

**INVESTIGAȚII XRF ASUPRA PIGMENȚILOR PICTURALI AI
ICOANEI IISUS HRISTOS, APARTINÂND PAROHIEI „BISERICA
GALBENĂ” DIN URLAȚI, JUDEȚUL PRAHOVA**

MIGDONIA GEORGESCU
Muzeul Național de Istorie a României
GHEORGHINA OLARIU
Muzeul Județean Satu Mare

**XRF Investigations on the Pigments of the Jesus Christ Icon, Belonging to the "Biserica
Galbenă" Parish in Urlați, Prahova County**
ABSTRACT

The paper presents the analysis of the pictorial pigments of the icon representing Jesus Christ, belonging to the "Biserica Galbenă" Parish in Urlați, Prahova county, using X-ray fluorescence spectrometry. The wooden icon has an inscription that dates it to the year 1852. The analyses were carried out to provide complementary documentation to support the restorer, thus carrying out an assumed intervention on the heritage object.

The results of the analyses indicate the use of certain pigments: the preparation layer is lead white; red color, a cinnabar red pigment; blue color, synthetic ultramarine blue; green color, earth green; yellow color, iron ochre; the black color is obtained from a mixture of iron oxides and carbon black; brown color, a mixture of iron oxides; and the golden pigment is gold leaf.

All these analyses produced an overall picture, facilitating the entire restoration process, thus the heritage object was saved and the passage of time remained as a noble imprint, giving the icon value and portliness.

Cuvinte-cheie: XRF, icoană pe lemn, pigmenți

Key words: XRF, wooden icon, pigments

Lucrarea prezintă analizele XRF ale pigmenților picturali, efectuate pentru a oferi o documentație complementară care să vină în sprijinul restauratorului, acesta realizând astfel o intervenție asumată asupra obiectului de patrimoniu.

Pentru analiza pigmenților picturii s-a utilizat spectrometria de fluorescență de raze X, folosind un dispozitiv XRF Bruker, Tip S1 Titan, având tub de raze X cu anod de Rh, detector SiPIN, tensiune de 45kV, intensitatea curentului radiogen de 4,5μA și timpul de achiziție 60s.

Icoana este realizată dintr-un blat de lemn confecționat din două bucăți alipite, partea din dreapta lipsește, astfel că imaginea de ansamblu este trunchiată, 20% din corpul ei fizic lipsind. Se pare că icoana care îl reprezintă pe Iisus Hristos face parte dintr-un complex, probabil al unui iconostas, aceasta fiind o icoană împărătească. Faptul că Iisus este redat bust ne îndreaptă către icoanele bizantine, dar modul de realizare artistică în ceea ce privește pensulația,

modul de realizare a carnației ne trimit la icoanele de influență occidentală. Oricum, în zona de graniță cu Transilvania, de unde și provine această icoană, exista acest compromis în modul de realizare artistică a icoanelor.

Chipul lui Iisus pictat în semiprofil degajă liniște, privirea fiind îndreptată undeva în dreapta. Îmbrăcămintea este specifică și conformă Erminiei bizantine, în alternanța roșu-purpuriu și albastru, iar mâneca și gulerul hainei roșii sunt acoperite cu foiță aurie. Mâna dreaptă este ridicată în semn de binecuvântare, iar mâna stângă lipsește parțial, observându-se doar falangele care susțin un glob rotund.



Fig. 1 – Icoana după restaurare



Fig. 2 – Icoana înainte de restaurare

În partea stângă sus este inscripționat numele lui Iisus, iar în partea dreaptă sus este doar o mică parte a literei H. În partea din stânga jos, este trecut anul 1852, iulie 15 și literele K.Z. Icoana este încadrată de un chenar auriu pictat pe o lățime de 2 cm¹.

¹ Restaurarea icoanei și descrierea artistică realizate de Cristina Busuioc, restaurator pictură tempera la Muzeul Județean Satu Mare.

Analizând starea de conservare a piesei, observăm că stratul pictural din zona centrală a corpului lui Iisus este puternic deteriorat, prezentând o lacună majoră pe o lungime de 30 cm și pe o lățime de 2-3 cm.

