

МИНИСТЕРСТВО КУЛЬТУРЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ РЕСТАВРАЦИИ»

ХУДОЖЕСТВЕННОЕ НАСЛЕДИЕ

ХРАНЕНИЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ. РЕСТАВРАЦИЯ



№ 32-33 (62-63)

Министерство культуры Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научно-исследовательское учреждение
«Государственный научно-исследовательский институт реставрации»

ХУДОЖЕСТВЕННОЕ НАСЛЕДИЕ

ХРАНЕНИЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ. РЕСТАВРАЦИЯ

№ 32-33 (62-63)

Череповец
ИД «Порт-Апрель»
2021

УДК 069.4
ББК 79.1
Х98

Утверждено и рекомендовано к печати Ученым советом Федерального государственного бюджетного научно-исследовательского учреждения «Государственный научно-исследовательский институт реставрации»

Редакторы Г. И. Герасимова, И. В. Лебедева

Х98 Художественное наследие. Хранение. Исследование. Реставрация.
№ 32–33 (62– 63) / Государственный научно-исследовательский
институт реставрации . – Череповец : Порт-Апрель, 2021. – 112 с. : ил.
ISBN 978-5-6047501-4-8

Сборник ФГБНИУ «ГОСНИИР» содержит статьи по теории, истории и практике исследования, реставрации и хранения произведений искусства и памятников культуры.

Издание предназначено для реставраторов, музейных работников, искусствоведов, археологов, студентов специализированных высших и средних учебных учреждений.

УДК 069.4
ББК 79.1

ISBN 978-5-6047501-4-8

© ФГБНИУ «ГОСНИИР», 2021
© Авторы статей, 2021
© Оформление. Издательский
дом «Порт-Апрель», 2021

*Т. И. Иванова, В. Н. Маслов,
А. В. Курсков, С. В. Сирро*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИСТОРИЧЕСКОГО И КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ИХ ДАТИРОВАНИЯ И РЕСТАВРАЦИИ

Введение

Методы исследования кристаллического вещества, основанные на явлении дифракции рентгеновских лучей на плоских сетках кристаллической решетки, получили широкое распространение в различных отраслях науки и промышленности. С момента открытия этого явления в 1913 г. рентгенодифракционные методы постоянно совершенствуются и развиваются, а поле их применения расширяется.

Явление дифракции описывается простым уравнением Брэгга-Вульфа:

$$2d\sin\theta=n\lambda,$$

где d – расстояние между идентичными атомными плоскостями в структуре кристалла, θ – угол падения рентгеновского пучка, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – порядок отражения.

Рентгеновская дифракция является неразрушающим методом исследования и эффективно используется для анализа фазового состава и внутреннего строения кристаллов. Каждое кристаллическое вещество характеризуется уникальной дифракционной картиной,

которая служит его диагностическим признаком, а сам метод рентгеновской дифракции является аналогом дактилоскопии в материаловедении.

Большинство предметов искусства содержат кристаллические материалы, будь то минеральные пигменты, керамические и металлические предметы быта (изразцы, вазы, монеты и пр.), археологические находки и т. д. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что для неразрушающего исследования объектов исторического и культурного наследия целесообразно применять методы рентгенодифракционного анализа, позволяющие получить важную информацию для определения их подлинности и для разработки технологии реставрационных работ [1 и др.] и существенно дополнить данные, получаемые с помощью более традиционных оптических и спектрометрических методов.

Целью данной статьи является демонстрация на конкретных примерах возможностей рентгеновской дифракции для атрибуции различных предметов искусства и музейных ценностей.

Оборудование и эксперимент

Исследования предметов искусства и музейных ценностей проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 производства АО «ИЦ «Буревестник» (Санкт-Петербург). Аппарат оснащен широкоугольным высокоточным вертикальным θ - θ гониометром, позволяющим сохранять положение образца горизонтальным при любых видах исследований.

Измерение дифракционной картины происходит путем синхронного перемещения навстречу друг другу источника рентгеновского излучения (рентгеновской трубки) и системы

регистрации рентгеновских квантов (детектора). В процессе измерения образец равномерно вращается в своей плоскости. Результатом измерения является дифрактограмма, то есть распределение интенсивности отраженного от образца рентгеновского излучения по углу дифракции 2Θ в его широком диапазоне.

Для получения статистически достоверных данных от микроколичеств вещества в реальное время в качестве системы регистрации применяли позиционно-чувствительный линейный стриповый детектор Mythen 2R 1D производства Dectris (Швейцария).

Массивные образцы различной толщины (монеты и керамические изразцы с глазурью) выводили в экваториальную плоскость гониометра при помощи автоматической системы юстировки. Микроколичества пигментов наносили на низкофоновые подложки из монокристаллического кремния (рис. 1).

Методы рентгенодифракционного анализа

Наиболее распространенным методом является рентгенофазовый анализ, который позволяет однозначно идентифицировать кристаллические фазы и определить их содержание в поликомпонентной смеси. Рентгенофазовый анализ получил широкое распространение из-за своей простоты, надежности и экспрессности.

Интенсивное развитие приборной базы и программного обеспечения, в том числе активное внедрение метода Ритвельда [2] для количественного анализа, привели к его широкому применению во многих областях науки и техники. В результате этот метод анализа стал основным, а в ряде случаев единственно возможным для

определения минерального состава сложных объектов различного происхождения без их разрушения.

