

Badania składu pierwiastkowego zapraw dziewiętnastowiecznych obrazów – nowe możliwości wspomagania datowania i atrybucji na podstawie nieinwazyjnych badań in situ z wykorzystaniem przenośnego spektrometru XRF

MIROSŁAW WACHOWIAK

Zakład Konserwacji i Restauracji Sztuki Nowoczesnej, Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu

e-mail: miroszwach@umk.pl

GRZEGORZ TRYKOWSKI

Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii, UMK w Toruniu

e-mail: tryki@umk.pl

Keywords: priming/ground, non-invasive analyses, 19th c. paintings' technology, XRF analyses

Słowa kluczowe: zaprawa, badania nieinwazyjne, technologia malarstwa 19 w., badania XRF

Abstract

Investigation of the elemental composition of the grounds of the 19th century paintings - new possibilities to support dating and attribution basing on non-invasive analyses by means of portable XRF spectrometer

Till present the main tool among physical-chemical analyses of the 19th century paintings supporting dating and authentication was the pigment identification. The paper presents results of research enabling preliminary chronological assessment of the evolution of chemical composition of primings, basing on non-invasive examination by means of XRF with measurements executed from the backside through the canvas and parallel on tacking margins, with possibility of non-invasive identification

of two layered grounds in this way. Non-invasiveness and easy applicability of the method as well as broadening the statistical sources makes the portable XRF primings recognition promising tool for material-chronological examination of the 19th century paintings.

Abstrakt

Dotychczas wśród analiz fizykochemicznych malarstwa XIX-wiecznego jako narzędzie wspomagające datowanie i atrybucję wskazywano głównie identyfikację pigmentów. Tekst prezentuje rezultaty badań pozwalające na wstępne odniesienie chronologiczne do zarysowanej ewolucji składu zapraw w tym okresie, w oparciu o nieinwazyjne badania XRF nowatorską analizą od odwrocie przez płótno i na krajkach z umożliwieniem identyfikacji także zapraw dwuwarstwowych. Nieinwazyjność i łatwość aplikacji metody oraz ciągłe poszerzanie próby statystycznej czyni z badania obiecujące narzędzie znacząco pogłębiające dotychczas dostępne odniesienia chronologicznomateriałoznawcze dla XIX wieku.

W ramach realizowanego w latach 2012–2016 projektu „Nowe pigmenty XIX wieku” objęto badaniami ponad setkę obrazów z Muzeum Narodowego w Poznaniu (MNP) oraz Muzeum Okręgowego w Toruniu (MOT) z lat 1850–1900, rozszerzając ów zestaw o pojedyncze obrazy sprzed 1850 i po 1900 roku, stanowiące dodatkowy materiał porównawczy.

Projekt w swym założeniu skupia się głównie na identyfikacji nowych pigmentów syntetycznych jako narzędzia wspomagającego datowanie obrazów na podstawie wyników otrzymanych nieinwazyjną metodą badań przenośnym spektrometrem XRF (X-ray Fluorescence) in situ¹. Wydaje się, że dodatkowym, istotnym źródłem wiedzy pomocnym w chronologicznym przyporządkowaniu może być wstępna nieinwazyjna analiza składu pier-

¹ Mirosław Wachowiak i Mirosław Sawczak, „Nieinwazyjna metoda identyfikacji pigmentów in situ – badania przenośnym spektroskopem XRF obrazów olejnych Józefa Pankiewicza”, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 39 (2010), 15-38; Mirosław Wachowiak, „Fizykochemiczne badania dzieł sztuki – niedocenione, konieczne narzędzie pracy eksperta, historyka sztuki, antykwariusza”, w *Problematyka autentyczności dzieł sztuki na polskim rynku. Teoria – praktyka – prawo* (Warszawa: Narodowy Instytut Muzealnictwa i Ochrony Zbiorów, 2012), 181–198; Mirosław Wachowiak, “In Situ Non-Invasive XRF Research of the Evolution of Use of Pigments by Polish Painters in the Period 1800–1900”

(wystąpienie na konferencji 6th Meeting X-ray and other techniques in investigations of the object of cultural heritage, Kraków, maj 2016).

wiastkowego zapraw tychże obrazów metodą XRF². W celu oceny możliwości otrzymywania miarodajnych wyników dzięki technice XRF, porównano je dodatkowo z rezultatami badań komplementarnych. Z krajków licznych obrazów pobrano próbki zaprawy i po wykonaniu naszlifów dokumentowano fotograficznie pod mikroskopem ich stratygrafię, a następnie badano na skaningowym mikroskopie elektronowym sprzężonym z energodispersyjnym spektrometrem rentgenowskim (SEM-EDX)³.

Badane dziewiętnastowieczne obrazy w znakomitej większości zostały wykonane na gotowych, handlowych podobrazach, z aplikowaną przez producentów płócien tzw. fabryczną zaprawą⁴. Zaprawa ta, nakładana na ogromnych brytach (zwykle długości 10 m i szerokości około 2 m), następnie przycinanych pod wymiar konkretnego krosna, zazwyczaj występuje również na krajkach nabijanych na boczne krawędzie, nierzadko z naddatkiem zachodzącym na tylną powierzchnię listew krosien. Umożliwia to nieinwazyjną analizę składu pierwiastkowego zapraw przenośnym spektrometrem XRF bez pobierania próbki, a w razie potrzeby wykonania badań komplementarnych – również inwazyjną na próbce pobranej bez uszczerbku dla kompozycji malarskiej. Obserwacje poczynione w trakcie realizacji projektu pozwoliły dojść do przekonania, że miarodajne wyniki daje badanie obrazów przenośnym

² Pierwsze obiecujące próby zanalizowania problemu zaprezentowali Mirosław Wachowiak i Grzegorz Trykowski, „Zaprawy obrazów XIX-wiecznych – nowe możliwości datowania i atrybucji na podstawie nieinwazyjnych badań?”, in *Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków* (Warszawa: Wydawnictwo Wydziału Chemii UW, 2014), 34–35; kontynuowane badania autorzy przedstawili w skrótovej formie: Mirosław Wachowiak i Grzegorz Trykowski, „19th Century Grounds – New Possibility of Dating and Attribution Basing on Non-invasive XRF Analyses” (prezentacja posterowa na konferencji Authentication in Art, Haga, Holandia, maj 2016).

³ Badania wykonał dr Grzegorz Trykowski w Pracowni Badań Instrumentalnych Wydziału Chemii UMK na mikroskopie skaningowym typu 1430 VP (LEO Electron Microscopy Ltd., England), zaopatrzonym w detektory elektronów wtórnych (SE – secondary electrons) i elektronów odbitych (BSE – backscattered electrons) oraz na rentgenowskim spektrometrze energodispersyjnym (EDX) Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 (Bruker AXS Microanalysis GmbH, Germany).

⁴ Historię XIX-wiecznych obrazów od strony ich budowy technicznej, także w aspekcie zapraw, zob. Bogumiła J. Rouba, *Budowa techniczna obrazów XIX-wiecznych malowanych na handlowych podobrazach płóciennych i problematyka ich konserwacji* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 1988), tam podana bogata bibliografia przedmiotu. O przygotowaniu i rodzajach gotowych płócien w ofercie handlowej zob. Beatrix Haaf, „Industriell vorgrundierte Mallien: Beiträge zur Entwicklungs-, Handels- und Materialgeschichte”, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 1 (1987) 2. O zaprawach i identyfikacji metodami mikrochemicznymi zob. Elżbieta Mirowska et al., *Identyfikacja podobraz i spoiw malarskich w zabytkowych dziełach sztuki* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 1992).

spektrometrem XRF od odwrocia (gdy dostęp do zaprawy na krajce utrudnia rama), przez płótno, a także wtedy gdy obrazy są zdublowane.

