wymaga od konserwatora znajomości mechanizmów degradacji użytych materiałów, by móc skutecznie je spowalniać. Wiedza na temat wrażliwości pigmentów zawartych w warstwach malarskich na światło pozwala określić

⁵⁰ Autorzy, którzy odnotowali obecność fazy pośredniej (żółtej) odbarwiania alizaryny w warstwach kryjących z bielą twierdzą, że niezarejestrowanie jej w trakcie procesu starzenia nie oznacza jej braku. Sugerują, że w warstwach półkryjących reakcja ta zachodzi bardzo szybko i przybierają one postać bezbarwną. Zob. Johnston-Feller et al., „The Kinetics”, 119, 127.

⁵¹ Anaf, Janssens, i De Wael, „Formation”, 12570.

optymalne warunki przechowywania, w których procesy starzeniowe uda się spowolnić do minimum. Poddanie próbek przyspieszonemu starzeniu pod wpływem światła, jest metodą najadekwatniej odzwierciedlającą starzenie naturalne pod wpływem tego czynnika, niemniej w warunkach naturalnych oddziałują także inne czynniki zewnętrzne. Rezultaty badań pokazały jednak, jakie zmiany kolorystyczne może wywołać oddziaływanie światła i jaki kierunek mogą te zmiany przybrać. Na podstawie badań, ustalono prawdopodobną kolorystykę warstw malarskich bezpośrednio po namalowaniu obrazu. Taka informacja może być przydatna dla konserwatorów, dla historyków sztuki oraz przede wszystkim dla kopistów.

W obrazie, który stał się inspiracją do podjęcia badań, czarny rysunek wykonany farbą składającą się z czerni kostnej – która jest bardzo odporna na działanie światła, a dodatkowo przysłonięta wierzchnimi warstwami chroniącymi ją przed szkodliwym działaniem promieniowania nadfioletowego (UV) – jest bardzo dobrze zachowany. Zniszczenia w jego obrębie nie wynikają ze złej kondycji pigmentu w warstwie rysunku, lecz z przyczyn mechanicznych, tj. odspajania warstwy zaprawy od podłoża, spowodowanego pracą drewnianego podobrazia. Izolacja olejna przykryta wierzchnimi warstwami farby jest mocno pożółkła, co należy wiązać z żółknięciem spoiwa olejnego bez dostępu światła.

Warstwa malarska wydaje się znacząco zmieniona kolorystycznie. Dostrzegalne są różnice w obrębie zarówno oryginalnych, jak i wtórnych materiałów. Aby precyzyjnie określić kierunek zmiany barwy, należałoby wykonać instrumentalne pomiary świeżej warstwy identycznej z oryginalną i zmienionego oryginału, co w warunkach opisanych badań nie było możliwe.

Zażółcenia w partii nieba oraz zazielenienia błękitów w tle w większości nie są spowodowane żółknięciem oleju pod wpływem starzenia. W dużej mierze jest za nie odpowiedzialny pożółkły werniks wtórny, po którego częściowym usunięciu uwidocznił się chłodny odcień tej warstwy. Warstwy z naturalnym azurytem i bielą ołowiową wykazały się dobrą odpornością na światło, a ich zniszczenia na obrazie są spowodowane głównie odspajaniem łusek warstwy malarskiej od podłoża. Warstwa znajdującego się pod retuszem gruboziarnistego azurytu w pełnym tonie jest lekko pożółkła, co może mieć związek z żółknięciem spoiwa bez dostępu światła lub wytworzeniem zielonych mydeł miedziowych ze spoiwem olejnym⁵². Podobnie jak w badaniu

⁵² Szmit-Naud, „Przyczyny i mechanizmy”, 85.

starzeniowym, warstwa ta również pociemniała. Wymienione zmiany barwy azurytu mogły przyczynić się do podjęcia decyzji o przemalowaniu tych partii ultramaryną, która miała nadać im chłodniejszy ton. Partie wyretuszowane mają obecnie zielonawy odcień, głównie w dolnej części płaszcza, co przede wszystkim wiąże się ze żółknięciem werniksu. Zielenie wykonane pigmentami miedziowymi nie są znacząco zmienione kolorystycznie, choć przysłonięte obecnym pożółkłym werniksem są odbierane jako zgniłozielone o ciepłym odcieniu.

Na zniszczenia w obecnie zachowanych partiach czerwieni organicznych mogła mieć wpływ przede wszystkim praca podobrazia, ale także niestabilność barwna tych warstw. Ubytki w obrębie czerwieni są znaczne, zwłaszcza na karminowej sukni Marii, która w większości się nie zachowała. Górne partie sukni, namalowane mieszaniną czerwieni i bieli, pod wpływem działania światła uzyskały odcień różowobeżowy, który pierwotnie mógł być bardziej czerwony. W celu uzyskania chłodnego odcienia szata została namalowana farbą na bazie kraplaku oraz prawdopodobnie karminu, który charakteryzuje się jeszcze mniejszą odpornością na działanie światła niż kraplak⁵³; ze względu na uszkodzenia w obrazie trudno to potwierdzić na podstawie obserwacji. Dolna partia sukni jest mocno pociemniała, na co prawdopodobnie miało wpływ pociemnienie spodniej warstwy zawierającej azuryt – podobnie jak w płaszczu Marii.

