

Elżbieta Szmit-Naud

Zmiany wyglądu punktowań w malarstwie sztalugowym : bielenie powodowane przez niektóre białe pigmenty

Ochrona Zabytków 53/1 (208), 69-76

2000

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.

ZMIANY WYGLĄDU PUNKTOWAŃ W MALARSTWIE SZTALUGOWYM — BIELENIE POWODOWANE PRZEZ NIEKTÓRE BIAŁE PIGMENTY

Retusze konserwatorskie, czyli punktowania wbrew staraniom i oczekiwaniom konserwatorów nierzadko z biegiem czasu zmieniają swoje zabarwienie i niekorzystnie wyróżniają się na tle oryginalnej warstwy malarskiej. Często zmiany te wiążemy z efektami optycznymi starzenia się spoiw, nie dostrzegając roli, jaką mogą czasem odgrywać w tym procesie pigmenty.

Łatwo zauważalną zmianą retuszowanych partii obrazów jest m.in. bielenie części punktowanych z udziałem białych pigmentów — takich jak partie nieba, karnacje, jasne szaty, kamienna architektura etc., które z biegiem czasu sprawiają wrażenie jakby odbarwionych, właśnie zbielałych. Zmiany są nierzadko bardzo widoczne i przyciągają uwagę widza (il. 1 i 2).

Badania zbielałych retuszy

W celu ustalenia prawdopodobnych przyczyn powstania wspomnianych zmian poddano badaniom zbielałe retusze z kilkunastu różnych obiektów konserwowanych w różnym czasie i retuszowanych przy użyciu odmiennych technik (tabela 1). Obrazy te przechowywane były w galeriach muzealnych lub w magazynach czy też w pracowni konserwatorskiej¹. W wielu przypadkach odnotowane przeze mnie zbielenia mogły powstać już wiele lat temu.

Wspólną cechą charakterystyczną zbielałych retuszy w poniżej przedstawionych przykładach było to, że w przypadku obrazów pokrytych werniksem końcowym w miejscach zmienionych, widoczna była w UV jasna (najczęściej szarawa) fluorescencja, podczas gdy nie zmienione retusze (w ciemnych partiach, np. roślinności) widoczne były w sposób typowy dla niezbyt starych uzupełnień, tj. jako ciemne plamy nie wykazujące własnej fluorescencji. Połysk na partiach zmienionych nie różnił się od połysku pozostałej powierzchni obrazu, przy pobieraniu próbek jednak werniks na tych partiach często wykazywał kruchość. Zbielałe retusze, nie zaizolowane werniksem końcowym, we fluores-

scencji UV miały wygląd jaśniejszy od punktowań nie zmienionych. Retusze te zachowywały spoistość, ale przy pocieraniu powierzchni czasem ulegały ścieleniu (przykład ósmy w tabeli 1). Fluorescencja w UV i opisane właściwości mechaniczne zmienionych partii retuszu mogłyby wskazywać na zmiany zaistniałe w spoiwie punktowania czy w werniksie je przykrywającym.

Próbki pobrane ze zbielałych retuszy poddano badaniom składu pigmentowego metodami fluorescencji i dyfrakcji rentgenowskiej (il. 3 i 4)².

Wszystkie przebadane zbielałe retusze zawierały biel cynkową lub biel tytanową, będącą anatazową odmianą krystaliczną dwutlenku tytanu, albo też oba te pigmenty jednocześnie. W przedstawionych poniżej przypadkach zbielenia występujące w retuszach wykonanych z udziałem tlenku cynku wydają się często silniejsze od tych zawierających anataz.

Przypuszczalnie dlatego konserwatorzy malarstwa już dość dawno zaczęli wiązać występowanie bielenia i „kredowania” retuszy i izolujących warstw werniksu z działaniem bieli cynkowej³. Zjawiska określane jako kredowanie (*chalking*) i zbielenia występują nie tylko w warstwach malarskich zawierających tlenek cynku, czyli biel cynkową, lecz także dwutlenek tytanu, czyli bieli tytanową. Mechanizmy zjawiska kredowania zachodzącego w tych przypadkach zostały wyjaśnione na drodze teoretycznej i eksperymentalnej przede wszystkim na przykładzie tlenku tytanu⁴. Zarówno biel cynkowa, jak i biel tytanowa, będąc pigmentami trwałymi i stabilnymi, są jednocześnie silnymi absorberami UV — co mogłoby się wydawać korzystne, gdyż dzięki temu osłaniałyby spoiwo pochłaniając energię przyczyniającą się do jego degradacji⁵. Tlenek cynku był dodawany do olejnych farb artystycznych zawierających inne rodzaje bieli, by zredukować żółknięcie, oraz do ich mieszanin z alizaryną aby ograniczyć płowienie. Z drugiej strony jednak stwierdzono blaknięcie mieszanin bieli cynkowej z błękitem pruskim lub pigmentami organicznymi w obecności światła⁶. Przy udziale tlenu, wil-

