

Сирро С.В.  
Государственный Русский музей,  
Иванова Т.И., Маслов В.Н.  
АО ИЦ «Буревестник»

## **Применение рентгенодифракционного анализа для технологической диагностики и датирования предметов 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.

Фазовый анализ получил широкое распространение из-за своей простоты, надежности и экспрессности. Его основной задачей является идентификация минералов или химических соединений и определение их концентрации в смеси по рентгенодифракционной картине от порошкового образца.

Интенсивное развитие приборной базы и программного обеспечения, в том числе активное внедрение метода Ритвельда для количественного анализа, привели к широкому использованию рентгенодифракционных исследований 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.



В настоящей работе 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 и образцы краски, взятые с картин из собрания Русского музея, которые были написаны в разные годы первой половины 20 века (таблица 1).


Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 разработки АО «ИЦ «Буревестник» с применением аналитического программного обеспечения для качественного и количественного анализа. Качественный анализ минерального состава пигментов проводили по базе PDF-2, а количественный анализ осуществляли полнопрофильным методом Ритвельда.

В результате было установлено (рис. 1-3), 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 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  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

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. %
В. Войнов, «Амазонка», 1915 	Лазурит – 97% Кальцит – 3%	1906	Лазурит – 80 Кальцит – 3 Барит+бемит – 17
В. Пакулин «В комнате», 30-е гг. 	Лазурит – 56 / 70 Барит – 22 / 30 Цинкит – 22 / 0	1941	Лазурит – 68 Барит – 32
Н. Удальцова «Мимозы на белой скатерти», 1948	Лазурит – 70 / 71 Барит – 26 / 29	1941	Лазурит – 68 Барит – 32

	Цинкит – 4 / 0		
---	----------------	--	--

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

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, 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  $ZnO$  в концентрациях 72-97 масс. %, и наполнителя, представленного бемитом  $AlO(OH)$  (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 ультрамарина, изъятых с накресок 1906 и 1941 года, 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 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.