De asemenea, în partea superioară a aureolei lipsește stratul pictural. Chenarul de jur-împrejur este distrus în mare măsură. Există, de asemenea, o degradare la nivelul feței, peste ochiul drept.



Fig. 3 – Detaliu – lacuna verticală majoră pe o lungime de 30 cm

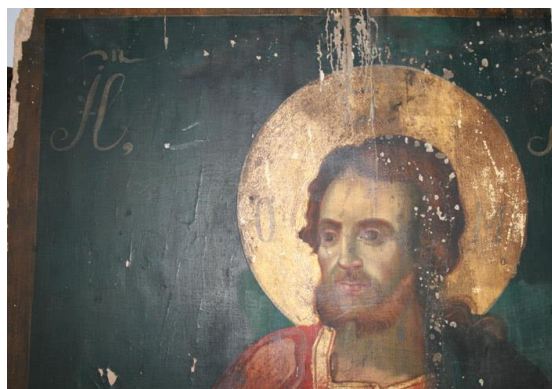


Fig. 4 – Detaliu – strat pictural absent la aureolă

Metoda XRF pentru analiza pigmentilor picturali se bazează pe identificarea din spectrul XRF a unuia sau a mai multor elemente chimice, care sunt constituenții principali ai pigmentului. În majoritatea cazurilor, combinația de culoare și elementele chimice duc la identificarea eficientă a pigmentului anorganic. Tehnica îndeplinește unele dintre cerințele principale pentru examinarea artefactelor culturale, cum ar fi portabilitatea, natura nedistructivă, neinvazivă și multielementală. Cu toate acestea, principala limitare a tehnicii este incapacitatea de a identifica pigmentii organici.

Măsurătorile au fost efectuate în cele mai reprezentative zone ale picturii originale. Pozițiile punctelor măsurate pe icoană sunt prezentate în **Fig. 5**, iar valorile intensităților elementelor detectate la fiecare dintre punctele măsurate se regăsesc în **Tabelul 1** și corespund numărului care marchează poziția punctelor pe icoană.



Fig. 5 – Pozițiile punctelor în care am efectuat analize XRF

nr.crt.	Zona	AppliiK	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Cd	Sn	Au	Hg	Pb	Bi	
1	Rosu maneca stg	Soil	< LOD	2.468	< LOD	< LOD	0.415	< LOD	< LOD	0.149	0.368	0.117	17.22	8.8407	< LOD
2	Albastru haina	Soil	< LOD	2.648	0.0923	< LOD	1.798	0.025	0.053	0.501	1.04	< LOD	0.012	20.053	0.149
3	Verde-glob	Soil	< LOD	1.38	0.1297	< LOD	2.004	0.032	0.035	0.527	1.156	< LOD	0.016	19.85	0.091
4	Galben-glob	Soil	< LOD	1.579	0.1753	0.048	2.251	0.025	0.052	0.692	1.327	< LOD	0.073	24.663	0.152
5	carnatie-gat	Soil	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.919	0.122	0.053	2.346	2.744	< LOD	0.901	63.127	0.432
6	carnatie-mana	Soil	0.944	0.931	< LOD	< LOD	1.164	0.054	0.041	1.516	2.122	< LOD	0.809	44.758	0.368
7	negru	Soil	< LOD	2.054	< LOD	< LOD	3.776	< LOD	0.032	0.514	1.085	< LOD	0.016	20.39	0.139
8	maro	Soil	< LOD	3.605	0.0902	< LOD	8.274	< LOD	0.018	0.198	0.613	< LOD	0.009	11.848	0.081
9	fond	Soil	< LOD	1.413	0.0918	< LOD	0.856	0.022	0.015	0.414	1.068	< LOD	< LOD	14.897	0.094
10	Alb	Soil	< LOD	1.493	< LOD	< LOD	0.798	0.032	0.039	0.712	1.333	< LOD	< LOD	24.337	0.151
11	Auriu	Soil	< LOD	0.777	< LOD	< LOD	1.84	< LOD	0.131	1.615	2.326	< LOD	< LOD	49.264	0.174

Tabelul 1 – Valorile intensităților elementelor detectate la fiecare dintre punctele măsurate pe suprafața icoanei