Rozległe ubytki powstałe w wyniku złuszczenia warstwy malarskiej występują także w partii cieni płaszcza Marii Magdaleny, gdzie cień uzyskano zapewne przez zwielokrotnienie laserunków z czerwieni organicznej. Cienko nałożone laserunki w partiach światła i półtonach płaszcza są zachowane znacznie lepiej. W istniejących warstwach czerwieni nie zaobserwowano utraty barwy, jest natomiast widoczne zażółcenie tych obszarów. Szata Marii Magdaleny, pomimo obecności w wierzchniej warstwie laserunku żółcieni organicznej z dodatkiem minii, jest dobrze zachowana, prawdopodobnie dzięki zastosowaniu w tej partii lokalnego zabezpieczenia w formie werniksu białkowego.

Zmiany w obrębie cynobru mogą powodować nie tylko ciemnienie i mniej intensywny odcień czerwonych szat (ich barwa mogła być pierwotnie bardziej nasycona), lecz także sinienie karnacji. Z badania wynika również, że cynober – poszarzały na skutek współdziałania światła i jonów chlorkowych (jako

⁵³ Saunders i Kirby, „Light-Induced”, 92.

zanieczyszczenia powietrza) – zmienia swój odcień także w tzw. technice „fałszywych kolorów” na żółtozielonkawą, w konsekwencji może być w tej technice błędnie identyfikowany, choćby jako kraplak lub czerwień żelazowa.

Podobne zjawisko poszarzenia barwy może występować w obszarach, gdzie zastosowano czerwień żelazową. Na przykład za przyciemnienie w partiach cieni płaszczka Jana może odpowiadać zarówno czerwień żelazowa, jak i cynober, na który została naniesiona. Zmiana barwy czerwieni żelazowej jest szczególnie widoczna w retuszach czerwonych szat wykonanych za pomocą tego pigmentu otrzymanego sztucznie, charakteryzującego się jeszcze mniejszą cząstką od pigmentu naturalnego. Retusze te są wyraźnie pociemniałe i wykazują dostrzegalny spadek nasycenia barwy. Ciemne partie, w których została użyta duża ilość czerni – np. prawy rękaw płaszczka Jana – są dobrze zachowane.

Warstwa z bielą ołowiową, będącą pigmentem dość odpornym na działanie światła – co znajduje potwierdzenie w badaniu - nieznacznie pożółkła. Warstwa ta odznacza się charakterystyczną dla bieli ołowiowej siatką spękań. Jej zniszczenia wywołało przede wszystkim odspajanie się łusek od podłoża. Utrata spoiwości warstwy wskutek degradacji spoiwa może mieć wpływ na wykruszanie się warstwy malarskiej, co mogą dodatkowo potęgować ruchy podobrazia.

Na podstawie informacji uzyskanych w toku badań podjęto próbę rekonstrukcji kolorystycznej pierwotnego wyglądu warstw malarskich obrazu, który symuluje il. 9.

Rezultaty starzenia stwierdzone w badaniach nie odtwarzają zmian, jakie można zaobserwować w warstwach malarskich analizowanego dzieła. Zmiany w obrazie są mniej intensywne niż w próbkach warstw malarskich zawierających badane pigmenty. W warunkach ekspozycji warstwy malarskie pochłonęły najprawdopodobniej dawkę napromienienia mniejszą od wyemitowanej w procesie sztucznego starzenia próbek. Badania na próbkach, mimo, że nie odwzorowały intensywności zmian, wskazały jednak ich kierunek. Wywołane przez przyspieszone starzenie wyjaśnienie oleju miało wyraźny wpływ na wyniki, tymczasem w warunkach naturalnych proces ten nie mógł zachodzić w taki sposób. Jaśnienie oleju jest wyraźnym ograniczeniem badania, gdyż rzutowało na wygląd warstw, a także na ich ciemnienie przy braku światła. Wpływ procesów zachodzących w spoiwie był widoczny w próbkach z dużą ilością spoiwa. Starzonych próbek nie pokryto żadną warstwą ochronną, eliminując w ten sposób dodatkowy wpływ starzenia się werniksu utrudniającego

interpretację zmian i ich przyczyn. Można przypuszczać, że brak warstwy werniksu mógł mieć wpływ na zmiany zachodzące w próbkach już po ukończeniu starzenia. Rejestrację obrazu zmian po zakończeniu starzenia próbek warstw malarskich i wykonanie pomiarów barwy dzielił nieznaczny odstęp czasu, lecz proces zmian trwał - co uczyniła dodatkowa, ponowna obrazowa rejestracja zmian dokonana w późniejszym czasie. W przyszłości można rozważyć wykonanie pomiaru i rejestracji obrazowej jednocześnie, również po dłuższym czasie⁵⁴, w celu osiągnięcia lepszej korelacji (wyników pomiarów i zarejestrowanego obrazu zmian).

Uwzględnienie wyników bezpośredniej obserwacji powierzchni, informacji uzyskanych w trakcie badań starzonych próbek i efektów dokonanej symulacji prowadzi do wniosku, że na obecny wygląd warstwy malarskiej badanego obrazu w największym stopniu rzutują zniszczenia spowodowane czynnikami mechanicznymi, takimi jak ruchy podobrazia. Zminimalizowanie ich wpływu wymagałoby utrzymania wilgotności względnej powietrza na stałym poziomie.

