



*Chemical and Optical Aspects of Appearance Changes in Oil Paintings from the
19th and Early 20th Century*

Y. Shimazu



Samenvatting

Het uiterlijk van schilderijen verandert in de loop van de tijd door verschillende oorzaken maar met name door de veroudering van de door de kunstenaar toegepaste materialen. Onderzoek naar de chemie van verfmaterialen heeft in de laatste vijftien jaar uitgewezen dat verzeping van alkalische pigmenten vaak optreedt in olieverfschilderijen. Deze verzepingsreactie is een inherente karakteristiek van olieverfsystemen, waarbij de effecten in sommige gevallen zo zichtbaar worden aan het oppervlak dat ze de esthetische kwaliteit van het schilderij aantasten. In de meeste gevallen zal dit leiden tot een verdonkering van het object door het ‘oplossen’ van de lichtreflecterende pigmentdeeltjes.

Dit proefschrift tracht bij te dragen aan een beter inzicht in verandering in de verschijningsvorm en dus het uiterlijk van schilderijen door verzeping van met name witte pigmenten als loodwit en zinkwit, waarbij aanwijzingen zijn gegeven over de manier waarop het fenomeen kan worden herkend. Hiernaast zijn kleurveranderingen in pigmenten die invloed hebben op de uiterlijke verschijningsvorm van het schilderij bestudeerd, zoals het effect van het verbleken van organische (lak)pigmenten, en de ontleding van pigmenten. In het algemeen zijn veranderingen in transparantie beschouwd vanuit een chemisch en een optisch uitgangspunt. De samenstelling en laagopbouw in de schilderijen werd bestudeerd en vergeleken met verfreconstructies met verschillende verfsamenstellingen en laagopbouw, teneinde veranderingen in contrast en kleur beter te begrijpen.

Optische theorieën over verschijningsvormen en de onderliggende factoren worden geïntroduceerd in hoofdstuk 1, waarbij ook een kort overzicht wordt gegeven over het gedrag van licht in olieverfsystemen. Het uiterlijk van een schilderij wordt in hoge mate bepaald door het licht dat gereflecteerd als gevolg van vele interacties tussen licht en verf. De kleur van de verf wordt primair bepaald door de gebruikte pigmenten. De lichtreflectie is een gevolg van verstrooiing en absorptie in de verf en wordt bepaald door optische kenmerken van de verf, zoals de brekingsindices van pigmenten en bindmiddelen, de verfstratigrafie, de deeltjesgrootte en -verdeling binnen de verflagen. Bindmiddelen of vernislagen bepalen de glans van het oppervlak en verzadiging van de kleuren maar kunnen ook de verfkleur mede bepalen, afhankelijk van de mate waarin zij vergeeld zijn. De laagopbouw is een andere belangrijke factor die het schilderij uiterlijk beïnvloedt aangezien veel verflagen gedeeltelijk transparant zijn en gereflecteerd licht uit verschillende verflagen komt. Hierdoor zijn glacerende/doorschijnende verflagen meer gevoelig voor veranderingen in de lichtverstrooiing en -absorptie.

In aanvulling op theoretische discussies worden de optische effecten van verzeping besproken. Terwijl verzeping, aggregatie van zepen en uitbarsten van





deze aggregaten door het verfoppervlak (protrusies) in oude Meesters pas werden gedetecteerd en beschreven aan het eind van de 20^{ste} eeuw, is de mogelijke verzeping van loodwit al geponoerd aan het begin van de 20e eeuw als één van de drie theoretische verklaringen voor de waargenomen toename van transparantie in olieverf in de loop van de tijd. De meest voorkomende verklaring in die tijd was echter dat een stijging van de brekingsindex van de oliebindmiddelen verantwoordelijk was, door een daling van de brekingsindex-verschillen tussen bindmiddel en pigment. Verouderingsexperimenten met olieverfsystemen op zwart-witte ondergronden suggereren dat een optisch effect van een verandering van de RI in oliebindmiddelen niet effectief genoeg is om waar te nemen met het menselijk oog en dus beperkt is (zie appendix bij hoofdstuk 1). Andere experimenten met verfconstructies benadrukken dat lichtverstrooiing alsmede het effect van grootte en verdeling van kleurstofdeeltjes bepalend zijn voor de verschijning van verven.

