

Paweł Karaszkiewicz

Utlenione pigmenty ołowiowe w malowidłach ściennych i przywracanie ich pierwotnych barw

Ochrona Zabytków 45/3 (178), 240-241

1992

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

UTLENIONE PIGMENTY OŁOWIOWE W MALOWIDŁACH ŚCIENNYCH I PRZYWRACANIE ICH PIERWOTNYCH BARW

Mała trwałość bieli ołowiowej ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}/\text{OH}/_2$) i minii (Pb_3O_4) w malowidłach ściennych znana była od dawna¹. Objawia się ona zmianą barwy tych pigmentów na brązową, fioletową lub czarną. Przyczyną tych zmian jest utlenienie jonów ołowiatych (Pb^{2+}) do ołowiowych (Pb^{4+}). Końcowy produkt tej reakcji – PbO_2 (platernyt) jest barwy brązowej a produkty pośrednie, stałe roztwory tlenków ołowiu na II i IV stopniu utlenienia mogą w zależności od składu przyjmować barwy od żółtej (PbO) poprzez czerwoną ($\text{PbO}_{1,33} = \text{Pb}_3\text{O}_4$, minia) do brązowej, fioletowej lub czarnej ($\text{PbO}_{1,66} = \text{PbO}_{1,98}$), wydaje się więc, że i one mogą występować w zmienionych malowidłach².

Reakcja utleniania powodowana jest przez różne czynniki: mikroorganizmy³, środowisko zasadowe⁴, wysoką wilgotność i światło⁵, jednakże, jak dotąd mechanizm przemiany nie został dostatecznie wyjaśniony⁶. Ponieważ ciemnienie pigmentów ołowiatych zasadniczo zmienia wygląd i odbiór estetyczny malowideł, przywrócenie im pierwotnej lub zbliżonej do pierwotnej barwy umożliwia uzyskanie oryginalnej kolorystyki polichromii. Zagadnieniem rekonwersji pociemniałej bieli ołowiowej zajmowali się Matteini i Moles⁷. Stwierdzili oni, że możliwa jest redukcja Pb^{4+} do Pb^{2+} nadtlenkiem wodoru (H_2O_2) w środowisku kwaśnym: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ponieważ czynnikiem zakwaszającym jest kwas octowy (OOH), produktem reakcji powstającym w jej pierwszej fazie jest octan ołowiaty ($\text{Pb}/\text{CH}_3\text{COO}/_2$), który wskutek hydrolizy i reakcji z CO_2 z powietrza przechodzi po pewnym czasie ponownie w $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Autorzy metody wykorzystali opracowany przez siebie środek: 0.6-1% roztwór H_2O_2 w wodzie zakwaszonej 1% CH_3COOH m.in. do odbarwiania pociemniałych fresków Cimabuego w katedrze w Asyżu.

¹ C. Cennini, *Rzecz o malarstwie*, Wrocław 1955.

² E. F. Belenkij, H. W. Riskin, *Chimija i tehnologija pigmentow*, Moskwa 1949.

³ J. P. Petrushkova, N. N. Lyalikova, *Microbiological degradation of lead containing pigments in mural paintings*, „Studies in Conservation”, 31, 1986, s. 65-69.

⁴ M. Mateini, A. Moles, *The reconversion of oxidized white lead in mural paintings: a control after a five year period*. ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting, Ottawa 1981.

⁵ R. L. Feller, *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 1. Washington 1986.

⁶ Ibidem.

⁷ M. Mateini, A. Moles, op. cit.

Opisaną metodę, po jej modyfikacjach, zastosowano do przywrócenia pierwotnego kolorytu fragmentom dwóch malowideł ściennych w Polsce.

1. Malowidła ze sklepienia krużganków z klasztoru benedyktynów w Tyńcu (XVI w.). Malowidła to było już po konserwacji, a zmiany barwy wystąpiły prawdopodobnie wskutek zawilgocenia spowodowanego awarią sieci wodociągowej. Badania wykazały, że w zmienionych partiach występuje biel ołowiowa, niewielka ilość czerwonego pigmentu żelazowego i związek ołowiu barwy czarnej. W reakcji z KI^8 stwierdzono obecność jonów Pb^{4+} , co sugeruje, że związek ten zawiera PbO_2 . W uszkodzonych partiach malowidła nie stwierdzono występowania mikroorganizmów⁹.

2. Średniowiecznym malowidłem ze ściany wschodniej w kościele Św. Jana i Św. Katarzyny w Świerzawie (woj. jeleniogórskie). W odróżnieniu od dotychczas przedstawionych eksperymentów, w tym wypadku zmienionym pigmentem była minia. Zmiana barwy wystąpiła przede wszystkim na powierzchni polichromii, przeważał kolor czarny lub fioletowo czarny.

Próby odbarwienia wykonano następująco: wilgotną bibułkę japońską o kształcie odbarwianego fragmentu nakładano na powierzchnię malowidła i zwilżano mieszaniną redukującą. Postępy reakcji obserwowano przez bibułę, w razie potrzeby nanosząc pędzlem nowe porcje odczynnika. W doborze stężeń H_2O_2 i CH_3COOH kierowano się szybkością zachodzenia reakcji redukcji. W przypadku malowidła z Tyńca reakcja ta zachodziła szybko, użyto więc roztworu o stężeniu małym ($\text{H}_2\text{O}_2 - 0,5\%$, $\text{CH}_3\text{COOH} - 0,5\%$). W malowidle ze Świerzawy, gdzie proces utlenienia był bardzo zaawansowany, zastosowano nieco wyższe stężenia ($\text{H}_2\text{O}_2 - 1\%$, $\text{CH}_3\text{COOH} - 1\%$), gdyż próby z roztworami bardziej rozcieńczonymi nie dawały wyników.