W celu oceny możliwości poprawnej identyfikacji wypełniaczy zaprawy na podstawie pomiarów od odwrocia przez płótno (w przypadku braku dostępu do krawędzi z naniesioną zaprawą) przeprowadzono szereg analiz porównawczych na obrazach historycznych i modelach, wykonując pomiar bezpośrednio na zaprawie (obecnej na krawędzi) oraz od odwrocia obrazu, przez jego płótno.

Pomiar wykonano spektrometrem Genius 7000 XRF firmy Skyray Instrument, z detektorem SDD o rozdzielczości powyżej 139eV. Lampa rentgenowska operowała w przedziałach napięcia do 40 kV oraz natężenia do 100 μA ⁵. Zakres analityczny identyfikowanych pierwiastków mieści się w przedziale od Mg do U, w koncentracjach, w zależności od pierwiastka, od jednego do kilkunastu ppm. Pojedynczy pomiar, wykonywany w modusie „Pigments”, trwał 120 s, dzielonych na dwie części po 60 s: pierwszą dla cięższych pierwiastków, kolejną dla pierwiastków lekkich (obszar obejmowany wiązką promieniowania rentgenowskiego to okrąg o średnicy odpowiednio 2 mm oraz 4 mm). Obydwie części są raportowane pojedynczym uśrednionym, optymalnie scalonym widmem. Tryb „Pigments” ma specjalną kalibrację opartą na badaniach przeprowadzonych na wcześniej przygotowanych oryginalnych próbkach warstwy malarskiej z wykorzystaniem ICP2060T i zaimplementowaną przez firmę Skyray przy współpracy autora. Wyniki pomiarów podano w tabeli 1.

Dla precyzji pomiaru i bezpieczeństwa obiektu istotne jest użycie statywu z głowicą modyfikowaną specjalnie dla instrumentu. Umożliwia on przesuwanie spektrometru po osi XYZ z dokładnością do jednego milimetra, co w połączeniu z kamerą dającą podgląd badanego obszaru pozwala na precyzyjny dobór punktu pomiarowego i przeprowadzanie nie zautomatyzowanych, lecz wykonywanych bardzo precyzyjnie, pod pełną kontrolą, pomiarów porównawczych po linii. Obok analizy jakościowej dokonywana jest półilościowa, w trybie „Pigments” o podniesionym standardzie dokładności dla pomiarów warstwy malarskiej lub podobnych materiałów dzięki wcześniejszej kalibracji na próbkach.

⁵ Aparatura została zakupiona do Zakładu Konserwacji i Restauracji Sztuki Nowoczesnej z grantu NCN „Nowe pigmenty XIX w.” 2012/05/D/HS2/03385.

Na podstawie analizy pomiarów stwierdzono, że metoda badania zaprawy od odwrocia przenośnym spektrometrem XRF jest wskazana i w pełni miarodajna dla oceny jakościowej składu pierwiastkowego. W przypadku analizy ilościowej zaobserwowano kilka prawidłowości. Z powodu niewielkiego zwiększenia odległości od badanego obiektu oraz (w nieznacznym stopniu) ze względu na barierę w postaci płótna minimalnie spada siła sygnału dla poszczególnych pierwiastków. Dotyczy to zwłaszcza głównego zwykle składnika zapraw, tj. ołowiu z bieli ołowiowej (zasadowy węglan ołowiu $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), baru z bieli barytowej (siarczan baru BaSO_4) oraz siarki (S). Wobec tych ostatnich pierwiastków należy zachować szczególną ostrożność. Siarczan baru bowiem (pochodzenia mineralnego ze złóż barytu, tzw. szpat, bądź strącany chemicznie, tzw. *blanc fixe*) zwykle nie występował w dużych ilościach jako dodatek wypełniaczy zaprawy, więc gdy badania są wykonane tylko od odwrocia przez płótno istnieje ryzyko pominięcia go lub uznania za pierwiastek o charakterze śladowym. Natomiast siarka może wskazywać na obecność gipsu (dwuwodny siarczan wapnia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), gdy występuje wraz z wapniem (Ca), dlatego łatwo o mylne wskazywanie kredy (węglan wapnia CaCO_3) na skutek zignorowania pików dla siarki. Z drugiej strony w trakcie badań przez płótno obserwowano nieznaczny wzrost sygnału dla wapnia (Ca) i żelaza (Fe) w proporcji do ołowiu (Pb), wynikający prawdopodobnie z osłabienia efektu „ekranowania” przez atomy ołowiu tych pierwiastków z powodu zmiany geometrii pomiaru – nieznacznego oddalenia i „bariery” w postaci płótna. Gdy różnica ta była wyraźniejsza, stanowiła rezultat niejednorodności leżących na sobie warstw, o zmiennej odległości od detektora spektrometru, ekranowanych w przeciwstawny sposób w zależności od tego, czy detektorowi była bliższa spodnia, czy wierzchnia warstwa zaprawy. Bardziej znaczące różnice w proporcjach sygnałów otrzymywanych w trakcie badań od lica zaprawy (na krajce) oraz od odwrocia (badanych przez płótno) pozwalają więc na identyfikację dwuwarstwowej zaprawy o innym składzie warstw spodnich i wierzchnich z wykorzystaniem nieinwazyjnej metody⁶. Obserwacja ta dotyczyła zarówno obrazów z pierwszej, jak i drugiej połowy XIX wieku.

W wyniku badań stwierdzono sporą różnorodność składu zapraw, zmieniającą w czasie i związaną z szerszym dostępem do kolejnych wypełniaczy oraz spadkiem ich cen. Głównymi, najważniejszymi składnikami zapraw są: tra-

⁶ Wśród badanych obrazów stwierdzono zaprawy złożone co najwyżej z dwóch warstw.

dycyjna biel ołowiowa ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), kreda (CaCO_3) stanowiąca jej częstą domieszkę, ponadto biel cynkowa (ZnO) oraz biel barytowa (BaSO_4). Nieznaczne dodatkowe składniki stanowią krzemionka (SiO_2) lub glinokrzemiany ($\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$), a także inne prawdopodobnie naturalne domieszki do kredy bądź do dodawanych również w niektórych przypadkach ziemnych pigmentów żelazowych – m.in. kryształy zawierające potas lub magnez (przypuszczalnie w postaci dolomitu). Ze względu na niewielką ilość i trudność oceny ilościowej udziału tych lekkich pierwiastków bez uciążliwego do stosowania w trakcie badań w terenie pomiaru w strumieniu helu, nie traktowano ich jako wyróżniające znaczniki, zwłaszcza że mogą być one obecne w nawarstwieniach powierzchniowych zabrudzeń.

W badaniu analizowano zaprawy fabryczne, tj. aplikowane na płótno przez producenta – artysta mógł nabyć zagruntowane i zaprawione płótno albo w formie gotowego podobrazia napiętego na krosno, albo jako materiał nawinięty na bele i po zakupie docinany już w pracowni do konkretnych krosien. Zakładano, że skład zapraw u danego producenta w określonych przedziałach czasowych cechuje spora powtarzalność, prawdopodobnie większa niż w przypadku autorskich zapraw. Celem badań było określenie zmienności składu zapraw w czasie i ustalenie ewentualnych chronologicznie czytelnych prawidłowości. Uzyskane dane zamierzano następnie wykorzystać do w miarę szybkiego, prostego, relatywnie taniego, a jednocześnie nieinwazyjnego i możliwego do przeprowadzenia *in situ* badania porównawczego ze zgromadzonymi wcześniej wynikami. Świadomie założono, że rozpoznanie będzie oparte na nieorganicznych wypełniaczach.

Przy tworzeniu bazy widm XRF istotna jest zarówno reprezentatywna statystycznie liczba obiektów, jak i pewność ich datowania, dlatego wybrano dobrze rozpoznane dzieła ze zbiorów muzealnych.

