

Pigmenții violet – o „nouă” culoare pe paletă

Tímea Varga – Mátyás Horváth – Máté Karlik – Zoltán May – Péter Németh

La Centrul Național pentru Restaurare și Depozitare Muzeală (OMRRK), începând cu anul 2021, a fost înființat treptat Departamentul de Diagnostic, care deservește colecțiile Muzeului de Arte Frumoase și ale Galeriei Naționale. În cadrul activității noastre, am avut ocazia să analizăm lucrările mai multor artiști plastici maghiari. Printre altele, în atenția noastră au intrat și operele lui János Vaszary¹ și József Rippl-Rónai², ceea ce ne-a permis să studiem tehnica lor picturală și paleta de culori. În timpul acestor cercetări, am identificat un pigment violet anorganic, sintetic, care nu fusese anterior identificat în lucrările artiștilor maghiari. Această descoperire fericită ne-a motivat să investigăm mai în profunzime acest grup relativ restrâns de pigmenți violeti, apoi să inițiem o cercetare cuprinzătoare, atât istorică, cât și de diagnostic.

Introducere

Termenul „violet”, folosit în articolul nostru pentru a desemna grupul de materiale analizate, ridică încă de la început o serie de întrebări. În limba maghiară există mai mulți termeni utilizați ca sinonime pentru această nuanță: printre aceștia se numără violetul („*ibolya*” în maghiară), viola, iar într-un sens mai larg și purpuriul („*bíbor*”), liliachiul („*orgona*”) sau nuanța movului de culoarea murilor („*szederjes*”). O analiză mai atentă a temei relevă faptul că sensul și utilizarea acestor termeni s-au schimbat constant între secolele XVIII și XX – uneori chiar în funcție de regiunea geografică.³ Lucrurile devin și mai complicate dacă luăm în considerare nuanțe precum violetul-roșiatic sau violetul-albăstrui: se încadrează sau nu în această categorie? Totul depinde de context – dacă vorbim despre percepția vizuală umană, despre optica fi-

zică, despre amestecul culorilor în tehnicile picturale, ori despre procesele din industria tipografică, putem aborda subiectul în moduri diferite. În fizică optică, violetul este una dintre culorile fundamentale, o componentă a luminii albe; în acest domeniu, limbajul științific maghiar folosește termenul „*ibolya*” (violet). În pictură, conform principiului amestecului de culori substractiv, sunt recunoscute trei culori de bază care nu pot fi obținute prin amestec: galbenul, roșul și albastrul. În această logică, violetul este o culoare secundară, rezultată din combinarea roșului cu albastrul. Este important de menționat că dificultățile legate de denumiri nu sunt specifice doar limbii maghiare. Clarificarea terminologiei poate constitui subiectul unor cercetări de sine stătătoare, existând și exemple internaționale relevante. Din perspectivă lingvistică, există studii care au analizat și clasificat denumirile culorilor în peste 70 de limbi.⁴ Autorii acestor cercetări au constatat că există 11 culori desemnate ca având „nume fundamentale” în plan lingvistic, iar una dintre ele este „purple” – adică violetul. Nici literatura de specialitate în limba engleză⁵, dedicată pigmenților, nu este consecventă: termenul „violet” (viola sau violet în română) este folosit pentru pigmenții care conțin cobalt, ultramarin sau mangan, însă în ceea ce privește denumirea nuanței, apare termenul „purple”. Complică lucrurile și faptul că un pigment anorganic precum silicatul de bariu și cupru este cunoscut oficial sub denumirea de „Han purple” (violet Han). În cazul nostru, considerăm adecvat ca, în contexte tehnice sau de specialitate, să folosim forma tradusă în limba maghiară a denumirii oficiale a pigmentului – de exemplu: violet Han („Han lila” în maghiară), violet de cobalt („kobaltviola” în maghiară), ultramarin violet („ultramarin viola” în maghiară), violet de mangan („mangánviola” în maghiară). În schimb, utilizarea generală a termenului „mov” („lila” în maghiară) pentru desemnarea nuanței se aliniază mai bine limbajului comun actual din maghiară și este în acord și cu uzul internațional al termenului „purple” din literatura de specialitate în limba engleză.

¹ János Vaszary, pictor maghiar, s-a născut la Kaposvár pe 30 noiembrie 1867 și a decedat la Budapesta pe 19 aprilie 1939.

² József Rippl-Rónai, pictor maghiar, s-a născut la Kaposvár pe 23 mai 1861 și a decedat tot la Kaposvár pe 25 noiembrie 1927.

³ Bálizs, Beáta: A lila színek kategória a kupuszínai borszín és a kazári orgonaszín tükrében. In Farkas, Judit – Keszeg, Vilmos (szerk.): *Kolozsvártól Pécsig, a yaoitól a juhászatig: Néprajzi – kulturális antropológiai tanulmányok két doktori iskolából*. Budapest, 2013, L'Harmattan Kiadó, Pécsi Tudományegyetem Bölcsészettudományi Kar Társadalmi Kapcsolatok Intézete Néprajz-Kulturális Antropológia Tanszék, 239-256.

⁴ Berlin, Brent – Kay, Paul: *Basic Color Terms, Their Universality and Evolution*. Berkley and Los Angeles, California, 1994, University of California Press.

⁵ Eastaugh, Nicholas – Walsh, Valentine – Chaplin, Tracey – Sidall, Ruth: *Pigment Compendium – A dictionary of historical pigments*. Oxford, 2004, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford.

Violetul, ca și amestec sau pigment cu culoare proprie

Deoarece printre pigmenții de origine naturală, în stare pură, sunt rari cei cu nuanțe de violet sau violet-purpuriu, artiștii obțineau în general această culoare prin amestecul de albastru și roșu. Acest lucru se putea realiza în două moduri: fie prin amestecul efectiv al pigmenților roșu și albastru, fie prin aplicarea unei glazuri roșii peste un strat de culoare albastru opac – sau invers. Deoarece această tehnică implica, de obicei, utilizarea lacurilor roșii organice, rezultatul final era o nuanță violacee.

În secolul al XIX-lea, odată cu industrializarea producției de vopsele, au apărut, pe lângă multe alte materiale noi, și pigmenții de culoare violet cu nuanță proprie. Totuși, acest fapt nu a exclus utilizarea concomitentă sau combinată, în cadrul aceleiași lucrări, a violetului obținut prin amestec de pigmenți și a celui obținut din pigmenți cu nuanță proprie. Un exemplu excelent în acest sens este pictura lui János Vaszary inclusă în cercetarea noastră, *Teatrul grec din Taormina (Görög színház Taorminában)*, în care movul mai intens al munților din fundal este realizat cu violet de cobalt, în timp ce nuanțele mai închise de violet ale solului provin din utilizarea simultană a pigmenților roșu și albastru.

Pigmenții și coloranții violet cu nuanță proprie

Coloranți naturali și pigmenți minerali

Similar celorlalte materiale colorante utilizate în stratul pictural, pigmenții și coloranții violet sau cu nuanțe violacee pot fi clasificați în funcție de originea și de modul lor de obținere. În cazul coloranților naturali, al lacurilor și al mineralelor, nu este întotdeauna ușor de stabilit dacă materialele descrise prin termeni precum „violet-roșiatic”, „violet-albăstrui” sau „cu tentă violacee” pot fi încadrate în categoria pigmenților violeți. Printre cele enumerate în tabelul 1 se regăsesc substanțe de origine animală – cum

Materiale de culoare violet sau cu nuanță violacee de origine naturală	
Pigmenți anorganici (minerali)	Coloranți organici
eritrină / arseniat de cobalt	purpură de Tyr / purpură greacă / ostrum
fluorit	turnesol / turnsole
glaucofan	Băcan / lemn de campeche / Haematoxylum campechianum
oxid de fier violet natural	jatropha
purpurit	lichen lacmus / violet franțuzesc

Tabelul 1. Minerale anorganice naturale și coloranți organici de culoare violet sau cu nuanțe violacee

este purpura de Tir –, în timp ce ceilalți coloranți provin din surse vegetale.

Dintre mineralele (anorganice) naturale de culoare violet sau cu tentă violacee, doar puține sunt documentate ca fiind utilizate efectiv ca pigmenți.

Eritrina (arseniat de cobalt hidratat) este menționată în unele surse⁶ ca posibil component în procesul de fabricare a smaltului, însă nu există exemple cunoscute privind utilizarea sa directă ca pigment.

Purpuritul (fosfat de mangan, eventual cu conținut de fier) este un mineral rar, iar utilizarea sa în domeniul artistic nu este documentată; compoziția sa chimică a fost descrisă pentru prima dată la începutul secolului al XX-lea.⁷

Glaucofanul apare în nuanțe de violet-albăstrui până la albastru-gri, fiind identificat⁸ pe obiecte și picturi murale din insulele Greciei antice – de exemplu, a fost identificat, în amestec cu albastru egiptean, pe pereții unor locuințe de pe actuala insulă Santorini.