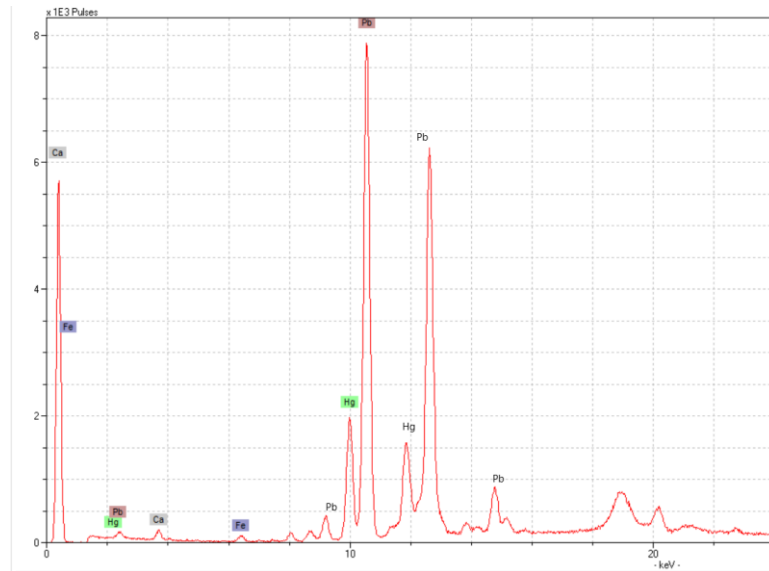


Fig. 6 – Spectrul XRF pentru pigmentul roșu – cinabru. Alb de Pb în stratul de preparație

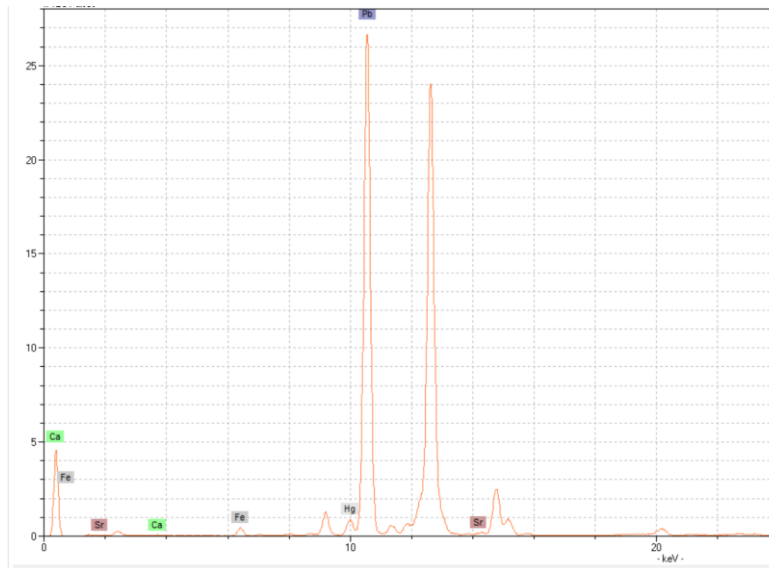


Fig. 7 – Spectrul XRF pentru pigmentul utilizat la carnație (mână) – cinabru în amestec cu alb de Pb