Kolorystykę zakłóca przede wszystkim zżółknięty werniks na powierzchni obrazu, który jest dodatkowo mocno spękany. Możliwe zmiany barwne poszczególnych oryginalnych warstw malarskich, prześledzone na podstawie przeprowadzonych badań próbek, zdają się mieć mniejszy wpływ. Negatywnie na odbiór dzieła oddziałują także zmienione w wyniku procesów starzenia retusze warstwy malarskiej, które wyraźnie odcinają się od warstw oryginalnych. Ubytki warstwy malarskiej zostały uzupełnione w sposób imitatorski z uwzględnieniem zmienionej już warstwy malarskiej. Zastosowano spoiwo olejne, którego reaktywność jest największa w pierwszych pięćdziesięciu latach, a najbardziej intensywne zmiany są dostrzegane w ciągu dziesięciu lat⁵⁵. Procesy starzenia warstw malarskich mogą zostać spowolnione przez zastosowanie odpowiedniego werniksu, który nie będzie zaburzał odbioru dzieła, a jednocześnie zapewni odpowiednią ochronę powierzchni⁵⁶. Werniks nie daje jednak pełnego zabezpieczenia, ponieważ jego powłoka jest częściowo przezroczysta nie tylko dla promieniowania widzialnego, ale i dla promieniowania UV⁵⁷. Obraz można uchronić przed szkodliwym działa-

⁵⁴ Niewykonane z powodu ograniczeń czasowych.

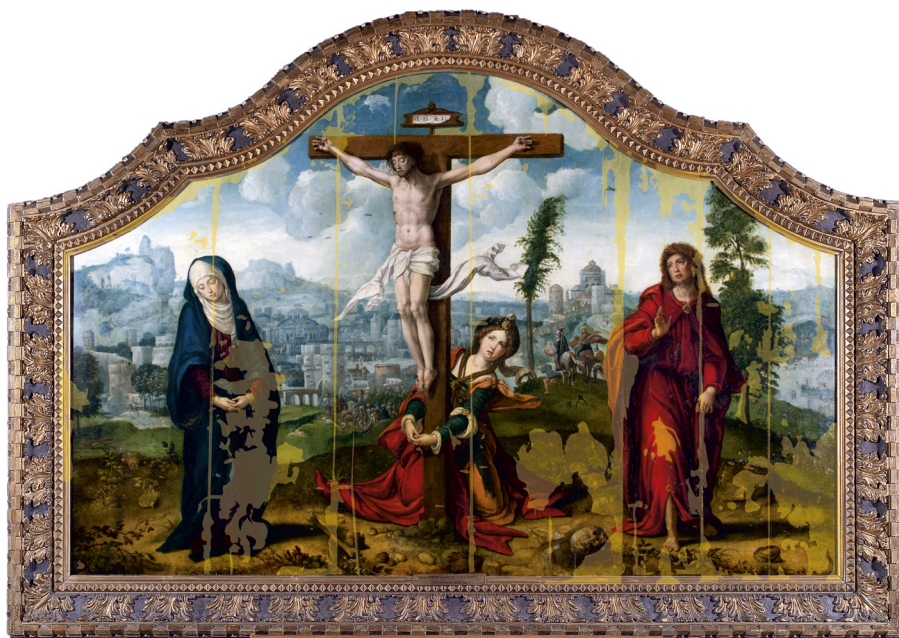
⁵⁵ Szmit-Naud, „Przyczyny i mechanizmy”, 84.

⁵⁶ Obszerne badania nad współczesnymi werniksami zob. Jerzy Ciabach, *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarskich* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 1994).

⁵⁷ De la Rie, „Fluorescence” (Part III), 104.

niem tego promieniowania stosując odpowiednie filtry i właściwe sztuczne oświetlenie.