Dintre pigmenții anorganici naturali, fluoritul este cel care a fost utilizat pe o scară mai largă ca pigment. Varianta sa de culoare violetă, un mineral de fluorură de calciu, a fost folosită pe obiecte de patrimoniu în anumite regiuni din Europa Centrală, cum ar fi Germania și Austria⁹, dar există exemple documentate și în Ungaria din secolele XV-XVI.¹⁰ Colecția de Artă Veche Maghiară a Galeriei Naționale Maghiare deține, de asemenea, lucrări pe care a fost identificat acest pigment rar: pe două panouri pictate ale altarului secundar al Sfintei Ana din Sabinov (Kisszeben în maghiară, localitate în actuala Slovacie), pigmentul a fost determinat în timpul lucrărilor de conservare, prin microscopie optică și analiză elementală.¹¹

Pigmenți sintetici organici și anorganici

Odată cu revoluția industrială din secolul al XIX-lea, producția coloranților organici sintetici și a pigmenților derivați din aceștia a cunoscut o dezvoltare semnificativă, iar tipuri cu compoziții chimice variate au început să apară treptat pe piață. Cea mai timpurie categorie este reprezentată de versiunile sintetice ale coloranților naturali

⁶ Mühlethaler, Bruno – Thissen, Jean: Smalt, *Artists' Pigments A Handbook of their History and Characteristics* 2, Roy, A. (ed.), National Gallery of Art, Oxford, 1933, Washington and Oxford University Press. 113-130.

⁷ Eastaugh et al. 2004. 313.

⁸ Riederer, Josef: Egyptian Blue, *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* 3, FitzHugh, Elisabeth West (ed.), National Gallery of Art, Oxford, 1997, Washington and Oxford University Press, 23-45.

⁹ Richter, Mark – Hahn, Oliver – Fuchs, Robert: Purple Fluorite: A Little Known Artists' Pigment and Its Use in Late Gothic and Early Renaissance Painting in Northern Europe. *Studies in Conservation*. 2001, 46(1), 1-13. <https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.1.1> (19.01.2025).

¹⁰ Kriston, László – Török, Klára: Neues zum Thema Fluorit. *Restaurator*, 1998/5, 297.

¹¹ May, Zoltán – Varga, Tímea: *Diagnosztikai dokumentáció: A kisszebeni Szent Anna oltár, Szépművészeti Múzeum, (Documentație de diagnostic: Altarul secundar al Sfintei Ana din Sabinov)*, 2022.

Materiale sintetice	
Pigmenți anorganici	Pigmenți organici și lacuri colorate
Violet Han	violet de alizarină / lac de garanță violet / violet madder lake
Ultramarin violet	magenta / fucsina
Violet de cobalt	indigo / indirubină
Violet de mangan	izoviolantron / Vat violet
	violet de dioxazină / violet de carbazol etc.

Tabelul 2. Pigmenți violeți sintetici, anorganici și organici

de origine vegetală – precum alizarina sau indigoul. De la începutul secolului al XX-lea, s-au răspândit pigmenții organici industriali, termen care include mai multe subgrupe (de exemplu azoici, chinacridonici etc.) și care acoperă întregul spectru cromatic, oferind numeroase nuanțe de violet accesibile artiștilor.

Dintre pigmenții sintetici anorganici de culoare violet, doar unul este cunoscut ca fiind produs anterior anilor 1800: violetul Han. Începând cu secolul al XIX-lea, au apărut și violetele de ultramarin, cobalt și mangan. Acestea au fost deseori produse și în variante cu compoziții chimice modificate, ceea ce a dus la obținerea unor nuanțe ușor diferite față de cele originale (tabelul 2).

Violet Han (Han purple, Chinese purple)

Denumirea actuală „violet Han” provine din anii 1990, când acest silicat de bariu și cupru a fost reprodus sintetic în secolul al XX-lea.¹² Numele face referire la dinastia Han (208 î.e.n. - 220 e.n.), întrucât pigmentul era deja cunoscut în Antichitate și a fost utilizat în această perioadă pe artefacte pictate din China – inclusiv pe faimoșii soldați din armata de teracotă¹³, pe picturi murale, vase ceramice, obiecte metalice și bijuterii. Datorită similarității sale structurale cu albastrul egiptean, s-a presupus inițial că tehnologia de fabricație ar fi fost preluată de chinezi de la egipteni.¹⁴ Totuși, această ipoteză a fost ulterior respinsă, întrucât nu s-au descoperit urme ale pigmentului albastru egiptean la est de fostul teritoriu al Persiei. O teorie mai probabilă este că pigmentul a apărut ca produs

secundar al fabricării sticlei. Motivul pentru care violetul de Han a dispărut de pe paleta artiștilor chinezi în jurul anului 220 e.n. rămâne necunoscut. Odată cu redescoperirea pigmentului, au fost documentate mai multe metode moderne de sinteză.¹⁵

Ultramarin violet

Obținerea ultramarinului violet este strâns legată de dezvoltarea ultramarinului albastru sintetic. Deși ultramarinul sintetic a devenit răspândit după 1828, apariția pe piață a variantelor sale în nuanțe de roz, violet și verde este mai puțin documentată. Catalogoagele de materiale artistice din perioada respectivă nu menționează varianta violet. Cu toate acestea, în prezent, pigmentul este disponibil în mai multe tonuri – de la deschis la închis – în ofertele producătorilor de culori. Violetul se obține printr-un tratament suplimentar al ultramarinului albastru, prin încălzire în aer în prezența clorurii de amoniu.¹⁶ A fost relativ puțin popular în rândul artiștilor, în principal din cauza puterii sale slabe de colorare și a existenței unor alternative mai bune și mai ieftine. Totuși, a fost identificat, de exemplu, în lucrări realizate înainte de 1910 de pictorița norvegiană Harriet Backer¹⁷, precum și în opere ale pictorilor expresioniști abstracți americani Sam Francis¹⁸ și Hans Hofmann¹⁹.

Violet de mangan

„Violet de mangan” este, de asemenea, un termen colectiv; la momentul apariției pe piață, nu era clar ce compoziție chimică exactă desemna acest nume. Sursele timpurii menționează mai multe substanțe sub denumirea de „fosfat de mangan”. De exemplu, în catalogul din 1892 al firmei Winsor & Newton, pigmentul comercializat sub numele „permanent mauve” este asociat acestei categorii.²⁰ În prezent, compușii de tip fosfat de mangan-amoniu sunt

¹² FitzHugh – Zycherman 1992. 36-37.

¹³ Bouherour, Soraya – Berke, Heinz – Wiedemann, Hans-Georg: Ancient Man-made Copper Silicate Pigments Studied by Raman Microscopy. *Chimia* Vol. 55 No. 11, 2001, 942-951. <https://doi.org/10.2533/chimia.2001.942> (19.01.2025).

¹⁴ Spurrell, F. C. J.: Notes on Egyptian Colours, *Archaeological Journal* 52(1), 1895, 222-239. <https://doi.org/10.1080/00665983.1895.10852669> (19.01.2025).

¹⁵ Berke, Heinz – Wiedemann, Hans-Georg: The Chemistry and Fabrication of the Anthropogenic Pigments Chinese Blue and Purple in Ancient China. *East Asian Science, Technology, and Medicine*, no. 17, 2000, 97. JSTOR. <http://www.jstor.org/stable/43150591>. (19.01.2025).

¹⁶ Eastaugh et al. 2004. 376.

¹⁷ Caruso, Francesco – Mantellato, Sara – Streeton, Noëlle L. W. – Frøysaker, Tine: Unveiling Harriet Backer: ICP-OES study for the characterisation of the colour tubes from her original paint box. *Heritage Science*, Springer, 2019, 7(1), <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0244-8> (19.01.2025).

¹⁸ Defeyt, Cathrine – Mazurek, Joy – Zebala, Aneta – Burchett-Lere, Debra: Insight into Sam Francis' painting techniques through the analytical study of twenty-eight artworks made between 1946 and 1992. *Applied Physics A*, 122, 991, (2016), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0485-x> (19.01.2025).

¹⁹ Rogala, Dawn V.: Hans Hofmann's Last Lesson: A Study of the Artist's Materials in the Last Decade of His Career. In *Issues in Contemporary Oil Painting: Postprints from the 41st Annual Meeting, Indianapolis, Indiana, May 29-June 1, 2013*, van den Berg, Klaas Jan et al. Eds. Cham, Switzerland, 2014, Springer, 127-148 https://doi.org/10.1007/978-3-319-10100-2_8 (19.01.2025).

