

Wybrane metody badań malarstwa olejnego XIX i XX wieku

Obszar badań analitycznych substancji budujących dzieła sztuki charakteryzuje stały, szybki rozwój. Wyniki są z jednej strony coraz bardziej wszechstronne i dokładne, z drugiej - wymagają coraz mniejszej ilości pobranej próbki lub są zastępowane metodami zupełnie nieinwazyjnymi. Powstaje aparatura przenośna, możliwa do wykorzystania *in situ* w badaniach terenowych, a nie tylko w laboratorium.

Bliska współpraca chemików, fizyków, konserwatorów-technologów owocuje kolejnymi osiągnięciami. Wyniki tych działań budzą, co zrozumiale, coraz większe zainteresowanie. Wspomagają one niejednokrotnie datowanie, rozstrzygnięcie o oryginalności, proveniencji czy wręcz o autorstwie dzieła. Są też coraz bardziej docenianym przez historyków sztuki narzędziem poznania samego sposobu pracy, czy wręcz twórczego myślenia artysty na etapie wyboru materiałów, budowania kompozycji – środków użytych w celu osiągnięcia oczekiwanego efektu estetycznego w poszczególnym okresie stylistycznym. Rozpoznanie przemalowań i ingerencji w strukturę dzieła, jak i naturalnych procesów starzenia wybranych materiałów, pozwala również na rekonstrukcję pierwotnego wyglądu obiektu, gdy uległ on częściowej destrukcji.

Najbardziej znane tradycyjne nieinwazyjne metody badań to obserwacja obrazów w świetle widzialnym, ultrafioletowym oraz podczerwonym. Obserwacja w świetle ultrafioletowym pozwala na zaobserwowanie ingerencji konserwatorskich oraz fluorescencji lub wygaszania wybranych pigmentów, barwników oraz spoiw żywicznych. Uwidoczniony zostaje sposób nakładania werniksu, możliwe jest wstępne określenie na podstawie fluorescencji jego rodzaju oraz zakresu



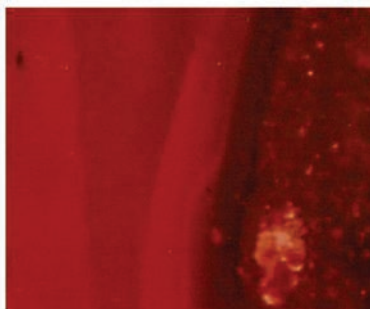
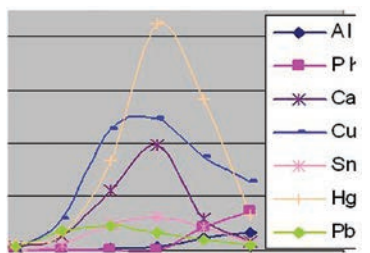
Obraz Józefa Pankiewicza *Targ na kwiaty* (1890) w trakcie pomiaru przenośnym spektrometrem XRF (konstrukcja aparatury IMP PAN Gdańsk)

występowania niektórych pigmentów i barwników, m.in. miedziowych i żelazowych (wygaszających fluorescencję), bieli cynkowej, czerwieni organicznej (o charakterystycznej barwie w promieniowaniu UV). Obserwacja sygnatury w promieniowaniu UV może pomóc w rozstrzygnięciu, czy jest oryginalną.