W obu przytoczonych wypadkach uzyskano pozytywne rezultaty. Malowidła w Tyńcu odzyskały swój pierwotny kolor i części odbarwiane nie różnią się od fragmentów niezmiennych. W malowidle ze Świerzawy również odtworzono pierwotny, czerwony kolor, zaobserwowano jednak nieznaczne zabielenie powierzchni, pochodzące od końcowego produktu reakcji – bieli ołowiowej. Zmiana ta nie rzutuje jednak w zasadniczy sposób na

⁸ Reakcja polega na identyfikacji wolnego I_2 powstającego wskutek utlenienia I^- przez chlor wydzielający się z HCl utlenionego jonami Pb^{4+} .

⁹ Marek Sawicki, komunikat prywatny.

odbiór estetyczny malowidła. Po upływie trzech lat od wykonania pierwszych prób, we fragmentach odbarwionych nie zaobserwowano żadnych zmian.

Opisana metoda umożliwia przywrócenie pierwotnej, zgodnej z intencjami twórców, barwy polichromii. Zwraca

ca uwagę możliwość wykorzystania jej nie tylko w odniesieniu do bieli ołowiowej, ale także, przy zachowaniu odpowiednich środków ostrożności (stałej kontroli procesu rekonwersji), także do minii.

Paweł Karaszkievicz

OXIDIZED LEAD PIGMENTS IN MURALS AND THE RESTORATION OF THEIR ORIGINAL HUES

Attempts were made to restore original hues to murals executed with lead pigments: white and red. In both

cases positive effects were obtained. The procedure was subsequently recorded.

(translated by A. Rodzińska-Chojnowska)

JAN RUTKOWSKI

BADANIE W PODCZERWIENI MALOWIDŁA „MATKA BOSKA Z DZIECIĄTKIEM” Z KOCINY

Badanie malowideł sztalugowych w podczerwieni należy do technik rutynowych. Rozwój stosowania podczerwieni polegał z jednej strony na używaniu coraz bardziej zaawansowanej aparatury (od fotografii na uczulonym materiale aż po kamery TV z lampami analizującymi typu Vidicon)^{1,2}, z drugiej zaś – na coraz dokładniejszym badaniu poszczególnych obiektów³.

Zastosowanie podczerwieni do badania malowideł daje trzy różne możliwości. Po pierwsze, możliwe jest wykrywanie wtórnych działań na obiekcie (podobnie jak w badaniach w ultrafiolecie). Po drugie, podczerwień pozwala niekiedy uczytelnić niewidoczne w białym świetle napisy czy też większe partie obrazu. Po trzecie wreszcie, penetracja promieniowania podczerwonego, lepsza niż promieniowania widzialnego, w głąb warstw malarskich stwarza możliwość ujawnienia w niektórych wypadkach rysunku autorskiego. Ta ostatnia zależna jest od obecności rysunku, rodzaju materiału użytego przy rysowaniu oraz czułości spektralnej w podczerwieni zastosowanego detektora. Wymienione warunki ograni-

czają istotnie liczbę obiektów, na których obserwuje się w podczerwieni rysunek autorski. Podobne ograniczenia można podać dla wspomnianych wcześniej możliwości, dlatego metody nie można uznać za uniwersalną.

Niniejszy komunikat ma na celu przedstawienie wyników badań w podczerwieni obrazu *Matka Boska z Dzieciątkiem* z kościoła parafialnego w Kocinie (woj. kieleckie). Malowidło to jest datowane na drugą połowę XV w. i przez historyków sztuki zaliczane do typu *Matka Boska Piekarska*⁴.

Fotografie w podczerwieni na uczulonym materiale (w Polsce zazwyczaj ORWO I 850-950) pozwalają na rejestrację promieniowania podczerwonego o długości do 800-950 nm. Zastosowanie takiego materiału, nawet przy doskonałej jakości zdjęcia, pozwala jednak uczytelnić rysunek jedynie w niektórych partiach obiektu, np. pod warstwami zawierającymi głównie biel.

W Pracowni Fizyki Stosowanej WKDS do oględzin w podczerwieni stosuje się prosty przetwornik elektronowo-optyczny, stanowiący wyposażenie mikroskopu binokularnego „MIFRA”, produkowanego przez PZO. Obiektów mikroskopu został tu zastąpiony obiektywem aparatu fotograficznego (ogniskowa 50 mm), co pozwoliło wygodnie obserwować większe partie powierzchni malowidła.

¹ Van Asperen de Boer, J. R. J., *Reflectography of paintings using an infrared television system*, „Studies in Conservation”, 14, 1969, s. 96.

² Van Asperen de Boer, J. R. J., *A note of the use an improved infrared vidicon for reflectography of paintings*, „Studies in Conservation”, 19, 1974, s. 97.

³ K. Nicolaus, *Infrarotuntersuchung von Gemälden*, „Maltechnik Restaura”, 82, 1976, s. 73.

⁴ Konserwacja tego dzieła była przedmiotem pracy magisterskiej Agaty Nowak, prowadzonej przez doc. Małgorzatę Schuster-Gawłowską.