²⁰ Eastaugh et al. 2004. 251.

considerați reprezentativi pentru violetul de mangan.²¹ Primul care a sintetizat acest pigment a fost E. Leykauf, în anul 1868: după topirea dioxidului de mangan împreună cu fosfat de amoniu, amestecul a fost tratat cu acid fosforic, apoi încălzit.²² Nici acest pigment nu a devenit foarte popular în rândul artiștilor, însă a fost, totuși, identificat în picturi datate la începutul secolului al XX-lea²³, precum pe lucrări ale lui Edvard Munch²⁴ sau Jackson Pollock²⁵.

Violet de cobalt

Termenul „violet de cobalt” este, de fapt, o denumire colectivă ce acoperă mai mulți compuși pe bază de cobalt, cu compoziții chimice diferite. Acești pigmenți au apărut pe piață începând cu a doua jumătate a secolului al XIX-lea, iar variațiile lor de nuanță depind de compoziția chimică și de gradul de hidratare al versiunilor respective. Se pot distinge două grupe principale: fosfații de cobalt („violet de cobalt închis”) și arseniații de cobalt („violet de cobalt deschis”). Literatura de specialitate distinge șase compuși diferiți: fosfat de cobalt, fosfat de cobalt hidratat, fosfat de cobalt-amoniu hidratat, fosfat de cobalt-litiu, arseniat de cobalt-magneziu și arseniat de cobalt.²⁶ Fosfații de cobalt se obțin prin precipitarea sărurilor solubile de cobalt cu fosfat de sodiu, urmată de încălzirea precipitatului; în funcție de temperatura aplicată, se pot obține nuanțe diferite.²⁷ În schimb, sinteza variantelor care conțin arsen este mai puțin documentată, iar sursele nu sunt unanime în privința procedurii originale.²⁸ Violetul de cobalt a fost un pigment relativ scump, cu putere de colorare redusă – similar cu violetul de ultramarin –, motiv pentru care a fost utilizat adesea în amestecuri. Cu toate acestea, a fost identificat, de exemplu, pe lucrări ale unor pictori expre-

sioniști abstracti americani²⁹, artiști futuriști³⁰, pe picturi spaniole din anii 1910³¹, dar și pe o lucrare a lui Picasso³².

Materiale de referință

Printre obiectivele Departamentului de Diagnostic al OMRRK se numără și construirea unei baze de date proprii, cu materiale de referință, care să poată fi utilizată ulterior pentru comparații cu materialele prelevate din obiecte de patrimoniu, în vederea unei identificări mai precise a substanțelor. O parte dintre pigmenții sintetici anorganici de culoare violet sunt încă disponibili pe piață, motiv pentru care am achiziționat șapte probe de la doi producători (Kremer Pigmente și Sennelier), iar o probă suplimentară a fost selectată din colecția de pigmenți arhivați din laboratorul de analiză al Universității Maghiare de Artă. Aceste materiale vor fi utilizate ca etaloane în investigațiile viitoare. Pentru a facilita activitatea noastră, fiecare probă a fost etichetată printr-un cod format din litere și cifre, după cum urmează:

BL2 – violet Han (Kremer #10074)

V1 – violet de mangan (Kremer #45350)

V2 – violet de ultramarin (Kremer #42601)

V3 – violet de ultramarin (Sennelier 916)

V4 – violet de cobalt (Kremer #45800)

V5 – violet de mangan (Sennelier 915)

V6 – violet de mangan (MKE – Universitatea de Arte Plastice din Ungaria).³³

Dintre pigmenții anorganici enumerați anterior, există și câțiva care nu mai sunt fabricați în prezent, deoarece conțin substanțe periculoase, precum arsenul (de exemplu, arseniatul de cobalt). Pentru majoritatea acestora există date relevante în literatura de specialitate, întrucât au fost deja identificați pe lucrările mai multor artiști. Cele șapte probe colectate de noi au fost supuse unor investigații fotografice, studii prin microscopie optică și electronică, analize de fluorescență de raze X și difracție de raze X; rezultatele sunt sintetizate în figurile 1-5.

²¹ Eastaugh et al. 2004. 249

²² Gettens, Rutherford J. – Stout, George L.: *Painting Materials: A Short Encyclopedia*. Dover Publications, 2012. 128.

²³ Roldán, C. – Ferrero, J. – Juanes, D. – Murcia, S. – Ripollés, V.: Joaquin Sorolla's pigment characterisation of the paintings 'Vison of Spain' by means of EDXRF portable system. *X-Ray Spectrometry*, Wiley, 2011, 291-292. <https://doi.org/10.2533/chimia.2001.942> (2025.01.20.).

²⁴ La Nasa, Jacopo – Doherty, Brenda – Rosi, Francesca et al.: An integrated analytical study of crayons from the original art materials collection of the MUNCH museum in Oslo, Nature portfolio. *Scientific Reports* 11, 7152, (2021), 6. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86031-6> (2025.01.20.).

²⁵ Rosi, F. – Grazia, C. – Fontana, R et al.: Disclosing Jackson Pollock's palette in *Alchemy* (1947) by non-invasive spectroscopies. *Heritage Science* 4, 18, 2016, 7. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0089-y> (19.01.2025).

²⁶ Corbeil, Marie-Claude – Charland, Jean-Pierre – Moffatt, Elizabeth A.: The Characterization of Cobalt Violet Pigments. *Studies in Conservation*, 47(4), 2002, 245. <https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.4.237> (20.01.2025).

²⁷ Eastaugh et al. 2004. 117.

²⁸ Corbeil et al. 2002. 237-249.

²⁹ Rogala 2014. 135.

³⁰ Anselmi, C. – Vagnini, M. – Cartechini, L. – Grazia, C. – Vivani, R. – Romani, A. – Rosi, F. – Sgamellotti, A. – Miliani, C.: Molecular and structural characterization of some violet phosphate pigments for their non-invasive identification in modern paintings. *Spectrochimica Acta*, Volume 173, 2017, 439–444. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.017> (19.01.2025).

³¹ Roldán et al. 2011. 291-292.

³² Casadio, F. – Bezúr, A. – Fiedler, I. – Muir, K – Trad, T.– Maccagnola, S.: Pablo Picasso to Jasper Johns: a Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, 2012, 1769-70. <https://doi.org/10.1002/jrs.4081> (19.01.2025).

³³ În urma analizelor efectuate, au fost obținute rezultate neconcludente. Analiza XRF a indicat un conținut nesemnificativ de mangan (Mn), alături de cantități semnificative de bariu (Ba) și sulf (S), în timp ce analiza SEM nu a evidențiat prezența manganului. Din acest motiv, materialul a fost exclus temporar din setul de referințe, până la realizarea unor analize suplimentare (Raman, HPLC/Py-GC).

Investigațiile fotografice ale materialelor de referință

Pentru construirea bazei de date menționate anterior, am realizat panouri de mostre folosind probele de pigment sub formă de pulbere. Pigmenții au fost aplicați pe un suport din MDF, peste un strat de grund alcătuit din pigment negru de oase și liant PVB (Mowital, polivinil-butiral), folosind același liant pentru fixarea pigmentului. Pe panourile cu probe, pigmenții de referință albaștri sunt marcați cu codul BL, iar cei violeți cu V. În prima etapă, probele au fost supuse unor investigații fotografice utilizând echipamentul Phase One Rainbow MSI, realizând capturi în 8 canale spectrale diferite.³⁴

Imagini în lumină reflectată (Fig. 1.)

Suprafețele aplicate cu liant cu indice de refracție scăzut pot fi diferențiate clar în lumină directă. Toți pigmenții analizați reflectă moderat radiația în infraroșu apropiat, apărând în tonuri intermediare de gri în imagini, ceea ce indică o absorbție și o reflexie redusă în acest domeniu spectral. Singura excepție este proba V2 (violet de ultramarin – Kremer #42601), care prezintă un maxim de reflexie pronunțat. Reflexia sa este mai mare decât cea a lazuritelui natural (BL8 – ultramarin natural) și a ultramarinului sintetic (BL13).

În domeniul ultraviolet, pigmenții reflectă de asemenea în mod moderat, însă cu o intensitate mai mică decât în infraroșu. Pigmenții care conțin mangan (V1, V5, V6) tind să absoarbă radiația UV, apărând întunecați. Cu excepția violetului de cobalt (V4), niciun pigment nu a prezentat o reflexie UV semnificativă.