1. Np. serie obrazów z katedry w Malines przez wiele lat przechowywane były w pracowni Institut Royal du Patrimoine Artistique w Brukseli, gdzie stopniowo były poddawane konserwacji; zbielenia zaobserwowano jeszcze podczas pobytu obrazów w pracowni.

2. Analizy XRF i XRD w laboratoriach Institut Royal du Patrimoine Artistique w Brukseli wykonał L. Maes, a XRD w Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN w Warszawie wykonał dr S. Gierlotka. W przypadku „?” — niepewny wynik analizy XRD.

3. W latach sześćdziesiątych pisali na ten temat R. Feller, *Problems in Retouching: Chalking of Intermediate Layers*, „Bulletin of American Group IIC” 1966, t. 7, nr 1, s. 32–34.; B. Marconi, *Chalking or Fading of Retouches. Whitish Appearance on Flesh Parts*, ICOM, Brussels 1967.

4. H. G. Völtz, G. Kampf, H. G. Fitzky, A. Klaeren, *The Chemical Nature of Chalking in the Presence of Titanium Dioxide Pigments*, (w:) *Photodegradation of Coatings*, ed. S. P. Pappas, F. H. Winslow, *Advances in Chemistry*, Series 151, Washington 1981, s. 163–182; J. Ciabach, *Badania dotyczące starzenia i stabilizacji współczesnych werniksów malarskich*, Toruń 1994, s. 35.

5. P. M. Whitmore, C. Bailie, *Studies on the Photochemical Stability of Synthetic Resin-Based Retouching Paints: the Effects of White Pigments and Extenders*, (w:) *IIC Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 1990, Cleaning, Retouching and Coatings*, Brussels 1990, s. 144–149.

6. H. Kuhn, *Zinc White*, (w:) *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, t. 1, New York–Oxford 1986, s. 172, 174; M. Laver, *Titanium Dioxide Whites*, tamże, t. 3, 1997, s. 314.



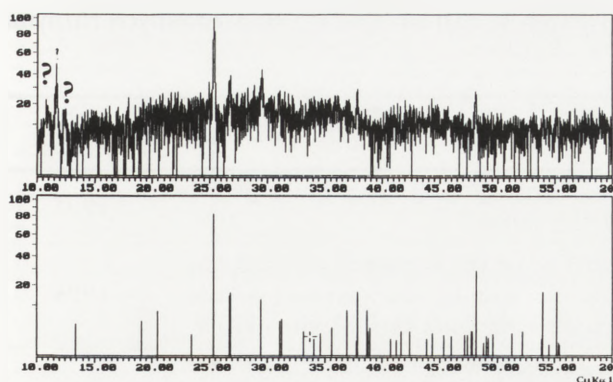
1. Fragment tła obrazu Wojciecha Kornelego Stattlera, „Portret Aleksandra i Adama Potockich” z Muzeum Narodowego w Warszawie (MP 268 MNW). Zbielale retusze. Fot. W. Górski i A. Skowroński

1. Fragment of the background in the "Portrait of Aleksander and Adam Potocki" by Wojciech Korneli Stattler, the National Museum in Warsaw (MP 268 MNW). Milkiness in retouches. Photo: W. Górski and A. Skowroński



2. Fragment obrazu Thomasa Wijcka, „W porcie” z Muzeum Narodowego w Poznaniu (MO 1146). Zbielale retusze. Fot. E. Szmit-Naud

2. Fragment of "In a Port" by Thomas Wijck, the National Museum in Poznań (MO 1146). Milkiness in retouches. Photo: E. Szmit-Naud



3. Dyfraktogram próbki zbiałego retuszu z obrazu Thomasa Wijcka, „W porcie” z Muzeum Narodowego w Poznaniu (MO 1146). Wyk. dr S. Gierlotka, CBW PAN