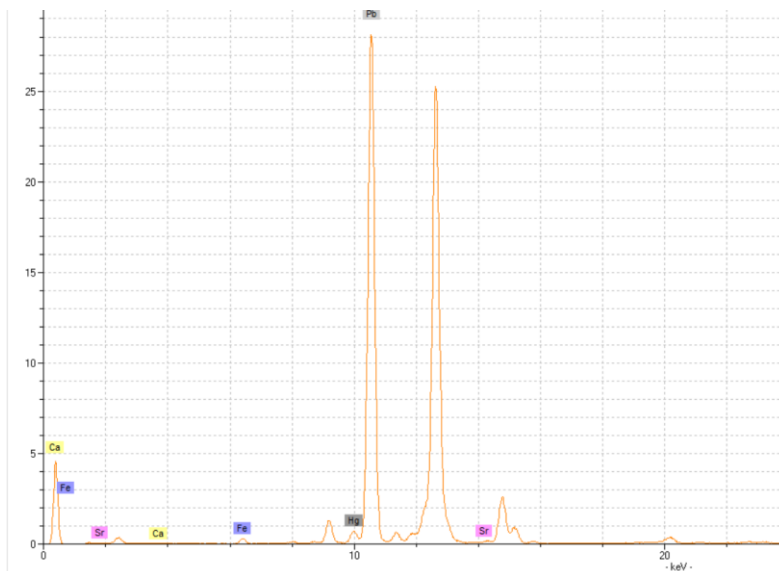


Fig. 8 – Spectrul XRF pentru pigmentul utilizat la carnație (zona gâtului) – cinabru în amestec cu alb de Pb

Analizând zonele picturale de culoare roșie, observăm aceeași compoziție, atât pentru carnație în ambele zone, cât și pentru zona mâncii, diferit este doar raportul Hg:Pb.

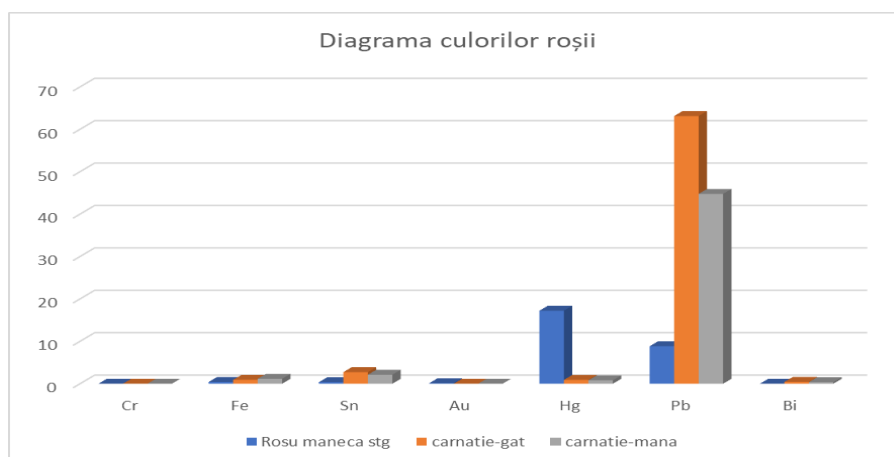


Fig. 9 – Reprezentarea grafică a elementelor chimice identificate la culorile roșii

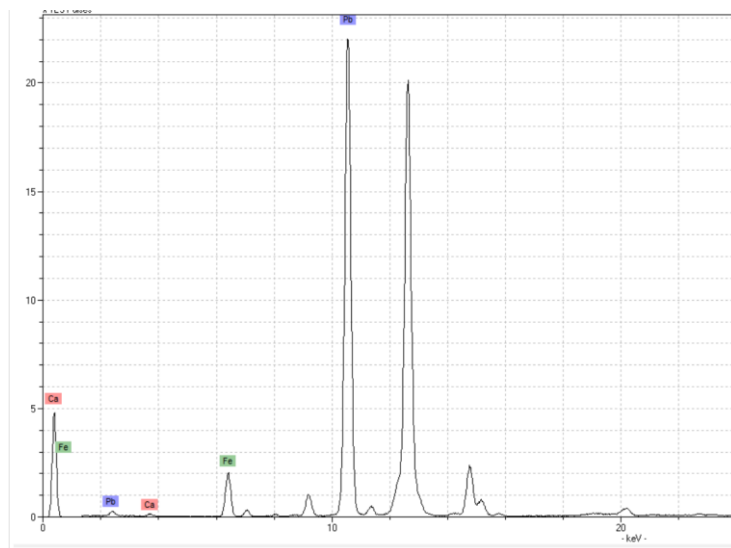


Fig. 10 – Spectrul XRF pentru pigmentul negru – oxizi de Fe în amestec cu negru de cărbune

Prezența fierului în spectrul XRF sugerează un pigment negru obținut din oxizi de Fe, posibil în amestec cu negru pe bază de fum, cum ar fi cărbunele și /sau os negru, dar, pentru determinarea exactă a acestuia, sunt necesare investigații suplimentare (FTIR și Raman).