De schilderijstudies in hoofdstuk 2 tot en met 5 beschrijven het onderzoek naar een mogelijk verband tussen het uiterlijk van de schilderijen en de chemische en fysische toestand van de verf. Vier olieverfschilderijen geschilderd in de 19e en de vroege 20e eeuw met een bijzonder donkere uitstraling werden onderzocht; hun uiterlijk is zodanig veranderd dat ze er niet meer het uitzien zoals de kunstenaars het oorspronkelijk hadden bedoeld. Dit geldt met name voor de donkere passages waar veel details niet meer zichtbaar zijn. Onderzoek aan verfdwarsdoorsneden en chemische analyses in dit proefschrift gaven meer inzicht in de chemische toestand, met name van de verdonkerde verven. Chemische en fysische veranderingen op microscopisch niveau werden gebruikt om de donkere verschijning van de schilderijen te verklaren. Vergelijking van de lichte en donkere verf toonde verschillen in lichtreflecterende componenten en stratigrafie die de voorwaarden illustreren waaronder uiterlijke veranderingen zichtbaar kunnen worden.

In hoofdstuk 2 wordt een voorbeeld besproken van het eind-19^{de} eeuwse schilderij *'Speak! Speak!'* van J.E. Millais (1829-1896) waarin de verdonkering met name wordt veroorzaakt door toename van transparantie door vorming van zinkzepen. Bij lichte verflagen, geschilderd over donkere, geeft dit een indruk van gedeeltelijke verdonkering. Analyse van de verfmonsters uit dit gebied gaf aan dat de verf zinkzepen bevat. De aanwezigheid van zinkoxide in dezelfde laag verf wees erop dat dit pigment oorspronkelijk aanwezig was. Bij verzeping van het pigment gaat de morfologie van de deeltjes verloren. Aangezien licht op de deeltjes verstrooit, betekent verlies hiervan dat licht geen kans meer heeft om te verstrooien en leidt tot een vermindering van gereflecteerd licht. Als de onderliggende verf lichtabsorberend is, zal dit leiden tot verdonkering.

Hoofdstuk 3 beschrijft tweede case studie die metaalzeepvorming verbindt met het veranderde uiterlijk. Het schilderij *'The Doctor'* door L. Fildes (1843-1927) wekt de indruk dat de menselijke figuur in de achtergrond bijna is verdwenen. Ook in dit gebied bevat een monster van de verf zinkzepen. Zink zepen bleken niet alleen in de verf van de verdwijnende figuur voor te komen, maar ook in gebieden waar geen duidelijke



veranderingen werden waargenomen. In beide gebieden, werd verzeeping bevestigd in de bovenste verf lagen, maar werd in het niet-veranderde gebied een witte verf gevonden onder de verzepte laag.

De resultaten van beide schilderijen geven aan dat verdonkering kan worden verwacht in het geval van een lichte toplaag waarin verzeeping plaatsvindt, in combinatie met een donkere laag daaronder. Deze resultaten werden bevestigd door reconstructie-experimenten met verfsystemen met verschillende laagopbouw waarin lagen met zinkoxide en lagen met zinkzepen om het effect van de verzeeping van het zinkwit te visualiseren. Aangezien de dekking van een witte verf is gebaseerd op de verstrooiing van het pigment, leidt verzeeping van het pigment tot een toename van transmissie. Het doervallende licht wordt ofwel gereflecteerd, of geabsorbeerd door de onderliggende verflaag. Als de onderliggende laag wit is en niet verzeept en het licht intens genoeg is, zou de verzeeping van de witte pigmenten geen sterk optisch effect op het uiterlijk hebben. Aan de andere kant, als de onderliggende verf donker gekleurd is zal het doervallend licht grotendeels geabsorbeerd worden, resulterend in een donkerder kleur. Deze experimenten tonen het effect van de verfbouw aan bijvoorbeeld doordat de verzepte verflaag boven of onder ligt of doordat de onderliggende laag donker of licht gekleurd is.