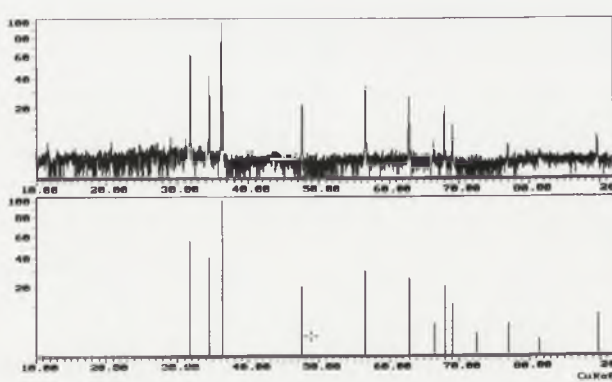
3. Diffraction pattern of “In a Port” by Thomas Wijck, the National Museum in Poznań (MO 1146). Executed by Dr. S. Gierlotka, CBW at the Polish Academy of Sciences

goci oraz przy dostępie światła zawierającego ultrafiolet, zarówno dwutlenek tytanu jak i tlenek cynku wykazują właściwości fotokatalityczne, tworząc z tlenem i grupami hydroksylowymi jony rodnikowe i wolne rodniki. W ten sposób uruchamiają mechanizm degradacji spoiw, której rezultaty są widoczne jako kredowanie lub samo zbielenie — gdy spoiwo jest odporne na utlenianie⁷. Aktywność fotochemiczna tych pigmentów może też mieć wpływ na blaknięcie mało odpornych pigmentów lub barwników z nimi zmieszanych, te jednak z zasady powinny być wycofane z palety konserwatora.

Jedną spośród dwu dostępnych w handlu odmian polimorficznych dwutlenku tytanu — anataz wykazuje w większym stopniu takie właśnie fotokatalityczne działanie. Pigment drugiej z produkowanych odmian, droższy i o lepszych parametrach użytkowych — rutil — jest zawsze modyfikowany w celu wyeliminowania tych ubocznych efektów związanych z aktywnością fotochemiczną dwutlenku tytanu. Anataz można oczywiście również w podobny sposób modyfikować, lecz jest to nieopłacalne — pigment ten produkowany jest raczej z myślą o zastosowaniu w przypadkach, w których np. związane z aktywnością fotochemiczną kredowanie nie stanowi problemu. Podobnie jest w przypadku tlenku cynku. Jako biały pigment ma on obecnie mniejsze znaczenie niż biele tytanowe. W literaturze uznaje się go za mniej fotoaktywny niż czysty dwutlenek tytanu. W przypadku tego pigmentu powodem powstawania zmian warstw malarskich objawiających się zbieleniem może być nie tylko aktywność fotochemiczna, lecz także chemiczna, np. tworzenie soli — mydeł z kwasowymi składnikami spoiw.

Z moich dotychczasowych obserwacji i badań wynika, że choć w pierwszym rzędzie powstaniem zmian

7. W przypadku bieli cynkowej w powstawaniu zmian może odegrać rolę także tworzenie mydeł z kwasowymi składnikami spoiw, a nie wyłącznie fotoaktywność tego pigmentu.



4. Dyfraktogram próbki zbiałego retuszu z obrazu Wojciecha Korneliego Stattlera, „Portret Aleksandra i Adama Potockich” z Muzeum Narodowego w Warszawie (MP 268 MNW). Wyk. dr S. Gierlotka, CBW PAN

4. Diffraction pattern of a sample of milkiness in the “Portrait of Aleksander and Adam Potocki” by Wojciech Korneli Stattler, the National Museum in Warsaw (MP 268 MNW). Executed by Dr. S. Gierlotka, CBW at the Polish Academy of Sciences

wywołanych przez wspomniane pigmenty zagrożone są retusze zawierające spoiwa łatwo utleniające się i ulegające degradacji (jak np. damara), to jednak także bardzo trwałe spoiwa — jak Paraloid B-72 — nie opierają się tym zmianom i to po upływie krótkiego czasu (np. trzeci przykład w tabeli 1)⁸.