Przed przystąpieniem do badań brano pod uwagę trudności związane ze znaczną liczbą producentów podobrazii i jednocześnie znaną predylekcją artystów do podróžowania i nabywania podobrazii nie tylko w Polsce, ale i w Niemczech, Austrii i innych krajach. Różnorodność źródeł mogła owocować chaotycznymi wynikami. Z drugiej strony dostępność pewnych materiałów, związana z tym fluktuacja cen i w konsekwencji chęć wykorzystania w dobie ogromnej konkurencji tańszych składników często mogła prowadzić do podobnych rozwiązań w relatywnie bliskim czasie w różnych krajach europejskich. W określonych kontekstach „lokalne odmiany” mogą stanowić istotną informację o typach podobrazii oferowanych w różnych odwiedza-

nych przez artystę krajach na poszczególnych etapach jego drogi twórczej; mogą też wskazywać na indywidualne wymagania i wybory artysty co do podobrazia, wyróżniające go wśród innych malarzy. Przeprowadzone badania potwierdziły złożoność, ale i pewną uniwersalność przemian, dających się ułożyć zgrubnie w chronologiczne następujące po sobie okresy. Ponadto w kilku przypadkach potwierdziły analogiczny skład zapraw stosowanych przez danego artystę w zamkniętych przedziałach czasu.

Pierwsze na tak szeroką skalę zakrojone badania składu zapraw techniką XRF wymagały sprawdzenia otrzymanych rezultatów za pomocą metod komplementarnych, zwłaszcza w przypadku wyników sugerujących warstwowość zapraw. Dla większości obiektów wykonano więc naszlify, które obserwowano pod mikroskopem optycznym, a następnie analizowano używając mikroskopu skaningowego z detektorem EDX. Ponadto sporządzono mapy rozkładu pierwiastków, niezwykle cenne dla pełnej interpretacji składu zapraw⁷.

Analizując zgrubnie ewolucję składu zapraw w XIX wieku stwierdzono, że w badanych obrazach z pierwszej połowy tego stulecia najczęściej występują zaprawy bazujące na bieli ołowiowej modyfikowanej dodatkami ugrowych i brązowych pigmentów żelazowych⁸. Często są to zaprawy dwuwarstwowe z możliwym do rozróżnienia na podstawie nieinwazyjnych badań XRF odmiennym składem warstwy wierzchniej i spodniej. Zwykle warstwa spodnia ma kolor ugrowy lub brązowy i zawiera żelazo, górna zaś to najczęściej czysta lub prawie czysta biel ołowiowa, jak w obrazie Wojciecha Stattlera *Portret mężczyzny w mundurze* (druga ćwierć XIX w., MOT) (fot. 1, rys. 1). Od połowy XIX wieku wprowadzano biel cynkową jako podstawowy składnik zapraw, zwykle modyfikowany dodatkami bieli ołowiowej i kredy. Pierwszym obiektem, w którym w ramach przeprowadzonych badań stwierdzono użycie takiej zaprawy, jest obraz Józefa Brodowskiego *Portret hetmana Radziwiłła* z 1855 roku (MNP) (rys. 2). W latach siedemdziesiątych i wczesnych osiemdziesiątych XIX wieku spadał udział bieli cynkowej na rzecz ołowiowej; biel cynkowa zaczęła stanowić tylko uzupełniający składnik mieszanin z górującą ilością bieli ołowiowej, ale rozszerzanej od 1873 roku o dodatki bieli barytowej, m.in.

⁷ Mirosław Wachowiak i Grzegorz Trykowski, „XRF i SEM-EDX – komplementarne metody badań warstw malarskich”, *Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków* (Warszawa: Wydawnictwo Wydział Chemii UW, 2013), 30–31.

⁸ Na temat zapraw z 1. połowy XIX w. patrz Joanna Szpor, *Michałowski nieznan* (Warszawa: PWN, 1991); Władysław Ślesieński, „Na czym i czym malowano w dobie romantyzmu w Krakowie”, *Ochrona Zabytków* 22 (1969) 2.

w obrazie *Zjazd na polowanie* Józefa Chełmońskiego (MNP) (fot. 2, rys. 3). W drugiej połowie lat siedemdziesiątych i pierwszej osiemdziesiątych można wręcz mówić o zaniku bieli cynkowej w zaprawach, a upowszechnieniu się jako dodatku bieli barytowej. Przykładem takiej zaprawy jest próbka P37B z obrazu Józefa Brandta *Jeźdźcy* z 1885 roku (MNP) (fot. 3, rys. 4.) Pod koniec lat osiemdziesiątych pojawiły się zaprawy oparte na bieli ołowiowej i dodatkach jednocześnie bieli cynkowej i barytowej, takie jak np. w próbce T45 zaprawy z obrazu Ludwika de Laveaux *Portret Katkiewiczowej* (1889, MOT) (rys. 5). Równoległe od lat osiemdziesiątych można zaobserwować powrót do zapraw na bazie bieli ołowiowej, modyfikowanej jednak dodatkiem kredy i niewielką ilością pigmentów żelazowych koloru ugrowego i brązowego. Lata dziewięćdziesiąte (1894–1897) przyniosły nową falę „popularności” bieli cynkowej, często jednak w postaci trzyskładnikowych mieszanin z jej przewagą i z uzupełnieniem o biel ołowiową oraz biel barytową, ewentualnie – zwłaszcza pod koniec tej dekady lat – mieszaniny bieli ołowiowej i cynkowej w zbliżonych proporcjach rozszerzonej o kredę. Od połowy dekady pojawiły się zaprawy na bazie litoponu ($ZnS \times BaSO_4$). Początek wieku XX przyniósł jeszcze inne rozwiązania, ich przykładem jest obraz Józefa Brandta *Lisowczyk* z 1907 roku, gdzie warstwę spodnią zaprawy stanowi gruba warstwa bieli cynkowej i kredy pokryta cienką warstwą czystej bieli ołowiowej (fot. 5, rys 7).

Zastanawia nieobecność w badanych obrazach z drugiej połowy XIX wieku zapraw barwionych w masie. Obiekty z tego okresu prawie w stu procentach mają zaprawy zupełnie białe. Dodatki ugrowych bądź brązowych pierwiastków żelazowych są wręcz nieznaczne i co najwyżej delikatnie ocieplają surową biel – jest to przełamanie koloru trudne do wychycenia przez ocenę wizualną, zwłaszcza że często pierwotny kolor zaprawy się zmienił pod wpływem ciemniejącego z czasem i do pewnego stopnia żółknącego spoiwa. Jednak brak w wybranych do badań obiektach zapraw barwionych w masie nie zaprzecza stwierdzeniu, że były one używane również przez polskich malarzy; ich wykorzystanie przez artystów zagranicznych, m.in. impresjonistów, odnotowuje literatura⁹. Ciekawa jest też fala popularności zapraw z przewagą bieli cynkowej około połowy wieku, a następnie jej spadek niewiele ponad dekadę później. Względnie późna wydaje się także data występowania w znaczących ilościach dodatków bieli barytowej – dopiero od lat siedem-

⁹ David J. Bomford et al., *Art in the Making. Impressionism* (London: National Gallery, 1990); Anthea Callen, *Technique of the Impressionists* (London: Tiger Books, 1987).

dziesiątych, mimo jej dostępności najpierw dzięki importowi do Europy od lat dwudziestych XIX wieku, a wkrótce dostarczanej z własnych złóż i wreszcie drogą syntezy chemicznej.