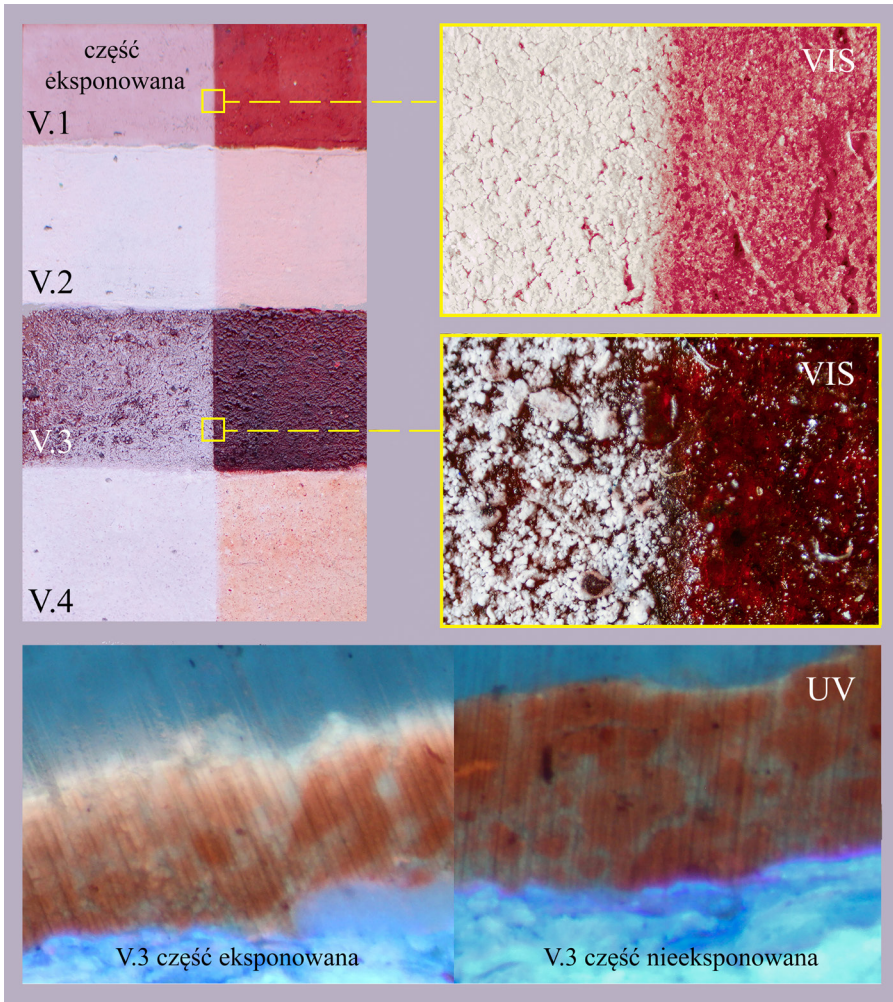
* Autorzy pragną podziękować Pani dr Agnieszce Morawińskiej, dyrektor Muzeum Narodowego w Warszawie, za udostępnienie obrazu z kolekcji do badań i materiałów. Serdecznie podziękowania kierują także do Pana prof. dr hab. Antoniego Ziemby, kuratora Zbiorów Dawnej Sztuki Europejskiej, Pani dr Grażyny Bastek, kustosz Malarstwa Włoskiego Zbiorów Dawnej Sztuki Europejskiej, Pani mgr Doroty Ignatowicz-Woźniakowskiej, głównej konserwator, Pani mgr Agnieszki Czubak, zastępcy głównego konserwatora, Pani mgr Aleksandry Janiszewskiej, kustosz Zbiorów Dawnej Sztuki Europejskiej, oraz Pani konserwator mgr Iwony Stefańskiej.



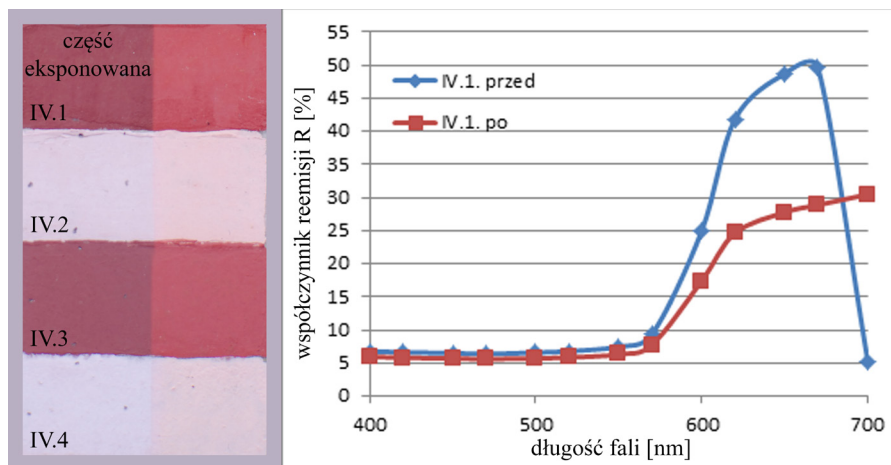
Il. 1. Zakres uzupełnień ubytków warstwy malarskiej na licu. Fot. A. Cupa, oznaczenie ubytków M. Kęsy



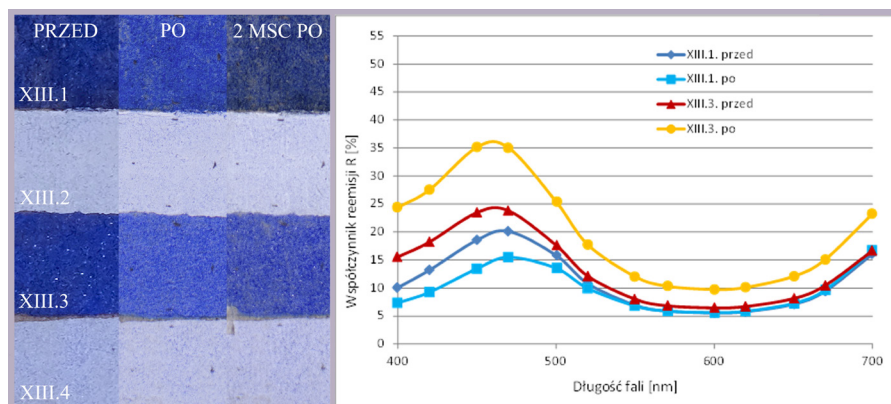
II. 2. Probki warstw malarskich do badań starzeniowych w Xenoteście. Numery rzymskie odpowiadają numeracji w tab. 1. Numery arabskie w zestawach I-X, XIII oznaczają kolejno: 1 – pełny ton, tempera, 2 – rozbiat, tempera, 3 – pełny ton, olej, 4 – rozbiat, olej; w zestawach XI i XII oznaczają: 1 – tempera, 2 – olej; w zestawach XIV i XV oznaczają: 1 – zaprawa kredowo-klejowa, 2 – izolacja olejna, 3 – podmalowanie, olej, 4 – warstwa malarska, olej, 5 – laserunek, olej. Fot. A. Cupa



