

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭРМИТАЖ



А. И. КОСОЛАПОВ

ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЕ МЕТОДЫ
В ЭКСПЕРТИЗЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ИСКУССТВА

Санкт-Петербург • 2015

УДК 006.94:50(075)
ББК (Ч)79.3
К71

Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
Государственного Эрмитажа

Косолапов А. И.

К71 Естественнаучные методы в экспертизе произведений искусства / Государственный Эрмитаж. – Изд. 2-е, переработанное и дополненное. – СПб. : Изд-во Гос. Эрмитажа, 2015. – 222 с. : ил., VIII с. цв. вкл.

ISBN 978-5-93572-636-2

Настоящее пособие составлено на основе конспекта курса лекций, который читается автором на кафедре музейного дела и охраны памятников философского факультета СПбГУ. Материал включает описание основных научно-технических методов экспертизы памятников искусства и культуры, проводимой в лабораториях крупных отечественных и зарубежных музеев. Вопросы стилистического или историко-художественного анализа в данном курсе специально не рассматриваются.

УДК 006.94:50(075)
ББК (Ч)79.3

На обложке:

Фото в видимой области лица Мадонны с картины Бронзино и ИК-фото в области длины волны ~ 1,0 мкм

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие имеет характер монографии, написанной на основе многолетнего опыта автора в качестве музейного ученого — руководителя отдела научно-технической экспертизы Государственного Эрмитажа, и тематически составлено по программе курса лекций, читавшегося на кафедре музейного дела и охраны памятников философского факультета (ныне — Институт философии) Санкт-Петербургского государственного университета.

Материал включает описание основных научно-технических методов экспертизы памятников искусства и культуры, проводимой в лабораториях крупных отечественных и зарубежных музеев. Вопросы стилистического или историко-художественного анализа в данном курсе специально не рассматриваются.

Вместе с тем, поскольку лабораторное исследование памятников невозможно без определенного понимания их изготовления, предполагается, что читатели знакомы с основами техники и технологии художественных произведений, обычно входящих в программы подготовки специалистов по художественной и материальной культуре.

В целом изложение рассчитано на владение курсом физики и химии в объеме средней школы, а в тех местах, где этого недостаточно, даются соответствующие разъяснения.

Тем не менее автор видел свою задачу также и в создании ныне отсутствующего единого вводного курса для начинающих музейных ученых с высшим естественнонаучным образованием. По этой причине некоторые разделы могут оказаться сложными для самостоятельной проработки студентами, особенно студентами гуманитарного профиля, и для их освоения требуется упрощенное изложение материала преподавателем в рамках лекций и учебных лабораторных работ.

Курс, предполагая базовую подготовку специалистов по экспертизе памятников, дает основы знаний, необходимых для того, чтобы ориентироваться во многих методах физико-химического исследования и в интерпретации результатов применения этих методов. Некоторые разделы, в основном посвященные специальной фотографии, рентгенографии, изложены более подробно, включая данные о существующей аппаратуре, поскольку предполагается, что эти методы читатели смогут при необходимости использовать самостоятельно.

Во второе издание настоящей книги добавлены некоторые параграфы, касающиеся новых методов и аппаратуры для исследования музейных материалов. В частности, описаны новые инструменты для ИК-рефлектографии памятников, добавлены сведения о Раман-спектроскопии, вошедшей в употребление в некоторых музейных лабораториях (включая Рамановские линии для всех известных художественных пигментов, некоторых

драгоценных камней и др.). Приведенные данные об оборудовании и материалах могут также использоваться сотрудниками музейных лабораторий в качестве справочного материала.

Также исправлены замеченные в первом издании неточности и опечатки.

Экспертиза художественных произведений и антикварный рынок

Экспертизой обычно называют действия специалистов, направленные на установление достоверных, объективных фактов, относящихся к предмету, представляющему интерес с целью установления или подтверждения его подлинности (аутентичности). В широком смысле под экспертизой также понимают набор знаний специалиста, позволяющий осуществить этому специалисту действия соответствующего профиля.

Тесно связано с экспертизой художественных произведений часто используемое в искусствоведении понятие *атрибуция*. Атрибуция — это установление автора, места, времени создания художественного произведения. Это понятие применяется лишь в искусствоведении и в истории материальной культуры и, по сути, является экспертизой, проводимой историком искусства. Атрибуция традиционно базируется на стилистическом анализе и сравнении с известными работами или памятниками, принятыми за эталон для данного мастера или шире — для круга, времени, направления и т. п. Главным «инструментом» сравнения для искусствоведческой атрибуции является глаз, а базой данных — набор изображений и сведений о них, накопленных в результате соответствующей теоретической подготовки и практической «насмотренности» данного специалиста.

Современная экспертиза художественных и культурных памятников, в отличие от чисто искусствоведческой атрибуции, *базируется исключительно на совместном применении методов стилистического и историко-материального анализа и современного научного лабораторного исследования материалов и технологии*. Лишь такой комплексный подход, по общему мнению сформировавшемуся уже в 60–70-е гг. XX в., может привести к полноценным и наиболее достоверным результатам.

Действительно, чисто стилистический анализ, выполненный «на глаз», возвращает нас к знаточеству XVIII–XIX вв., благодаря чему копии, имитации, подделки нередко выдаются за оригиналы. Классические примеры ошибок в атрибутировании выдающихся искусствоведов хорошо известны и многочисленны. Наиболее громкие дела включают подделки одесским ювелиром И. Рухомовским «скифской короны», «работы» Вермеера, выполненные Ханом Ван Меегереном, поддельные русские иконы в коллекции Дж. Хана и др. Темой нашумевшего процесса московских антикваров супругов Преображенских о подделках (2008 г.) явился импорт в Россию картин иностранных художников второй половины XIX в., выдаваемых за стилистически близкие работы крупных русских мастеров — И. И. Шишкина, А. А. Киселева, И. К. Айвазовского и др., что привело к 10-ти – 50-ти-кратному возрастанию цены этих вещей на внутреннем антикварном рынке. И, наконец, 2014 г. ознаменован обвинением крупного эксперта русского авангарда с мировой известностью Е. В. Баснер в неверном определении картины Б. Григорьева, когда профессиональная подделка была принята и продана с ее участием как оригинал.

Проблема неверного атрибутирования вещей во многом связана с тем, что специалист, помещая исследуемый памятник в тот или иной круг или приписывая его тому или иному автору, фактически, со своей точки зрения, уже производит необходимую и достаточную экспертизу и поэтому обычно является противником какого-либо иного «вторжения» в сферу своей традиционной деятельности. Негативный взгляд на научно-техническую экспертизу художественных произведений, все еще бытующий среди многих искусствоведов, почти невозможно опровергнуть, ибо нельзя доказать, что не существует гипотетического атрибутора с более совершенным глазом и с еще большей «насмотренностью» в данном круге вещей, т. е. индивида, который определил бы вещь правильно даже в том случае, если ошибку допустил знаменитый искусствовед. При этом игнорируется всего лишь один факт: *существуют произведения искусства и культуры, в том числе подделки, которые правильно определить на глаз вообще невозможно.*

Другой крайностью в экспертизе художественных произведений является чисто лабораторный подход, оторванный от стилистики или истории материальной культуры и не включающий художественно-исторической интерпретации результатов. Такой подход, однако, менее характерен и менее опасен, поскольку представители естественных наук, как правило, ограничиваются констатацией некоторых аналитически установленных характеристик произведения, не претендуя, скажем, на подтверждение или отрицание авторства. При этом, к сожалению, во многих случаях привлекаемый со стороны технический специалист вообще не представляет, какие материалы произведения или элементы технологии надо исследовать для экспертной оценки или какие элементы являются авторскими, а какие внесены в результате предыдущих реставраций или в процессе естественного или искусственного старения. Характерным примером провального «естественнонаучного» анализа работ русского авангарда является выставка «Русский авангард: от кубофутуризма до супрематизма», которая проходила с 30 ноября 2013 г. по 23 февраля 2014 г. в Доме Мантеньи в Мантуе. Все 60 работ, представленные на выставке, проходили техническую экспертизу в лабораториях Миланского политехнического института и были признаны подлинными, в то время как позднее выяснилось, что большинство из них (а возможно, и все, по крайней мере, с точки зрения ведущих специалистов по русскому авангарду искусствоведов Д. В. Сарабянова и Т. В. Горячевой) являлись подделками. Понятно, что такой «политехнический» подход к предмету, в лучшем случае, *бесполезен, а чаще вреден. Он, во-первых, дискредитирует естественную науку в глазах искусствоведов и публики, во-вторых, создает видимость присутствия комплексной экспертизы в случае ее реального отсутствия.* Действительно, нужно осознать, что научно-технологическая экспертиза произведений искусства и культуры является *отдельной областью знаний*, предполагающей, помимо знания техники и методов (возможностей лабораторной базы) исследования художественно-культурных памятников, также владение техническим специалистом основами исторической техники — технологии и исторического материаловедения.

