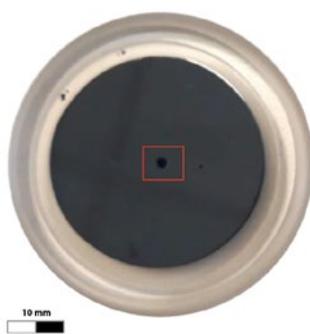


## Применение рентгенофазового анализа для технологической диагностики и датирования произведений искусства

Фазовый (минеральный) состав красок, использованных при создании картин, может являться достоверным индикатором времени создания предмета искусства, а также служить важным критерием при реставрации картин – создание аутентичной краски для реставрации. Таким образом, определение фазового (минерального) состава красок, использованных для создания предметов искусства, является актуальной задачей в области искусствоведения.

Рассмотрим пример применения рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 и аналитического программного обеспечения АО «ИЦ «Буревестник» для качественного и количественного анализа ультрамарина и цинковых белил различного происхождения и возраста, предоставленных сотрудником Государственного Русского музея С.В. Сирро.

Исследования осложнялись тем, что навески красок были весом не более 1 мг. Поэтому дифрактометр ДРОН-8 был оснащен линейным стриповым позиционно-чувствительным детектором для получения достоверных данных за реальное время, а образец краски выкладывали на низкофоновую полированную подложку из монокристаллического кремния (рисунок 1).



Ультрамарин (обведен красной рамкой) с картины Пакулина В.В. «В комнате» (рис. 2).

Цинковые белила с накраски 1941 г.

Рисунок 1 – Образцы краски на низкофоновой подложке из монокристаллического кремния.

Были исследованы ультрамарины и цинковые белила российского, советского и зарубежного производства начала, середины и конца 20 века (1906 (рисунок 3), 1941, 80-е и 90-е года), а также современный ультрамарин.



Рисунок 2 – Пакулин В.В. «В комнате» (из собр. Государственного Русского музея)



Рисунок 3 – Накраски 1906 (слева) и 1941 (справа) года, откуда были взяты частички ультрамарина и белил.

Ультрамарины различного возраста имеют в качестве цветового пигмента минерал лазурит  $(\text{Na,Ca})_6(\text{SiAlO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S})_2$ , при этом его концентрация в красках может варьировать от 100 до 20 масс. %, а в качестве наполнителя могут выступать различные минералы, такие как барит  $\text{BaSO}_4$ , карбонаты (кальцит  $\text{CaCO}_3$  или сидерит  $\text{FeCO}_3$ ), бемит  $\text{AlO}(\text{OH})$ , а также гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и полевые шпаты (альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и микроклин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

При этом замечено, что в большинстве отечественных красок соотношение пигмента и наполнителя составляет около 2:1.

В зарубежном ультрамарине содержание пигмента оказалось ниже 20 масс.%, а в отечественной краске 90-х годов прошлого века оно не достигает 30% при низкой степени кристалличности лазурита и большом разнообразии минералов наполнителя (рис. 4 и 7б), что может быть объяснено отменой строгого контроля качества при изготовлении художественных красок в России в этот период и сменой технических условий производства.

Цинковые белила имеют более стабильный состав независимо от времен изготовления и состоят из минерального пигмента, представленного цинкитом  $\text{ZnO}$  в концентрациях 72-97 масс. %, и наполнителя, представленного бемитом  $\text{AlO}(\text{OH})$  (до 20 масс.%) и/или кальцитом  $\text{CaCO}_3$  (до 14 масс. %).

Минеральный состав краски с картины Пакулина В.В., написанной в конце 30-х годов прошлого века, соответствует минеральному составу ультрамарина с небольшим количеством цинковых белил, изъятых с накраски 1941 года.