Promieniowanie podczerwone pozwala, w przypadku cienko malowanych obrazów o jasnej zaprawie i niezbyt ciemnej kolorystyce, na uczynienie rysunku leżącego pod warstwą malarską. Szczególnie wdzięcznym obiektem uczynienia rysunku są malowidła średniowieczne – z wyraźnym rysunkiem i niezbyt grubą warstwą malarską. Niemniej, również dla dzieł XIX i XX w. otrzymano ciekawe reflektogramy. W przypadku Aleksandra Gierymskiego udowodniły one wspomaganie się przez artystę geometryczną siatką do rozrysowania architektury (np. z fotografii) oraz uwidoczniły okonturowanie wskazujące na używanie w niektórych obrazach kalki do przenoszenia zarysu postaci (podobnie jak Degas). Również badania obrazów francuskich impresjonistów i postimpresjonistów pozwoliły na odkrycie poprzedzającego malowanie rysunku ołówkiem lub węglem, zadając kłam obiegowym opiniom przesadnie eksponującym spontaniczność ich pracy. Nawet część ekspresyjnych obrazów Van Gogha okazała się mieć nie tylko rysunek przygotowawczy, ale nawet rysunkowe geometryczne podziały powierzchni obrazu, odpowiadające używanej przez niego w latach osiemdziesiątych ramki perspektywicznej, ustawianej w plenerze przed malowanym motywem, dla ułatwienia rozrysowania pejzażu na obrazie (np. w *Moście*, 1888, Wałraf-Richartz Museum). Pomocniczą siatkę prostokątów wspomagającą przeniesienie wcześniejszego rysunku lub poprawne rozrysowane kompozycji stwierdzono także i u pointylistów, m.in. u Crossa i Petijana. Ograniczeniem reflektografii w podczerwieni jest to, że nie uczynia ona rysunku wykonanego w kolorach brązu czy czerwieni – chyba że mają domieszki czerni. Takie swobodne sposoby podmalowania farbą o niekoniecznie czarnym kolorze, coraz częstsze zwłaszcza od

początku XX w. (np. u Pankiewicza), są w tej technice trudne do prześledzenia.

Metodą pozwalającą ukazywać głębsze warstwy stratygraficzne jest fotografia lica obrazu w promieniach Roentgena. Rentgenogramy pozwalają uczynić autorskie podmalowania i zmiany kompozycji, o ile wykorzystane do nich zostały zawierające ciężkie metale, pochłaniające promienie X pigmenty, jak biel ołowiana lub cynober. Wykrycie autorskiej korekty ustawień postaci, wykorzystania innego obrazu jako podobrazia, czy wykonania podmalowania światła karnacji lub szat bielą ołowianą, to najczęstsze zastosowanie techniki. Pozwala ona też na wizualizowanie



Dwie czerwienie organiczne leżące jedna na drugiej. Jaśniejsza zawiera kredę, niewielkie dodatki cynobru i została osadzona na substracie zawierającym cynę. Czerwień ciemniejsza (po prawej) została osadzona na wodorotlenku glinu i zawiera ponadto fosfor (wyniki badań na diagramie powyżej uzyskane z analizy po linii na spektrometrze XRF)

splotu płótna czy usłojenie dewna, w przypadku podobrazia drewnianego, a także wszystkie konstrukcje mocujące i wzmacniające – zarówno metalowe, jak i drewniane. Obserwacja w promieniach IR oraz X wspomaga także rozróżnianie charakteru i zakresu ingerencji konserwatorskich. Za pomocą fotografii w promieniach Roentgena uwidoczniło wiele autorskich zmian, zarówno u twórców polskich, jak i zagranicznych. Liczne zmiany i powtórne wykorzystanie starych obrazów do namalowania nowych kompozycji w twórczości Michałowskiego

wykazala w swej monografii Joanna Szpor. Zmiany kompozycji występowały również w twórczości A. Gierymskiego (niepublikowany doktorat E. Doleżyńskiej-Sewerniak). W twórczości Pankiewicza, analizowanej przez autora w ramach dysertacji, stwierdzono autorskie zmiany w nielicznych obrazach, jednak o dość dużym znaczeniu i zakresie, m.in. w *Targu na kwiaty* (1890, MNP) oraz *Dziewczynce w czerwonej sukni* (1897, MN Kielce). Liczne zmiany kompozycji obserwowano również w obrazach impresjonistów, po raz kolejny podważając utarte opinie o swobodnym malowaniu zazwyczaj w jednym podejściu.