³⁴ **Imagini în lumină directă și lumină razantă (VIS, Vis-R, Vis, Rak):** Cameră Phase One IXG, obiectiv Schneider Kreuznach RS 72 mm + filtru Schott BG38, iluminare LED vizibilă Dedolight DLED4-D 5600K + filtre Schott BG38. **Imagine de luminescență în infraroșu excitată cu radiație vizibilă (VIRL, Ir-Lu_Vis):** Cameră Phase One IXG, obiectiv Schneider Kreuznach RS 72 mm + filtru Schott (093) RG830, iluminare LED vizibilă Dedolight DLED4-D 5600K + filtre Schott BG38. **Imagine în reflexie în ultraviolet (UVR, Uv-R_Uv365):** Cameră Phase One IXG, obiectiv Schneider Kreuznach RS 72 mm + filtru Schott UG1, iluminare UV Dedolight DLED4-UV 360 nm + filtre Schott UG11. **Imagini în luminescență UV (luminescență în domeniul vizibil indusă de excitare cu UV) (UVL, Vis-Lu_Uv365):** Cameră Phase One IXG, obiectiv Schneider Kreuznach RS 72 mm + filtru Schott UG1, iluminare UV Dedolight DLED4-UV 360 nm + filtre Schott UG11. **Imagini de luminescență în infraroșu indusă de excitare cu UV (UVIRL, Ir-Lu_Uv365):** Cameră Phase One IXG, obiectiv Schneider Kreuznach RS 72 mm + filtru Schott (093) RG830, iluminare UV Dedolight DLED4-UV 360 nm + filtre Schott UG11. **Imagini în infraroșu (Ir-R_Ir860-1000):** Cameră Phase One IXG, obiectiv Schneider Kreuznach RS 72 mm + filtru Schott (093) RG830, iluminare IR Dedolight DLED4-infrared 860 nm. **Imagini IR cu culori false / imagini în reflexie IR, cu canale mixte (IRFC):** Imagine generată artificial prin modificarea canalelor RGB ale capturilor în lumină normală și reflexie IR, conform unei scheme software predefinite. **Imagini UV cu culori false / imagini în reflexie UV, cu canale mixte (UVRFC):** Imagine generată artificial prin modificarea canalelor RGB ale capturilor în lumină normală și reflexie UV, conform unei scheme software predefinite.

Imagini în reflexie IR și UV cu canale mixte (Fig. 2.)

În imaginile cu culori false obținute prin reflexie în ultraviolet, violetul de cobalt (V4) capătă o tentă albastră datorită reflexiei intense în UV apropiat, în timp ce celelalte probe trec vizibil spre tonuri de verde. În imaginile cu culori false în infraroșu, proba V4 nu se diferențiază semnificativ de celelalte. Totuși, în aceste imagini, violetul de ultramarin (V2) apare în galben – în timp ce toate celelalte capătă nuanțe roșiatice –, ceea ce poate fi un bun indicator preliminar pentru identificarea lui.

Imagini în luminescență (Fig. 3.)

Se știa și până acum faptul că violetul Han (BL2), și dintre pigmenții albaștri, albastrul egiptean (BL3) și albastrul de mangan (BL15) prezintă luminescență în domeniul infraroșu.

Pigmenții studiați au reacționat diferit în funcție de tipul de excitare aplicat. În radiație UV, niciunul dintre acești compuși nu emite în domeniul vizibil, însă sub acțiunea aceleiași excitații, violetul Han prezintă o luminescență puternică în domeniul infraroșu, spre deosebire de ceilalți pigmenți, care nu o fac. Prin urmare, violetul Han poate fi diferențiat clar de ceilalți.

Dintre celelalte probe, doar cea marcată cu codul V6, identificată ca violet de mangan, a prezentat o luminescență slabă în infraroșu, sub acțiunea excitării în vizibil și UV. În faza incipientă a cercetării, din cauza rezultatelor contradictorii, publicăm doar datele XRF aferente probei. În urma unor analize complementare, s-a constatat că, pe lângă un conținut minim de mangan, aceasta conține bariu și sulf, ceea ce indică, cu un grad ridicat de probabilitate, că este vorba despre varianta sintetică violet de sulfat de bariu-mangan.

După realizarea imaginilor multispectrale, se pare că nu s-a putut obține un rezultat suficient de clar, pe baza căruia să presupunem compoziția pigmenților sau să efectuăm o diferențiere clară între ei. Aceasta deoarece, cu câteva excepții, majoritatea materialelor analizate nu a prezentat o reacție suficient de specifică în diferitele domenii spectrale.

Cu ajutorul imaginilor în reflexie, reflexia infraroșie evidentă a ultramarinului violet și reflexia UV a violetului de cobalt pot fi detectate clar, astfel acești pigmenți pot fi diferențiați bine de ceilalți, mai ales dacă la evaluare se utilizează și imaginile de reflexie obținute prin combinarea benzilor spectrale, întrucât acestea prezintă modificări de culoare specifice.

Pe baza luminescenței, doar violetul Han poate fi identificat, însă într-un mod clar, deoarece celelalte tipuri nu prezintă luminescență detectabilă în domeniul spectral analizat.

Totuși, pe baza proprietăților de reflexie pot exista îndoieli, deoarece un efect similar poate fi produs și de un

pigment violet obținut prin amestec, creat, de exemplu, prin amestecul fizic de albastru de cobalt, roșu de crom și alb de zinc. Un astfel de amestec poate avea proprietăți de reflexie similare cu cele ale pigmentilor violeți menționați mai sus, folosiți individual.

În literatura de specialitate pot fi găsite mai multe exemple care indică faptul că pigmentul albastru de mangan emite peste 1300 nm, iar din acest fapt ar putea rezulta logic presupunerea că și pigmentii violeți de mangan ar prezenta această proprietate, însă din cauza diferențelor în compoziția chimică și în structura cristalină, acest lucru este puțin probabil.³⁵

Cei șapte pigmenți violeți anorganici, achiziționați ca materiale de referință, au fost documentați prin investigații fotografice, microscopie optică și microscopie electronică – rezultatele sunt ilustrate în figura 4, iar figura 5 prezintă spectrele obținute din măsurătorile de fluorescență de raze X (XRF) și difracție de raze X (XRD).

Analiza prin microscopie optică a materialelor de referință

Din materialele de referință achiziționate (pigmenți sub formă de pulbere) au fost realizate preparate microscopice. Particulele au fost încorporate în balsam de Canada și examinate în lumină transmisă polarizată, utilizând un microscop în lumină polarizată Zeiss Axio Imager.A2m. Concluziile privind tipul pigmentilor au fost formulate pe baza caracteristicilor morfologice și optice.

Caracteristicile morfologice și optice ale pigmentilor de referință, evidențiate prin analizele microscopice, corespund celor raportate în literatura de specialitate.

Violetul Han (*BL2* – Kremer) este alcătuit din particule cu dimensiuni variate (3-50 micrometri), cu suprafețe de fractură ascuțite, compuse din constituenți anizotropi, care prezintă pleocroism caracteristic: culoarea variază de la violet intens la transparent.

Ultramarinul violet (*V2* – Kremer și *V3* – Sennelier) este alcătuit din particule izotrope, de dimensiuni în jur de 3 micrometri sau mai mici, având forme neregulate, unghiulare sau rotunjite. Totuși, între cele două produse există o diferență semnificativă de culoare: varianta fabricată de Sennelier (*V3*) conține o proporție mai mare de albastru, cu mai puțin violet-albăstrui sau violet, în timp ce varianta Kremer (*V2*), denumită și „violet pink”, este compusă în mare parte din roz, cu proporții mai mici de violet și albastru. Deoarece aceste nuanțe sunt obținute prin prelucrarea suplimentară a ultramarinului albastru de către producători, nu este surprinzător faptul că produsul final conține componente de culori diferite.

Violetul de cobalt (*V4* – Kremer) prezintă particule cu dimensiuni între 1-3 micrometri, caracterizate prin forme

rotunjite, ovale. Componentele birefringente prezintă pleocroism, iar culoarea lor variază de la roz-violet până la portocaliu. Sub polarizatori încrucișați se pot observa nuanțe de roz intens și verde anormal. Caracteristicile optice și morfologice ale particulelor observate în proba de referință corespund variantei de tip fosfat de cobalt, una dintre cele șase tipuri de violet de cobalt descrise în literatura de specialitate.

În ceea ce privește violetele de mangan (*V1* – Kremer și *V5* – Sennelier), pigmenții ambelor producători sunt caracterizați de forme sferolitice, rotunjite. Particulele birefringente au dimensiuni între 1 și 10 micrometri, iar culoarea lor variază de la violet la violet-albăstrui, incluzând și componente pleocroice (violet-albastru). Pe baza caracteristicilor optice și morfologice, produsele celor două companii sunt similare.