Прежде чем применять тот или иной метод или прибор, специалист должен понимать, что именно следует анализировать, и какие именно признаки того или иного материала памятника свидетельствуют о его подлинности или о подделке. Научно-технический специалист музея, именующийся в современной зарубежной практике «музейный

ученый», не может быть лишь специалистом в применении тех или иных приборов и методов исследования, но должен быть способен к грамотной интерпретации результатов своего анализа на основе знания истории художественных материалов и технологий. Нельзя рассчитывать на то, что полученные лабораторные результаты будут правильно интерпретированы кем-то другим, например, искусствоведом или реставратором. Бытующее в музеях мнение о том, что интерпретация естественнонаучных результатов является работой искусствоведов или реставраторов, как правило, оказываются неверным в силу отсутствия необходимой подготовки (вплоть до полного незнания химии, физики, биологии и, конечно, математики) у последних.

Нужно дополнительно отметить, что трудности в становлении экспертизы художественных произведений в России связаны в большой мере с тем, что в течение всего советского периода антикварный рынок в нормальном виде не существовал. Экспертизой занимались преимущественно историки искусства и культуры, в большинстве своем более знакомые, в силу образования, с общей теорией и историей искусства, чем с прикладным вещеведением. Поэтому часто оказывалось, что частный коллекционер, он же антиквар, вооруженный всего лишь лупой, разбирался в вещах гораздо лучше дипломированного искусствоведа.

Появление антикварного рынка в постсоветское время стимулировало заинтересованность покупателей в получении неких сертификатов подлинности приобретаемых вещей. Соответственно, должно было появиться и большое количество экспертов (например, только Росохранкультурой было аттестовано порядка тысячи экспертов по разным типам памятников), что привело по понятным причинам к резкому снижению и без того низкого уровня экспертизы. О наличии каких-либо специализированных лабораторий, за исключением 3–4 лабораторий крупных музейных организаций Петербурга и Москвы, также говорить не приходилось. Создание лабораторий требовало больших финансовых вложений, совершенно излишних для арт-дилеров. Действительно, новый малоквалифицированный покупатель мог вполне удовлетвориться заключением какого-либо более или менее именитого искусствоведа. Разумеется, при таком способе экспертизы полностью игнорировался комплексный подход к проблеме, что в большой мере явилось причиной появления на рынке огромного количества неправильно определенных вещей или вообще подделок.

В настоящее время ситуация несколько изменилась. Возникли, по крайней мере, три новые коммерческие лаборатории в Москве:

- Арт-Консалтинг, первоначально работавшая на базе Государственного ВНИИ реставрации;
- лаборатория антикварного аукциона Гелос, существовавшая также в виде передвижной диагностической станции;
- Научно-исследовательская независимая экспертиза им. П. М. Третьякова (фактически, на базе экспертного отдела Государственной Третьяковской галереи, занимавшейся коммерческой экспертизой до 2011–2012 гг.).

Из государственных бюджетных организаций коммерческой экспертизой занимаются ВХНРЦ им. Грабаря и ГосНИИР, технически оснащенные весьма слабо. Однако необходимо понимать, что для успешной работы лаборатории почти всегда требуется иметь возможность материального сравнения исследуемой вещи с известными достоверными (подлинными) однотипными родственными предметами. Такой возможностью сравнения никто,

кроме лабораторий крупных музеев, опирающихся на эталонные коллекции, не располагает. Казалось бы, музейные лаборатории должны и могли бы стать основой технической экспертизы в стране. Однако на практике соответствующими распоряжениями Министерства культуры, изданными на основе далеких от экспертной науки соображений, музеям и, соответственно, музейным лабораториям, запрещено заниматься коммерческой экспертизой на антикварном рынке, что порождает весьма странную и запутанную ситуацию, предоставляя проведение антикварной экспертизы широкому кругу лиц, которые, по сути, могут опираться для сравнения лишь на фотографии, литературу и собственный глаз. Помимо того, что существующее положение подрывает принцип комплексности и, соответственно, достоверности в экспертизе художественных произведений, оно способствует падению уровня компетентности экспертов, невзирая на попытки их государственного лицензирования.

Положение еще больше осложняется отсутствием в большинстве музеев лабораторий, оснащенных современным оборудованием и укомплектованных специалистами соответствующего профиля. И, наконец, традиционный тип образования, предлагаемый художественными вузами, как правило, не включает в себя необходимой подготовки по научно-технологической экспертизе памятников. При этом последняя традиционно относится к области реставрации и консервации. Что же касается подготовки реставраторов, то, увы, их образование ограничивается стандартными курсами техники и технологии художественных произведений (в основном по живописи и скульптуре), в которых научные методы экспертизы остаются непонятыми и неосвоенными.

Скажем, дипломная работа художника-реставратора Санкт-Петербургского государственного академического института живописи, скульптуры и архитектуры имени И. Е. Репина может представлять собой копию с произведения известного художника, где знание техники автора оригинала оценивается на основе визуальной схожести копии с оригиналом.

В силу указанных негативных тенденций говорить о современной комплексной экспертизе художественных произведений в России в настоящее время в целом не приходится. Исключениями, возможно, являются лишь научно-экспертные отделы Государственного Эрмитажа, Московского музея современного искусства, Государственного Русского музея и, отчасти, ГосНИИР, Государственной Третьяковской галереи и ВХНРЦ им. И. Грабаря, но и эти отделы функционируют в условиях недостаточного финансирования (пожалуй, за исключением Эрмитажа и, возможно, Московского музея современного искусства), необходимого для внедрения современного научного оборудования и для поддержания работы существующей приборной базы.

Настоящее пособие призвано в какой-то мере ликвидировать определенную лакуну в образовании и познакомить будущих специалистов музейного дела с существующими техническими методами исследования произведений искусства, методами, совершенно незаменимыми в практике экспертизы, но, к сожалению, все еще мало знакомыми широкой аудитории искусствоведов, музейщиков и антикваров.

ФОТООПТИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПАМЯТНИКОВ

1.1. Методы люминесцентной фотографии

Под фотографированием подразумевают процесс регистрации изображений предметов на жестких носителях — фотоэмульсиях, CD-ROM, флэш-памяти, жестких дисках и пр. При фотографировании изображение предмета формируется объективом (системой линз с исправленными аберрациями) на светочувствительном приемнике (фотоэмульсии, фотоувствительной матрице и пр.). Изображение может создаваться благодаря различным коэффициентам отражения падающего электромагнитного излучения, в частности, видимого света, от разных точек фотографируемого предмета. Здесь следует указать, что в зависимости от выбранного для регистрации диапазона длин волн электромагнитного излучения коэффициенты отражения одних и тех же точек могут быть совершенно различными, т. е. детали, неразличимые глазом в видимой области спектра (длины волн от 0,4 до 0,7 мкм¹), часто могут быть выявлены в инфракрасной (длины волн более 0,7 мкм) или ультрафиолетовой области (длины волн менее 0,4 мкм). Диапазон регистрации выбирается соответственно с помощью различных фильтров, спектральной чувствительности приемника и вида спектра излучения источника освещения — облучения объекта.

Однако в ряде случаев контраст деталей, подлежащих выявлению при фотографировании музейных предметов, зависит от длины волны излучения весьма слабо. В результате плохо различимые глазом малоконтрастные детали невозможно выявить в отраженном излучении и в других сопредельных областях спектра.

Тем не менее такого рода детали все же часто могут быть фотографически выявлены в свете (излучении) их собственной люминесценции, возбуждаемой специальным образом, например излучением соответствующей длины волны, падающим на фотографируемый объект.