Na wstępne rozróżnianie użytych pigmentów, w znacznie większym zakresie niż obserwacja w promieniowaniu UV, pozwala obserwacja lica w podczerwieni w technice tzw. fałszywych kolorów. Rozróżnienie np. cynobru i minii, zieleni szmaragdowej i kobaltowej oraz innych kolorów może zostać wstępnie dokonane na podstawie analizy reflektogramu w podczerwieni przy użyciu odpowiednich filtrów i oprogramowania do obróbki obrazu. Dalsze opracowanie obrazu może polegać na dodawaniu lub odejmowaniu oraz nakładaniu na siebie obrazów otrzymanych w różnych pasmach promieniowania elektromagnetycznego. Warto nadmienić, że zarówno obraz rejestrowany w ultrafiolecie, jak i podczerwieni, można różnicować w długości fali poprzez użycie filtrów odcinających wybrane pasma.

Dla rozpoznania spodnich warstw technologicznych wykonuje się naszlify – przekroje poprzeczne próbek warstwy malarskiej. Zatopione w żywicy i precyzyjnie wyszlifowane, pozwalają na obserwację pod mikroskopem ilości i charakteru kolejnych warstw technologicznych, wielkości cząstki pigmentu itd. Obserwacja pod mikroskopem w promieniowaniu UV ułatwia rozróżnienie poszczególnych warstw, zwłaszcza werniksów. Dalszym badaniem przekrojów może być wykonanie analizy składu pierwiastkowego za pomocą mikros sondy elektronowej z analizatorem EDS. Wyznaczenie składu pierwiastkowego dla konkretnego koloru/warstwy, a nawet cząstki pigmentu pozwala na dość precyzyjną identyfikację



Pierwotny zarys przemalowanej autorsko sylwetki, zrekonstruowany na podstawie rentgenogramu



Rentgenogram z zaznaczonym obecnym zarysem postaci, fragment obrazu Józefa Pankiewicza *Targ na kwiaty*, 1890

pigmentu, o ile jest nieorganiczny. Umożliwia również określenie wypełniaczy (kredy, siarczany baru), czy nośników barwników organicznych (np. wodorotlenek glinu na podstawie zawartości Al).

Luźne próbki warstwy malarskiej można wykorzystać do zbadania zarówno składu pierwiastkowego, jak i innych metod pozwalających na rozróżnienie, obok nieorganicznych pigmentów, także organicznych barwników oraz spoiw. Metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF można wyznaczyć skład pierwiastkowy (jednak w większości instrumentów w podstawowym oprzyrządowaniu bez detekcji pierwiastków lekkich, w przeciwieństwie do badań EDS).

Techniką poszerzającą zakres stwierdzanych pigmentów jest spektroskopia Ramana. Wykorzystując rozpraszanie nieelastyczne odzwierciedla strukturę chemiczną substancji w postaci charakterystycznego widma. Śledząc charakterystyczne pasma można potwierdzać

obecność pigmentów poprzez porównania z materiałem referencyjnym. Ograniczeniem metody jest fluorescencja spoiw, w których zanurzony jest pigment, niemniej jest to bardzo istotna metoda komplementarna do techniki XRF, owocząca informacją już nie tylko o składzie w postaci pojedynczych pierwiastków, lecz o strukturze całego związku chemicznego lub mieszanin związków.

Analiza widm wskazujących na obecność grup funkcyjnych pozwala na rozróżnianie również związków organicznych w technice spektroskopii w podczerwieni (IRS). Obok barwników organicznych (jak alizaryna, czy karmin koszenila) możliwe jest identyfikowanie żywic, olejów.

Inną metodę badania spoiw stanowi chromatografia (gazowa, cieczowa, cienkowarstwowa). Pozwala ona na oznaczenia oleju orzechowego, lnianego lub makowego oraz wstępne stwierdzenie dodatku żywicy, takich jak damara czy mastyks. Gdy rozszerzona zostanie

o spektrometrię mas (GC-MS), wyniki są dużo dokładniejsze i bardziej prawdopodobne.