Analiza elementală și analiza fazelor materialelor de referință

Investigații prin fluorescență de raze X

Pigmenții violeți studiați au fost aplicați, în strat de grosime definită, pe o placă de lemn vopsită cu negru de oase. Măsurătorile de analiză elementală au fost efectuate direct pe acești pigmenți aplicați, folosind un dispozitiv portabil de tip XRF. Analiza s-a concentrat nu doar asupra componentelor principale, ci și asupra elementelor accesorii, impurităților sau unor diferite elemente, potențial prezente. Această serie de măsurători a permis evaluarea purității chimice a pigmentilor de referință produși industrial. În interpretarea rezultatelor este important să se țină cont de compoziția chimică a substratului, adică a suprafeței pe care au fost aplicați pigmenții. Deoarece placa de lemn este acoperită cu pigment negru de oase, este de așteptat un conținut semnificativ de calciu și fosfor, având în vedere că negrul de oase este pe bază de fosfat de calciu. Din acest motiv, în aproape toate spectrele XRF ale pigmentilor violeți apar vârfuri $K\alpha$ și $K\beta$ ale calciului, cu intensități variabile (fig. 5). Un alt component principal al negrului de oase este fosforul, care are un număr atomic mai mic decât calciul și, prin urmare, un semnal emis mai slab. Liniile K ale fosforului apar cu intensitate mai redusă și, în cele mai multe cazuri, sunt absorbite de mediu din cauza energiei lor scăzute. Din acest motiv, în spectrele pigmentilor violeți care nu conțin fosfor, nu apare vârful caracteristic fosforului, provenit din fundal (fig. 5). În schimb, în cazul pigmentilor violeți care conțin fosfați (de exemplu, fosfat de mangan sau fosfat de cobalt), semnalele fosforului apar în mod clar, cu un vârf $K\alpha$ intens, deoarece fosforul face parte efectiv din compoziția pigmentului aplicat. În toate spectrele din figura 5 apare, în jurul valorii de 3 keV, o bandă lată cu mai multe vârfuri apropiate, provenind de la liniile Ag-L ale anodului de argint al tubului cu raze X din aparatul XRF. Aceste semnale nu provin din pigmenții analizați, ci din sursa de excitație a aparatului.

³⁵ În cadrul imagisticii multispectrale utilizate în această cercetare, nu este posibilă înregistrarea emisiei de peste 1000 nm. Ca parte a continuării investigațiilor, urmează să realizăm capturi în intervalul 1250-1510 nm pentru a verifica luminescența în infraroșu a violetului de mangan.

În spectrul violetului Han se observă clar vârfurile elementelor corespunzătoare compoziției de silicat de bariu și cupru: liniile Si-K α , Ba-L și Cu-K α , respectiv Cu-K β .

În spectrul pigmentului *V1* (violet de mangan) apar vârfurile caracteristice compoziției de fosfat de mangan, adică elementele Mn și P.

În cazul pigmentului *V2* (ultramarin violet, Kremer), spectrul XRF arată vârfurile K corespunzătoare elementelor caracteristice ultramarinului: Al, Si și S. Elementul Na, deși este un component important al ultramarinului, nu poate fi detectat prin tehnica XRF utilizată în cadrul acestui studiu.

Pentru pigmentul *V3* (ultramarin violet, Sennelier), spectrul XRF evidențiază clar aceleași vârfuri caracteristice ultramarinului care sunt detectabile prin XRF, adică Al, Si și S.

Spectrul pigmentului *V4* (violet de cobalt) prezintă vârfurile clare ale elementelor caracteristice compoziției de fosfat de cobalt: liniile Co-K α și K β , precum și P-K α .

Spectrul pigmentului *V5* (violet de mangan) este identic cu cel al pigmentului *V1*, indicând de asemenea o compoziție de fosfat de mangan, cu vârfuri K intense pentru Mn și P.

În cazul pigmentului violet *V6* (violet de mangan), compoziția exactă rămâne incertă, întrucât, în spectru, pe lângă un conținut foarte scăzut de mangan (Mn), apar predominant vârfuri corespunzătoare bariului (Ba) și sulfului (S), în timp ce fosforul (P) este absent. Pentru determinarea precisă a compoziției probei, sunt necesare investigații suplimentare de tip cromatografic și spectroscopie moleculară.

Pe baza analizelor XRF de mai sus, materialele de referință achiziționate corespund, cu două excepții, denumirii și compoziției declarate de producători în fișele tehnice și de siguranță. Așa cum s-a subliniat anterior, proba *V6*, provenită din colecția MKE, necesită investigații analitice suplimentare pentru clarificarea compoziției sale.

Investigații de analiză elementală prin microscopie electronică de scanare (SEM-EDX)

Microscopia electronică de scanare sau de baleiaj permite obținerea de imagini cu o rezoluție superioară celor oferite de microscopul optic, atât în cazul probelor răzuite, cât și a stratigrafiilor, permițând și analiza chimică a probelor, cu condiția unei pregătiri corespunzătoare a acestora. Investigațiile au fost realizate cu ajutorul unui microscop electronic cu emisie de câmp Zeiss Sigma 360VP, echipat cu detectoare de electroni secundari, electroni retroîmprăștiați și un detector Oxford Ultim MAX EDS. Pentru obținerea imaginilor cu electroni retroîmprăștiați a fost necesară, în general, aplicarea unei tensiuni de accelerare de 15-20 kV. Detectorul EDS Oxford Ultim MAX permite detectarea radiației X caracteristice și cartografierea distribuției elementelor chimice în probă.

În timpul investigațiilor prin microscopie electronică de baleiaj, materialele de referință au fost fixate sub for-

mă de pulbere pe o bandă de carbon, păstrând astfel distribuția dimensiunii particulelor și morfologia cristalină stabilite de producător. Pentru a asigura conductivitatea electrică, probele au fost acoperite cu un strat subțire de carbon elementar, cu grosime de câțiva nanometri, reducând astfel efectul de încărcare electrostatică și permițând examinarea eficientă a acestora.

Violetul Han (*BL2*) este alcătuit, în principal, din particule de aproximativ 20 micrometri, acoperite de fragmente fine. Nu se observă forme cristaline caracteristice, ci mai degrabă un aspect de suprafață clivată. Din punct de vedere al compoziției, pigmentul conține siliciu (Si), bariu (Ba) și cupru (Cu). Compoziția nu variază în funcție de dimensiunea particulelor, ceea ce indică faptul că este un material pur, compus dintr-un singur component chimic, prezent la diferite dimensiuni ale particulelor.

În proba *V1* (violet de mangan) se observă componente cu dimensiuni între 1- 4 μm ; forma particulelor este omogenă, dar nu prezintă forme cristaline evidente. Principalele elemente detectate sunt manganul (Mn) și fosforul (P), însă au fost identificate și urme de aluminiu (Al), siliciu (Si) și cantități detectabile de potasiu (K). Valorile măsurate pentru siliciu și aluminiu sunt sub 2%, dar raportul constant dintre ele sugerează că aceste elemente sunt contaminanți superficiali introduși în timpul procesului de fabricație.

În proba *V2* (ultramarin violet, Kremer), particulele observate au un diametru de aproximativ 2 μm ; nu s-au identificat particule semnificativ mai mici sau mai mari. Suprafața acestora prezintă trăsături de fractură. Din punct de vedere al compoziției elementale, nu s-au evidențiat diferențe semnificative între punctele de măsurare. Elementele detectate sunt Na, Al, Si, S, Cl, K și Ca. Clorul și potasiul sunt prezente în concentrații sub 0,5%. Compoziția corespunde valorilor așteptate pentru ultramarin.

Pe baza imaginilor obținute prin microscopie electronică de baleiaj, particulele din proba *V3* (ultramarin violet, Sennelier) au un diametru mai mic decât cele din proba *V2*, cu valori în jur de 1 μm . Din punct de vedere al compoziției, au fost detectate elementele caracteristice ultramarinului: Na, Al, Si, S și K. În plus față de acestea, s-a măsurat și calciu în concentrație de aproximativ 0,5%.

În cazul probei *V4* (violet de cobalt), se observă morfologia caracteristică pigmentului pe bază de fosfat de cobalt, vizibilă clar și în imaginile de microscopie optică. Dimensiunea particulelor variază între 1 și 1,5 μm . În toate punctele de măsurare au fost detectate mangan (Mn) și fosfor (P), cu un raport constant între cele două elemente, ceea ce indică o compoziție omogenă.

Pentru proba *V5* (violet de mangan), pigmentul prezintă, conform observațiilor, o morfologie cilindrică specifică, cu o lungime medie de aproximativ 2 μm și o lățime de circa 0,8 μm . Măsurătorile elementale confirmă compoziția așteptată: mangan (Mn) și fosfor (P) sunt elementele principale, iar în concentrații de aproximativ 2% au fost detectate și aluminiu (Al) și siliciu (Si).

Analiza fazelor minerale – difracție de raze X pe pulberi (XRD)

Analizele fazice au fost realizate cu ajutorul unui difractometru de pulberi Rigaku Miniflex 600, utilizând un suport pentru probe cu fundal redus, prevăzut cu monocristal de siliciu. Nu a fost necesară măcinarea suplimentară a probelor de pigment, iar difractogramele obținute permit o analiză calitativă a compoziției. Măsurătorile au fost efectuate în intervalul de 1-70°.

Pe baza difracției efectuate pe proba de pulbere violet Han (BL2), mostra este monocomponentă, iar peste limita de detecție (5V/V%) nu conține alte faze; difractograma indică silicat de bariu-cupru.