De studie van het olieverfschilderij '*Zelfportret*' van de Nederlandse schilder F.H. Verster (1861-1927), geschilderd in de vroege 20e eeuw, toont zeer sterke licht- en donker contrasten die een ernstige verandering van het uiterlijk in de loop van de tijd doen vermoeden. Deze indruk wordt versterkt bij het bekijken van zowel kleur als zwart/wit foto's onder meer in tentoonstellingscatalogi over een periode van bijna een eeuw. Verster's voorhoofd representeert een gebied waar in het huidige schilderij een sterk kleurcontrast wordt waargenomen. Met analyse van verf uit een donkere verfstreek kon verzeeping van loodwit en zinkoxide worden aangetoond. Dit bevestigt dat er een verlies van lichtverstrooiing is opgetreden. Dezelfde laag bevat een rode lakpigment dat is deels is ontleurd, waardoor de reflectie van licht van het rode deel van het spectrum is verminderd. Het verlies van het reflecterende wit en doorschijnend rood heeft een kleurverandering veroorzaakt die het contrast sterk heeft versterkt.

Het effect van gecombineerde verzeeping van wit pigmenten en het verbleken van rode lak werd onderzocht met experimenten op eosine lakverf. Het toevoegen van een wit pigment dat de dekkingskracht van de verf verhoogt, veroorzaakt een verhoging van de roodheid van de verf. Vanwege de twee chemische veranderingen in het zelfportret van Verster, de verzeeping en de verbleking, is het saldo van de verstrooiing van licht en absorptie dat schilder had ingesteld, nu verstoord.

'*La Descente des Vaches*' van Th. Rousseau (1812-1867), geschilderd in 1834-35, heeft een zeer donkere uitstraling en vertoont daarnaast ernstige vervorming van het oppervlak (hoofdstuk 5). Volgens de biografie van de kunstenaar waren bitumen en het type bindmiddel die Rousseau gebruikte de oorzaak van deze defecten. In een eerdere analytische studie van het schilderij werd echter maar weinig bewijs voor het gebruik van bitumen gevonden. Daarnaast leek de verdonkering van de verf te sterk





om te worden beschouwd als alleen het resultaat van de vergeling van het bindmiddel en vernis. Een schets en een zogenaamde *ébauche* gemaakt als voorstudies voor het schilderij, toonden het door de kunstenaar bedoelde kleurenschema. Analytisch onderzoek van de verfdwarsdoorsneden van het verdonkerde gebladerte in het schilderij liet zien dat ontleding had plaatsgevonden van smaragdgroene pigmentdeeltjes waarbij koperzeepen werden gevormd en de arseencomponent van het koper-arsenaat pigment vrijkwam. Het optisch effect hiervan is een verlies van verstrooiing en toename van transparantie als gevolg van het verdwijnen van deeltjes. Op het schilderij laat zich dit zien als een verlies van de weelderige groene kleur tot een donkerbruine verf.

De verven van Rousseau's schilderij zijn zeer fijn-korrelig qua pigmentatie en opmerkelijk bindmiddelrijk. Daarnaast zijn maar zeer beperkte hoeveelheden witpigmenteerde en andere licht gekleurde verven aanwezig. Gezien het feit dat in de donkere verf vaak lood werd gedetecteerd in opgeloste toestand, is het zeer waarschijnlijk dat Rousseau vaker loodwit heeft gebruikt dan nu in de verf aanwezig is. Uit bestudering van de dwarsdoorsneden blijkt dat de meeste van de donkere verflagen sterk licht absorberend zijn door het tekort aan licht reflectoren. Het is bekend uit historische bronnen dat Rousseau diepe, verzadigde maar heldere kleuren wilde bereiken, met name bij groene kleuren. Daarom vermeed hij mogelijk het gebruik van dekkende verven en gebruikte lichtreflecterende pigmenten maar spaarzaam. Sterk verdonkerde olie- en harsbindmiddelen in verf en vernis, verbleking van Indiaas geel (*Indian Yellow*) in combinatie met het verlies van het relatief sterk lichtreflecterende smaragdgroene pigment, en mogelijk loodwit, hebben geleid tot een donker schilderij met hoofdzakelijk licht absorberende componenten.

De *case studies* van de vier schilderijen tonen het belang en de invloed van verstrooiing van licht van pigmenten aan voor hun verschijning. Veranderingen in zowel lichtverstrooiingseigenschappen als lichtabsorptie van de verf kunnen de doorzichtigheid van de verf sterk beïnvloeden. De kleurbalans en harmonie, zijn een essentieel onderdeel van het oorspronkelijk uiterlijk van het schilderij en een uiting van het talent van de kunstenaar. Veranderingen op moleculair niveau in een verouderende verf kunnen hierop een grote negatieve invloed hebben.