Для выявления детали при люминесцентной фотографии необходимы следующие условия:

- люминесценция материала выявляемой детали много сильнее люминесценции фона, на котором эта деталь находится;
- люминесценция фона много сильнее люминесценции детали.

Соответственно, в первом случае деталь выглядит светлее фона, а во втором случае — темнее.

Фотография памятников в свете их собственной люминесценции (люминесцентная фотография) является одним из основных методов регистрации изображений произведений искусства и культуры, используемых в практике работы музейных лабораторий.

¹ 1 микрометр (микрон) = 10⁻⁶ м.

Его специфика заключается в том, что применяемый фотоматериал/детектор должен обладать чувствительностью именно в той спектральной области, в которой излучение возбуждаемой люминесценции имеет спектральный максимум. Соответственно, фильтр на объектив камеры подбирают с таким расчетом, чтобы излучение другой области (в частности, отраженная от объекта часть излучения, возбуждающего люминесценцию) не проходило к фотоматериалу/детектору излучения.

При возбуждении люминесценции материалов обычно выполняется закон Стокса, заключающийся в том, что энергия кванта, возбуждающего люминесценцию излучения $h\nu_{\lambda}$, превосходит энергию кванта, испускаемого в процессе люминесценции $h\nu_{\lambda'}$, т. е.

$$\nu_{\lambda'} > \nu_{\lambda}$$

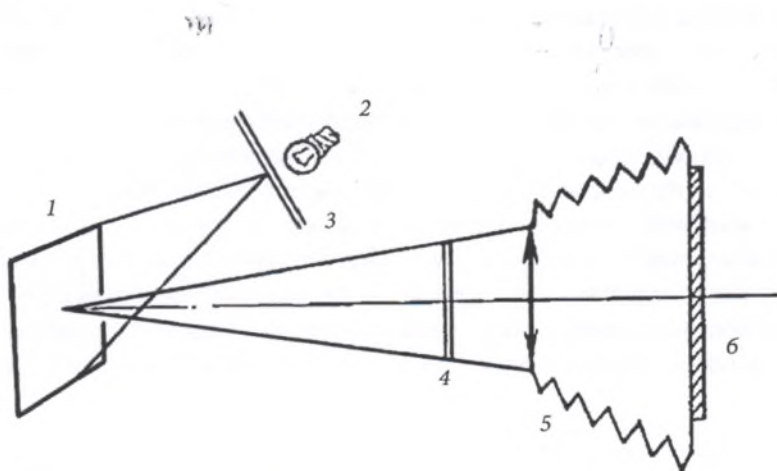
(или для соответствующих длин волн $\lambda_{\lambda'} < \lambda_{\lambda}$) (1.1.1)

В музеях обычно используют два основных вида люминесцентной фотографии:

- регистрация видимой люминесценции, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением;
- регистрация инфракрасной люминесценции, возбуждаемой излучением видимой или ультрафиолетовой области спектра.

Видимая люминесценция

Метод видимой люминесценции (ил. 1) хорошо разработан для картин, рукописей, скульптуры, изделий из кости и др. Термин «видимая люминесценция» означает, что регистрируется люминесценция объекта, высвечиваемая в видимой области спектра, т. е. видимая глазом. Видимая люминесценция, согласно закону Стокса, возбуждается квантами падающего на объект излучения с энергией, больше энергий, соответствующих видимому свету, например, квантами ультрафиолетовой области. Остановимся на некоторых технических деталях и особенностях интерпретации снимков видимой люминесценции картин и некоторых других памятников.



Ил. 1. Схема фотографирования объекта в свете его собственной люминесценции: 1 – объект съемки; 2 – источник излучения, возбуждающего люминесценцию; 3 – фильтр источника излучения; 4 – фильтр на объективе фотокамеры; 5 – объектив фотокамеры; 6 – фотопленка/детектор изображения

В качестве источника ультрафиолетового излучения, возбуждающего видимую люминесценцию, используют дуговые ртутно-кварцевые лампы. Название ламп означает, что источником излучения является электрическая дуга, горящая в парах ртути, и что материалом колбы лампы является плавленный кварц, поскольку стекло сильно поглощает выходящее ультрафиолетовое излучение. Наиболее распространены лампы типа ДРТ (ПРК), имеющие рабочее давление паров ртути приблизительно 2 атм.

В табл. 1 и 2 приведены технические характеристики ламп этого типа и даны значения облученности, создаваемой лампами ДРТ в различных спектральных интервалах.

Для возбуждения видимой люминесценции используется лишь ультрафиолетовая часть спектра излучения лампы. Для ламп типа ДРТ в ультрафиолетовой области высвечивается около 50% мощности, в видимой — около 40%, а в инфракрасной — 10%. Таким образом, они являются достаточно эффективным источником ультрафиолетового излучения. Лампы типа ДРШ сверхвысокого давления подходят несколько хуже, но также могут использоваться.

В принципе можно применять и ртутно-кварцевые лампы низкого давления, подходящие по виду спектральной плотности излучения для возбуждения люминесценции, но выпускаемые лампы ДБ-15 (15 Вт, 54 В) имеют столь небольшую мощность, что их применение требует слишком большого времени экспозиции.

Ртутные лампы, используемые в качестве источника ультрафиолетового излучения, возбуждающего видимую люминесценцию материалов, необходимо закрывать фильтрами, свободно пропускающими ультрафиолетовое и задерживающими видимое и ближнее инфракрасное излучение. При отсутствии фильтра на лампе будет получена фотография объекта в видимой области спектра, так как световой выход люминесценции намного слабее отраженного от объекта видимой части падающего излучения источника (см. табл. 2).

По типу наиболее подходящими фильтрами на ртутно-кварцевые лампы являются стекла УФС-2, УФС-3, УФС-4; оптическая плотность² таких фильтров приведена в табл. 3.

Эти фильтры свободно пропускают ультрафиолетовое излучение области 0,28–0,38 мкм, эффективно блокируя видимое излучение и часть ближнего инфракрасного излучения ртутно-кварцевых ламп.

Соответственно, при фотографировании видимой люминесценции следует закрывать объектив камеры фильтром, задерживающим отраженные от объекта ультрафиолетовое и инфракрасное излучения (последнее также присутствует в спектре отраженного от объекта излучения) и свободно пропускающим видимое излучение — свет возбужденной люминесценции. Например, при фотографировании на фотопленку при отсутствии фильтра, поглощающего ультрафиолетовое излучение на объективе, и при наличии фильтра типа УФС на лампе, будет получена фотография объекта в отраженном ультрафиолетовом излучении, обычно значительно более сильном, чем свет видимой люминесценции. Если же используется ПЗС-приемник (цифровая камера), нечувствительный к ультрафиолету, то будет получена фотография в отраженном от объекта ближнем инфракрасном излучении, проходящем к объекту через фильтр источника ультрафиолета. Чтобы этого не произошло, для регистрации видимой люминесценции на объектив цифровой камеры ставится фильтр, не пропускающий ИК-излучение (так называемый Hot Mirror).

² Оптической плотностью называют десятичный логарифм коэффициента пропускания материала, взятый с обратным знаком. Например, коэффициенту пропускания 0,01 (т. е. когда материал проходит 1/100 падающего излучения) соответствует оптическая плотность 2 ($\lg 0,01 = -2$). Исходя из определения, оптическая плотность при использовании нескольких фильтров равна сумме оптических плотностей этих фильтров. Например, если оптическая плотность стекла составляет 1 (коэффициент пропускания 0,1) для толщины 1 мм, то стекло толщиной 3 мм имеет плотность 3 (коэффициент пропускания 0,001).

При съемке на фотопленку в качестве фильтров на объектив, эффективно поглощающих отраженный ультрафиолет, можно рекомендовать стекла ЖС-12, ЖС-16, ЖЗС-5. Данные об оптической плотности этих стекол приведены в табл. 3. Они показывают, что наиболее выгодно с энергетической точки зрения (без учета спектральной чувствительности используемой фотопленки) сочетание лампы ДРТ с фильтром УФС-2 (1–3 мм) и фильтром ЖС-12 на объективе камеры.