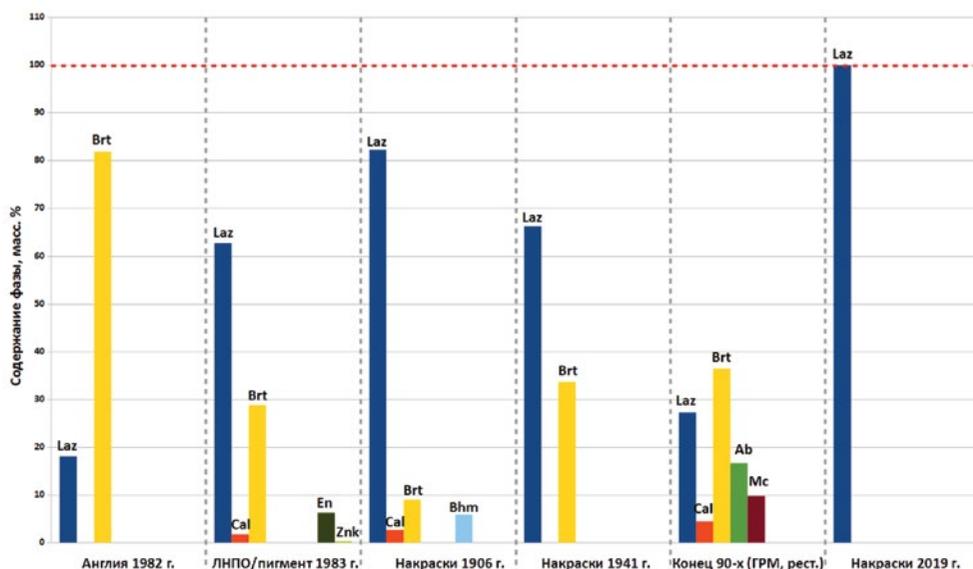


Рисунок 4 – Примеры сравнения минерального состава различных ультрамарин

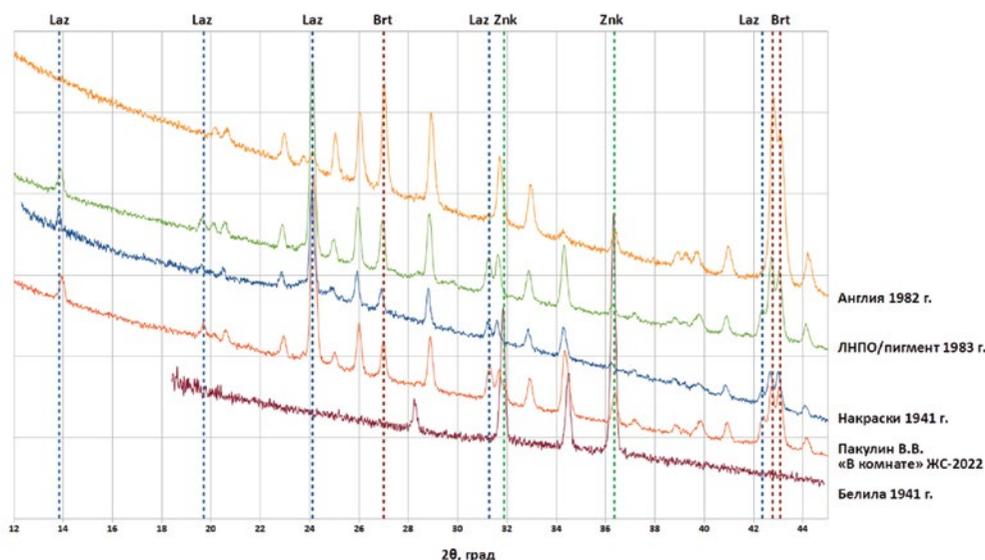


Рисунок 5 – Примеры дифрактограмм ультрамарина разных лет и цинковых белил 1941 г. Вертикальными пунктирными линиями показаны диагностические линии основных минералов ультрамарина и белил (Laz – лазурит, Brt – барит, Znk – цинкит).

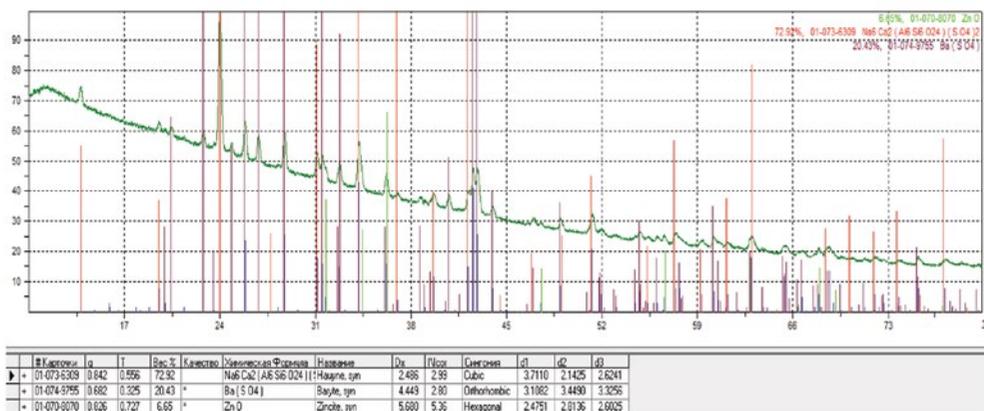


Рисунок 6 – Качественный анализ минерального состава ультрамарина с картины Пакулина В.В. «В комнате».