Badania wybranych farb i pigmentów stosowanych do retuszu

Dla konserwatorów malarstwa istotna jest możliwość uniknięcia spowodowania zbieleń retuszy wskutek użycia nieodpowiednich farb czy pigmentów. Konieczna jest tu rzetelna informacja o materiałach, jakimi się posługujemy — w tym przypadku dane o typie bieli, którą zawierają farby czy suche pigmenty stosowane do retuszu. Dane zamieszczane standardowo w katalogach przez producentów z konserwatorskiego punktu widzenia często mogą być niewystarczające. W przypadku bieli cynkowej (biel chińska) już sama nazwa dostatecznie opisuje rodzaj pigmentu. Inaczej jest w przypadku bieli tytanowej, gdyż nazwa ta odnosi się do obu dostępnych odmian tego pigmentu. Wprawdzie materiały nierzadko adaptowane do wykonania punktowań (np. artystyczne akwarele czy farby akrylowe, a wcześniej i czasem jeszcze obecnie — farby olejne) nie są z założenia przeznaczone dla konserwatorów, lecz dla artystów, którzy nie domagają się informacji szerszych od standardowo podawanych. Niemniej jednak czasem także skład farb konserwatorskich nie jest scharakteryzowany na tyle precyzyjnie, by umożliwić użytkownikowi pełne rozeznanie. Prosta próba samodzielnego odróżnienia typu bieli cynkowej

8. E. Szmít-Naud, *Problem zbieleń w obrębie retuszowanych partii obrazów*, (w:) *Od badań do konserwacji*, Toruń 1998 (materiały z konferencji złożone do druku na UMK).

Tabela 1. Badania zbielałych retuszy obiektów konserwowanych w różnym czasie i retuszowanych różnymi technikami

L.p.	Autor i tytuł obrazu oraz miejsce ekspozycji	Lokalizacja zbielałych retuszy	Data konserwacji
1	N ^o 10 <i>Powieszenie św. Wiktora</i> z serii <i>Legenda św. Wiktora</i> , katedra St. Rombault w Malines	wokół prawego oka męczennika (jedyne zbielały retusze!)	1995
2	N ^o 13 <i>Miażdżenie kamieniami młyńskimi</i> z serii <i>Legenda św. Wiktora</i> , katedra St. Rombault w Malines	wszystkie retusze w jasnych partiach; karnacja męczennika, szara ściana i posadzka oraz herb, szata szarobłękitna króla	1995
3	N ^o 23 <i>Oblężenie Malines</i> z serii obrazów <i>Życie i męczeństwo św. Rombalda</i> , katedra St. Rombault w Malines	kilka retuszy w partii nieba	1994
4	Fryderyk Wilhelm Woelcker, <i>Portret Karola Fryderyka Augusta Brohma</i> , Muzeum Okręgowe w Toruniu	karnacja, biała chustka, 1 retusz w tle z prawej strony	1955
5	Edward Gillern, <i>Portret Fryderyka Longwalda</i> , Muzeum Okręgowe w Toruniu	w tle wzdłuż rozdarć	1968
6	<i>Portret Jerzego Wandolina Mniszcha</i> , Muzeum Okręgowe w Toruniu	tło, szary kaftan	1937?
7	Szkoła wenecka, <i>Pejzaż morski</i> , Muzeum Narodowe w Poznaniu	niebo, widoczne są nawarstwienia zbielałych retuszy	brak danych
8	Thomas Wijck, <i>W porcie</i> , Muzeum Narodowe w Poznaniu	niebo	brak danych
9	Poliptyk <i>Zwiastowania z jednorożcem</i> — scena <i>Zesłania Ducha Świętego</i> , Muzeum Narodowe w Warszawie	karnacje: apostoła przy prawej krawędzi obrazu i Matki Boskiej	przed 1963
10	Ołtarz grudziądzki — scena <i>Niesienia krzyża</i> , Muzeum Narodowe w Warszawie	ramię Chrystusa, zbroja żołnierza, mur bramy	1954
11	Krąg Mistrza z Zamku Lichtenstein, <i>Męczeństwo św. Wita</i> , Muzeum Narodowe w Warszawie	karnacje	brak danych
12	Wojciech Korneli Stattler, <i>Portret Aleksandra i Adama Potockich</i> , Muzeum Narodowe w Warszawie	na całej powierzchni obrazu w jasnych partiach	przed 1948?
13	Frans Post, <i>Pejzaż brazylijski</i> , Muzeum Narodowe w Warszawie	w partii nieba	przed 1949?
14	Pinturicchio, <i>Madonna z Dzieciątkiem i z Janem Chrzcicielem</i> , Muzeum Narodowe w Warszawie	w partii nieba, widoczne są nawarstwienia zbielałych retuszy	1952 i 1963

i tytanowej może być obserwacja fluorescencji w UV. Taka wstępna ocena nie nastęrcza trudności w przypadku suchego pigmentu (bez spoiwa) występującego pojedynczo, jednak w innych przypadkach może być utrudniona i w rezultacie błędna. W farbach pigmenty często znajdują się w mieszaninie i dodatkowym mylącym czynnikiem może być fluorescencja spoiwa. Poza

tym rozróżnienie bieli tytanowych anatazu i rutyłu tą metodą jest praktycznie niemożliwe.