Таблица 1

Технические характеристики ртутных ламп высокого давления типа ДРТ (ПРК)*

Характеристики	Тип лампы				
	ПРК-4	ПРК-8	ПРК-5	ДРТ-75**	ДРТ-1000
Мощность, Вт	220	280	240	375	1000
Рабочее напряжение на лампе, В	70	72	120	120	135
Сила тока, А					
пускового	5	5	4,2	6	14
рабочего	3,7	3,7	2,3	3,7	8,1
Длина лампы, мм	173	173	227	257	318
Время разгорания, мин	10	15	15	15	10
Время повторного зажигания, мин	10	10	10	10	10

* Маркировка ПРК (прямая ртутно-кварцевая лампа) в настоящее время изменена на ДРТ (дуговая ртутная трубчатого типа). Цифра после названия ДРТ означает мощность лампы в Вт.

** Выпускаются нормализованные приборы включения: для ламп ПРК-2 (ДРТ-375) — прибор ЛКТ-220, для ламп ПРК-4, ПРК-8 — прибор ЛКП-2.

Таблица 2

Облученность ($\text{мкВт}/\text{см}^2$), создаваемая лампами ДРТ без арматуры в плоскости, перпендикулярной лучам на расстоянии 1 м

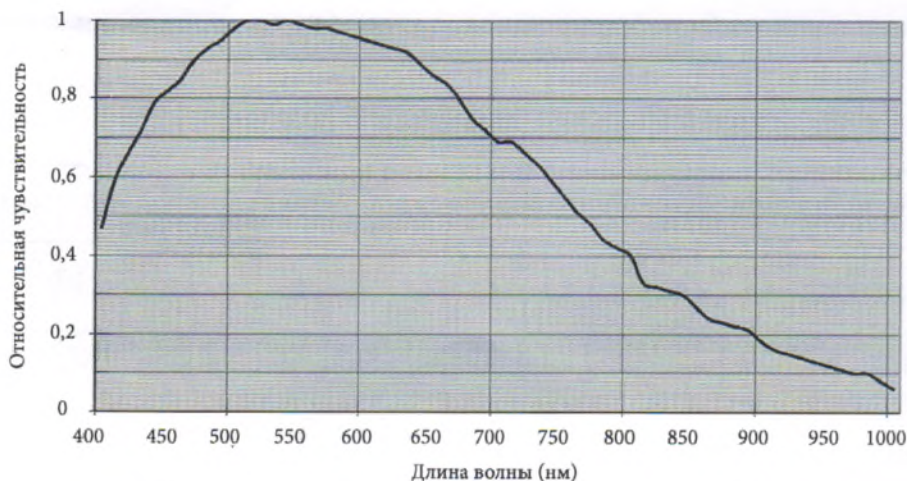
Тип лампы	Спектральные интервалы λ , нм															
	248,2	253,7	265,2	260,9	275,3 275,6	280,0	289,4	296,7	302,2	312,6 319,2	334,1	365,0 366,3	401,7 407,8	435,8	516,1	577,0 579,0
ДРТ-1000	15,4	37,8	34,2	6,0	4,9	15,11	7,3	20,7	44,1	98,1	9,5	144,0	52,2	91,0	105,0	102,0
ПРК-4	7,2	18,0	16,2	2,9	2,2	7,1	3,5	10,0	22,5	47,7	4,6	70,2	25,2	43,2	49,5	49,5

**Оптическая плотность некоторых типов стекол
(для толщины стекла 1 мм), используемых
при фотографировании видимой люминесценции**

Длина волны, нм	Фильтр источника УФ-излучения			Фильтр на объектив фотокамеры		
	УФС-2	УФС-3	УФС-4	ЖС-12	ЖС-16	ЖС-5
240	2,700	>3	>3	>3	>3	>3
280	0,173	>3	>3	>3	>3	>3
320	0,028	0,319	0,830	>3	>3	0,720
360	0,055	0,045	0,130	>3	>3	>3
400	2,120	0,764	0,660	>3	>3	1,071
440	>3	>3	2,780	0,170	>3	0,280
480	>3	>3	>3	0,017	0,030	0,097
520	>3	>3	>3	>3	0,005	0,031
560	>3	>3	>3	0,001	0,001	0,020
600	>3	>3	>3	0,001	0,001	0,043
640	>3	>3	>3	0,001	0,002	0,058
680	1,362	>3	2,850	0,002	0,003	0,053
700	0,654	0,896	1,000	0,003	0,003	0,048

При фотографировании видимой люминесценции можно использовать обычную фотопленку типа «Изопанхром», «Панхром», «Ортохром», «Изоортохром» высокой светочувствительности, так как интенсивность люминесценции обычно довольно мала. В среднем при использовании изопанхроматической пленки ФТ-12 чувствительностью 65 ед. ГОСТ, освещении картины двумя лампами ДРТ-375 (закрытыми фильтрами УФС-2 (2 мм), находящимися на расстоянии 1 м от картины, при использовании на объективе фильтра ЖС-12 (3 мм) и относительном отверстии 1:5,6) время экспозиции составит 10–15 мин.

Наводку камеры на резкость следует выполнять не в слабом свете люминесценции, а подсвечивая картину вспомогательным источником света. Съемка люминесценции,



Ил. 2. Спектральная чувствительность типичного кремниевого ПЗС-детектора

конечно, должна производиться в темноте, поскольку даже рассеянное видимое излучение, не говоря уже об отраженном от картины, попадающее в объектив, создает заметный фон, понижающий контраст выявляемых в люминесценции деталей.

Некоторые особенности возникают при фотографировании люминесценции с применением цифровых камер. Эти особенности вытекают из спектральной чувствительности кремниевых ПЗС³-матриц, используемых в современных камерах для регистрации изображения (ил. 2). Так, во-первых, кремневые ПЗС-матрицы практически не имеют чувствительности в УФ-области. Поэтому устанавливать на объектив фильтр, блокирующий отраженное от объекта УФ-излучение (ЖС), вообще говоря, не требуется. Во-вторых, ПЗС-матрицы имеют заметную чувствительность в ближней ИК-области (чувствительность доходит до длин волн 1–1,1 мкм), в то время как ультрафиолетовые лампы генерируют значительный поток излучения в ИК-области. Следовательно, на объектив камеры необходимо устанавливать фильтр, блокирующий ИК. Такие интерференционные фильтры, как уже указывалось выше, имеют в продаже название «Hot Mirror» и выпускаются многими иностранными производителями. Отсутствие фильтра Hot Mirror на объективе приведет к тому, что вместо люминесцентной фотографии будет получена фотография в отраженном ближнем ИК-излучении.

Еще одной особенностью применения цифровых камер является то, что ввиду слабого сигнала возбужденной люминесценции и, соответственно, большего времени экспозиции пропорционально нарастает собственный электронный шум матрицы, что приводит к низкому контрасту снимка. Поэтому для съемки видимой люминесценции подходят только профессиональные камеры, имеющее охлаждение (обычно Пельтье-холодильник) ПЗС-матрицы. Например, в нашей практике используется камера SBIG KT11M, США при рабочей температуре матрицы около 0 °С.

Интерпретация результатов съемки видимой люминесценции

Покровные лаки на картинах обычно представляют собой различные смолы (даммара, мастикс, шеллак и др.). Свежие смолы или лаки, недавно подвергшиеся регенерации в процессе реставрации в парах этанола (по методу Петтенкофера), как правило, заметной люминесценцией под действием³ УФ-излучения не обладают. Физические причины, лежащие в основе появления люминесценции лака, до сих пор в литературе не анализировались. Поэтому никакой количественной связи между силой люминесценции лака, его составом и возрастом до сих пор не установлено. Можно предположить, что появление люминесцентных центров у лака при старении связано с процессом его окисления и полимеризации, причем связи между числом таких центров, выходом люминесценции и возрастом лака могут быть весьма сложными и потому подлежат серьезному экспериментальному и теоретическому исследованию.

Опыт показывает, что лаки после 15–50 лет естественного старения обладают хорошо заметной люминесценцией красноватого (мастичный лак) или серого цвета, иногда приближающегося к белому (масляно-смоляные лаки). Реставрационные записи, чинки и др., нанесенные на картины по лаку, тушат под собой люминесценцию лака и видны на снимке в виде темных пятен. Поэтому на фотоснимках видимой люминесценции картины на фоне однородной люминесценции покровного лака имеется довольно большое количество

³ ПЗС — сокращение, используемое для обозначения прибора с зарядовой связью. В иностранной литературе такой прибор называется CCD (Charge-Coupled Device).