W przypadku gdy dysponujemy dużą ilością próbki, pomocna w pełnym oznaczeniu składu krystalicznych związków nieorganicznych jest metoda EDX. Na podstawie pomiaru widm interferencyjnych światła, oddających wewnętrzną strukturę kryształów, można stwierdzić obecność konkretnego związku chemicznego. Takie badania pozwalają odróżnić np. żółcień cynowo-olowiową I i II rodzaju czy zieleń Scheelego od innych bazujących na miedzi, dokładne oznaczenie składu, np. mieszanin dziewiętnastowiecznych żółcień chromowych o sporym stopniu zróżnicowania, a także na precyzyjne oznaczenie dodatków, takich jak glinki, kreda, gips, dolomit, krzemionka i inne, które mogą charakteryzować konkretną farbę danego artysty. Z taką dokładnością porównywania odmian farb dla związków organicznych mamy do czynienia w przypadku spek-

troskopii w podczerwieni z wykorzystaniem transformaty Fouriera (FTIRS).

Rozróżnianie konkretnych pigmentów wspomaga również mikroskopia skaningowa wykorzystująca do obrazowania strumienie elektronów, a także mikroskopia w świetle spolaryzowanym. Natomiast do badania oleju pod względem datowania uzyskuje się ostatnio obiecujące wyniki metodą rezonansu paramagnetycznego EPR.

Dla uzyskania właściwych wyników istotne jest komplementarne używanie możliwie wielu metod. Znaczenie ma też kolejność wykonywanych badań, od większego stopnia ogólności, w kierunku badań bardziej szczegółowych, a zwłaszcza duże doświadczenie w interpretacji wyników oraz wyciąganiu wniosków z kilku analiz zestawionych ze sobą. Odpowiednia kolejność przeprowadzonych badań może ponadto zminimalizować ilość pobranych próbek, a nawet pozwolić na otrzymanie miarodajnych wyników na bazie analiz zupełnie nieważnych. Duży wysiłek badaczy jest skierowany aktualnie na tworzenie wymiernych, szerokich porównawczych baz danych wyników dla oryginalnych materiałów historycznych. Dysponując właściwą biblioteką widm oraz kolekcją próbek, np. farb historycznych, można bardzo zmniejszać ilość pobranych próbek oraz wspomagać precyzję wyników. Budowaniu takich baz danych sprzyjają oryginalne materiały zostawione po artystach w postaci tub farb, palet, a także spoiw. Pełne ich przebadanie pozwala na ustalenie charakterystycznych, indywidualnych upodobań artysty, jednocześnie pogłębiając wiedzę na temat technologii danego okresu w ogóle. Takie badania prowadzone są obecnie przez autora na spuściznie Jana Matejki i przynoszą bardzo obiecujące wyniki. Ilość dokładnie określonych używanych przez artystę farb przekracza 50, a są wśród nich bardzo charakterystyczne i znajdowane tak w tubkach farb, jak i na paletach oraz obrazach, i to w przypadku tych ostatnich dzięki wykorzystaniu przenośnego spektrometru XRF, bez potrzeby pobrania próbki. Analiza składu pierwiastko-