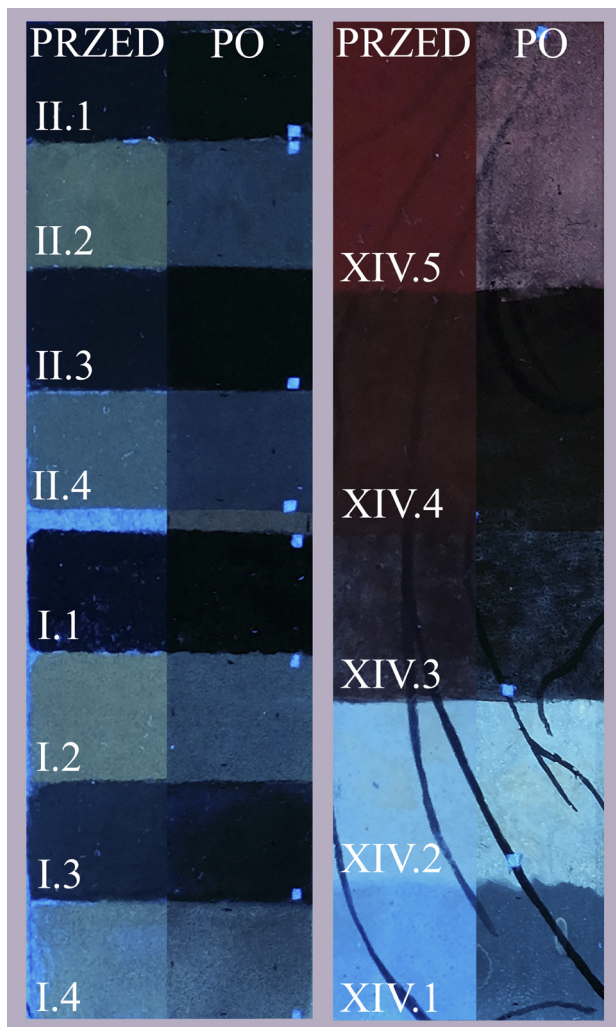
Il. 3. Zmiany zestawu V. Kraplak. Fot. M. Kęsy



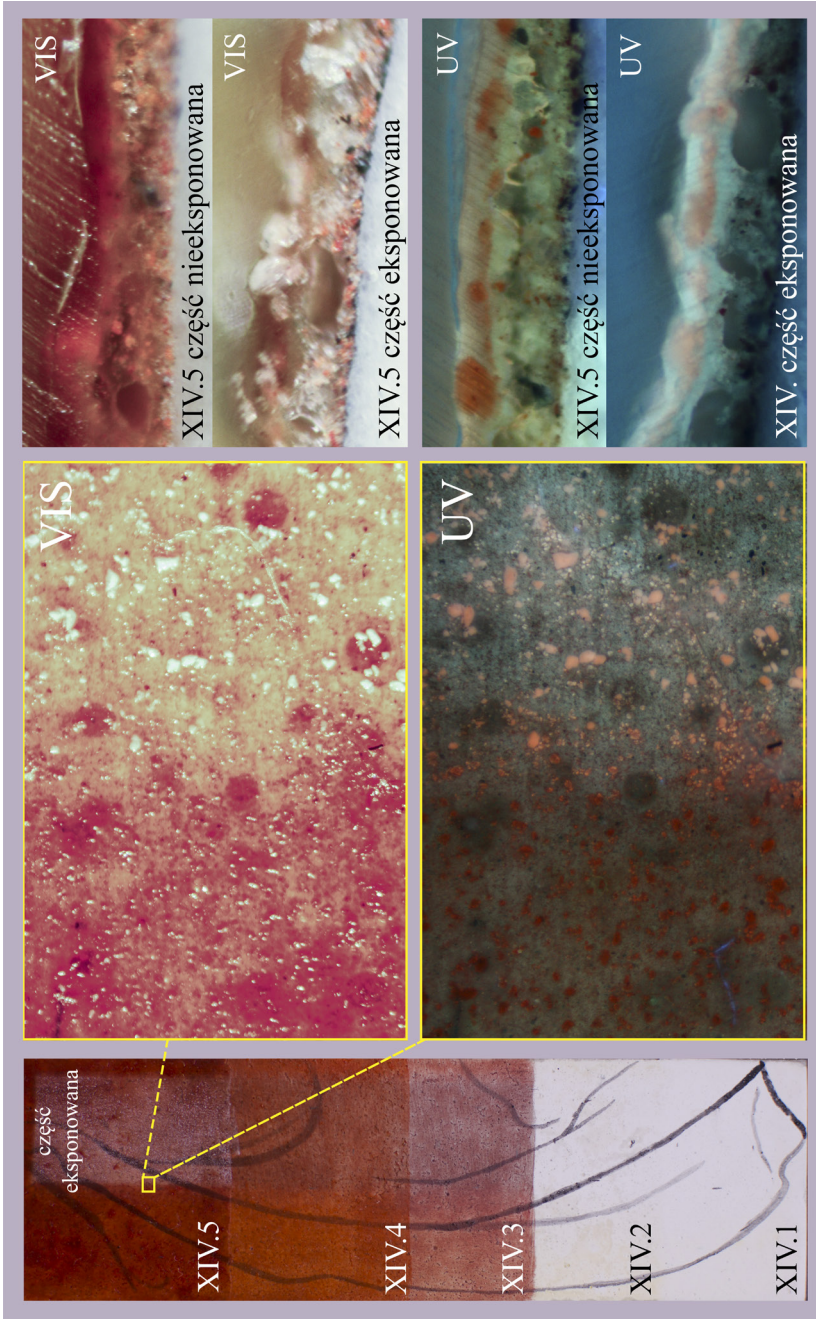
Il. 4. Zmiany barwy po starzeniu zestawu IV. Cynober. Wykres zmian krzywej odbicia próbek IV.1 przed i po starzeniu. Fot. M. Kęsy