Obserwacje obejmujące po kilka obrazów z dorobku poszczególnych malarzy potwierdziły również zmienność stosowanych przez nich zapraw w czasie¹⁰. Z drugiej strony dzieła chronologicznie sąsiadujące wykazują bardzo bliskie podobieństwa, prowadzące do wniosku o korzystaniu przez artystów z podobrazii tego samego producenta, a może nawet płótna z tego samego dużego zagruntowanego brytu. Dobrym przykładem są tu dwa obrazy Józefa Chełmońskiego: *Orka* (1896, MNP) oraz *Jesień* (1897, MNP). Mają one zaprawy dwuwarstwowe, zawierające litopon z niewielkim dodatkiem ugru w części spodniej oraz biel ołowiową z litoponem w części górnej. Zarówno warstwowość, jak i identyczność składu zapraw obydwu obrazów są czytelne na widmie XRF, a potwierdza je obraz mikroskopowy oraz badania przekrojów metodą SEM-EDX (fot. 4, rys. 6). Kolejny przykład stanowią obrazy Józefa Mehoffera z 1894 roku: *Autoportret* oraz *Drobiazgi na kominku* (obydwa z MNP) – o analogicznych zaprawach opartych na bieli ołowiowej, z nieznacznymi dodatkami pigmentów żelazowych i kredy oraz śladowym bieli cynkowej. Stopień analogii widm XRF oddających zarówno pierwiastki składowe, jak i ich proporcje można prześledzić na zestawieniu (rys. 8). Obrazy Witolda Pruszkowskiego *Spowiedź Madeja* oraz *Przy studni* (odpowiednio: 1879 i 1882, MNP), o dwuwarstwowej zaprawie z bielą barytową i kredą w warstwie dolnej oraz czystą bielą ołowiową w górnej, wykazują również bardzo bliskie analogie (rys. 9). Te wyniki potwierdzają możliwość ustalenia chronologii oraz wspomaganie atrybucji na podstawie analizy zapraw, gdy dostępne są jako porównanie obiekty datowane w sposób pewny. Należy jednak przypomnieć, że w badaniu analizowano również obrazy autorstwa tych samych artystów i pochodzące z tego samego roku, a jednocześnie różniące się znacząco składem.

Badania zapraw dowiodły ich złożoności i zmienności w czasie, umożliwiającą nakreślenie zgrubnie etapów ewolucji składu wspomagających datowanie (rys. 10). Ich granice ze swej natury nie są ostre, a ponadto pew-

¹⁰ Por. Dariusz Markowski, *Zagadnienia technologii i techniki malarstwa Jacka Malczewskiego* (Toruń: Wydawnictwo UMK, 2002); Ewa Doleżyńska-Sewerniak, *Materiały malarskie i technika w obrazach olejnych Aleksandra Gierymskiego* (Toruń: Wydawnictwo Urbańskiego, 2010); *A Closer Look. Technical and Art. Historical Studies on Works by Van Gogh and Gauguin*, red. Cornelia Peres et al. (Amsterdam–Zwolle: Waanders Publishers, 1991), 58–59; *Van Gogh's Studio Practice*, red. Marije Vellekoop (Amsterdam: Mercatorfonds, 2013).

ne odchylenia od wyznaczonych widełek czasowych mogą wynikać choćby z przechowywania przez artystę starych podobraz i wykorzystywania ich po dłuższym czasie. Ponadto niektóre zjawiska i przekształcenia zazębiają się ze sobą wskazując na współistnienie kilku wiodących typów zapraw w jednym okresie, na przykład w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XIX wieku. Niemniej jednak pewne rezultaty i obserwacje mają charakter wyrazistych rozróżnień. Dotyczy to rzadkiego występowania bieli cynkowej przed rokiem 1850 (mimo informacji źródłowych, które sugerują możliwość wcześniejszego jej wykorzystania – wszak była znana jako pigment i wypełniacz już pod koniec XVIII wieku). Podobnie, wbrew oczekiwaniom, siarczan baru jest nieobecny jako znaczący dodatek na przebadanych obrazach przed 1874, a litopon przed 1896 rokiem. Powiększanie próby statystycznej i objęcie badaniami jeszcze szerszej grupy obrazów może oczywiście uszczegóławiać rezultaty i w nieznacznym stopniu przesuwając dotychczasowe granice czasowe w kierunku nieco wcześniejszych dat pojawiania się poszczególnych typów wypełniaczy, nie należy się wszakże spodziewać radykalnych korekt dotychczasowych ustaleń. Ponadto występują pojedyncze „wyjątki” na tle zarysowanej panoramy, wiążą się one jednak najczęściej z zaprawami autorskimi i stanowią klucz wspomagający charakterystykę indywidualnego warsztatu poszczególnych artystów. Dotyczy to choćby jednostkowego przykładu zaprawy gipsowej w obrazie Podkowińskiego *Sad* z 1892 roku, a także zaprawy na bazie czystej bieli cynkowej w obrazie tego samego artysty w kompozycji *Dziewczynka z obręczą* (1894, MNP).

Reasumując należy stwierdzić, że technika XRF daje możliwość nieinwazyjnej identyfikacji nieorganicznych składników dziewiętnastowiecznych zapraw. Ma ona zastosowanie zarówno do obrazów z krawką, jak i bez dostępu do oryginalnych krawek, a także – w wyniku badania przez płótno od odwrocia obrazu – również do obrazów zdublowanych. Ponadto pozwala na charakteryzowanie zapraw dwuwarstwowych i wstępne wskazywanie składu warstwy górnej i spodniej. Gdy możliwe jest pobranie próbki, ważnym narzędziem potwierdzania wyników uzyskanych metodą XRF jest technika SEM-EDX, szczególnie dla pełnego rozpoznania stratygrafii zapraw dwuwarstwowych; XRF oraz SEM-EDX stanowią w tym wypadku techniki dla siebie komplementarne. Skład zapraw ewoluował w czasie i jego identyfikacja ugruntowuje datowanie oparte na identyfikacji palety pigmentów. Identyfikacja zaprawy w wybranych okresach twórczości niektórych artystów może wspomagać atrybucję oraz orzekanie o autentyczności ich dzieł.

Badania dotyczące m.in. spoiw zapraw będą kontynuowane, jednak już teraz XRF jako metoda nieinwazyjna i względnie łatwa do aplikacji wydaje się kluczowa dla wstępnego określania składu nieorganicznych wypełniaczy zapraw. Uzyskane za jej pomocą ustalenia mogą być wykorzystywane do chronologicznych przyporządkowań opartych na rozpoznaniach techniki i użytych materiałów. Badanie zapraw, zwłaszcza nowatorską metodą od odwrocia obrazu, a gdy to możliwe – jednocześnie od lica i od odwrocia, stanowi nowe, nieinwazyjne, istotne narzędzie wspomagające poznanie technologii i praktyki warsztatowej malarzy tworzących w XIX wieku*.

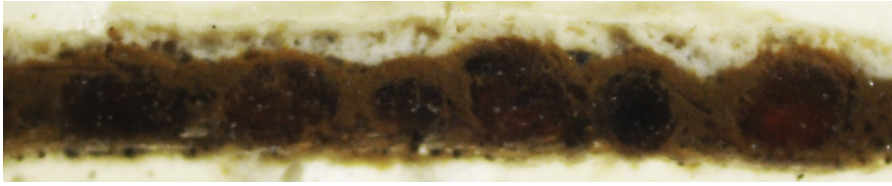
* Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za dofinansowanie w ramach projektu Sonata wniosku nr 2012/05/D/HS2/03385 pt. „Nowe pigmenty XIX wieku”.