Рентгенофазовый анализ включает в себя:

- предварительную обработку дифрактограммы (рис. 2) с аппроксимацией инструментального и физического фона, определением положений и интенсивностей дифракционных максимумов и расчетом содержания аморфной составляющей;

- качественный фазовый анализ (идентификация кристаллических фаз) по базе порошковых данных PDF-2 [3] (рис. 3);

- количественный фазовый анализ (определение концентраций фаз) полнопрофильным методом Ритвельда (рис. 4).

Другим весьма информативным методом рентгенодифракционных исследований является расчет параметров кристалличности материала (размер кристаллитов и величина микродеформаций кристаллической решетки) (см. табл. 2, 3 и рис. 8, 13). Информация о структурном состоянии материала и дефектах его кристаллической решетки является важной для анализа технологии его изготовления и определения возраста по критериям старения и разрушения.

В данной статье был применен анализ дифракционных данных методом вторых моментов с учетом инструментального уширения [4, 5].

Еще одним важным параметром, который можно определить при рентгенодифракционном анализе, это метрика кристаллической решетки, дающая информацию о химическом составе материала и возможных деформациях под механическим или термическим воздействием (см. табл. 3). Для анализа метрики решетки используют

сравнение экспериментально полученных величин с эталонными значениями, приведенными в базах PDF, ICSD [6] или COD [7].

Примеры исследования различных культурных объектов

1. Минеральные пигменты различного происхождения

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.

В настоящей работе были исследованы ультрамарины и цинковые белила российского, советского и зарубежного производства начала, середины и конца XX в. (1906 г. (рис. 5, 6), 1941 г., 1980-е и 1990-е гг.), а также современный ультрамарин и образцы краски, взятые с картин из собрания Государственного Русского музея, которые были написаны в разные годы первой половины XX в. (табл. 1). Выбор такого пигмента, как ультрамарин, был продиктован тем фактом, что, обнаружив данный краситель с помощью ИК-Фурье спектроскопии или при проведении рентгенфлуоресцентного анализа, ничего невозможно сказать о времени создания и использования этой синей краски. Искусственный ультрамарин является одной из самых популярных синих красок и одинаково широко встречается во второй половине XIX в. и в наше время [8, 9]. Поэтому в данной работе стояла задача определить, чем отличаются ультрамарины, произведенные в разное время.

На первом этапе были отобраны пробы ультрамарина с датированных реставрационных накресок из коллекции отдела технологических исследований Русского музея. После этого были изучены образцы ультрамарина в датированных эталонных произведениях, относящихся к русской живописи XX в.

В результате было установлено (рис. 3, 4, 5, 6), что ультрамарины различного возраста имеют в качестве цветового пигмента минерал лазурит $(\text{Na,Ca})_6(\text{SiAlO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S})_2$, что вполне ожидаемо, однако при этом его концентрация в красках может варьироваться от 100 до 20 масс.%, а в качестве наполнителя могут выступать различные минералы, такие, как барит BaSO_4 , карбонаты (кальцит CaCO_3 или сидерит 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 KAlSi_3O_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 гг. прошлого века оно не достигает 30% при низкой степени кристалличности лазурита и большом разнообразии минералов наполнителя, 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 времени изготовления, и состоят из минерального пигмента, представленного цинкитом ZnO в концентрациях 72–97 масс.%, и наполнителя, представленного бемитом $\text{AlO}(\text{OH})$ (до 20 масс.%) и / или кальцитом CaCO_3 (до 14 масс.%).

Минеральный состав краски с картин, написанных в первой половине прошлого века, соответствует минеральному составу

ультрамарины, изъятые с реставрационных накрások 1906 и 1941 гг., с небольшим количеством цинковых белил.

В работе была наглядно продемонстрирована возможность легкого и экспрессного анализа красок для технологической диагностики и датирования предметов искусства на примере ультрамаринов.

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 гг. Традиционные методы исследования, такие, как рентгенфлуоресцентный анализ или ИК-Фурье спектроскопия, 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 в.

2. Керамические изразцы различного возраста

Весьма благодатными объектами для исследования неразрушающими методами рентгеновской дифракции являются также керамические изделия и предметы быта (изразцы, плитки, кирпичи и т. п.). Анализ минерального состава и структурного состояния керамики является информативным не только для определения их возраста и подлинности, но и для расшифровки древних технологий их изготовления, что является весьма актуальным для реставрации культурных ценностей и археологических находок [10, 11].

Для демонстрации возможности метода было проанализировано два образца керамики с глазурью: образец конца XIX в. (рис. 7а) и образец XXI в. (рис. 7б), который подбирался максимально близко по цвету массы и глазури к историческому образцу.

Для каждого образца производился анализ минерального состава глазури (не разрушая изделие) и собственно керамики, а также оценка средних размеров кристаллитов D и микродеформаций решетки $\langle \epsilon^2 \rangle$ методом вторых моментов (рис. 8). Для количественной оценки минерального состава керамики приготовили порошковые образцы и запрессовали в кюветы из кварцевого стекла.

В таблице 2 приведены результаты исследования двух образцов различного возраста.

Глазурованный слой обоих образцов является монофазным, но представлен абсолютно разными минералами. Так, слой глазури у керамики конца XIX в. представлен касситеритом (оксидом олова), а у керамики XXI в. – цирконом (ортосиликатом циркония). При этом, по сравнению с исторической глазурью, современная глазурь имеет существенно более низкую кристалличность, которая проявляется в более высоком содержании аморфной составляющей, значительно меньших размерах кристаллитов и на порядок большей величине микродеформаций решетки. Такая разница может являться следствием недавнего термического шока при отжиге современной глазури, а также различием в составе глазури и технологии ее изготовления.