Odnotowane przypadki zbieleń w konserwowanych w przeszłości obrazach skłoniły mnie do poddania analizie składu pigmentowego kilkunastu stosowanych popularnie — w przeszłości i aktualnie — białych farb i pigmentów. Badania zostały przeprowadzone metodami fluorescencji i dyfrakcji rentgenowskiej⁹.

9. Analizy XRF i XRD jak w przyp. 2 oraz na Wydziale Chemii UMK w Toruniu w Zespole Pracowni Analiz Instrumentalnych przez mgr Jerzego Rauchfleisza.

Dane o wykonaniu retuszy	Miejsce pobrania próbki	Wyniki analiz XRF lub XRD (zidentyfikowane składniki dominujące)
wykończenie pigmentami Winsor & Newton z Paraloidem B-72, podmalowanie akwarelowe?	nie pobierano — analiza <i>in situ</i>	Zn
retusz wykonany głównie akwarelami Winsor & Newton, zawerniksowany damarą, miejscowo wykończenie pigmentami z Paraloidem B-72	z partii posadzki	Zn
suchy pigment z Paraloidem B-72	retusz obok wieży	TiO ₂ anataz
brak danych, prawdopodobnie farby olejne, werniks końcowy prawdopodobnie damarowy	retusz na dolnej wardze	ZnO cynkit, Pb ₃ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ hydrocerusit
brak danych, prawdopodobnie farby olejne	punktowy retusz w tle	ZnO cynkit, TiO ₂ anataz, BaSO ₄ baryt
jw.	retusz z rękawa kaftana	ZnO cynkit, Pb ₃ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ hydrocerusit, PbCO ₃ cerusit?
jw.		Pb ₃ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ hydrocerusit, TiO ₂ anataz
jw., nawarstwienie retuszy, ostatnie retusze bez werniksu końcowego	z dużego retuszu w niebie z prawej strony	TiO ₂ anataz
brak danych	z retuszu na karnacji apostoła	ZnO cynkit
brak danych	retusz ze zbroi	ZnO cynkit, Pb ₃ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ hydrocerusit?
brak danych	retusz na karnacji męczennika	ZnO cynkit
brak danych	w tle z lewej strony	ZnO cynkit
brak danych	niebo z lewej strony	ZnO cynkit, TiO ₂ anataz, kalcyt CaCO ₃ , Pb ₃ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ hydrocerusit
brak danych	niebo, drobne retusze (z 1952 r. — nie poprawiane)	ZnO cynkit, Pb ₃ (CO ₃) ₃ (OH) ₂ hydrocerusit

Rezultaty dotychczasowych analiz przedstawione są w tabeli 2.

Jak wykazują analizy, badane białe pigmenty często są bądź mieszaninami odmian, bądź też zawierają domieszki innych białych pigmentów¹⁰. Jedynie dwa spośród zbadanych produktów określane jako biel tytanowa zawierają rutyłową odmianę tego pigmentu, nie

powinny więc powodować zbieleń ani kredowania (w tabeli 2, l.p. 3 i 13).

Wyciągnięcie jednoznacznych wniosków z rezultatów pozostałych analiz nie jest automatyczne. Fotoaktywność pigmentu może być zredukowana przez odpowiednie powlekanie jego cząsteczek lub modyfikowanie struktury sieci krystalicznej w procesie pro-

10. Dodatek wypełniaczy takich jak baryt lub gips, a w tym przypadku kalcyt, do bieli tytanowej jest przyjęty i stosowany ze względu na wysoką cenę dwutlenku tytanu.