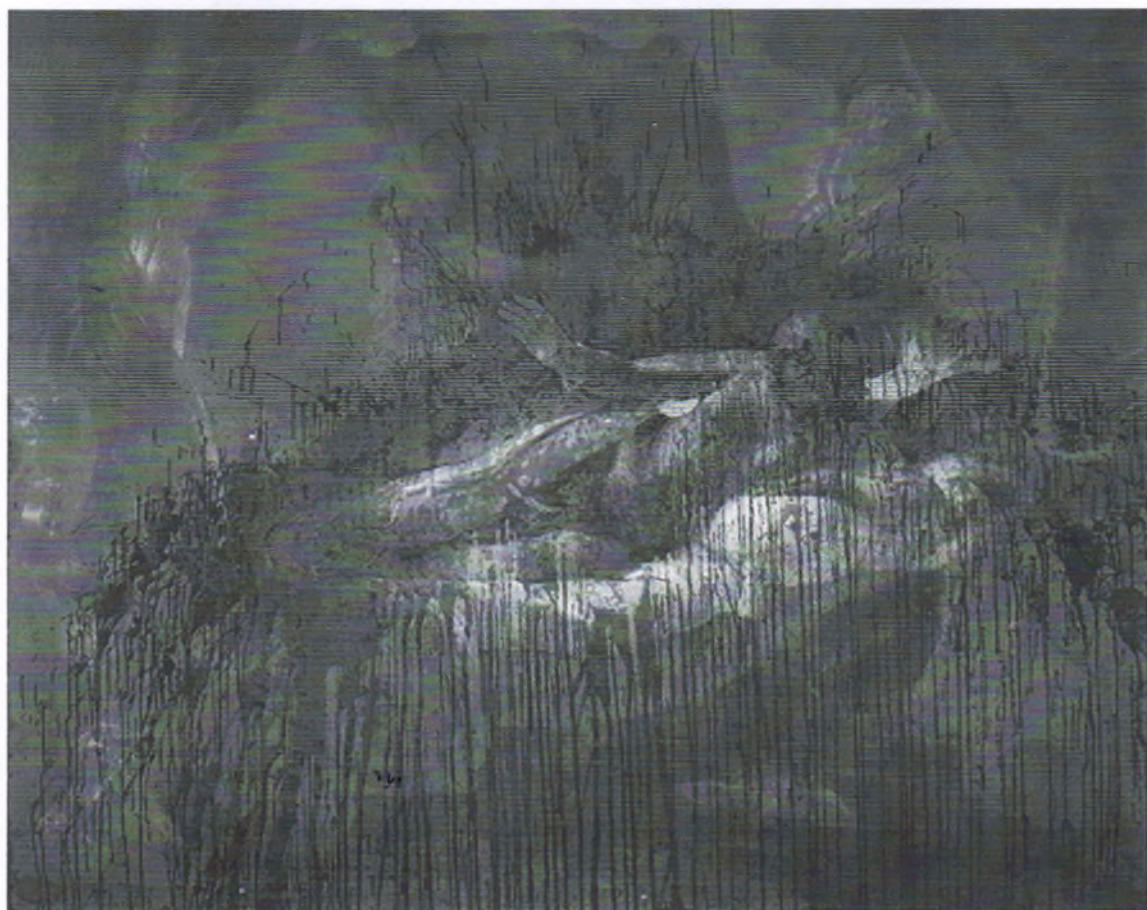
темных пятен. На фоне люминесценции лака часто бывает также заметно собственно и изображение самой картины. Это имеет место, когда люминесценция лака подсвечивает изображение на картине или когда слой лака отсутствует и, соответственно, не поглощает полностью падающее ультрафиолетовое излучение. В последнем случае падающее ультрафиолетовое излучение вызывает люминесценцию красочного слоя, наблюдаемую глазом. При этом в некоторых случаях цвет люминесценции красок может отличаться от их обычного цвета (скажем, цинковые белила люминесцируют зелено-желтым и т. п.).

Пятна на люминесцентной фотографии наблюдаются в тех местах картины, на которых: — имеются реставрационные записи краской по первоначальному, авторскому лаку картины. Эти записи, не имея собственной люминесценции в видимой области (или имея люминесценцию более слабую, чем лак), заметны в виде темных пятен. На ил. 3а представлен люминесцентный снимок картины неизвестного художника XVI в. «Давид и Голиаф». Реставрационные вмешательства заметны во многих местах, включая чинки вдоль горизонтального стыка досок, вдоль которого, вероятно, имели место значительные осыпи красочного слоя, впоследствии замастикованные и затонированные. Новый лак почти не люминесцирует, в результате чего видна черная полоса;



Ил. 3а. Неизвестный художник XVI в. Давид и Голиаф. Доска, масло. Снимок видимой люминесценции. Темным передаются места реставрационных вмешательств

— имеются дефекты лакового покрытия, являющиеся следствием предыдущих реставрационных расчисток или иных повреждений. Характерным примером может служить, например, люминесцентная фотография с картины Рембрандта «Даная» из собрания Государственного Эрмитажа, подвергшейся в результате акта вандализма в 1985 г. воздействию кислоты (ил. 36). Здесь потеки кислоты, уничтожившие старый лак, выглядят черными полосами и пятнами. Участки картины, где старый лак сохранился, напротив, выглядят светлыми из-за люминесценции лака.



Ил. 36. Рембрандт. Даная. Снимок видимой люминесценции. Темные полосы и пятна — дефекты (отсутствие) лака, смытого кислотой

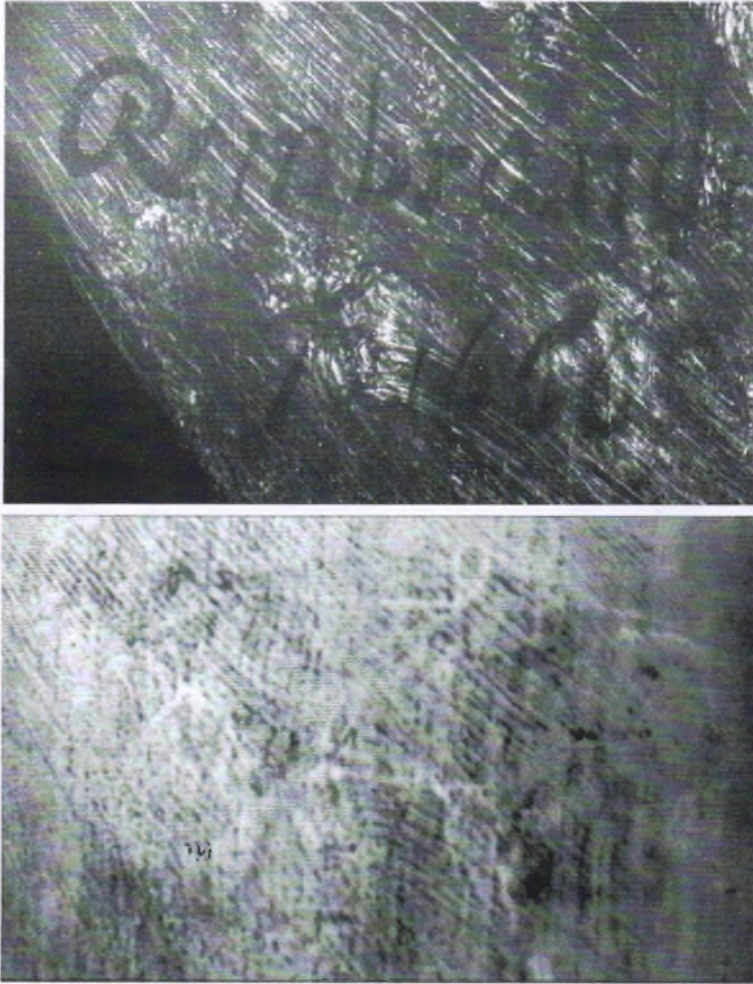
Отличить на черно-белой люминесцентной фотографии дефекты лакового покрытия от реставрационных записей довольно трудно. Единственным надежным критерием отличия является фактура мазка кистью в этих черных пятнах или их смысловое положение.