Pentru examinarea probei V1 (violet de mangan), cantitatea redusă de material de referință nu a fost suficientă.

În cazul probei V2 (ultramarin violet, Kremer), pe baza difractogramei înregistrate, structura cristalină a mostrei corespunde cu structura lapis lazuli. Alte faze nu pot fi identificate pe baza măsurătorii actuale.

În cazul probei V3 (ultramarin violet, Sennelier), pe baza difractogramei înregistrate, structura cristalină a mostrei corespunde cu structura lapis lazuli. Peste limita de detecție este vizibilă o fază suplimentară în difractogramă, care nu este prezentă în baza de date aflată la dispoziția noastră; aceasta este, cel mai probabil, un aditiv.

Difractograma probei V4 (violet de cobalt) corespunde cu difractograma fosfatului de cobalt $[\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$ / violetului de cobalt; nu poate fi detectată altă fază.

În proba V5 (violet de mangan), se detectează, de asemenea, „aditivul” prezent în mostra V3 de la producătorul Sennelier. Faza principală corespunde valorilor din literatura de specialitate, pe baza cărora mostra este violet de mangan.

Picturile examinate până în prezent în cadrul cercetării

Punctul de plecare al cercetării asupra pigmentilor violeti anorganici sintetici a fost pictura *Femeie în pijama roșie stând pe verandă* (*Verandán álló piros pizsamás nő*) de János Vaszary, aflată în colecția Muzeului de Arte Frumoase – Galeria Națională Maghiară (fig. 6). Pictura a fost realizată în jurul anului 1930 – în această perioadă, stilul artistului se caracterizează prin pete de culoare vii, aplicate cu tușe rapide și mai puțin elaborate pe un grund alb, precum și prin forme ce pot părea neterminate.³⁶ În ultimii ani ai vieții sale, Vaszary și-a petrecut vacanțele în special pe litoral, în zona Adriaticii, pe Riviera italiană și în Taormina³⁷, Sicilia – acest ultim loc inspirându-l să

picteze, în 1936, lucrarea *Teatrul grec din Taormina* (*A görög színház Taorminában*).

Lucrarea *Castelul din Bény* (*A bényi kastély*) de József Rippl-Rónai și portretul fratelui său, *Portretul lui Lajos Rippl-Rónai* (*Rippl-Rónai Lajos képmása*) (fig. 7), au fost realizate în perioada așa-numită „cu porumb” a artistului. În această etapă, conform propriei mărturisiri, artistul a urmărit să aplice culorile în pete, direct din tub, fără amestec, așezându-le una lângă alta.³⁸

Investigații prin microscopie optică

Din straturile de culoare violet ale celor patru picturi au fost prelevate probe, din care s-au realizat secțiuni transversale și preparate microscopice de particule. Pentru înglobarea probelor s-a utilizat rășina epoxidică bicomponentă Araldit D, iar particulele au fost încorporate în balsam de Canada. Secțiunile transversale au fost examinate la microscopul cu lumină polarizată Zeiss Axio Imager.A2m, în lumină polarizată reflectată, precum și la microscopul de luminescență, prin excitare cu radiații din diferite domenii (UV și BV) tot în lumină reflectată; preparatele microscopice din particule au fost examinate în lumină polarizată transmisă. Concluziile privind componentele straturilor au fost formulate pe baza unor caracteristici morfologice și optice.

În preparatul de particule extras din floarea violet vizibilă în fundalul picturii *Femeie în pijama roșie stând pe verandă*, pe baza proprietăților morfologice și optice, s-au presupus particule de tip fosfat de cobalt și amoniu și arseniat de cobalt (fig. 8). În cazul primului, se pot observa particule unghiulare, lamelare, cu dimensiuni de până la 20-50 micrometri, de culoare roz pal în lumină transmisă, fără pleocroism caracteristic. În schimb, particulele de arseniat de cobalt prezintă pleocroism: culoarea lor variază între violet și albastru, forma este ușor rotunjită, cu suprafață netedă, iar dimensiunile variază între 1-15 micrometri.

În cazul picturii *Teatrul grec din Taormina*, proprietățile optice ale probei prelevate din muntele aflat în fundal au indicat, de asemenea, prezența probabilă a fosfatului de cobalt și amoniu (fig. 9).

În pictura *Castelul din Bény* de József Rippl-Rónai sunt vizibile, de asemenea, zone cu nuanțe violacee; în acest caz, proba a fost prelevată de lângă o zonă de exfoliere de pe marginea superioară a picturii. În stratigrafie se observă particule violet, rotunjite, cu dimensiuni de 5-10 micrometri. În preparatul de particule, comparativ cu standardele, a fost identificat un pigment de tip violet de cobalt pe bază de fosfat de cobalt (fig. 10). În această va-

³⁶ Gergely, Mariann: „Kelet és Nyugat”, Vaszary János művészete a húszas-harmincas években, In Veszprémi Nóra (szerk.) *Vaszary János (1867-1939) gyűjteményes kiállítása*, kiállítási katalógus, Magyar Nemzeti Galéria 2007. október 18 - 2008. február 10. Budapest, 2007, Magyar Nemzeti Galéria, 92.

³⁷ Gergely 2007. 95.

³⁸ Vincze, Mária: *Rippl-Rónai József „kukoricás” korszak béli festéstechnikájának vizsgálata restaurátori szempontból*, szakdolgozat, Magyar Képzőművészeti Egyetem, 2024, 9.

riantă, particulele au formă rotunjită, prezintă pleocroism, iar culoarea lor variază de la roz-violet până la portocaliu; sub polarizatori încrucișați apar nuanțe de roz intens și verde anormal.

În portretul fratelui său realizat de Rippl-Rónai, deasupra stratului de culoare albastră se observă, într-un strat superficial mai subțire, o cantitate mică de particule violete. Proprietățile optice ale pigmentului diferă de caracteristicile violetului de cobalt identificate în lucrarea *Castelul din Bény*; în acest caz, cel mai probabil a fost utilizată o culoare de tip arseniat de cobalt și magneziu (fig. 11). Particulele rotunjite, prezentând pleocroism (violet-albăstrui), cu dimensiuni de 2-5 micrometri, au suprafața netedă, iar culorile de interferență sunt albicioase, gri-violet.

Analize prin fluorescență de raze X

În cadrul cercetării au fost utilizate două tipuri de echipamente pentru realizarea analizelor prin fluorescență de raze X. Unul dintre acestea a fost un aparat XRF portabil – un dispozitiv de tip Niton XL3t GOLDD+ fabricat de Thermo Scientific –, echipat cu un tub de raze X cu anod de argint (Ag), tensiune de 50 kV și un detector LDD, cu o rezoluție de 170 eV. Aparatul este prevăzut cu o cameră CCD integrată, care permite o țintire mai precisă a suprafeței analizate în timpul măsurătorii. Analiza cantitativă a fost efectuată folosind metoda parametrilor fundamentali (FP method) și normalizarea Compton. În timpul analizelor, s-a realizat măsurarea pe o suprafață circulară cu diametrul selectabil de 8 mm sau 3 mm (beam/spot size).

Celălalt dispozitiv utilizat a fost un aparat micro-XRF Bruker Jetstream M6 (metoda MA-XRF), cu ajutorul căruia au fost realizate atât măsurători punctuale, cât și cartografieri elementale. Dispozitivul Jetstream M6 este echipat cu un analizor micro-XRF motorizat, care permite localizarea precisă a punctelor de măsurare pe pictura analizată, iar ulterior se pot efectua măsurători elementale extinse pe suprafețe mai mari (până la 60 cm × 80 cm). Dimensiunea zonei de analiză pentru o singură măsurătoare punctuală (beam/spot size) poate fi selectată între 100 și 520 micrometri în diametru – analiza având loc pe suprafețele circulare corespunzătoare acestor dimensiuni. Rezultatul unui număr mare de astfel de măsurători punctuale este reprezentat de hărțile de distribuție a elementelor, care ilustrează distribuția spațială a elementelor chimice analizate, în funcție de concentrația măsurată.

Măsurătorile prin fluorescență de raze X efectuate pe stratigrafia probei prelevate din pictura *Femeie în pijama roșie stând pe verandă* au confirmat prezența cobaltului, arsenului și fosforului în stratul violet, ceea ce indică faptul că pe pictură se regăsesc atât pigmenți de tip fosfat de cobalt, cât și de tip arseniat de cobalt (fig. 12). Pe baza rezultatelor, aceștia au fost primii pigmenți violeti sintetici anorganici identificați în Ungaria pe o lucrare a unui pictor maghiar.

În cazul picturii *Teatrul grec din Taormina*, au fost realizate hărți de distribuție a elementelor pentru o porțiune din muntele vizibil în fundal. În figura 13, distribuția aluminului, cobaltului, fosforului și siliciului este reprezentată prin culori diferite. Analiza a confirmat că, pe lângă ultramarinul albastru, stratul violet de culoare conține și violet de cobalt de tip fosfat de cobalt.