Bibliografia

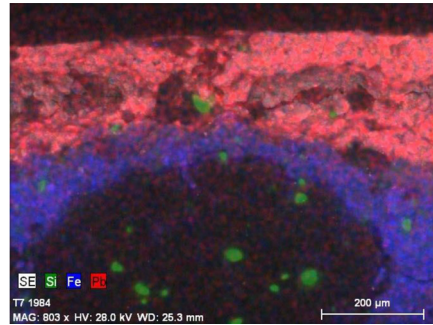
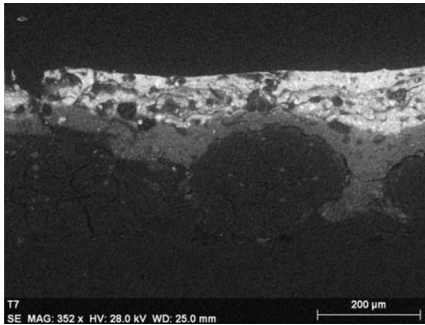
Druki i opracowania

- A Closer Look. Technical and Art Historical Studies on Works by Van Gogh and Gauguin*, red. Cornelia Peres, Louis van Tilborgh, Michael Hoyle, 58–59. Amsterdam–Zwolle: Waanders Publishers, 1991.
- Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*. T. 3, red. Elisabeth West Fitz-Hugh. New York: National Gallery of Art; Washington, Archetype Publications, London, 1997.
- Bomford, David, Jo Kirby, John Leighton, i Ashok Roy. *Art in the Making. Impressionism*. London: National Gallery London Publications, 1990.
- Callen, Anthea. *Techniques of the Impressionists*. London: Tiger Books, 1987.
- Doleżyńska-Sewerniak, Ewa. „Materiały i technika malarska obrazów Aleksandra Gierymskiego”. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, 2007.
- Doleżyńska-Sewerniak, Ewa. *Materiały malarskie i technika w obrazach olejnych Aleksandra Gierymskiego*. Toruń: Wydawnictwo Urbańskiego, 2010.
- Haaf, Beatrix. “Industriell vorgründerte Mallien: Beiträge zur Entwicklungs-, Handels- und Materialgeschichte”. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 1 (1987) 2.
- Markowski, Dariusz. *Zagadnienia technologii i techniki malarstwa Jacka Malczewskiego*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 2002.
- Mirowska, Elżbieta, Maria Poksińska, Bogumiła Rouba, i Iwona Wiśniewska. *Identyfikacja podobrazy i spoiw malarskich w zabytkowych dziełach sztuki*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 1992.

- Rouba, Bogumiła J. *Budowa techniczna obrazów XIX-wiecznych malowanych na handlowych podobrazjach płóciennych i problematyka ich konserwacji*. Toruń: Wydawnictwo UMK, 1988.
- Szpor, Joanna. *Michałowski nieznan*. Warszawa: PWN, 1991.
- Ślesiński, Władysław. „Na czym i czym malowano w dobie romantyzmu w Krakowie”. *Ochrona Zabytków* 12 (1969) 2.
- Van Gogh's Studio Practice*, red. Marije Vellekoop, Muriel Gedldof, Ella Hendricks, Leo Jansen, Alberto Tagle, Amsterdam: Mercatorfonds, 2013.
- Wachowiak, Mirosław. „Fizykochemiczne badania dzieł sztuki – niedocenione, konieczne narzędzie pracy eksperta, historyka sztuki, antykwarium”. W *Problematyka autentyczności dzieł sztuki na polskim rynku. Teoria – praktyka – prawo*, 181–198. Warszawa: Biblioteka Narodowego Instytutu Muzealnictwa i Ochrony Zbiorów, 2012.
- Wachowiak, Mirosław. “In Situ Non-Invasive XRF Research of the Evolution of Use of Pigments by Polish Painters in the Period 1800–1900”. Referat na konferencji 6th Meeting X-ray and other techniques in investigations of the object of cultural heritage, Kraków, maj 2016.
- Wachowiak, Mirosław, i Mirosław Sawczak. „Nieinwazyjna metoda identyfikacji pigmentów in situ – badania przenośnym spektroskopem XRF obrazów olejnych Józefa Pankiewicza”. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 39 (2010), 15–38.
- Wachowiak, Mirosław, i Grzegorz Trykowski. „19th Century Grounds – New Possibility of Dating and Attribution Basing on Non-Invasive XRF Analyses”. Prezentacja posterowa na konferencji Authentication in Art, Haga, Holandia, maj 2016.
- Wachowiak, Mirosław, i Grzegorz Trykowski. „XRF i SEM-EDX – komplementarne metody badań warstw malarskich”. *Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków*, 30–31. Warszawa: Wydawnictwo Wydziału Chemii UW, 2013.
- Wachowiak, Mirosław, i Grzegorz Trykowski. „Zaprawy obrazów XIX-wiecznych – nowe możliwości datowania i atrybucji na podstawie nieinwazyjnych badań?”. *Analiza Chemiczna w Ochronie Zabytków*, 34–35. Warszawa: Wydawnictwo Wydziału Chemii UW, 2014.

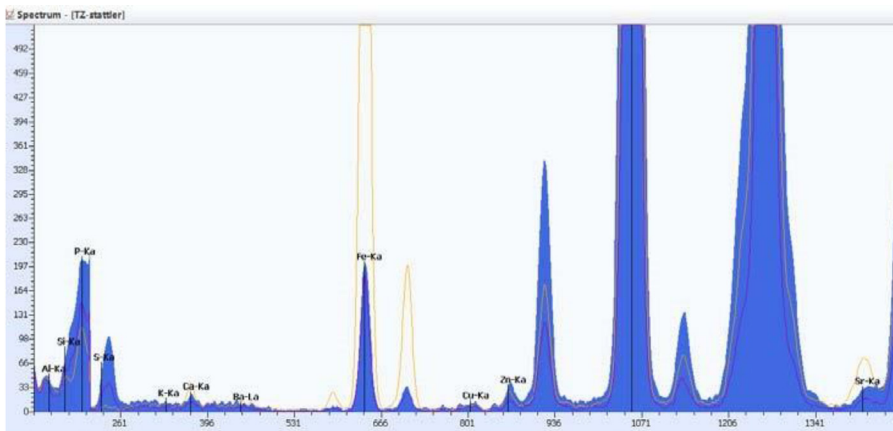


Fot. 1. Wojciech Stattler, *Portret mężczyzny w mundurze*, 2. ćw. XIX w., MOT. Zaprawa obrazu, próbka T7. Widoczna dwuwarstwowa zaprawa: w dolnej warstwie zidentyfikowano ziemne pigmenty żelazowe, głównie ugier, w górnej głównie biel ołowiową. Fot. M. Wachowiak

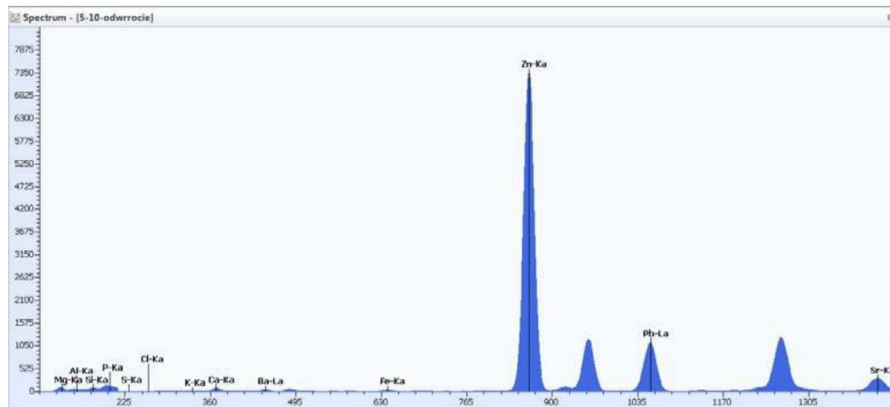


Rys. 1a, b. Wojciech Stattler, *Portret mężczyzny w mundurze*, 2. ćw. XIX w., MOT. Zaprawa obrazu, próbka T7. W dolnej warstwie widoczne żelazo (ugier), w górnej ołów (biel ołowiowa). Wyk. G. Trykowski

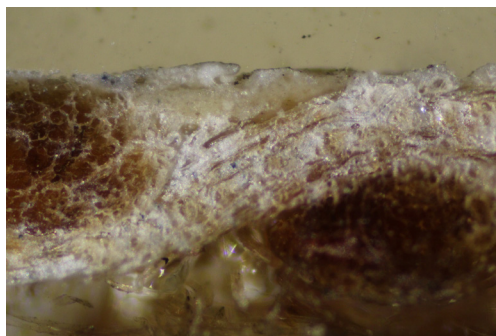
a – widok próbki w obrazowaniu SE; b – mapa rozkładu pierwiastków na podstawie badań detektorem EDX