Факт появления люминесценции лака в процессе старения может быть весьма полезен не только для реставрации – удаления поздних записей, изменившихся в тоне или размерами много больше реальных утрат живописи на картине, но и для определения подлинности авторских подписей.

Часто можно определить, находится ли подпись под лаком, т. е. не читается на фотографии, маскируясь люминесценцией лака (см., например, ил. 4а), или написана по лаку

и, соответственно, на фотографии четко видна. В последнем случае есть основания предполагать, что подпись сделана много позднее самой картины, т. е. фальшивая.

Метод видимой люминесценции (при отсутствии лака) может дать дополнительную информацию о типе использованных на картине пигментов, а также иногда и о композиционных изменениях или утраченных деталях в красочном слое.



Ил. 4а. Видимая (вверху) и люминесцентная (внизу) фотографии подписи художника. На люминесцентной фотографии подпись не видна, поскольку лежит под слоем старого люминесцирующего лака

Так, по цвету люминесценции можно отличить некоторые краски, обладающие сходным цветом, но различные по химическому составу. В первую очередь это относится к качественному определению типа белил на картине. Например, свинцовые белила выглядят в люминесценции серыми или белыми, цинковые белила, появившиеся в технике живописи в конце XVIII – начале XIX в., люминесцируют ярким зелено-желтым цветом, наконец, титановые белила — краска XX в. — имеют пурпурно-фиолетовый цвет люминесценции. Из красных красок в видимой области интенсивно люминесцирует только краплак, из желтых — индийская желтая.

В настоящее время подобная качественная идентификация красок едва ли может иметь особый смысл в связи с появлением в арсенале средств музейных лабораторий специальных и довольно надежных аналитических методов: микроспектрального (лазерный зонд), нейтронно-активационного, рентгеноспектрального, рентгеноструктурного анализа и др. Кроме того, собственная люминесценция красок может наблюдаться лишь на картинах без лака или имеющих очень тонкий его слой. В противном случае люминесценция краски сильно маскируется люминесценцией лака, так что определение типа красок, лежащих под лаком, с помощью люминесцентного метода имеет довольно ограниченное значение.

Основная ценность метода видимой люминесценции применительно к картинам на современном этапе развития музейной технической экспертизы состоит в получении объективной информации о состоянии лака и записях по лаку, т. е. фотографии видимой люминесценции должны использоваться главным образом в процессе реставрации произведений живописи.

На ранних этапах появления метода видимой люминесценции в музеях проводились многочисленные исследования различных материалов, в частности мрамора и кости. Было установлено, что в процессе старения на поверхности мраморной скульптуры образуется патина, т. е. кальцит мрамора CaCO_3 может переходить:

— в водный сульфат кальция, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из-за присутствия в атмосфере соединений серы и воды;

— в оксалаты кальция типа минерала вэвеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или вэдделлита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под действием лишайников или водорослей.

Появление патины приводит к изменению цвета люминесценции. Кальцит (мрамор), по данным той же работы, люминесцирует розовым цветом, а гипс — от желтого до серого. Подобный же эффект был обнаружен и для патинированной и непатинированной слоновой кости.

К сказанному следует сделать несколько замечаний.

Люминесценция кальцита и гипса носит примесный характер. Поэтому кальцит с небольшой примесью марганца люминесцирует розовым цветом. Известен кальцит, люминесцирующий белым цветом или голубоватым. Следовательно, цвет люминесценции сам по себе (без химического анализа типа кальцита) ни о чем свидетельствовать для мрамора не может. Даже если в пределах одного мраморного памятника видимая люминесценция имеет сильно отличающийся в разных местах цвет, то на основании одного этого обстоятельства нельзя утверждать, что одни части более новые (нет патины), а другие более старые, поскольку следует учитывать, что на цвет люминесценции могут также оказать сильное влияние различные загрязнения, положение статуи при хранении, неоднородности куска мрамора — типа включений доломита в кальцит — и многие другие причины. Следовательно, изучение цвета люминесценции мраморной скульптуры скорее всего может явиться лишь дополнительным аргументом для обоснования стилистического несоответствия отдельных частей скульптуры.

Существуют, однако, задачи, в которых фотографирование видимой люминесценции дает однозначную и чрезвычайно ценную информацию. В первую очередь этот метод незаменим для выявления угасших текстов, написанных некоторыми сортами чернил (например, железо-галовыми), интенсивно гасящими яркую люминесценцию основы (бумаги, пергамента и даже дерева подрамника картины), на которой текст написан. Особенно эффективный результат получается на полностью выцветших или вытравленных текстах. Метод видимой люминесценции также может дать хорошие результаты при исследовании фресок и картин, не имеющих лака. На них могут быть выявлены композиционные изменения или переписки в красочном слое (ил. 4б).



Ил. 46. К. Маковский. Женский портрет. Фрагмент. Люминесцентная фотография. В виде темных пятен видны участки поверхности свинцовых белил, пройденные цинковыми белилами

Инфракрасная люминесценция

ИК-люминесценцию можно в соответствии с законом Стокса возбудить излучением с большей энергией кванта, например ультрафиолетовым излучением или излучением видимой области (на практике часто используют сине-зеленую часть спектра).

Схема фотографирования люминесценции в принципе не отличается от схемы ил. 1. Однако в случае съемки инфракрасной люминесценции следует избегать маскирующего влияния отраженного от объекта инфракрасного излучения. Поэтому источник света закрывают фильтром, не пропускающим инфракрасное излучение к облучаемому объекту. Поскольку регистрируется инфракрасная люминесценция, следует выбирать высокочувствительный инфрахроматический фотоматериал (см. табл. 4), например, пленки типа И-810, И-920 или инфрапластинки большой чувствительности. На объектив фотокамеры, соответственно, надевают фильтр, пропускающий лишь инфракрасное излучение и поглощающий отраженную от фотографируемого объекта часть видимого излучения, использованного для возбуждения ИК-люминесценции. В качестве источников излучения, возбуждающего ИК-люминесценцию, можно выбирать ртутно-кварцевые лампы, лампы накаливания, а также импульсные источники, в частности фотовспышки с энергией в импульсе порядка нескольких сотен джоулей.

Таблица 4

Фотографические свойства отечественных инфрахроматических фотоматериалов

Тип фото-материалов	Срок хранения, мес.	Зона сенсibiliзации, нм	Максимум сенсibiliзации, нм	Фотографические характеристики*		
				Чувствительность $S_{0,85}$ ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности, γ	Плотность вуали, D_0
Пленки						
И-810-2	9	750–850	810	до 400	1,5	0,25
И-920-2	6	750–1000	920	120	1,5	0,25
И-1030-2	4	850–1100	1020–1040	1,5	2,0–2,5	0,25
И-1070-2	4	850–1150	1060–1070	1,5	2,0–2,5	0,30
Пластинки						
«Инфра-760»	Более 12	600–850	760	5–180	–	–
«Инфра-840»	Более 12	620–930	840	5–180	–	–
«Инфра-880»	Более 12	660–950	880	5–180	–	–

* Все фотографические характеристики пленок показаны при экспонировании за светофильтром КС-14, толщиной 4 мм, от стандартного источника белого света типа А1.

Возможные варианты фильтров на источник и объектив для регистрации инфракрасной люминесценции приведены в табл. 5. Фильтры следует выбирать толщиной 2–5 мм в зависимости от используемого типа источника облучения.

**Оптическая плотность некоторых фильтров (толщина 1 мм),
используемых при фотографировании инфракрасной люминесценции**

Длина волны, нм	Фильтр источника излучения				Фильтр на объективе фотокамеры		
	СЗС-10*	СЗС-18*	СЗС-9	СЗС-3	КС-17	КС-18	КС-19
300	2,410	>3	>3	>3	>3	>3	>3
340	0,147	2,970	1,435	2,000	>3	>3	>3
380	0,053	0,140	0,411	0,569	>3	>3	>3
420	0,030	0,017	0,203	0,310	>3	>3	>3
460	0,016	0,009	0,122	0,187	>3	>3	>3
500	0,011	0,015	0,128	0,170	>3	>3	>3
540	0,023	0,091	0,303	0,276	>3	>3	>3
580	0,101	0,427	0,720	0,590	>3	2,120	1,895
620	0,326	1,237	1,300	1,030	2,055	1,608	1,452
660	0,788	2,580	1,925	1,480	0,330	1,129	0,885
700	1,528	>3	2,440	1,850	0,007	0,065	0,022
740	2,380	>3	2,738	1,960	0,004	0,009	0,008

* Фильтры СЗС-10, СЗС-18 термически нестойкие. Поэтому при использовании их с прожекторами в качестве защитного стекла следует дополнительно устанавливать термически устойчивое стекло типа СЗС-16 или кювету с раствором медного купороса. Указанные стекла, однако, можно использовать с импульсными источниками (фотовспышками) без какой-либо защиты.