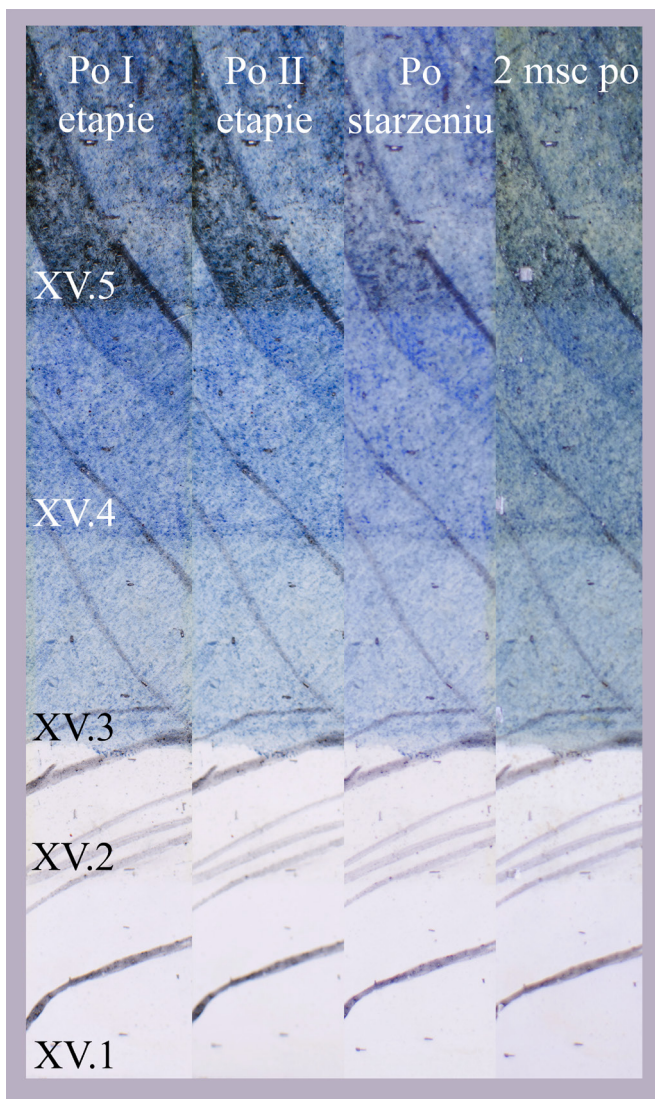
Il. 5. Zmiany barwy po starzeniu zestawu XIII. Ultramaryna. Wykres zmian krzywej odbicia próbek XIII.1 i XIII.3 przed i po starzeniu. Fot. M. Kęsy



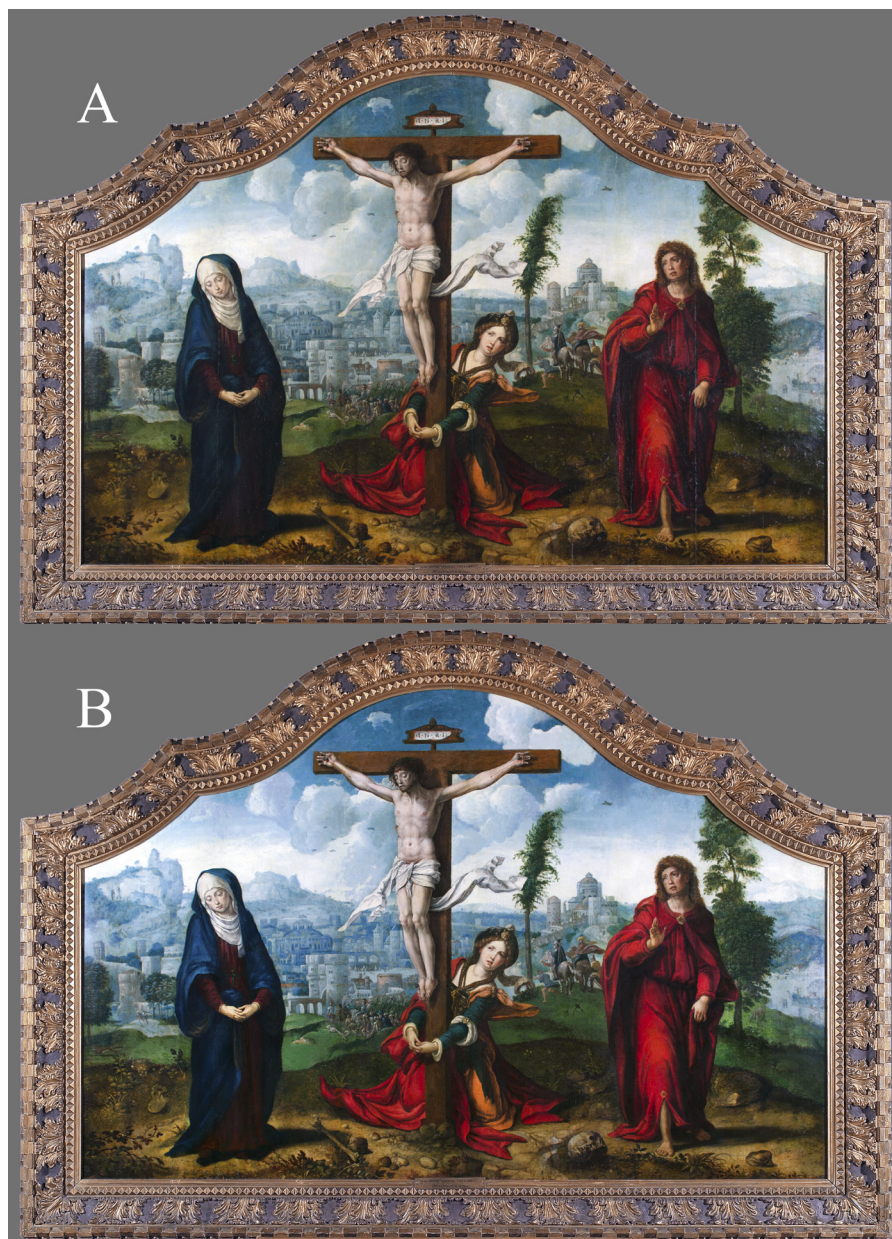
Il. 6. Zmiany fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV zestawów I. Azuryt gruby i XIV. Czerwień przed i po starzeniu.
Fot. A. Cupa