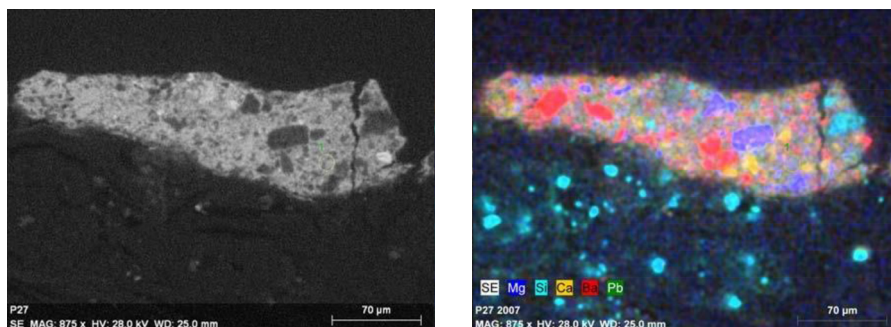
Rys. 1c. Wojciech Stattler, *Portret mężczyzny w mundurze*, 2. ćw. XIX w., MOT. Dwuwarstwowa zaprawa obrazu, próbka T7. Widmo XRF pomiarów od odrocia – skład dolnej warstwy zaprawy ze zdecydowaną przewagą żelaza (pomarańczowy kolor linii)



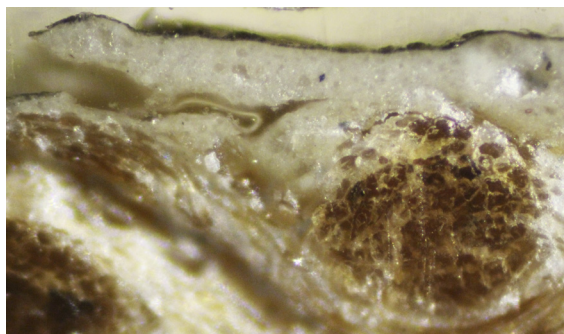
Rys. 2. Józef Brodowski, *Portret hetmana Radziwiłła*, 1855, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P5, widmo XRF. Jeden z pierwszych w badanej grupie dzieł przykładów użycia w zaprawie bieli cynkowej, zdecydowanie górującej pikami na widmie nad stanowiącą niewielką domieszkę bielą ołowiową. Wyk. M. Wachowiak



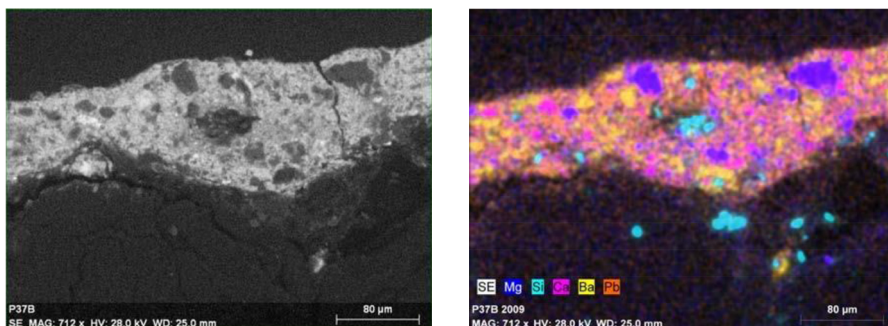
Fot. 2. Józef Chełmoński, *Zjazd na polowanie*, 1874, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P27. Widoczna zaprawa dwuwarstwowa: w dolnej warstwie obecna kreda, w górnej siarczan baru – jeden z wczesnych przykładów użycia tego związku (w domieszce ponadto biel ołowiową). Fot. M. Wachowiak



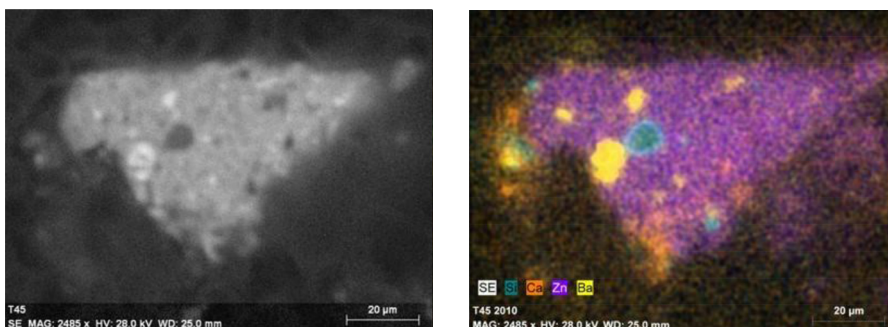
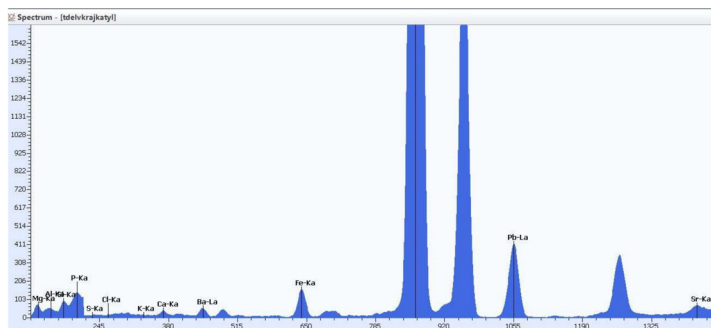
Rys. 3. Józef Chełmoński, *Zjazd na polowanie*, 1874, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P27. Widoczna zaprawa dwuwarstwowa: w dolnej kreda, w górnej jeden z wczesnych przykładów użycia siarczany baru (w domieszce ponadto biel ołowiowa). Wyk. G. Trykowski
a – obraz próbki w obrazowaniu SE; b – mapa rozkładu pierwiastków wykonana z użyciem detektora EDX



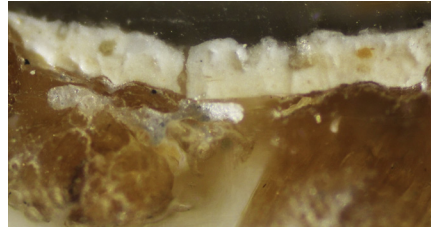
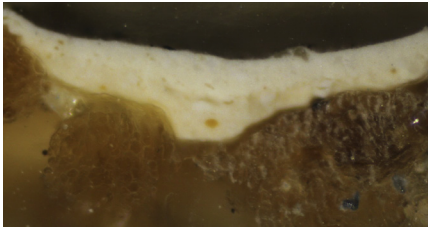
Fot. 3. Józef Brandt, *Jeźdźcy*, 1885, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P37B. Fot. M. Wachowiak



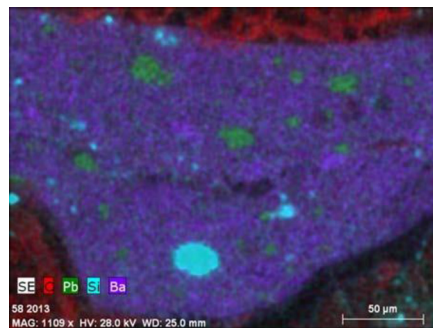
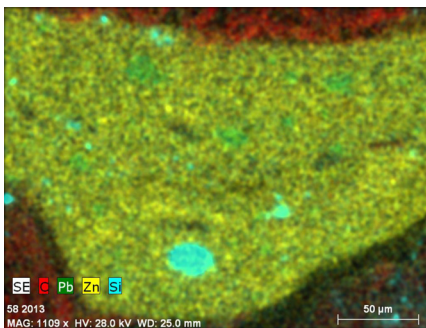
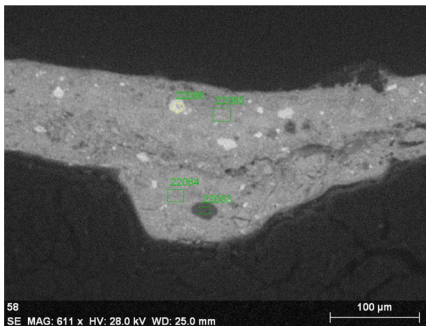
Rys. 4. Józef Brandt, *Jeźdźcy*, 1885, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P37B. Zaprawa o złożonym składzie: biel ołowiowa, siarczan baru, kreda, krzemionka, dolomit. Wyk. G. Trykowski
a – obraz próbki w obrazowaniu SE; b – mapa rozkładu pierwiastków wykonana z użyciem detektora EDX