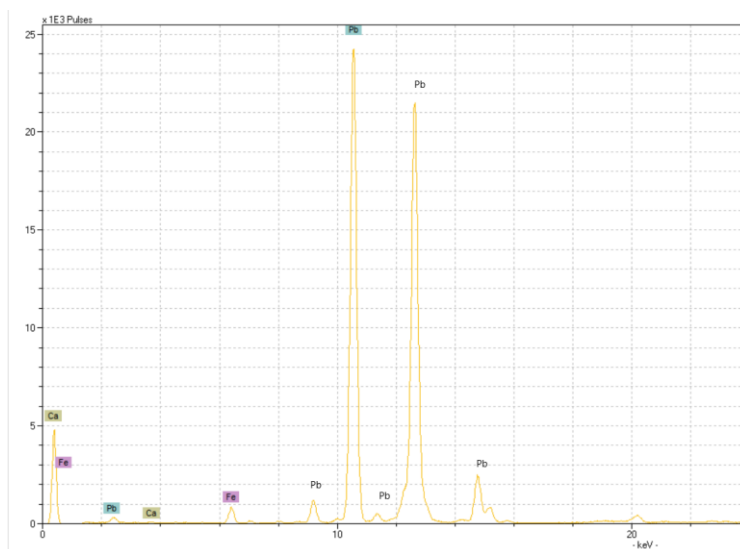


Fig. 11 – Spectrul XRF pentru pigmentul galben – ocră de Fe

Suprapunând cele două spectre, am observat că acestea sunt similare, diferența fiind doar cantitatea diferită de alb de Pb din amestec.

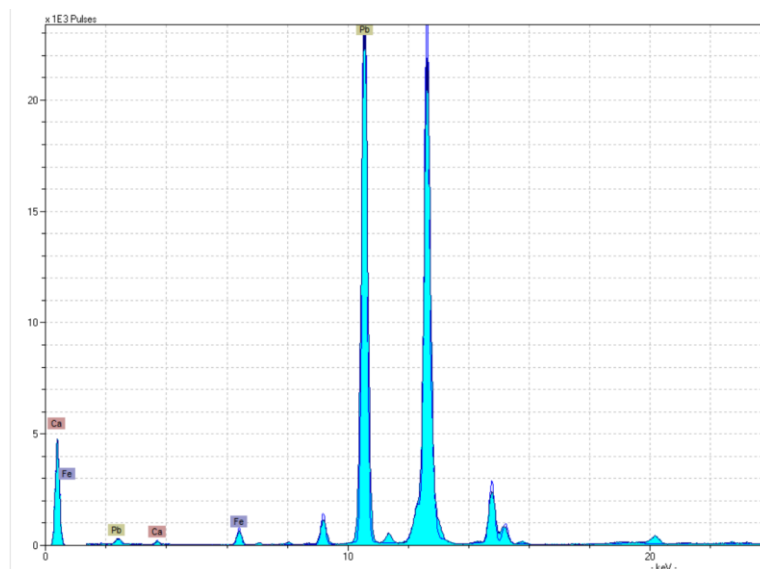


Fig. 14 – Suprapunerea spectrelor pentru albastru veșmânt și pentru fundal

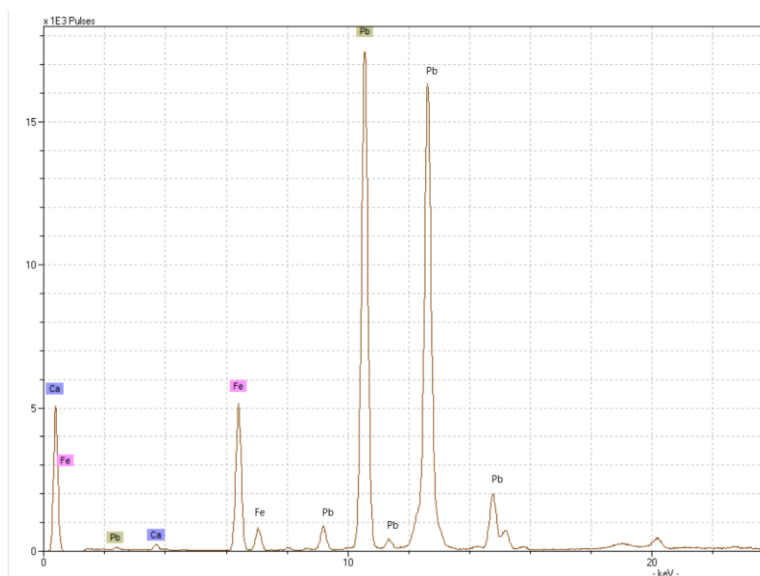


Fig. 15 – Spectrul XRF pentru pigmentul brun – oxizi de Fe și alb de Pb în stratul de preparație