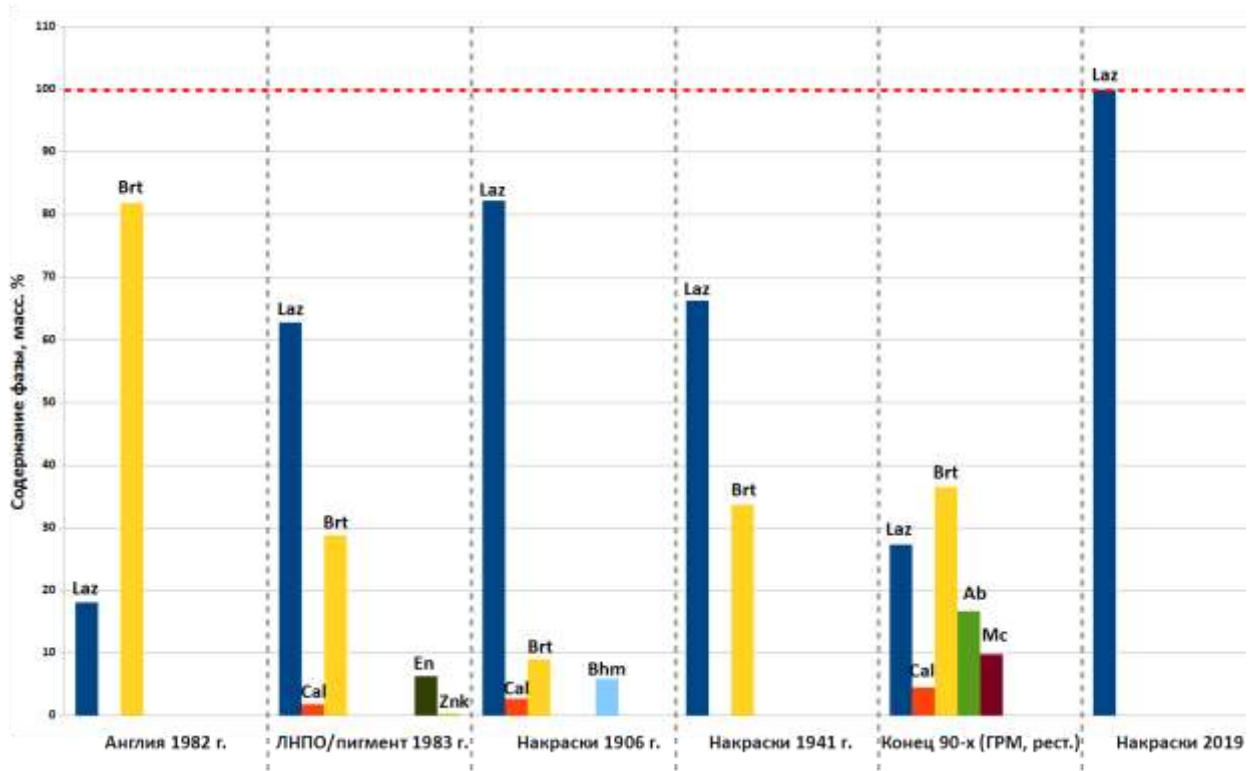


Рисунок 1 – Примеры сравнения минерального состава различных ультрамаринов

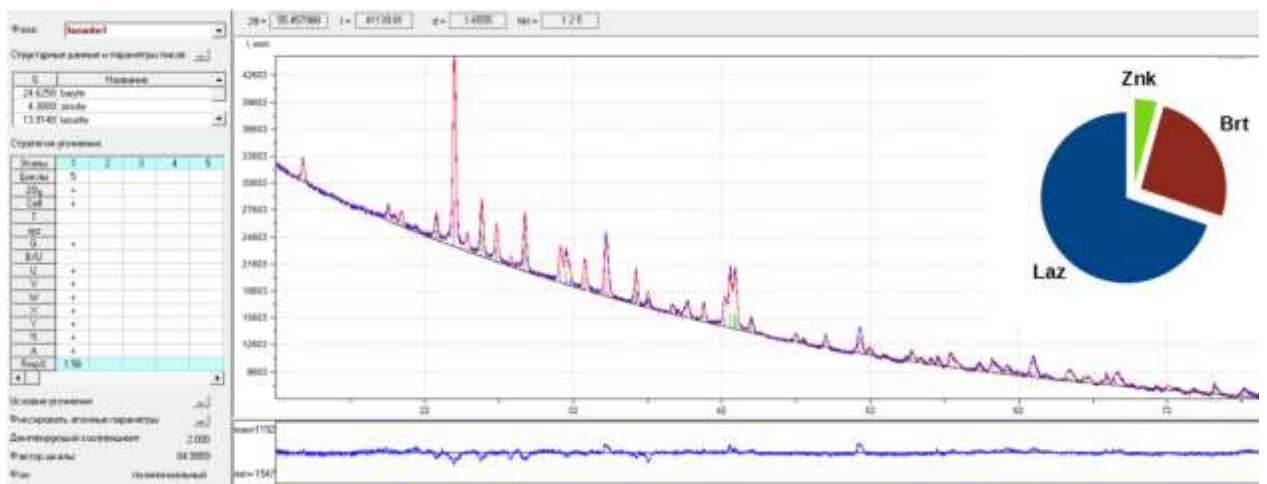


Рисунок 2 – Пример количественного анализа методом Ритвельда

дифрактограммы ультрамарина с картины Пакулина В.В. «В комнате»

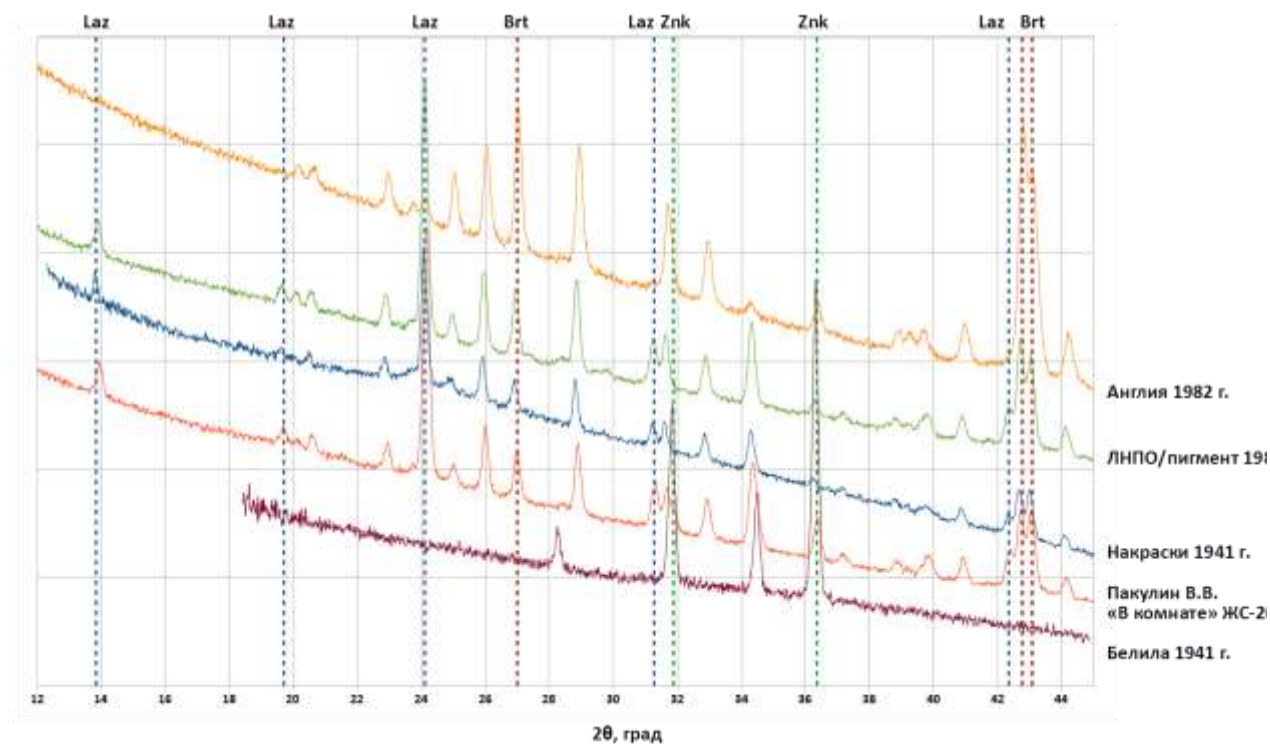


Рисунок 3 – Примеры дифрактограмм ультрамарина разных лет и цинковых белил 1941 г.

Вертикальными пунктирными линиями показаны диагностические линии основных минералов ультрамарина и белил (Laz – лазурит, Brt – барит, Znk – цинкит).