При выборе экспозиции для съемки инфракрасной люминесценции следует принять, что выход люминесценции большинства художественных красок составляет величину порядка $10^{-4} \div 10^{-5}$. Поэтому величина экспозиции, которая считается нормальной при съемке данного объекта в отраженном инфракрасном излучении с использованием данного источника, должна быть умножена на $10^4 \div 10^5$, а на источник установлен соответствующий фильтр. Например, если нормальный снимок картины в отраженном инфракрасном излучении может быть получен при освещенности от лампы накаливания 1000 лк за 0,1 с, то после установки на лампу соответствующего фильтра время экспонирования при съемке инфракрасной люминесценции составит:

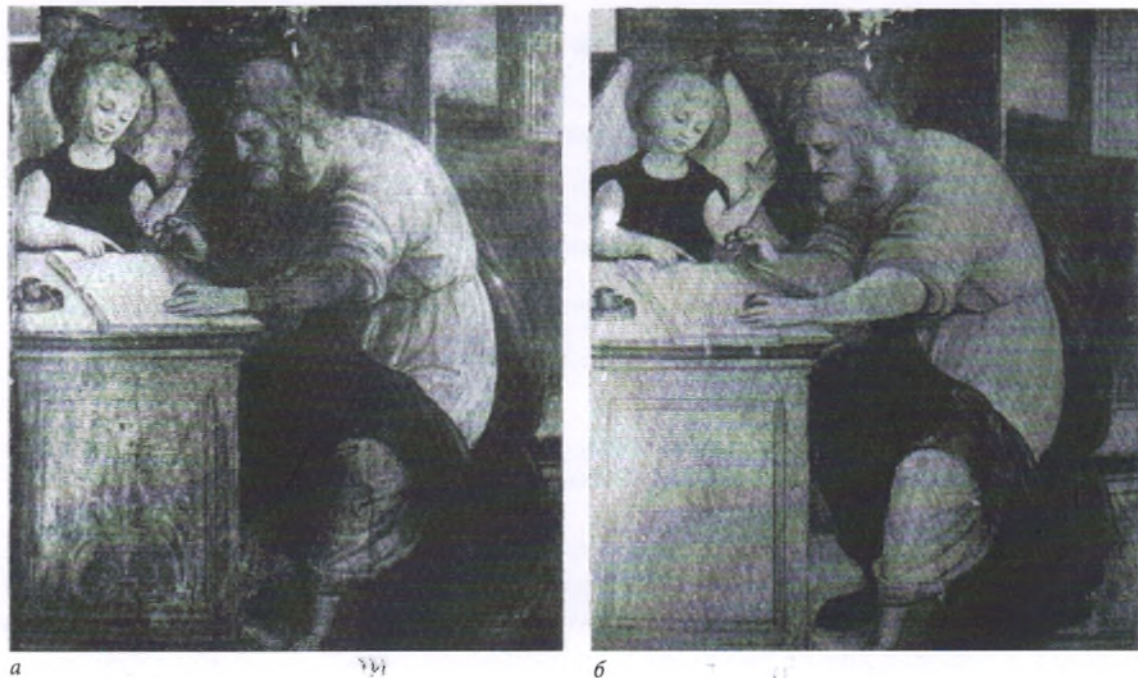
$$t = 0,1 \cdot 10^4 = 1000 \text{ с.}$$

Низкий выход инфракрасной люминесценции предъявляет жесткие требования к величине паразитной засветки картины (степень затемненности фотопавильона, в котором ведется съемка) и выбору фильтра источника. Например, паразитная засветка картины от лампы накаливания величиной всего 0,1 люкс уже даст нормальную регистрацию изображения картины в отраженном инфракрасном излучении за время съемки люминесценции. Поэтому можно считать, что при фотографической широте фотоматериала⁴, равной 2, освещенность картины, создаваемая посторонними источниками, должна быть меньше величины освещенности, создаваемой источником возбуждения люминесценции, в 10^6 – 10^7 раз. Соответственно, фильтр источника необходимо выбирать так, чтобы его оптическая плотность в области спектральной чувствительности используемого для съемки инфракрасного фотоматериала была не ниже 7.

⁴ Фотографической шириной фотоматериала называют разницу десятичных логарифмов экспозиции, соответствующей наибольшему с наименьшим значением этой величины в пределах линейного участка зависимости почернения фотоматериала от логарифма экспозиции. Например, фотографическая ширина 2 означает, что отношение наибольшей и наименьшей экспозиций для данного фотоматериала составляет 100.

К сожалению, в России в настоящее время серийно инфрахроматические фотоматериалы не производят. Поэтому съемка ИК-люминесценции может производиться с помощью профессиональных цифровых фотокамер, допускающих длительные экспозиции, т. е. оснащенные охлаждаемым детектором, что позволяет на порядки понизить собственный тепловой шум светочувствительной матрицы. К подходящим камерам, например, относятся те камеры, которые предназначены для работы с телескопами в астрономии (например, ранее отмеченная КТ 11М SBIG, США).

Покровные лаки на картинах обычно не имеют инфракрасной люминесценции и в инфракрасной области прозрачны. Поэтому, в отличие от метода видимой люминесценции, на фотографиях регистрируются преимущественно художественные краски в свете их собственной инфракрасной люминесценции, возбуждаемой падающим излучением.



Ил. 5. Фотография картины XVI в. «Евангелист Матфей» на инфрахроматических фотопластинках «Инфра-740»: а – снимок в отраженном ИК-излучении, б – снимок в ИК-люминесценции

Свойства различных художественных красок изучены многими авторами и приведены в табл. 6 параллельно с данными об отражении этих же красок в ближней инфракрасной области (в ее фотографической части — области, где чувствительны инфрахроматические фотоматериалы).

Табл. 6 показывает, что в фотографической инфракрасной области только кадмиевые краски и краплак (ализарин, пурпурин) имеют заметную люминесценцию, что резко сужает круг применения метода для картин. Вместе с тем этот метод, который широко используют в криминалистике и при чтении угасших текстов, в некоторых случаях более полезен, чем фотографирование в отраженном инфракрасном излучении.

Пример использования метода показан на ил. 5. При фотографировании картины в отраженном инфракрасном излучении (а) детали, выполненные (лессированные) мареновым лаком, содержащим краситель пурпурин, мало контрастны. В инфракрасной люминесценции (б), наоборот, те же детали имеют повышенный контраст из-за сильной люминесценции этого красителя (табл. 6).

**Люминесцентные и отражательные свойства
некоторых художественных красок в фотографической инфракрасной области**

Пигменты	Отражение	Люминесценция
Белые		
Свинцовые белила	Сильное	Средняя
Цинковые белила	Сильное	Средняя
Титановые белила	Сильное	Слабая
Желтая		
Ганзейская желтая	Сильное	Слабая
Зеленые		
Хром зеленый	Слабое	Почти отсутствует
Зелень Швейнфуртская	Среднее	Почти отсутствует
Синие		
Церулеум	Сильное	Почти отсутствует
Ультрамарин	Слабое	Отсутствует
Кобальт синий	Сильное	Почти отсутствует
Красные		
Ализарин	Сильное	Почти отсутствует
Кадмий красный	Сильное	Очень сильная*
Краплак	Сильное	Сильная

* Инфракрасная люминесценция используемых в живописи соединений кадмия настолько сильна, что при их фотографировании на негативе часто образуется галло.