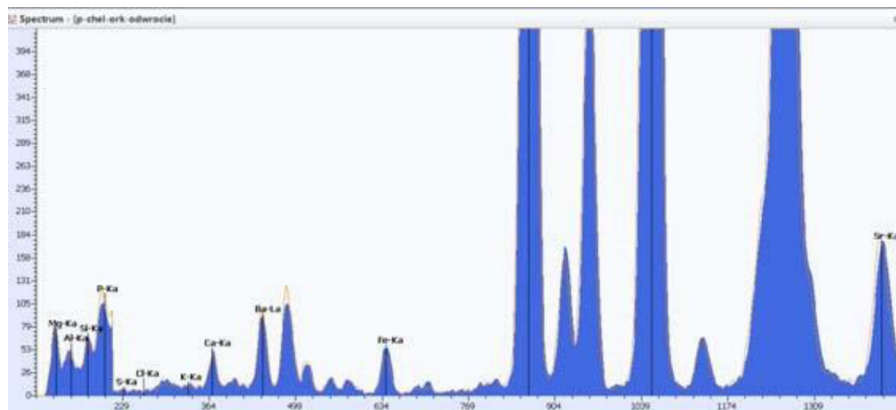
Rys. 5. Ludwik de Laveaux, *Portret Katkiewiczowej*, 1889, MOT. Zaprawa obrazu, próbka T45.
a – widmo XRF – dominuje biel cynkowa z dodatkami ołowiowej, niewielkimi barytowej oraz związków żelaza, prawdopodobnie pigmentów ziemnych. Wyk. M. Wachowiak
b – obrazowanie SE; c – mapa rozkładu pierwiastków
Widoczna dominująca biel cynkowa z ziarnami bieli barytowej, niewielką ilością bieli ołowiowej, kredy oraz ziarnami krzemionki. Wyk. G. Trykowski



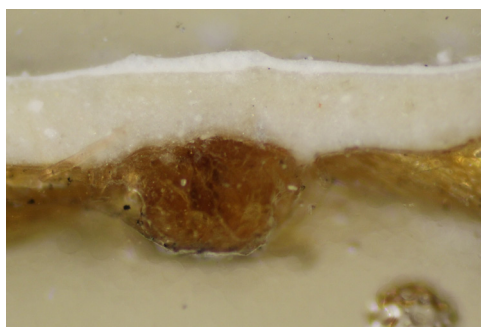
Fot. 4a, 4b. Dwie zaprawy o analogicznej stratygrafii i składzie. Fot. M. Wachowiak
a – Józef Chełmoński, *Orka*, 1896, MNP; b – Józef Chełmoński, *Jesień*, 1897, MNP



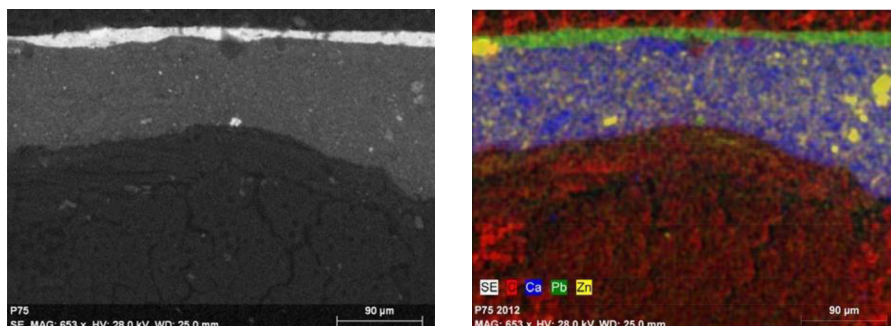
Rys. 6a, 6b, 6c, 6d. Józef Chełmoński, *Orka*, 1896, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P58. Wyk. G. Trykowski
a, b – obrazowanie SE w dwóch powiększeniach; c, d – mapa rozkładu pierwiastków wykonana z użyciem detektora EDX j.w., widoczne równomierne wymieszanie związków baru ze związkami cynku – litopon z niewielką domieszką bieli ołowiowej oraz ziaren krzemionki.



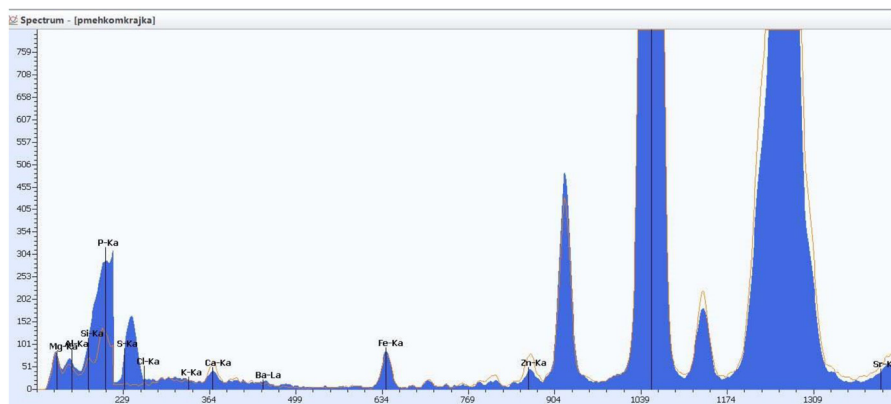
Rys. 6e. Józef Chełmoński, *Orka*, 1896, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P58. Widmo XRF próbki badanej od odwrocia oraz od szczytu na kraje – widoczne większe ilości żelaza i kredy w warstwie spodniej i litoponu w warstwie wierzchniej. Wyk. M. Wachowiak



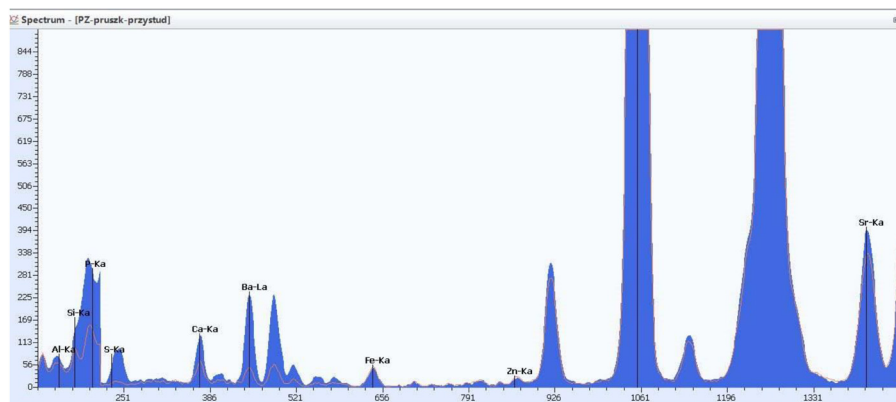
Fot. 5. Józef Brandt, *Lisowczyk*, 1907, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P75. Dwuwarstwowa zaprawa ze spodnią grubszą warstwą kredy i bieli cynkowej oraz cienką wierzchnią czystej bieli ołowiowej. Fot. M. Wachowiak