Таблица 2. Сравнительная характеристика
исследованных образцов

Образец		Минерал			Кристалличность		
		Название	Формула	Содержание, масс. %	Аморфная фаза, %	D, нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle$
Керамика XIX в.	Глазурь в изделии	Касситерит	SnO_2	100	33	230	$3.6 \cdot 10^{-8}$
	Керамика в порошке	Муллит	$\text{Al}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{10-y}$	34.2	13	120	$3.0 \cdot 10^{-6}$
		Кварц	SiO_2	61.2			
		Кристаллит	SiO_2	3.2			
		Корунд	Al_2O_3	1.0			
Рутил	TiO_2	0.5					
Керамика XXI в.	Глазурь в изделии	Циркон	ZrSiO_4	100	50	60	$2.5 \cdot 10^{-7}$
	Керамика в порошке	Муллит	$\text{Al}_{6-x}\text{Si}_x\text{O}_{10-y}$	58.6	36	140	$1.1 \cdot 10^{-5}$
		Кварц	SiO_2	30.4			
		Кристаллит	SiO_2	5.9			
		Корунд	Al_2O_3	3.2			
		Рутил	TiO_2	1.4			
		Бемит	AlOON	0.6			

Керамическая составляющая изразцов представлена одними и теми же минералами, при этом соотношение основных минералов – муллита и кварца – существенно различается (рис. 9). Так, в исторической керамике это соотношение составляет 1 : 2, а в современной, наоборот, 2 : 1.

На рисунке 10 приведен пример количественного анализа минерального состава современной керамики полнопрофильным методом Ритвельда. Помимо основных компонентов, в составе керамики присутствуют примесные минералы (кристобалит, корунд, рутил и бемит) с суммарным содержанием 11 масс. %.

Так же, как и в глазури, в современном керамическом материале содержание аморфной составляющей (см. рис. 2) значительно больше, чем в изделии XIX в., и микродеформации кристаллической решетки на порядок выше. При этом средний размер кристаллитов сравним по значению (см. табл. 2).

Таким образом, было установлено, что исследованные образцы отличаются сразу по трем критериям:

- Минеральный состав и кристалличность глазури;
- Соотношение кварца и муллита в керамике;
- Кристалличность керамики.

Параллельно те же самые образцы были исследованы методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии, который дал информацию об элементном составе керамической массы, но оказался совершенно бесполезен при количественном анализе и при определении минеральных видов, из которых состоит керамика.

3. Серебряные монеты различного возраста

Еще одна актуальная задача, которая может быть решена с помощью методов рентгеновской дифракции, это определение возраста и подлинности монет. Как и в случае с керамикой и пигментами, традиционно используемые методы диагностики, такие, как рентгенфлуоресцентный анализ, не всегда могут помочь исследователю отделить старинные монеты и медали из серебра от современных подделок по составу лигатуры. Изготовители новоделов берут в качестве исходного сырья старые серебряные монеты, которые совпадают по составу с историческими оригиналами. При сравнении результатов рентгенфлуоресцентного анализа фиксируется полное совпадение набора элементов, входящих в состав сплава, и даже их концентрации оказываются чрезвычайно близкими. Нумизматы уже давно ищут неразрушающие методы, которые позволили бы более точно определять возраст исторического металла.

В ряде публикаций [12, 13, 14] авторы описали применение анализа текстур и остаточных напряжений к исследованию старинных монет. Однако определение фазового состава сплавов и анализ ряда их структурных характеристик, таких, как размер кристаллитов, метрика и микродеформации кристаллической решетки, также позволяют увидеть значимые различия между современными и старинными монетами и использовать их в качестве критериев диагностики их возраста.

Такое исследование было проведено для трех серебряных монет различного возраста из личной коллекции С. Г. Никифорова (СПб.): 5 копеек 1756 г., рубль 1819 г. и юбилейные 5 рублей 1980 г. («Олимпийский») (рис. 11).

Результаты исследования сведены в таблице 3 и проиллюстрированы (рис. 12, 13).

Дифрактограммы всех трех монет, измеренные на медном излучении в диапазоне углов 2Θ от 30 до 160 градусов, соответствуют эталонным данным для серебра по угловым положениям и относительным интенсивностям рефлексов. При этом наблюдаются различия в уширении рефлексов на дифрактограммах образцов, что свидетельствует о различной степени их кристалличности.

Параметры кубической решетки серебра, рассчитанные по угловым положениям 9-ти рефлексов, также значительно отличаются (в четвертом знаке). Так, серебро современной монеты с чистотой 999 по метрике решетки совпадает с эталонными данными. Серебро обеих старинных монет демонстрирует уменьшенную ячейку из-за присутствия изоморфной микропримеси меди. Медь изоструктурна с серебром, и ее атомы могут легко входить в решетку серебра, деформируя ее.

Кроме того, на дифрактограмме серебряного рубля 1819 г., приведенной на рисунке 11, помимо основных рефлексов серебра, присутствуют слабые рефлексы меди, что однозначно свидетельствует о присутствии меди в виде самостоятельной кристаллической фазы, а не только как изоморфная примесь в решетке серебра. Расчет по интегральным интенсивностям рефлексов меди и серебра позволил оценить концентрацию меди около 2 масс.%. Обособленные медные кластеры наблюдали также в древнегреческих серебряных монетах (450–350 гг. до н. э.). При этом концентрация меди достигала 15% [14].