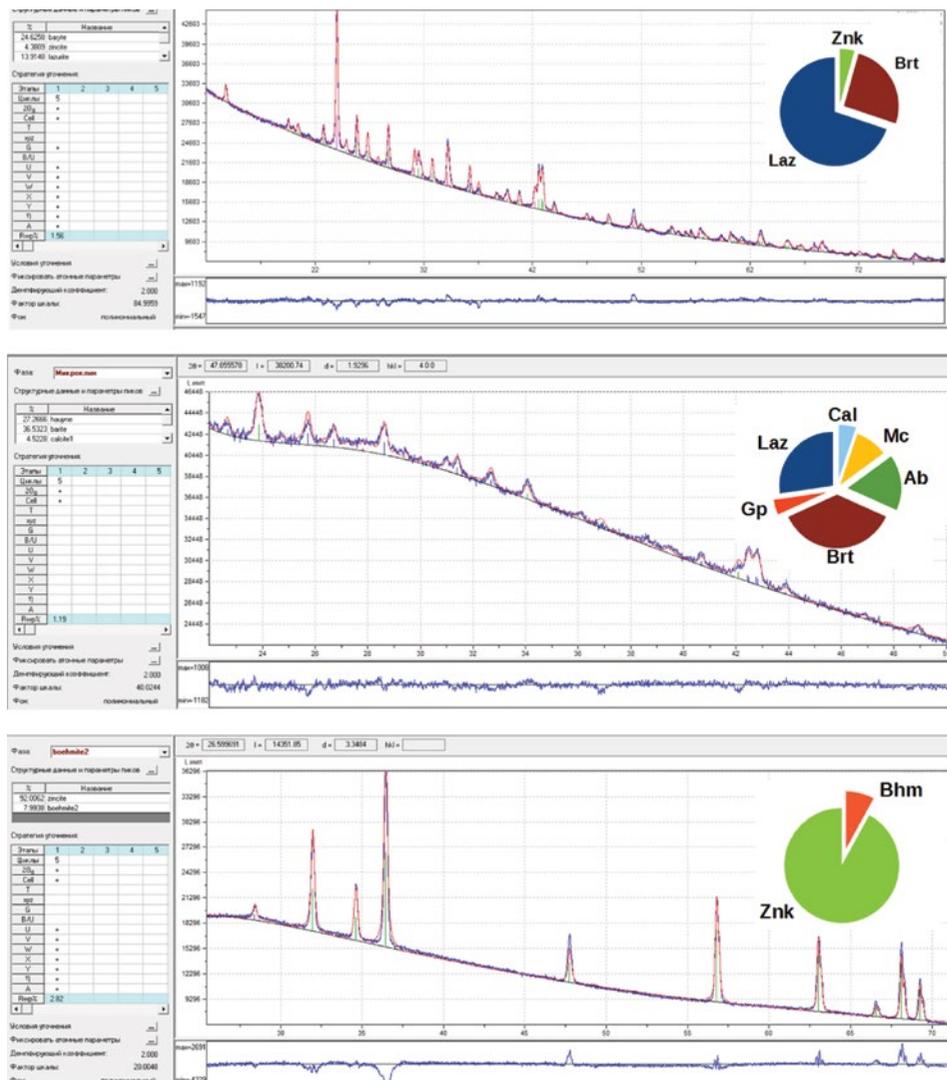


Рисунок 7 – Количественный анализ минерального состава красок методом Ритвельда:  
 а) ультрамарина с картины Пакулина В.В. «В комнате»;  
 б) ультрамарина 90-х годов;  
 в) белил с краской 1941 г.

Таким образом, рентгенодифракционный анализ позволяет создать критерии диагностики ультрамаринов по их минеральному составу для проведения реставрационных работ и оценки возраста предметов искусства. Это особенно важно при проведении атрибуции картин русского авангарда, которые в большом количестве подделывались, начиная с 1980-х годов.

Традиционные методы исследования, такие как рентгенофлуоресцентный анализ, не дают возможности определить время изготовления красок, имеющих близкий состав неорганической (минеральной) составляющей. Было бы очень интересно и перспективно распространить полученный опыт датировки красок на другие пигменты из художественной палитры XX века.