Tabela 2. Analiza składu pigmentowego białych farb i pigmentów

L.p.	Rodzaj farby lub pigmentu	Nazwa i producent	Opis składu podany przez producenta*	Wyniki analizy XRD
1	Suchy pigment biel cynkowa	biel cynkowa, CEFARM	tlenek cynku	ZnO cynkit
2	Suchy pigment biel tytanowa	Titanium White, 757, Maimeri, Colori in polvere per affresco o tempera	Titanium Dioxide PW6 77891 (dwutlenek tytanu)	TiO ₂ anataz
3	Suchy pigment biel tytanowa	biel tytanowa rutył, nr kat. 4620, Kremer	PW 6 77891 dwutlenek tytanu rutył	TiO ₂ rutył
4	Akwarela biel chińska (kostka)	chinese white 108, Rembrandt Artists' Water Colour Aquarelle, series 1, Talens	tlenek cynku PW4 77947	ZnS sfaleryt, ZnO cynkit, CaSO ₄ 2H ₂ O
5	Akwarela biel chińska (kostka)	chinese white, 0101 150 SL, series 1, Artists' Watercolours Winsor & Newton	tlenek cynku PW4 77947	ZnO cynkit, ZnS sfaleryt i wurcyt
6	Akwarela biel cynkowa (kostka)	biel cynkowa, nr 302, M. Karmański	—	ZnO
7	Akwarela biel tytanowa (kostka)	biel tytanowa, nr 303, M. Karmański	—	ZnO, TiO ₂ rutył
8	Akwarela biel tytanowa (tuba)	titanium white, 502, series LM, Artists Extrafine Water Colours, Maimeri	Titanium Dioxide PW6 77891 (dwutlenek tytanu)	TiO ₂ rutył, TiO ₂ anataz
9	Gwasz biel	White 100, series 1, Plakatverf/gouache, Talens	—	BaSO ₄ baryt, TiO ₂ anataz
10	Farba akrylowa biel tytanowa	Titanium White 105, Rembrandt Acrylic Colour, Talens	Titanium Dioxide PW6 77891 (dwutlenek tytanu)	TiO ₂ rutył, CaCO ₃ kalcyt, TiO ₂ anataz
11	Farba akrylowa biel tytanowa	Titanium White 009, series A, Cryla Flow, Artists' Acrylic Colour Rowney	dwutlenek tytanu	TiO ₂ rutył, TiO ₂ anataz
12	Farba żywiczna mastyksowa biel tytanowa	Titanium White 702, Restoration Extrafine Varnish Colours, Maimeri	Titanium Dioxide, Zinc Oxide PW6 77891–PW4 77947 (dwutlenek tytanu, tlenek cynku)	TiO ₂ rutył, ZnO cynkit
13	Farba żywiczna ketonowa biel tytanowa	Bianco di Titanio, RestaurArte, Maimeri	—	TiO ₂ rutył, CaCO ₃ kalcyt

* Informacje o składzie farb zaczerpnięto z dostępnych katalogów. Symbole, np. PW6 77891, określają pigment wg międzynarodowego indeksu.

dukcji. Producenci farb i pigmentów artystycznych nie podają jednak wprost czy i jak pigmenty są modyfikowane. Dlatego m.in. trudno przesądzić, bez dodatkowych testów porównawczych, jak duże ryzyko wystąpienia zbieleń istnieje przy zastosowaniu farb zawierających, oprócz odmiany rutyłowej TiO₂ (standardowo modyfikowanej), także domieszkę anatazu (w tabeli 2, l.p. 8, 10, 11). Podobnie w przypadku

mieszanin „dobrej” rutyłowej bieli tytanowej z tlenkiem cynku.

Obserwacje, których dokonałam podczas testów starzeniowych wybranych materiałów do retuszy malarzkich potwierdziły teoretyczne przewidywania. Próbkę barwnych wymalowań akwarelami Rembrandt Talensa mieszaninami „czystych” kolorów z bielą chińską (tabela 2, l.p. 4) wyraźnie zbielały (il. 5a)¹¹. War-

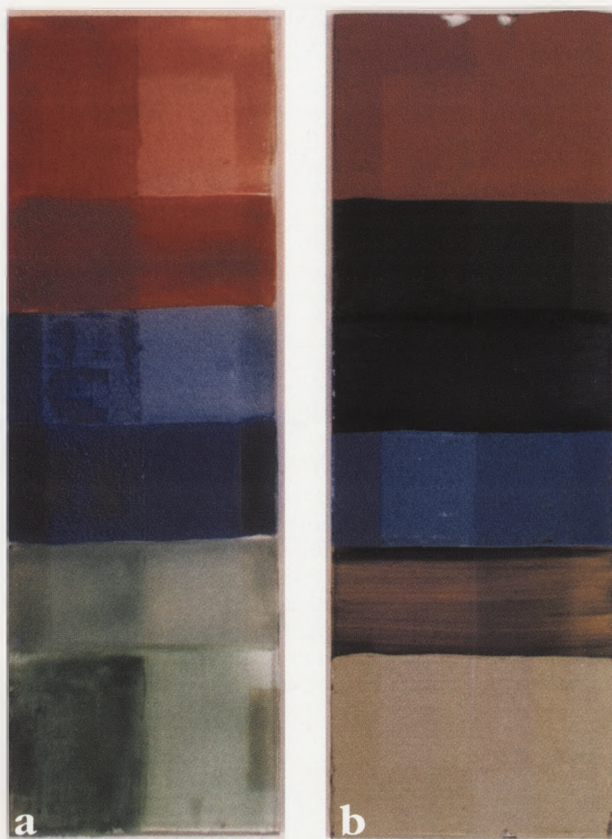
11. Zbielenie „czystych” próbek ultramaryny (silne) i ceruleum (nieznaczne) skłoniło mnie do zbadania ich składu pigmentowego.