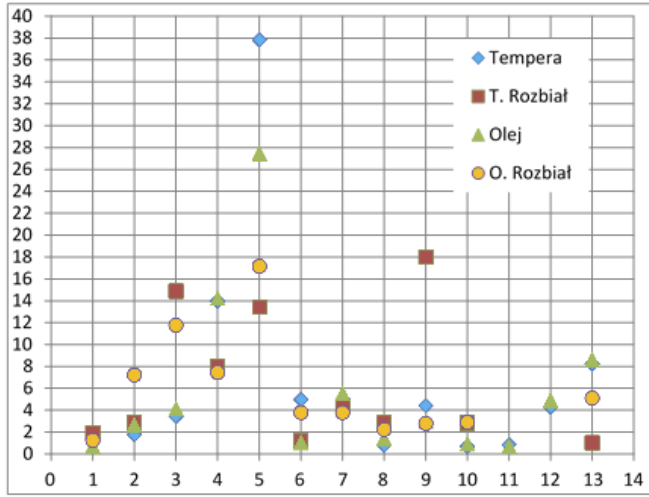
Il. 7. Zmiany zestawu XIV. Czerwień. Mikrofotografie zmian w obrębie kraplaku i przekroje poprzeczne z obszaru XVI.5 w świetle VIS oraz ich fluorescencja wzbudzona promieniowaniem UV. Fot. M. Kęsy



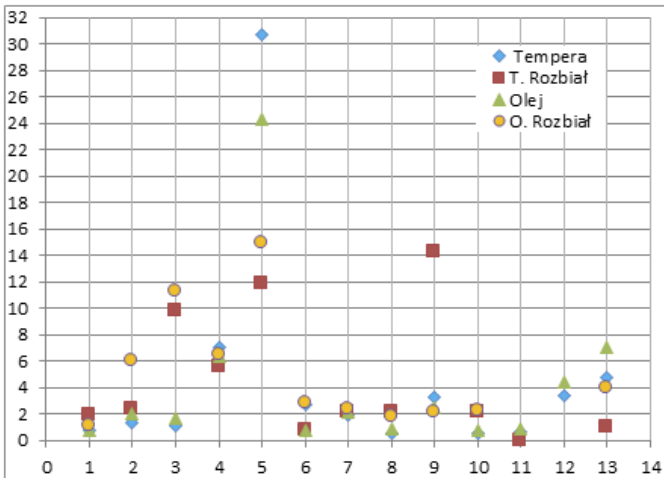
Il. 8. Zmiany zestawu XV. Błękit w trakcie i po starzeniu. Fot. M. Kęsy



Il. 9. Rekonstrukcja barwna obrazu *Ukryżowanie*. A: obecna kolorystyka, B: prawdopodobna kolorystyka świeżej warstwy malarskiej. Fot. A. Cupa, rekonstrukcja M. Kęsy



Wykres 1. Zmiany barwy ΔE^* zestawów badanych próbek. Oś pionowa określa zakres zmian; oś pozioma określa numer próbki, gdzie 1 odpowiada zestawowi I, 2-II. Itd.



Wykres 2. Zmiany barwy ΔE_{2000} zestawów badanych próbek. Oś pionowa określa zakres zmian; oś pozioma określa numer próbki, gdzie 1 odpowiada zestawowi I, 2-II. Itd.