wego farb, nawet bez możliwości docierania do palet czy tubek po artyście, a tylko w oparciu o badania obrazów, pozwoliła, w ramach mojej dysertacji poświęconej twórczości Józefa Pankiewicza, na zidentyfikowanie ponad 20 farb używanych przez artystę. Względna łatwość i szybkość pomiaru umożliwiła objęcie badaniami kilkadziesiąt obrazów i wyznaczyć charakterystyczne dla samego Pankiewicza pigmenty. Część z nich można ponadto uznać za datujące w twórczości malarza. Fioletu kobaltowego używał nie wcześniej niż w 1908 r., czerwieni kadmowej od około 1917 r. natomiast w latach 20. XX w. w pejzażach pojawia się wcześniej używana rzadko zieleń kobaltowa. Charakterystyczne jest też stwierdzenie w obrazach Pankiewicza spoiwo, zwłaszcza w niektórych okresach obficie używana żywica kopalowa jako dodatek do oleju. Tego typu „przesiewowe” badania dużej liczby obrazów jednego artysty pod kątem wybranym aspektów warsztatowych, mogą być bardzo pomocne przy definiowaniu charakterystycznych cech warsztatu danego malarza, wspomagając datowanie, rozstrzygnięcie o autorstwie i wykrywanie fałszerstw. Nawet znajomość zarówno ogólnych cech, jak sposób kładzenia farby, czy budowania rysunku (dla Pankiewicza świetnie uwidocznionych w rentgenogramach) w powiązaniu z bardzo szczegółową analizą pigmentów i spoiw, przysparza ogromnej wiedzy cennej nie tylko dla konserwatorów, ale i historyków sztuki, uczestników rynku aukcyjnego, czy wreszcie dla służb ochrony mienia narodowego. W niniejszym artykule skupiłem się z racji moich zainteresowań badawczych na zasygnalizowaniu takich możliwości dla dzieł malarskich, niemniej podobnie jest z rzeźbą, przedmiotami z metalu, czy obiektami archeologicznymi. To badania składu pierwiastkowego (metodą XRF) pozwalają odbudowywać trasy wędrówek człowieka pierwotnego, używającego na Alasce kamieni bezspornie wydobytych w Ameryce Środkowej lub na przesuwaniu datowania rzeźby *Wilczyca Kapiolińskiej* z okresu późnoantycznego

(według historyków sztuki – na podstawie analizy stylistycznej) na dojrzałe średniowiecze – dzięki precyzyjnym danym danych składowych i proporcji stopów. Podobna praca została rozpoczęta (z całą specyfiką złożonej problematyki) również dla malarstwa sztalugowego. Niekorzystanie z dotychczasowej niepełnej, jednak już dość szerokiej i wciąż rozwijanej wiedzy gromadzonej na styku chemii, fizyki, technologii i historii sztuki, jest marnotrawieniem wielu szans na pełne rozpoznanie obiektu o wartości kulturowej, a ostatnio również niebagatelnej, a skłaniającej do przestępstw – rynkowej. Wykorzystanie dość prostego w obsłudze przenośnego spektrometru XRF pozwala żywić nadzieję na głęboki rozwój wiedzy technologicznej, zwłaszcza że w sukurs idą za nim coraz precyzyjniejsze, również przenośne aparaty do analizy w spektroskopii Ramana oraz w podczerwieni.

Na zakończenie zestawiam dla przykładu skrótowe wyniki otrzymane dla obrazu Józefa Pankiewicza *Targ na kwiaty* (1890, MNP), na podstawie badań lica przenośnym spektrometrem XRF (paleta pigmentów), oraz próbek metodą chromatografii gazowej i spektroskopii FTIR poszerzanej o GC-MS w przypadku spoiw. W jednowarstwowej zaprawie stwierdzono spoiwo olejne, w warstwie malarskiej olej lniany z dodatkiem żywicy kopalowych. Pigmenty stwierdzone na obrazie: biel ołowiana, miejscami biel cynkowa, żółcień kadmowa, żółcień chromowa ciemna, żółcień strontowa, żółcień organiczna (zawierająca Cu), cynober, czerwień organiczna osadzona na związkach cyny (zawierająca ponadto Cu), czerwień organiczna osadzona na wodorotlenku glinu (zawierająca ponadto kredę oraz śladowo P, Cl, K) [jasnopomarańczoworóżowa fluorescencja w UV na przekrojach], fiolet organiczny, zieleń szwajnfurcka, zieleń szmaragdowa, prawdopodobnie ziemia zielona, błękit kobaltowy, błękit miedziowy, błękit organiczny (prawdopodobnie indygo), ceruleum, czerń węglowa, umbra palona, siena palona, ugiel. ■ Fot. autor