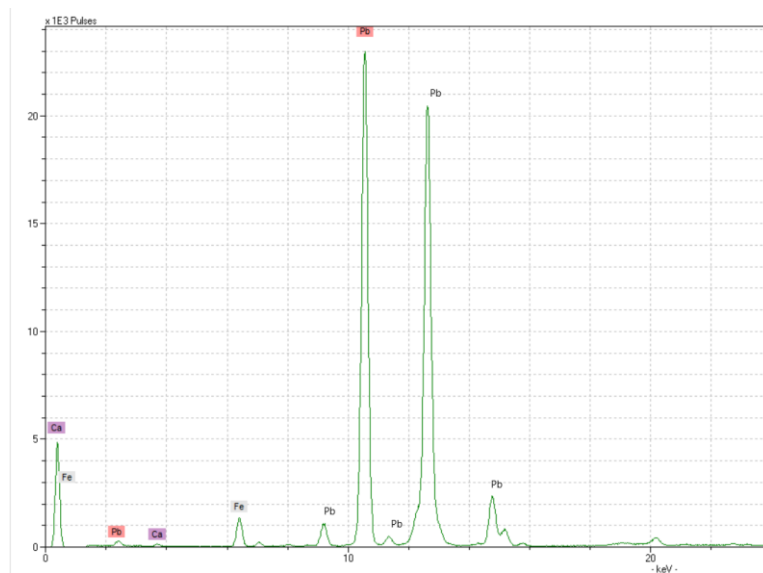


Fig. 16 – Spectrul XRF pentru pigmentul verde glob – verde de pământ

Pigmentul verde utilizat la glob este verde de pământ, pigment mineral natural, un hidrosilicat complex de Fe.