Pentru lucrarea *Castelul din Bény* de Rippl-Rónai au fost realizate hărți de distribuție a elementelor și măsurători punctuale (fig. 14). Cobaltul și fosforul apar în hărțile de distribuție a elementelor, dar nu foarte clar, motiv pentru care au fost efectuate și măsurători punctuale cu aparat XRF portabil. Spectrele astfel obținute arată clar prezența cobaltului și a fosforului, ceea ce confirmă, și în acest caz, utilizarea violetului de cobalt.

Pe *Portretul lui Lajos Rippl-Rónai*, în urma măsurătorilor efectuate pe pata de culoare violet-albăstruie aflată lângă zona de prelevare, cobaltul a fost detectat fără echi-voc; însă confirmarea prezenței arsenului nu a fost posibilă din cauza suprapunerii vârfurilor de plumb și arsen (fig. 15).

Investigații de analiză elementală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX)

Pe secțiunea transversală realizată din pictura *Femeie în pijama roșie stând pe verandă* de Vaszary, au fost realizate hărți elementare, în care elementele asociate nuanței violet au fost evidențiate cu culori diferite (fig. 16). Componentele alungite, asemănătoare unor ace, conțin cobalt și fosfor, iar particulele mai rotunjite conțin și arsen. Măsurătorile au confirmat rezultatele obținute prin microscopie optică și fluorescență de raze X: în stratul analizat se regăsesc pigmenți de tip fosfat de cobalt și arseniat de cobalt.

Pe pictura lui Vaszary, *Teatrul grec din Taormina*, au fost efectuate atât măsurători punctuale, cât și de suprafață pe secțiunea transversală realizată din stratul de culoare format dintr-un amestec de particule albastre și violete. Datele spectrelor evidențiate în figura 17 indică în mod clar prezența cobaltului și a fosforului în componentele alungite, asemănătoare unor ace, ceea ce confirmă faptul că pictorul a utilizat, și în acest caz, violet de cobalt.

Pentru pictura *Castelul din Bény* de Rippl-Rónai, au fost realizate, de asemenea, măsurători punctuale și cartografiere elementară pe secțiuni stratigrafice, unde conținutul de cobalt a fost marcat cu culoare violet (fig. 18). Spectrele obținute din punctele de măsurare arată clar că componentele conțin cobalt și fosfor, ceea ce indică prezența violetului de cobalt și în acest strat.

În cazul portretului lui Lajos Rippl-Rónai, a fost analizată o probă sub formă de pulbere prelevată din stratul violet-albăstrui. În imaginea obținută (fig. 19), se disting

clar componentele cu forme diferite și cu comportament distinct în raport cu retroîmprăștierea electronilor. În spectrele punctelor evidențiate, elementele predominante sunt magneziu, cobalt și arsen, iar prezența lor simultană confirmă observațiile efectuate la microscopul optic, adică utilizarea pigmentului arseniat de magneziu și cobalt.

Posibilități de cercetare suplimentare

În legătură cu analizele efectuate trebuie menționat că nici fluorescența de raze X, nici microscopul electronic nu sunt metode adecvate pentru detectarea litiului sau a amoniului, prin urmare, în cazul acestor picturi, examinările la microscopul în lumină polarizată au avut o importanță deosebită în identificarea variantelor de violet de cobalt. În plus, în cazul fosfaților de cobalt, gradul de hidratare nu poate fi determinat prin aceste tehnici; pentru aceasta ar fi necesară analiza prin difracție de raze X. Sperăm ca în viitor să avem posibilitatea de a realiza și aceste investigații.

Concluzii

Investigațiile de diagnosticare a picturilor, începute la OMRRK la începutul anului 2021, oferă posibilitatea de a studia materialele utilizate de artiști maghiari importanți, precum János Vaszary și József Rippl-Rónai. Odată cu demararea cercetărilor, au fost identificați pigmenți sintetici anorganici care nu mai fuseseră determinați anterior pe lucrările artiștilor maghiari: violetul de cobalt, precum și variantele de fosfat de cobalt și arseniat de cobalt, au fost astfel adăugate și „pe paleta noastră”.

Fotografiile au fost realizate de

Fig. 1-3: Mátyás Horváth; fig. 4: Mátyás Horváth, Tímea Varga, Máté Karlik; fig. 5: Zoltán May, Péter Németh; fig. 6-7: Mátyás Horváth; fig. 8-11: Tímea Varga; fig. 12: Tímea Varga, Zoltán May; fig. 13-15: Zoltán May; fig. 16-19: Máté Karlik.

BIBLIOGRAFIE

- ANSELMINI, C. – VAGNINI, M. – CARTECHINI, L. – GRAZIA, C. – VIVANI, R. – ROMANI, A. – ROSI, F. – SGAMELLOTTI, A. – MILIANI, C. (2017): Molecular and structural characterization of some violet phosphate pigments for their non-invasive identification in modern paintings. *Spectrochimica Acta*, Volume 173. 439-444. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.017> (19.01.2025)
- BÁLIZS, BEÁTA (2013): A lila színek kategória a kupuszinai borszín és a kazári orgonaszín tükrében. In Farkas Judit – Keszeg Vilmos (szerk.) *Kolozsvártól Pécsig, a yaoitól a juhászig: Néprajzi – kulturális antropológiai tanulmányok két doktori iskolából*. Budapest,
- L'Harmattan Kiadó, Pécsi Tudományegyetem Bölcsészettudományi Kar Társadalmi Kapcsolatok Intézete Néprajz-Kulturális Antropológia Tanszék, 239-256.
- BERLIN, Brent – KAY, Paul (1994): *Basic Color Terms, Their Universality and Evolution*. Berkley and Los Angeles, California, University of California Press.
- BERKE, Heinz – WIEDEMANN, Hans-Georg (2000): The Chemistry and Fabrication of the Anthropogenic Pigments Chinese Blue and Purple in Ancient China. *East Asian Science, Technology, and Medicine*, no. 17, 94-119. JSTOR. <http://www.jstor.org/stable/43150591>. (19.01.2025).
- BOUHEROUR, Soraya – BERKE, Heinz – WIEDEMANN, Hans-Georg (2001): Ancient Man-made Copper Silicate Pigments Studied by Raman Microscopy. *Chimia*, Vol. 55, no. 11, 942-951. <https://doi.org/10.2533/chimia.2001.942> (19.01.2025).
- CARUSO, Francesco – MANTELLATO, Sara – STREETON, Noëlle L. W. – FRØYSAKER, Tine (2019): Unveiling Harriet Backer: ICP-OES study for the characterisation of the colour tubes from her original paint box, *Heritage Science*, January 2019 7(1):1-3, Springer, <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0244-8> (19.01.2025).
- CASADIO, F. – BEZÚR, A. – FIEDLER, I. – MUIR, K. – TRAD, T. – MACCAGNOLA, S. (2012): Pablo Picasso to Jasper Johns: a Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, 1761-1771. <https://doi.org/10.1002/jrs.4081> (19.01.2025).
- CORBEIL, Marie-Claude – CHARLAND, Jean-Pierre – MOFFATT, Elizabeth A. (2002): The Characterization of Cobalt Violet Pigments. *Studies in Conservation*, 47(4), 237-249. <https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.4.237> (20.01.2025).
- DEFEY, Cathrine – MAZUREK, Joy – ZEBALA, Aneta – BURCHETT-LERE, Debra (2016): Insight into Sam Francis' painting techniques through the analytical study of twenty-eight artworks made between 1946 and 1992. *Applied Physics A*, (122) 991, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0485-x> (19.01.2025).
- EASTAUGH, Nicholas – WALSH, Valentine – CHAPLIN, Tracey – SIDALL, Ruth (2004): *Pigment Compendium – A dictionary of historical pigments*. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann.
- FITZHUGH, Elisabeth West – ZYCHERMAN, Lynda A. (1992): A purple barium copper silicate pigment from early China. *Studies in Conservation*, 37(3), 145-154. <https://doi.org/10.1179/sic.1992.37.3.145> (19.01.2025).
- GERGELY, MARIANN (2007): „Kelet és Nyugat”, Vaszary János művészete a húszas-harmincas években. In Veszprémi Nóra (szerk.) *Vaszary János (1867-1939) gyűjteményes kiállítása*. Kiállítási katalógus, Magyar Nemzeti Galéria, 2007. október 18. – 2008. február 10. Budapest, Magyar Nemzeti Galéria, 79-100.