W Ultramarine light 505 (Rembrandt Artists' Water Colour Aquarelle, series 2 Talens) stwierdzono dodatek PbCO₃ ceruzytu i ZnO

stwy malarskie wykonane spoiwami z barwnymi pigmentami z rutyłową bielą tytanową Titanium White 644 z serii Artists' Pigments Winsor & Newton, poddane identycznemu testowi, zachowały się bardzo dobrze¹², natomiast z odmianą anatazową tego pigmentu (Maimeri, w tabeli 2, l.p. 2) wykazały wyraźną tendencję do bielenia i kredowania. Żywiczna farba konserwatorska biel tytanowa 702 Maimeri (w tabeli 2, l.p. 13) — zawierająca prócz rutyłowej odmiany dwutlenku tytanu dodatek ZnO — zastosowana w mieszaninach z barwnymi pigmentami w wielu, choć nie we wszystkich przypadkach dała również widoczny efekt zbielenia (il. 4)¹³. Szersze skomentowanie tego złożonego problemu wymaga dalszych badań.

Wnioski z dotychczasowych badań białych farb przydatne w praktyce konserwatorskiej

Dbając o to, by nie zniweczyć estetycznego efektu konserwatorskich retuszy wskutek niewłaściwego doboru materiałów, musimy zwracać baczniejszą uwagę nie tylko na rodzaj spoiwa, światłotrwałość pigmentu czy farby, ale także na skład pigmentowy stosowanej palety. W świetle zebranych doświadczeń przy wykonywaniu retuszy należy zrezygnować ze stosowania bieli cynkowej. Wskazane jest zrezygnowanie z farb dekoracyjnych, gwaszy czy studyjnych, nie tylko z powodu jakości spoiwa, ale i ze względu na typ stosowanych pigmentów. Farby te mogą zawierać biel tytanową w tańszej, anatazowej odmianie, odpowiedzialnej za efekt bielenia wykonanych z jej udziałem uzupełnień — jak gwasz Talensa (w tabeli 2, l.p. 9), czy farba o nazwie Permanent White spośród Designers Gouache Colours firmy Winsor & Newton¹⁴. Większość z badanych bieli tytanowych, będących farbami artystycznymi, zawiera dodatki pigmentów mogących powodować kredowanie i bielenie (tlenek cynku i dwutlenek tytanu anataz)¹⁵, nie są więc one całkowicie pewne z punktu widzenia zagrożenia spowodowania zmian retuszu. W zestawie przebadanych materiałów jako „bezpieczne” wskazać można pigment biel tytanowa rutil Kremera i farbę biel tytanowa RestaurArte oraz pigment Titanium White 644 z serii Artists' Pigments Winsor & Newton, który także jest rutyłową



5. Warstwy malarskie poddane sztuczному starzeniu w ksenoteście: a — werniksowane akwarele Rembrandt Artists' Water Colour (Talens) — przykłady zbielenia w mieszaninach z bielą cynkową chinese white kolejno: sjena palona, ultramaryna, ziemia zielona; naprzemiennie paski farb „czystych” i zmieszanych z bielą naniesione w jednej (z prawej) lub dwóch (z lewej) warstwach; zewnętrzna wąska „ramka” odpowiada partii niestarzonej (osłoniętej); b — farby konserwatorskie Maimeri — przykłady zbielenia w mieszaninach z bielą tytanową (702); prawa strona izolowana werniksem akrylowym. Fot. E. Szmít-Naud