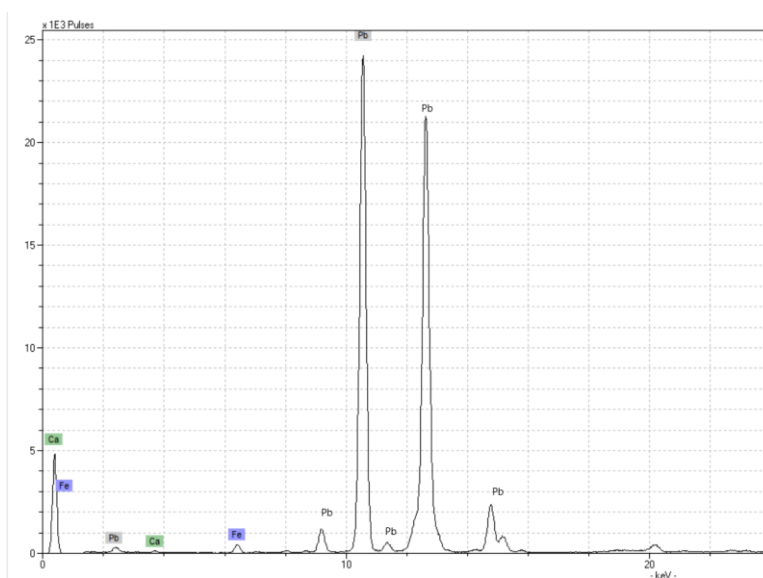


Fig. 17 – Spectrul XRF pentru pigmentul alb – alb de Pb

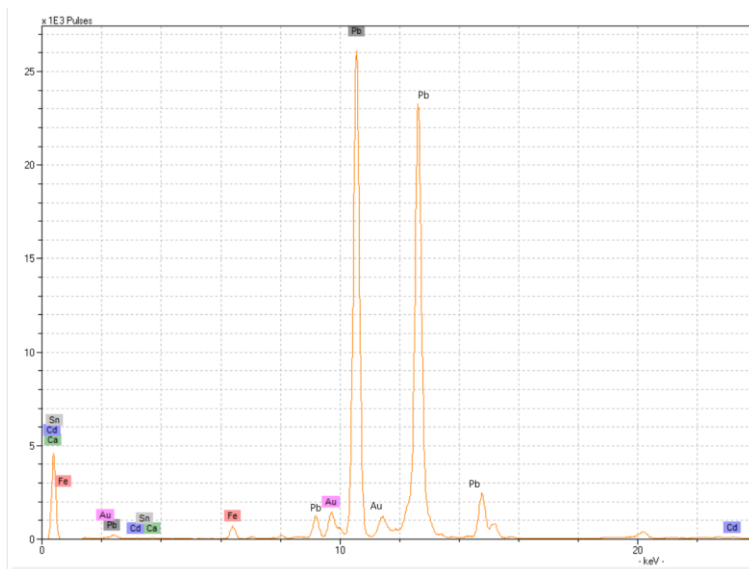


Fig. 18 – Spectrul XRF pentru aureolă – foiță de Au

Faptul că plumbul este singurul element major din spectrul tuturor culorilor analizate indică utilizarea albului de plumb ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) atât în stratul de preparare, cât și ca pigment alb, în amestec cu ceilalți pigmenți.

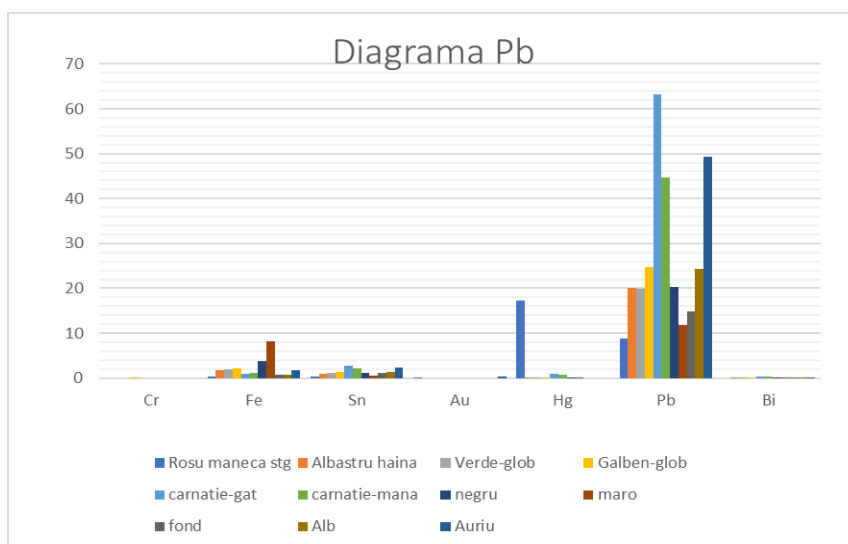


Fig. 19 – Reprezentarea grafică a elementului Pb pentru toate punctele analizate

În concluzie, rezultatele analizelor XRF ne indică următoarele rezultate:

- Stratul de preparație este alb de plumb
- Culoarea roșie este pigment roșu cinabru
- Culoarea albastră, posibil albastru ultramarin sintetic
- Culoarea verde este verde pământ
- Culoarea galbenă este ocră de fier
- Culoarea neagră este obținută din amestec de oxizi de fier cu negru cărbune
- Culoarea maro este obținută din amestec de oxizi de fier
- Auriul este foiță de aur.