Для расчета параметров кристалличности серебра монет различного возраста применили анализ дифракционных данных методом вторых моментов с учетом инструментального уширения.

На рисунке 13 приведены зависимости вторых моментов от угла дифракции для исследованных образцов, демонстрирующие различный характер изменения уширения рефлексов.

Таблица 3. Результаты анализа состава и некоторых структурных характеристик серебряных монет различного возраста и эталонные данные для серебра и меди

Образец	Фазовый состав	ПЭЯ кубической ячейки a , нм	Средний размер кристаллитов D , нм	Микродеформации решетки $\langle \epsilon^2 \rangle$
5 копеек 1756 года	Ag	0.40811(7)	17	$5.75 \cdot 10^{-6}$
Рубль 1819 года	Ag 98% Cu 2%	0.40827(9) не опр.	15 не опр.	$1.46 \cdot 10^{-5}$ не опр.
5 рублей 1980 года	Ag	0.40864(4)	175	$4.15 \cdot 10^{-6}$
Эталонные данные (карточка PDF 4-0783)	Ag	0.40862	–	–
Эталонные данные (карточка PDF 4-0836)	Cu	0.3615	–	–

Расчеты по этим зависимостям показали (см. табл. 3), что монета 1980 г. имеет на порядок больший размер кристаллитов, чем монеты 1756 и 1819 гг., что говорит о более высокой степени окристаллизованности серебра в современном образце по сравнению со старинными. При этом монета 1819 г., в структуре которой были обнаружены обособленные медные кластеры, имеет на порядок большие деформации кристаллической решетки, чем две другие исследованные монеты, в которых таких кластеров не наблюдалось.

Таким образом, рентгенодифракционный анализ позволяет разделить две формы распределения меди в решетке серебра – изоморфную и кластерную, в то время как элементный РФ анализ может определить только суммарное содержание меди в серебре.

По всей видимости, медные кластеры сформировались в серебряной монете с течением времени в результате самодиффузии. При этом процессе кристаллическая решетка серебра разрушалась, что привело к ее значительным деформациям, которые и были выявлены при анализе дифрактограмм монет.

Заключение

Пилотные исследования, которые были проведены совместно специалистами Государственного Русского музея и ИЦ «Буревестник», показали несомненную перспективность рентгенодифракционных методов для исследования и атрибуции самых разнообразных объектов культурного наследия. Многие вопросы, ответы на которые получить в музеях было невозможно в силу использования ограниченного набора технологических методов, были блестяще решены с помощью современного оборудования, разработанного в ИЦ «Буревестник».

Научный подход к проблеме, посвященной атрибуции керамики, позволит пролить свет на эту малоизученную в музеях область. Большинство опубликованных в нашей стране работ по атрибуции предметов декоративно-прикладного искусства, выполненных из керамики, опираются на искусствоведческие или архивные атрибуции. Однако в настоящее время этого оказывается недостаточно для установления подлинности произведения, его датировки и соответствия определенной технологии изготовления. В силу того, что музейные предметы уникальны и требуют для исследования неинвазивных методов, перспективы применения рентгеновских дифрактометров для атрибуции и экспертизы предметов искусства представляются чрезвычайно перспективными.

Литература

1. *Косолапов А. И.* Естественнонаучные методы в экспертизе произведений искусства. СПб., 2010.
2. *Rietveld H. M.* The Rietveld method. *Physica Scripta*. 2014. 89 (9).
3. Powder Diffraction File Database. <https://www.icdd.com>
4. *Дымченко Н. П., Шишлянникова Л. М., Ярославцева Н. Н.* Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1974. Вып. XV. С. 37–45.
5. *Хейкер Д. М., Зевин Л. С.* Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963.
6. Inorganic Crystal Structure Database. <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>
7. Crystallography Open Database. <https://www.crystallography.net>

8. *Plesters J.* Ultramarine Blue, Natural and Artificial // Studies in Conservation. May 1966. Vol. 11. № 2. P. 62–91.

9. *Desnica V., Furić K., Schreiner M.* Multianalytical characterisation of a variety of ultramarine pigments. E-preservation science. 2004. Vol. 1. P. 15–21.

10. *Papakosta V., Lopez-Costas O., Isaksson S.* Multi-method (FTIR, XRD, PXRF) analysis of Ertebolle pottery ceramics from Scania, southern Sweden. Archaeometry. August 2020. Vol. 62. Issue 4. P. 677–693.

11. *Maritan L., Nodari L., Mazzoli C., Milano A., Russo U.* Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter. Applied Clay Science. January 2006. Vol. 31. Issues 1–2. P. 1–15.

12. *Kossolapov A. J., Chugunova K. S.* Residual Stress in Struck and Cast Coins // Archaeological Chemistry: A Multidisciplinary Analysis of the Past. Ed. M. V. Orna and S. C. Rasmussen. Cambridge Scholars Publishing. 2020. P. 96–113.

13. *Striegel M. F.* X-ray Diffraction in Numismatics: A Review. Conference Paper. 1994. P. 405–424.

14. *Xie Y., Lutterotti L., Wenk H. R. and Kovacs F.* Texture analysis of ancient coins with TOF neutron diffraction // Journal of Materials Science. 2004. T. 39. P. 3329–3337.