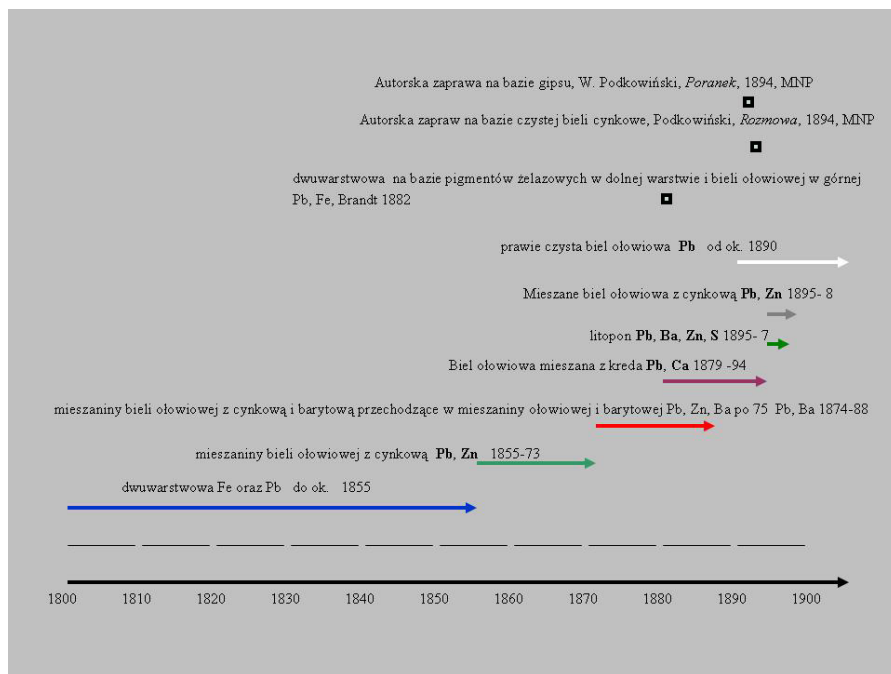
Rys. 7. Józef Brandt, *Lisowczyk*, 1907, MNP. Zaprawa obrazu, próbka P75. Widoczna kreda oraz biel cynkowa w warstwie spodniej oraz cienka warstwa bieli ołowiowej w warstwie górnej. Wyk. G. Trykowski
a – obrazowanie SE; b – mapa rozkładu pierwiastków wykonana z użyciem detektora EDX



Rys. 8. Józef Mehoffer, *Drobiazgi na kominku*, 1894, MNP, oraz *Autoportret*, 1894, MNP (pomarańczowa linia widma). Widma XRF analogicznych zapraw opartych na bieli ołowiowej, z nieznacznymi dodatkami pigmentów żelazowych, kredy i śladowo bieli cynkowej. Wyk. M. Wachowiak



Rys. 9. Witold Pruszkowski, *Przy studni*, 1882, MNP. Widmo XRF dwuwarstwowej zaprawy. Pomiar od odwrocia – w spodniej warstwie obecna biel barytowa z kredą, w górnej prawie czysta biel ołowiowa (pomarańczowa linia widma); w obu warstwach dodatki kaolinu i krzemionki. Wyk. M. Wachowiak



Rys. 10. Schematyczne zestawienie uproszczonego składu zapraw w wydzielonych wstępnie na podstawie przeprowadzonych badań podokresach XIX w. Wyk. M. Wachowiak

Tabela 1. Zestawienie wyników pomiarów zapraw wybranych obrazów badanych metodą XRF

| Rok powstania | Miejsce przechowywania * | Autor | Tytuł | Skład pierwiastkowy badanej zaprawy** |
|---------------|--------------------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 1784 | T 2 | Bacciarelli | <i>Portret prymasa</i> | Pb, Fe, Ca |
| 1812 | T 4 | Rustem | <i>Portret Stanisława...</i> | Pb, Fe, Ca |
| 1839 | T 11 | Breslauer | <i>Dolina</i> | Pb, Fe, Ca, Mn |
| 1855 | P 5 | Brodowski | <i>Portret hetmana Radziwiłła</i> | Zn, Pb, Sr, Ca |
| 1861 | T 21 | Suchodolski | <i>Krakus</i> | Pb, Zn, Ca, Fe |
| 1869 | P 20 | Kostrzewski | <i>Przed burzą</i> | Pb, Ca, Sr, Zn, Fe |
| 1873 | P 26 | Szembek | <i>Kościół</i> | Pb, Zn, Ca, Fe, Si |
| 1874 | P 27 | Chełmoński | <i>Zjazd na polowanie</i> | Pb, Fe, Ba, Ca, Zn, r |
| 1875 | T 33 | Chlebowski | <i>Bazar wschodni</i> | Pb, Ca, Ba, Zn |
| 1879 | P 30 A | Pruszkowski | <i>Spowiedź Madeja</i> | Pb, Ba, Ca, Fe, Sr |
| 1882 | P 34 | Pruszkowski | <i>Przy studni</i> | Pb, Ba, Ca, Fe, Sr |
| 1882 | T 38? | Brandt | <i>Przed burzą</i> | Pb, S, Fe |
| 1884 | T 40 | Rybkowski | <i>Powrót</i> | Pb, Ca, Sr, Ba |
| 1885 | T 43 | Brandt | <i>Lisowczyk</i> | Pb, Ba, S, Ca, Sr |
| 1886 | P 38 | Gerson | <i>Dziewczyna z ...</i> | Pb, Fe |
| 1888 | P 39 | de Laveaux | <i>Włóczęga</i> | Pb, Ba, Fe, Ca |
| 1889 | P 40 | de Laveaux | <i>Dwie dziewczyny</i> | Pb, Fe, Sr |
| 1889 | T 45 | de Laveaux | <i>Portret Katkiewiczowej</i> | Pb, Ba, Fe, Ca |
| 1890 | P | Pruszkowski | <i>Wizja</i> | Pb, Ca, Fe |

Cd. tab. 1

| | | | | | |
|---------------|--------|--------------|------------------------------|---------|--------------------|
| 1892 | P | Podkowiński | <i>Sad, poranek</i> | Ca, S, | |
| 1893 | P 47 | Axentowicz | <i>Święto Jordanu</i> | Pb | Ca, Fe |
| 1894 | P 48 | Mehoffer | <i>Drobiazgi na komin.</i> | Pb | Ca, Fe |
| 1894 | P 49 | Mehoffer | <i>Autoportret</i> | Pb | Ca, Fe |
| 1894 | P 49 | Malczewski | <i>Melancholia</i> | Pb | |
| 1895 | P 50 | Malczewski | <i>Błędne koło</i> | Pb | Zn, Ca, Sr |
| 1894– 1896 | P 51 | Pruszkowski | <i>Janko Muzykant</i> | Pb | Ba, Ca, Fe, Sr |
| 1895 | P 56 | Wyczółkowski | <i>Sarkofagi</i> | Pb | Zn, Ca, Ba, Fe |
| 1896 | T 51 A | Wyczółkowski | <i>Wydmy wiślane</i> | Pb | Ca, Fe, Zn, |
| 1896 | P 58 | Chelmoński | <i>Orka</i> | Zn, Pb, | Ba, Ca, Fe |
| 1897 | P 59 | Chelmoński | <i>Jesień</i> | Zn, Pb, | Ba, Ca, Fe |
| 1897 | T 54 | Krzyżanowski | <i>Portret rosyjskiej...</i> | Pb | Ca, S, Fe |
| 1897 | P 62 | Mehoffer | <i>Muza</i> | Pb | Ca, Zn, Sr, Fe, Cr |
| 1898 | P 64 | Mehoffer | <i>Wróżki</i> | Pb | Ca, Fe |
| 1898 | P 67 | Weiss | <i>Chłopak</i> | Pb | Zn, Ca, Fe, S |
| 1899 | P 68 | Chelmoński | <i>Pogoda</i> | Pb | Ca, Fe |

* P – Muzeum Narodowe w Poznaniu; T – Muzeum Okręgowe w Toruniu.

** Widoczna możliwość zgrubnych przyporządkowań chronologicznych na podstawie ewolucji składu wypełniaczy zapraw w czasie.