Desigur, investigațiile fizico-chimice ar fi putut fi completate și cu alte tehnici de analiză, atât analitice, cât și instrumentale, de care însă nu dispuneam la momentul respectiv. Identificarea pigmentilor și a materialelor anorganice utilizate în realizarea picturilor este fundamentală pentru a facilita înțelegerea istoriei unui obiect sau a tehnicii unui artist și poate oferi dovezi pentru datarea acestora. Cunoașterea materialelor originale folosite de artist, precum și a materialelor aplicate mai târziu (de către diverși meșteri, deși nu este de dorit) prezintă o importanță deosebită pentru restaurarea științifică a unei opere. În multe cazuri în care pictura este bine conservată, nu este acceptabil din punct de vedere etic sau practic de a preleva probe, iar utilizarea unor metode noninvazive este singura posibilitate de analiză. Chiar și în cazurile în care mostre pot fi disponibile (de obicei de la marginea picturii sau din zone care prezintă deteriorări), locurile de eșantionare pot să nu fie caracteristice sau reprezentative pentru întreaga pictură. Din aceste motive, eforturile dedicate implementării de echipamente portabile neinvazive, care permit investigarea picturii fără prelevare de probe, oferă posibilitatea de a examina întreaga suprafață a picturii.

Spectometria de fluorescență de raze X (XRF) s-a demonstrat a fi de mare valoare pentru examinarea noninvazivă, fiind acum una dintre tehnicile standard pentru caracterizarea elementelor din operele de artă pictate, existând deja multe referințe în literatură, atât pentru pictura pe lemn, cât și pentru picturi de șevalet, picturi murale, manuscrise, obiecte arheologice. În unele cazuri, este importantă și recunoașterea impurităților, care ne dau informații despre proveniența sau fabricarea pigmentului.

Tehnica XRF este totuși supusă unor limitări intrinsece. Așa-numita intensitate de emisie a fiecărui element este o funcție nu numai a concentrației acestuia, ci și a compoziției generale a zonei investigate. Mai mult, tehnica este capabilă să detecteze doar elementele, și nu compușii cărora aceștia le aparțin, motiv pentru care o identificare fără ambiguitate nu este posibilă pentru pigmentii care conțin cupru, plumb, cobalt și crom. Aceste limitări pot fi deosebit de importante atunci când analiza XRF este aplicată studierii unor

obiecte realizate de artiștii moderni, care pot cuprinde pigmenți naturali și sintetici, precum și amestecuri complexe realizate de artist. Din secolul al XIX-lea încoace, picturile au devenit mai complexe din punctul de vedere al numărului și al amestecurilor de materiale folosite.

O îmbunătățire semnificativă a informațiilor obținute prin analiza XRF se poate realiza prin măsurători integrate cu alte tehnici portabile noninvazive, care au devenit disponibile, cum ar fi analiza FTIR. Aceasta permite caracterizarea moleculară a materialelor, ajutând astfel la clarificarea rezultatelor incerte obținute prin studiul elementar și la identificarea substanțelor organice care nu sunt detectabile prin metoda XRF.

List of illustrations

Fig. 1 – Icon after restoration

Fig. 2 – Icon before restoration

Fig. 3 – Detail – major vertical lacuna over a length of 30 cm

Fig. 4 – Detail – missing pictorial layer at the halo

Fig. 5 – Positions of the points where we performed XRF analysis

Fig. 6 – XRF spectrum of the red pigment - cinnabar. Lead white in the ground layer

Fig. 7 – XRF spectrum of the pigment used for carnation (hand) - cinnabar mixed with lead white

Fig. 8 – XRF spectrum of the pigment used for carnation (neck area) - cinnabar mixed with lead white

Fig. 9 – Graphical representation of the chemical elements identified in the red tones

Fig. 10 – XRF spectrum of black pigment – iron oxides mixed with carbon black

Fig. 11 – XRF spectrum of yellow pigment – ochre (iron oxide)

Fig. 12 – XRF spectrum of the blue garment pigment - possible ultramarine blue pigment. Further investigations (FTIR and Raman) are required for its exact determination.

Fig. 13 – XRF spectrum of background - possible ultramarine blue with lead white, like the pigment used in clothing, further investigations are required.

Fig. 14 – Overlapping spectra of garment blue and background

Fig. 15 – XRF spectrum of brown pigment - iron oxides and lead white in the ground layer

Fig. 16 – XRF spectrum of green globe pigment – green earth

Fig. 17 – XRF spectrum of white pigment - lead white

Fig. 18 – XRF spectrum of the halo – golden leaf

Fig. 19 – Lead element mapping for all points analysed

Table 1 – Values of the intensities of the elements detected at each of the points measured on the surface of the icon