Т. И. Иванова, В. Н. Маслов,
А. В. Курсков, С. В. Сирро

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИСТОРИЧЕСКОГО И КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ИХ ДАТИРОВАНИЯ И РЕСТАВРАЦИИ

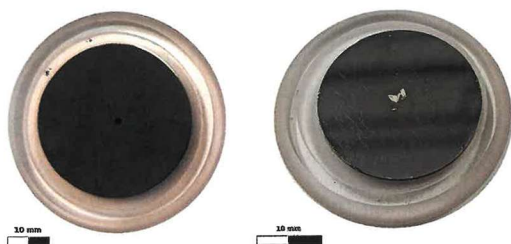


Рис. 1. Образцы краски на низкофоновой подложке из монокристаллического кремния: слева – ультрамарин; справа – цинковые белила

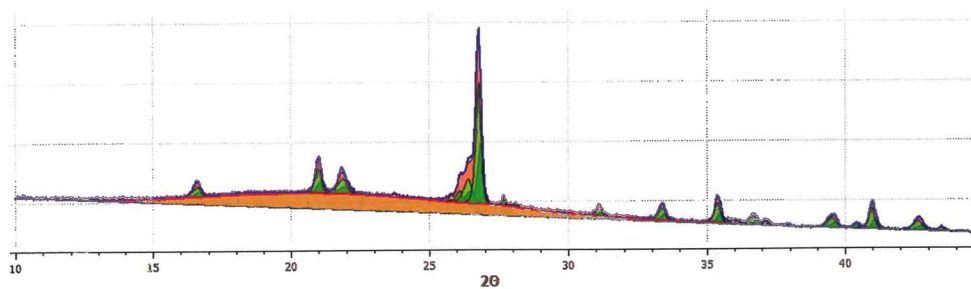


Рис. 2. Пример предварительной обработки дифрактограммы современной керамики (см. табл. 2). Аморфная составляющая (36%) показана заливкой желтого цвета

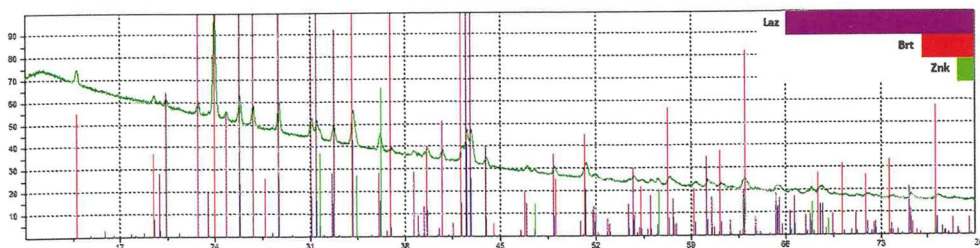


Рис. 3. Качественный анализ минерального состава ультрамарина с картины В. В. Пакулина «В комнате» (1930-е гг.). Здесь и далее использованы следующие обозначения минералов: Laz – лазурит, Brt – барит, Znk – цинкит

Таблица 1. Сравнение минерального состава краски
с картин и накрасок аналогичного возраста

Картина		Накраска	
Название, год написания	Минеральный состав, масс. %: с белилами / без белил*	Год выпуска	Минеральный состав, масс. %
<p>В. Войнов. «Амазонка». 1915 г.</p> 	<p>Лазурит – 97 Кальцит – 3</p>	1906 г.	<p>Лазурит – 80 Кальцит – 3 Барит + бемит – 17</p>
<p>В. Пакулин. «В комнате». 1930-е гг.</p> 	<p>Лазурит – 56 / 70 Барит – 22 / 30 Цинкит – 22 / 0</p>	1941 г.	<p>Лазурит – 68 Барит – 32</p>
<p>Н. Удальцова. «Мимозы на белой скатерти». 1948 г.</p> 	<p>Лазурит – 70 / 71 Барит – 26 / 29 Цинкит – 4 / 0</p>	1941 г.	<p>Лазурит – 68 Барит – 32</p>

*Примечание. В два образца краски с картин при сборе попали фрагменты белил, поэтому приведен пересчет соотношения компонентов на 100% без учета белил.

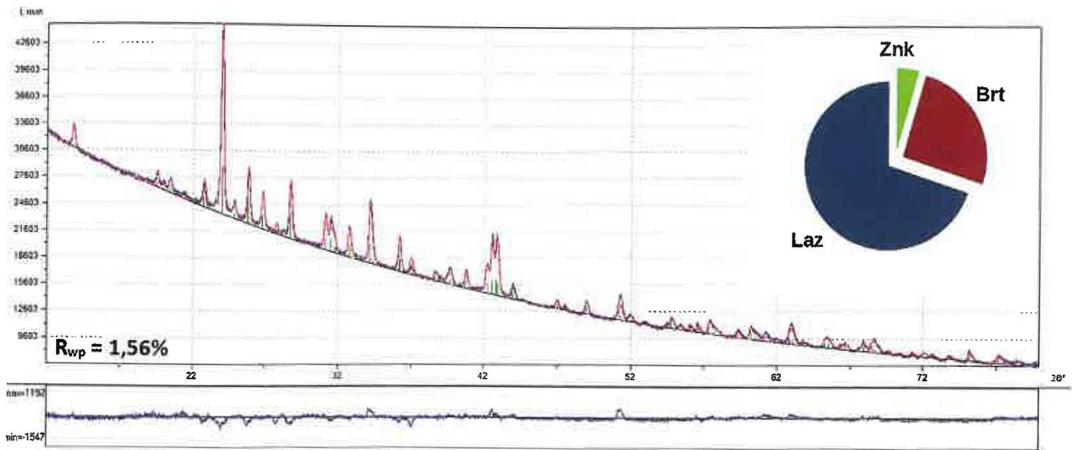


Рис. 4. Пример количественного анализа минерального состава ультрамарина с картины В. В. Пакулина «В комнате» (1930-е гг.) полнопрофильным методом Ритвельда. Здесь и на рисунке 10 указан финальный фактор расходимости R_{wp} , демонстрирующий достоверность уточнения