Bibliografia:

- Anaf, Willemien, Koen Janssens, i Karolien De Wael. „Formation of Metallic Mercury During Photodegradation / Photodarkening of a-HgS: Electrochemical Evidence”. *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013): 12568–12571.
- Benesz, Hanna, i Maria Klug. *Early Netherlandish, Dutch, Flemish and Belgian Paintings 1494–1983 in the Collections of the National Museum on Warsaw and the Palace at Nieborów. Complete Illustrated Summary Catalogue*. T. 1 *Signed and attributed paintings*, red. Agnieszka Morawińska. Warsaw: The National Museum in Warsaw, 2016.
- Brochwicz, Zbigniew. „Interpretacja siarczynu ołowianego PbSO₄ w trakcie identyfikacji barwników organicznych w zabytkowych obiektach polichromowanych”. *Materiały Muzeum Budownictwa Ludowego w Sanoku* 23 (1977): 44–45.
- Burnstock, Aviva. „The Fading of the Virgin’s Robe in Lorenzo Monaco’s ‘Coronation of the Virgin’”. *National Gallery Technical Bulletin* 12 (1988): 58–65.
- Cennini, Cennino. *Rzecz o malarstwie*. Florencja: Florencka Oficyna Tyszkiewiczów, 1933.
- Ciabach, Jerzy. *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarzkich*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 1994.
- De la Rie, E. René. „Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I, II, III). *Studies in Conservation* 27, no. 1, 2, 3 (1982): 1–7, 65–69, 102–108.
- Giles, Charles H., David J. Walsh, i Rou S. Sinclair. „The Relation between Light Fastness of Colorants and their Particle Size”. *Coloration Technology* 93, no. 9 (1977): 348–352.
- Golden Artist Colors. „Product information sheet”. Dostęp October 27, 2017. https://www.goldenpaints.com/technicalinfo_msapaint.
- Górzyńska, Małgorzata, i Justyna Olszewska-Świetlik. „Wybrane żółte laki: rekonstrukcja technologiczna”. *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki* 13, no. 1–2 (2002): 26–33.
- Holley, Clifford Dyer. *The Lead and Zinc Pigments*. New York: John Wiley & Sons, 1909.
- Johnston-Feller, Ruth, Robert L. Feller, Catherine W. Bailie, i Mary Curran. „The Kinetics of Fading: Opaque Paint Films Pigmented with Alizarin Lake and Titanium Dioxide”. *Journal of the American Institute for Conservation* 23, no. 2 (1984): 114–129.
- Kęsy, Monika. „Obraz ‘Ukrzyżowanie’ Pietera Coecke’a van Aelst (1502–1550) – analiza technologii i techniki malarskiej jako przyczynek do określenia zmian pierwotnej kolorystyki dzieła”. Praca magisterska, UMK w Toruniu, 2017.
- Olszewska-Świetlik, Justyna, i Zuzanna Rozłucka. „Badania czerwonych laserunków metodą mikroskopii fluorescencyjnej UV”. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 34 (2005): 141–160.
- Prezbiter, Teofil. *Diversarum Artium Schemata. Średniowieczny zbiór przepisów o sztukach rozmaitych*. Tłumaczenie Stanisław Kobielius. Kraków: Wydawnictwo Benedyktynów Tyniec, 1998.

- Rozłucka, Zuzanna, Maria Roznerska, i Joanna Arszyńska. *Mikroskopia fluorescencyjna*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 2000.
- Rudniewski, Piotr. *Pigmenty i ich identyfikacja*, Warszawa: ASP, 1994.
- Saunders, David, i Jo Kirby. "Light-Induced Colour Changes in Red and Yellow Lake Pigments". *National Gallery Technical Bulletin* 15 (1994): 79–97.
- Szmit-Naud, Elżbieta. „Farby dla konserwatorów malarstwa – właściwości aplikacyjne i stabilność”. *Ochrona Zabytków* 3 (2007): 59–67.
- Szmit-Naud, Elżbieta. „Przyczyny i mechanizmy zmian wyglądu uzupełnień warstw malarskich w obrazach sztalugowych”. *Ochrona Zabytków* 1-2 (2003): 73–88.
- Szmit-Naud, Elżbieta. „Rozpuszczalnikowe farby przeznaczone do uzupełnień ubytków warstwy malarskiej – właściwości aplikacyjne i stabilność w procesie starzenia”. *W Badania technologii i technik malarskich, konserwacja dzieł sztuki, kopia. Księga pamiątkowa z okazji jubileuszu 50-lecia pracy dedykowana prof. dr. art. kons. Józefowi Flikowi*, red. Justyna Olszewska-Świetlik, 299–309. Toruń: Wydawnictwo UMK, 2007.
- Szmit-Naud, Elżbieta. „Uzupełnienia ubytków warstwy malarskiej obrazów – badania materiałów stosowanych współcześnie”. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 34 (2005): 65–102.
- Szmit-Naud, Elżbieta. *Uzupełnienia ubytków warstwy malarskiej obrazów. Zmiany optyczne a stabilność stosowanych materiałów*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 2006.
- Szmit-Naud, Elżbieta. „Wrażenie barwy i klasyfikacja barw. Ocena zmian barwy materiałów stosowanych w konserwacji dzieł sztuki”. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 34 (2005): 39–63.
- Szmit-Naud, Elżbieta. „Zmiany optyczne retuszy w malarstwie sztalugowym”. Rozprawa doktorska, UMK w Toruniu, 2001.
- Whitmore, Paul M., i Catherine Bailie. „Further Studies on Transparent Glaze Fading: Chemical and Appearance Kinetics”. *Journal of the American Institute for Conservation* 36, no. 3 (1997): 207–230.