- GETTENS, Rutherford J. – STOUT, George L. (2012:)
Painting Materials: A Short Encyclopedia. Dover Publications.
- KRISTON, László – TÖRÖK, Klára (1998): Neues zum Thema Fluorit. *Restauro*, 1998/5, 297.
- LA NASA, Jacopo – DOHERTY, Brenda – ROSI, Francesca et al. (2021): An integrated analytical study of crayons from the original art materials collection of the MUNCH museum in Oslo, Nature portfolio, *Scientific Reports* 11, 7152, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86031-6> (20. 01. 2025.).
- MAY Zoltán PhD – VARGA TÍMEA DLA (2022): *Diagnosztikai dokumentáció: A kisszebeni Szent Anna oltár, Szépművészeti Múzeum*.
- MÜHLETHALER, Bruno – THISSEN, Jean (1933): Smalt. In *Artists' Pigments – A Handbook of their History and Characteristics* 2, Roy, A. (Ed.), National Gallery of Art, Oxford, Washington and Oxford University Press, 113-130.
- RICHTER, Mark – HAHN, Oliver – FUCHS, Robert (2001): Purple Fluorite: A Little Known Artists' Pigment and Its Use in Late Gothic and Early Renaissance Painting in Northern Europe. *Studies in Conservation*, 46(1), 1-13. <https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.1.1> (19.01.2025).
- RIEDERER, Josef (1997): Egyptian Blue. In *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* 3, FitzHugh, Elisabeth West (Ed.), National Gallery of Art, Oxford, Washington and Oxford University Press, 23-45.
- ROGALA, Dawn V. (2014): Hans Hofmann's Last Lesson: A Study of the Artist's Materials in the Last Decade of His Career. In *Issues in Contemporary Oil Painting: Postprints from the 41st Annual Meeting*, Indianapolis, Indiana, May 29-June 1, 2013, van den Berg, Klaas Jan et al. eds., Cham, Switzerland, Springer, 127-148. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10100-2_8 (19.01.2025).
- ROLDÁN, C. – FERRERO, J. – JUANES, D. – MURCIA, S. – RIPOLLÉS, V. (2011): Joaquin Sorolla's pigment characterisation of the paintings 'Vison of Spain' by means of EDXRF portable system. *X-Ray Spectrometry*, Wiley, 289-296. <https://doi.org/10.2533/chimia.2001.942> (20.01.2025).
- ROSI, F. – GRAZIA, C. – FONTANA, R. et al. (2016): Disclosing Jackson Pollock's palette in Alchemy (1947) by non-invasive spectroscopies. *Heritage Science* 4, 18. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0089-y> (19.01.2025).
- SPURRELL, F. C. J. (1895): Notes on Egyptian Colours. *Archaeological Journal* 52(1), 222-239. <https://doi.org/10.1080/00665983.1895.10852669> (19.01.2025).
- VINCZE, MÁRIA (2024): „kukoricás” korszak béli festéstechnikájának vizsgálata restaurátori szempontból (Studiul tehnicii de pictură al lui József Rippl-Rónai în perioada „cu porumb”, prin prisma restauratorului). Szakdolgozat (Lucrare de diplomă), Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest.
- Tímea Varga*, DLA
Restaurator pictură
Muzeul de Arte Frumoase
Centrul Național de Restaurare și Depozitare Muzeală
Departamentul de Diagnostic
1135 Budapesta, str. Szabolcs 33-35
Tel.: +36 30 768 1590
E-mail: timea.varga@szepmuveszeti.hu
- Mátyás Horváth*
Restaurator, șef departament
Muzeul de Arte Frumoase
Centrul Național de Restaurare și Depozitare Muzeală
Departamentul de Diagnostic
1135 Budapesta, str. Szabolcs 33-35
Tel.: +36 30 768 1613
E-mail: matyas.horvath@szepmuveszeti.hu
- Máté Karlik*, PhD
Cercetător științific, specialist în științele mediului
HUN-REN Institutul de Cercetare Astronomică și Geoștiințe
1112 Budapesta, str. Budaörsi út nr. 45
și
Muzeul de Arte Frumoase
Centrul Național de Restaurare și Depozitare Muzeală
Departamentul de Diagnostic
E-mail: mate.karlik@szepmuveszeti.hu
- Zoltán May*, PhD
Chimist, cercetător științific principal
1135 Budapesta, str. Szabolcs 33-35
HUN-REN TTK Centrul de Cercetări în Științele Naturii
1117 Budapesta, str. Magyar tudósok körútja nr. 2
și
Muzeul de Arte Frumoase
Centrul Național de Restaurare și Depozitare Muzeală
Departamentul de Diagnostic
E-mail: zoltan.may@szepmuveszeti.hu
- Péter Németh*, PhD, DSc
Geolog, cercetător științific principal
HUN-REN Institutul de Cercetare Astronomică și Geoștiințe
1112 Budapesta, str. Budaörsi út nr. 45
E-mail: nemeth.peter@csfk.hun-ren.hu

LISTA FIGURILOR

- Fig. 1. Imagini în reflexie
- Fig. 2. Imagini în lumină reflectată (stânga) și imagini în reflexie cu canale mixte (infraroșu și ultraviolet în culori false)
- Fig. 3. Imagine în reflexie în lumină directă (stânga), imagini în luminescență IR cu excitare în domeniu vizibil și UV (centru și dreapta)
- Fig. 4. Imagini în lumină reflectată, imagini la microscop în lumină polarizată (cu nicoli paraleli și încrucișați) și imagini la microscopul electronic ale celor șapte pigmenți violeti anorganici proveniți de la producătorii Kremer și Sennelier, precum și din laboratorul Universității Maghiare de Artă. (Ultima coloană, jos: până la efectuarea analizelor suplimentare, proba a fost exclusă din setul de referințe.)
- Fig. 5. Spectrele măsurătorilor XRF și XRD ale celor șapte pigmenți violeti anorganici proveniți de la producătorii Kremer și Sennelier, precum și din laboratorul Universității Maghiare de Arte Plastice. Ultima coloană, rândul doi: analiza nu a fost efectuată. (Ultima coloană, rândul de jos: cercetările vor continua cu analize suplimentare.)
- Fig. 6. Picturi de János Vaszary: *Femeie în pijama roșie stând pe verandă* (stânga) și *Teatrul grec din Taormina* (dreapta)
- Fig. 7. Picturi de József Rippl-Rónai: *Castelul din Bény* (stânga) și *Portretul lui Lajos Rippl-Rónai* (dreapta)
- Fig. 8. Probe din pictura *Femeie în pijama roșie pe verandă* de Vaszary. Sus: secțiune transversală (imagini în vizibil și UVL³⁹). Jos: particule violet (imagini în lumină polarizată PPL, XPL și PXPL⁴⁰)
- Fig. 9. Probe din pictura *Teatrul grec din Taormina* de Vaszary. Sus: secțiune transversală (imagini în vizibil și UVL). Jos: particule violet (imagini PPL, XPL și PXPL)
- Fig. 10. Probe din pictura *Castelul din Bény* de Rippl-Rónai. Sus: secțiune transversală (imagini în vizibil și UVL). Jos: particule violet (imagini PPL, XPL și PXPL)
- Fig. 11. Probe din pictura *Portretul lui Lajos Rippl-Rónai*. Sus: secțiune transversală (imagini în vizibil și UVL). Jos: particule violet (imagini PPL, XPL și PXPL)
- Fig. 12. Măsurare XRF punctuală pe secțiunea transversală a stratului violet din pictura *Femeie în pijama roșie stând pe verandă* (imagini în vizibil) și spectrul aferent (dreapta)
- Fig. 13. Zona de măsurare XRF (la marginea stângă) și hărți de distribuție a elementelor (de la stânga: Al, Co, P, Si) dintr-un detaliu al picturii *Teatrul grec din Taormina*
- Fig. 14. Spectrele XRF obținute din stratul violet al picturii *Castelul din Bény* de Rippl-Rónai
- Fig. 15. Spectrele XRF obținute din stratul violet-albăstrui al picturii *Portretul lui Lajos Rippl-Rónai*
- Fig. 16. SEM - hărți de distribuție a elementelor pe probă prelevată din pictura *Femeie în pijama roșie stând pe verandă* de Vaszary
- Fig. 17. Măsurători SEM punctuale și de suprafață, și spectrele din punctele cu numerele corespunzătoare (W%) pe proba din pictura *Teatrul grec din Taormina* de Vaszary
- Fig. 18. Hartă de distribuție a elementelor suprapusă peste imagine SEM și spectru al particulelor violet dintr-o probă extrasă din pictura *Castelul din Bény* de József Rippl-Rónai
- Fig. 19. Măsurători SEM punctuale și spectrele din punctele cu numerele corespunzătoare (W%) pe proba răzuită din pictura *Portretul lui Lajos Rippl-Rónai* de József Rippl-Rónai

Traducere: Fruzsina Rauca-Bencze

³⁹ Imagine de luminescență în domeniul vizibil indusă cu radiație ultravioletă

⁴⁰ PPL – nicoli paraleli, XPL – nicoli încrucișați, PXPL – nicoli parțial încrucișați.