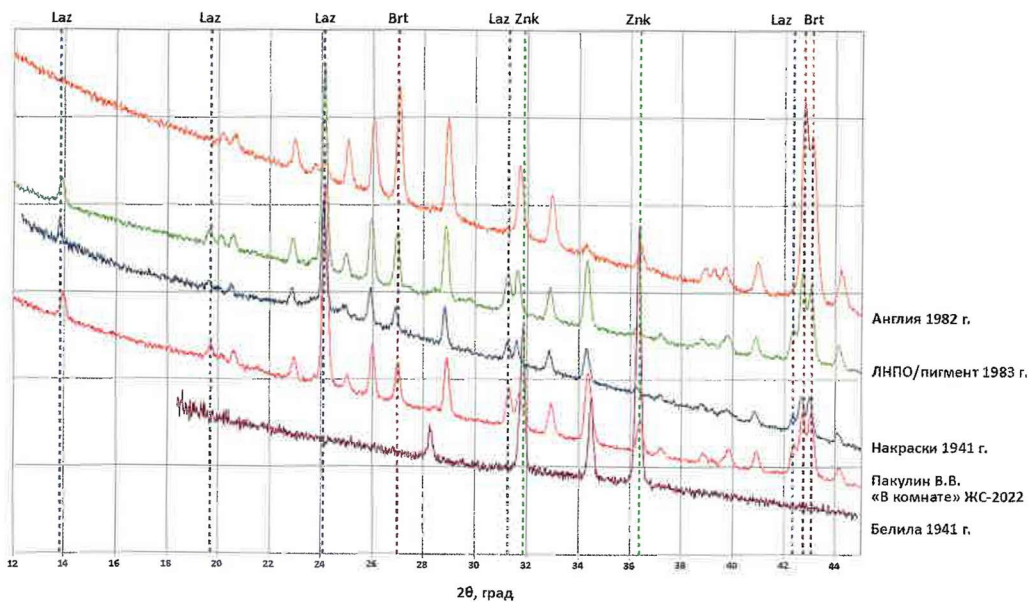


Рис. 5. Примеры дифрактограмм ультрамарина разных лет и цинковых белил 1941 г. Вертикальными пунктирными линиями показаны диагностические линии основных минералов ультрамарина и белил

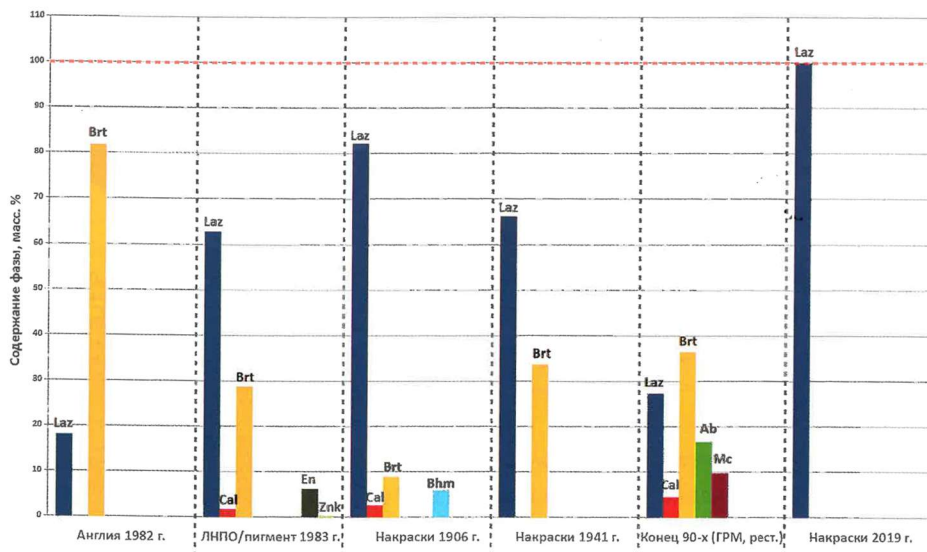


Рис. 6. Примеры сравнения минерального состава различных ультрамаринов

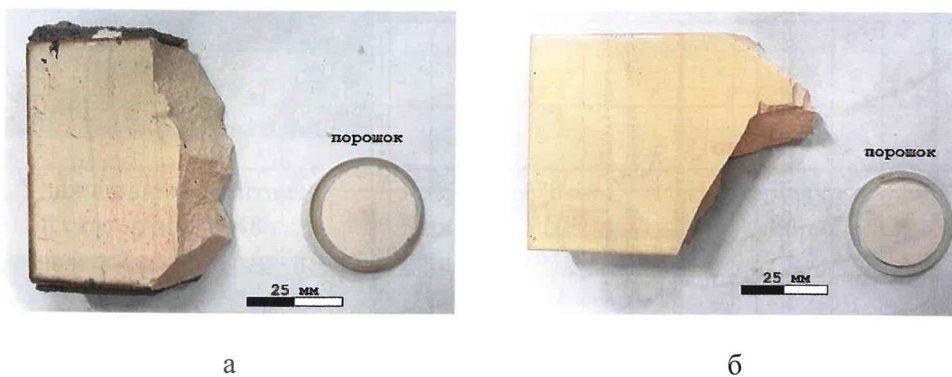


Рис. 7. Изразцы XIX века (а) и XXI века (б) в исходном виде и после пробоподготовки