5. Paint layers, subjected to artificial aging in a xenotest: a — varnished Rembrandt Artists' Water Colour (Talens), examples of milkiness in mixtures of Chinese white (zinc white) with burnt sienna, ultramarine and green earth; interchangeable strips of “pure” paint and those mixed with white, placed in one (to the right) or two (to the left) layers; the outer narrow “frame” corresponds to the unaged (protected) fragment; b — Maimeri conservation paints — examples of milkiness in a mixture with titanium white (702); the right side is isolated by means of acrylic varnish. Photo: E. Szmít-Naud

cynkity oraz prawdopodobnie ZnS sfalerytu. W Cerulean blue phtalo 535 (Rembrandt Artists' Water Colour Aquarelle, series 4, Talens) zidentyfikowano TiO₂ anataz i CaCO₃ kalcyt. Są to akwarele ze „starej” produkcji Rembrandt Talens, sprzed 1997 r. — dotychczas w sprzedaży na rynku polskim równoległe z produkowanymi aktualnie. Akwarele z nowej serii produkowanej od tamtego czasu nie były badane (gama jest rozszerzona, zmieniło się opakowanie i nazwa — Artist Quality Extra Fine Rembrandt). Według informacji uzyskanych od producenta odnośnie do starej i nowej serii akwarel Rembrandt pigmentowy skład farb może się różnić.

12. Rodzaj pigmentu określono na podstawie badań przeprowadzonych w laboratorium Institut Royal du Patrimoine Artistique w Brukseli w 1994 r. Jako spoiw użyto roztworów Paraloidu B-72 i poliocetanu winylu.

13. Powodem dodawania ZnO (w określonych proporcjach) do dwutlenku tytanu przez producentów może być, jak już wspomniana-

no, dążenie do zredukowania blaknięcia wrażliwych pigmentów i zmniejszenia ryzyka żółknienia farby przy braku dostępu światła (w tubie) — M. Laver, op. cit., s. 310 wzmiankuje takie dodatki do farb olejnych.

14. T. Caley, *Drained Watercolour as a Retouching Medium*, (w:) *The Picture Restorer*, Spring 1997, s. 7.

15. W nowej serii akwarel artystycznych produkowanych przez Talensa (Rembrandt Water Colour Artists' Quality Extra Fine) oprócz bieli cynkowej (chinese white) znajduje się obecnie akwarela biel tytanowa pod nazwą „Transparent Titanium White 112”, nie oferowana w standardowych kompletach tych akwarel. Farba ta nie została na razie zbadana. Określenie wg indeksu (PW6 77891) nie charakteryzuje typu krystalicznego, natomiast nazwa „transparent”, czyli przezroczysty, mogłaby sugerować raczej odmianę anatazową.

odmianą bieli tytanowej. Akwarela tegoż producenta 644 Titanium (Opaque) White najprawdopodobniej również zawiera tę odmianę dwutlenku tytanu¹⁶.

Informacje przedstawione powyżej nie wyczerpują tematu bielenia retuszy zachodzącego w wyniku stosowania bieli cynkowej i tytanowej czy innych pigmentów aktywnych fotochemicznie¹⁷ — zarówno z badawczego punktu widzenia, jak i w stosunku do praktycznych potrzeb konserwatorskich i, mam nadzieję, znajdą w przyszłości kontynuację¹⁸.

16. Wg T. Caley, op. cit.

17. Wg niektórych autorów np. pigmenty kadmowe czy ultramaryna mogą powodować fotodegradację spoiwa polimerowego — N. S. Allen, *Action of Light on Dyed and Pigmented Polymers*, (w:) *Polymers in Conservation*, Manchester 1992, s. 203.

18. Dotychczasowe badania prowadzone były w ramach pracy doktorskiej na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej.

Changes in the Appearance of Dotting in Easel Painting — Milkiness Caused by Certain White Pigments

The milkiness of retouched blank spaces in easel painting constitutes a highly visible and relatively frequently observed change, which disturbs the aesthetic reception of a given work. In many cases, responsibility for its appearance should be placed on white pigments with photocatalytic properties, used for retouching. The author examined more than ten cases of milkiness by resorting to fluorescence and X-ray diffraction. The findings point to the presence of photoactive pigments: zinc white — zinc oxide, and titanium white —

anatase titanium dioxide. Some of the registered changes came into being in the course of merely several years.

Suitable information about the pigment composition of material used for retouching could enable conservators to limit the risk of causing future changes consisting of milkiness. With this purpose in mind, the analysis encompassed up to twenty white paints and pigments applied in conservation retouches. Many of them, due to their pigment composition, could produce changes that assume the form of milkiness and chalking.