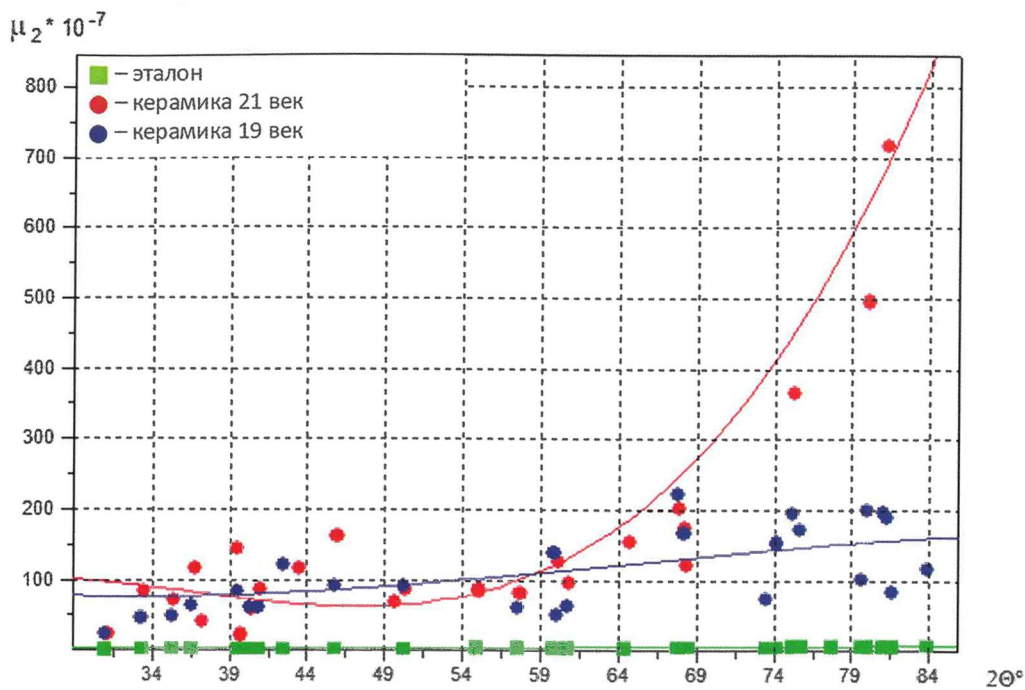


Рис. 8. Зависимость величин вторых моментов от угла дифракции для исследованных образцов керамики. Зеленым цветом показана зависимость инструментального уширения, рассчитанного по параметрам коллимационной системы дифрактометра

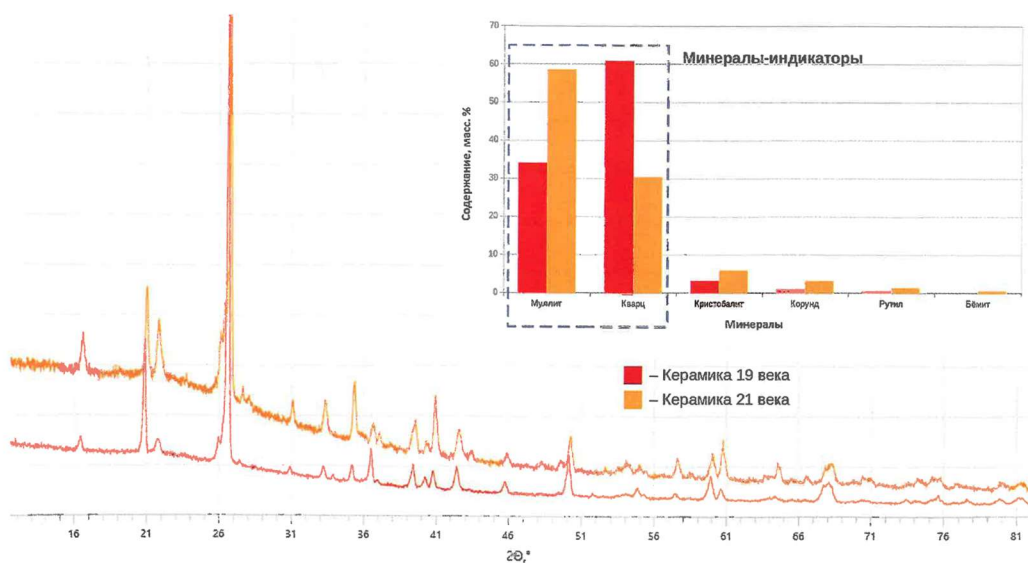


Рис. 9. Сравнение дифрактограмм и минерального состава исторической и современной керамики

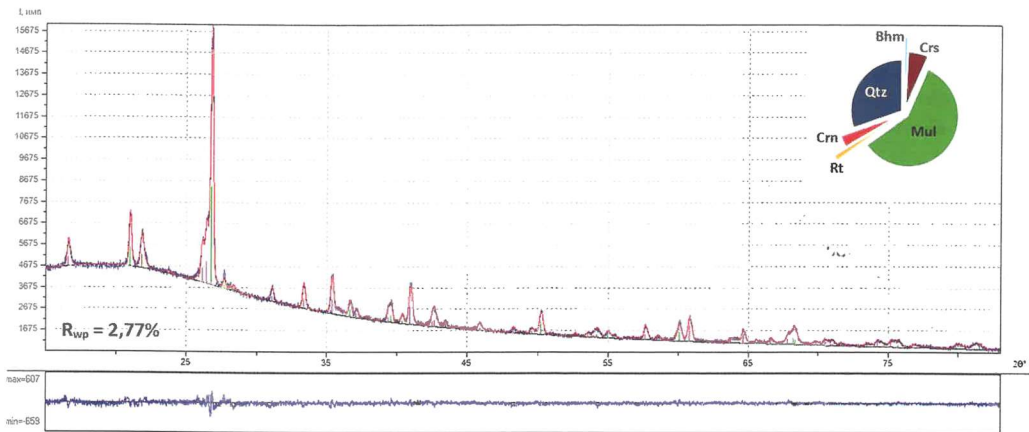


Рис. 10. Пример количественного анализа минерального состава современной керамики полнопрофильным методом Ритвельда



а



б



в

Рис. 11. Внешний вид исследованных серебряных монет:
 а – 5 копеек 1756 года;
 б – Рубль 1819 года;
 в – 5 рублей 1980 года

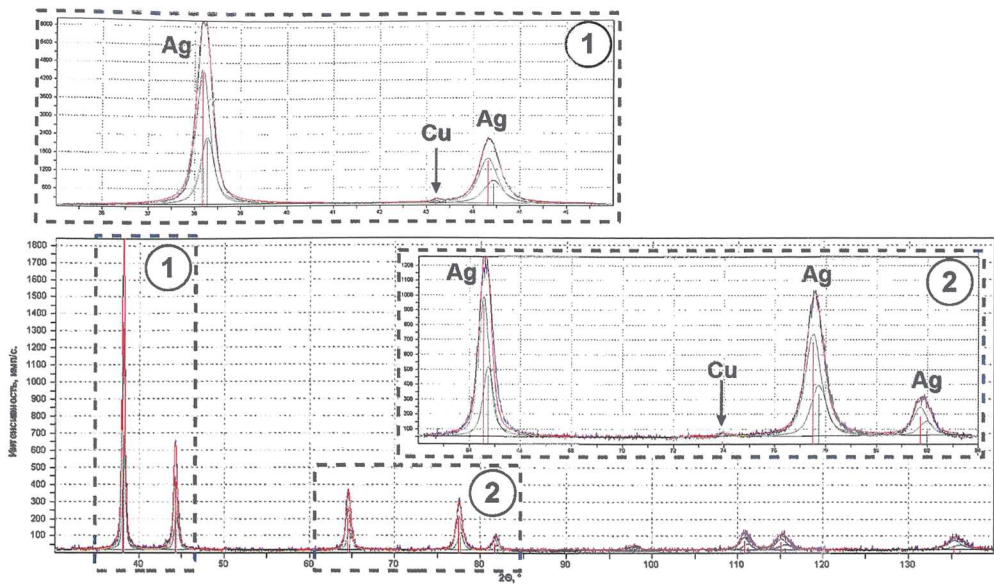


Рис. 12. Дифрактограмма серебряного рубля 1819 года, демонстрирующая два слабых рефлекса меди

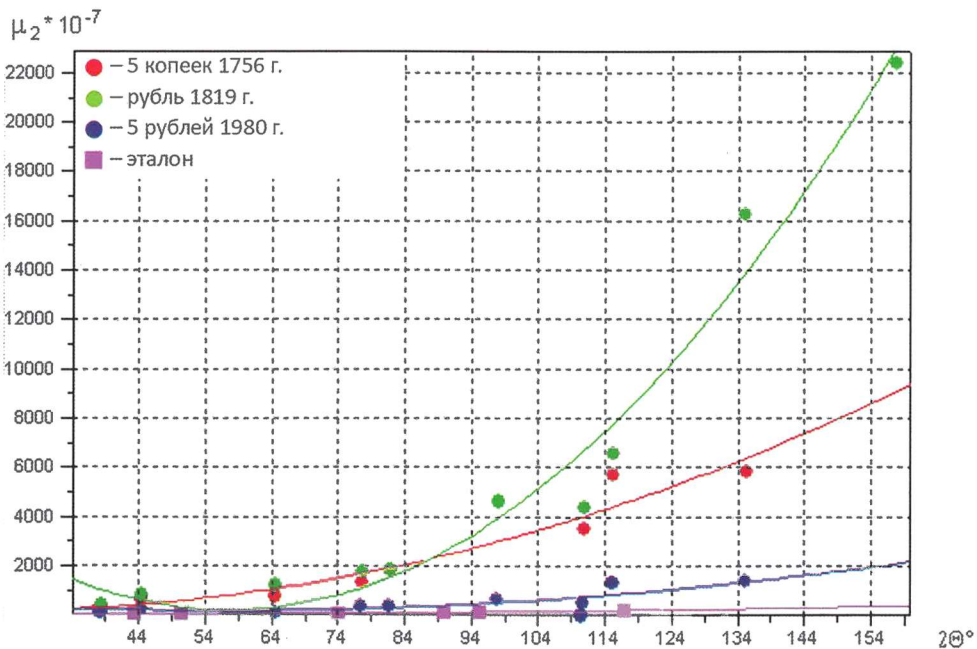


Рис. 13. Зависимость величин вторых моментов от угла дифракции для исследованных серебряных монет. Розовым цветом показана зависимость инструментального уширения, рассчитанного для серебра по параметрам коллимационной системы дифрактометра