В левом верхнем углу картины помещен прямоугольный образец сильно люминесцирующей в инфракрасной области кадмиевой краски, нанесенной на загрунтованный кусочек холста. Мареновый лак (левый рукав Матфея, внутренняя поверхность крыльев ангела, застешки и корешок книги) прозрачен в инфракрасной области и поэтому не имеет заметного контраста на ил. 5а. Те же фрагменты на ил. 5б, наоборот, выглядят белыми и контрастными из-за сильной люминесценции маренового лака.

1.2. Исследование произведений живописи в отраженном инфракрасном излучении

Видимое глазом электромагнитное излучение занимает в спектре электромагнитных волн очень узкую область — в интервале длин волн 0,4–0,7 мкм (микрона). Длины волн в диапазоне 0,7–100 мкм относят к инфракрасной области.

В ИК-области выделяют несколько поддиапазонов, используемых для исследования произведений искусства:

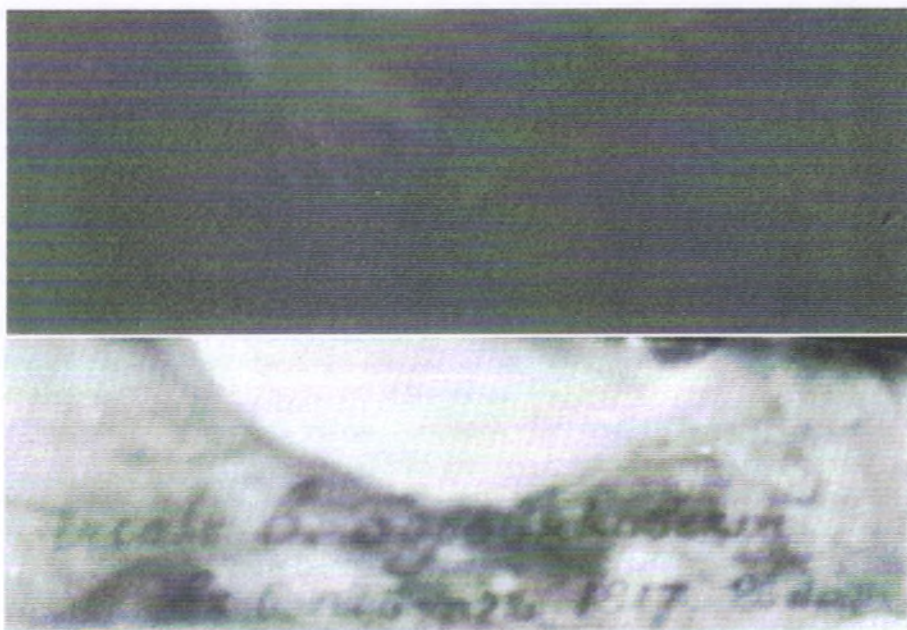
— 0,7–1,1 мкм — ИК-фотографическая область. Название «фотографическая» связано с тем, что в этой области возможно добавлением специальных сенсibilизаторов в стандартные фотоэмульсии создать фотоматериалы (инфрахроматические пленки, пластинки), имеющие заметную чувствительность в данном диапазоне;



Ил. 6а. Фото в видимой области лица Мадонны с картины Бронзино
(цветное воспроизведение см. на с. 1 цветной вклейки)



Ил. 66. ИК-фото в области длины волны $\sim 1,0$ мкм лица Мадонны с картины Бронзино (цветное воспроизведение см. на с. 1 цветной вклейки)



Ил. 7. В. Л. Боровиковский. Портрет ротмистра П. Масюкова

Фотографии фрагмента картины: вверху – снимок в видимой области, внизу – ИК-рефлектограмма того же фрагмента в области длины волны 1,6 мкм

— 1,1–2,4 мкм — ИК-рефлектографическая область I. Название «рефлектографическая» связано с тем, что для визуализации изображений используются специальные фотоэлектронные приемники и системы, поскольку инфрахроматического фотоматериала для данной области не существует;

— 2,4–5,5 мкм — ИК-рефлектографическая область II. Практического опыта работы в данной области почти нет. Теоретические оценки пригодности данной области для работы с картинами сделаны автором (см. ниже).

Исследование произведений искусства в инфракрасной области спектра основано на свойствах красок и других материалов пропускать, поглощать, рассеивать падающее излучение иначе, чем в видимой области, благодаря чему может быть получена дополнительная интересная информация о картинах.

В первую очередь это касается выявления подготовительного рисунка (уголь, сажа, тушь и др. краски, содержащие свободный углерод). Часто подготовительный рисунок несет информацию о первоначальном замысле автора, являясь решающим аргументом в смысле исключения копийности или аутентификации произведения.

На ил. 6, например, приведена фотография в отраженном ИК-излучении лица Мадонны с картины флорентийского художника 1530-х гг. Выявленный подготовительный рисунок (лицо и кисть руки св. Иосифа на существующем (видимом) в живописи лице Мадонны) обнаружил первоначальный замысел автора, который состоял в размещении на месте головы Мадонны лица и руки св. Иосифа.

Сходным образом в отраженном ИК-излучении могут быть выявлены «угасшие» (т. е. закрытые записями или просто невидимые глазом из-за помутнения покровного лака) подписи и надписи, см., например, ил. 7 (В. Л. Боровиковский, «Портрет ротмистра П. Масюкова»).

Особую ценность имеют инфракрасные фотографии и для реставраторов, хорошо выявляя записи и утраты красочного слоя картин. Так, на ил. 9 хорошо прослеживается состояние сохранности самой известной картины Эрмитажа — «Мадонна Бенуа» Леонардо да Винчи.

Для понимания принципов выявления деталей в отраженном ИК-излучении необходимо обратиться к оптике художественных материалов, в частности, художественных красок.

Как уже было указано выше, человеческий глаз способен воспринимать очень узкий диапазон спектра электромагнитных волн, находящийся в пределах 0,4–0,7 мкм, причем нижняя граница соответствует фиолетовому цвету, верхняя — красному. В видимой области спектра художественные пигменты имеют некоторые полосы поглощения, обуславливающие их цвет. Поэтому их коэффициент отражения имеет максимум в области длины волны, соответствующей видимому цвету. Например, красная киноварь имеет сильное поглощение в сине-фиолетовой и зеленой части спектра, и ее цвет в результате оказывается оранжево-красным, а синий кобальт, наоборот, имеет сильное поглощение в красной и желтой областях и для глаза воспринимается синим.

Качественно можно характеризовать поведение красок в ИК-области следующим образом. При выходе за пределы видимой области спектра в инфракрасную область (длина волны $\lambda \geq 0,7$ мкм) художественные краски заметного поглощения не имеют⁵, и поэтому их кроющая способность определяется преимущественно рассеянием (в классическом смысле, многократным отражением излучения на границах зерен пигмента и связующего). В качестве примера можно сопоставить поведение слоя краски в ИК-области со слоем измельченного стекла или слоем инея на стекле в видимой области спектра. Действительно, и стекло, и лед прозрачны (заметного поглощения не имеют), но видеть через них невозможно из-за множественного отражения (рассеяния) света на границах зерно-воздух. На самом деле, в случае с красками, в связи с тем, что средний размер зерна пигмента при растирании весьма мал и может быть соизмерим с длиной волны, следует скорее говорить не об отражении в смысле геометрической оптики, а о рассеянии излучения в смысле оптики волновой.

Теоретическое исследование показывает, что по мере продвижения в ИК-область, т. е. по мере роста длины волны падающего на слой краски излучения, рассеяние частиц пигмента, эффективный размер которых становится меньше длины волны, резко падает (примерно, как 4-я степень длины волны), и, соответственно, резко падает кроющая способность таких частиц. В частности, для полуколичественной оценки длины волны, начиная с которой краска перестает быть кроющей, используется соотношение:

$$\lambda = \pi x(n_1 - n_2), \quad 1.2.1$$

где λ — длина волны падающего излучения, x — радиус частицы, n_1 — показатель преломления пигмента, n_2 — показатель преломления связующего.

Соотношение (1.2.1), например, показывает, что для сиены в льняном масле ($n_1 = 1,88$, $n_2 = 1,48$) при среднем размере зерна пигмента $2x = 1$ (мкм) рассеяние отсутствует уже в области длины волны 0,63 мкм, т. е. мелко потертая сиена фактически не кроет уже на границе красной и инфракрасной области. Для свинцовых белил ($n_1 = 2,09$) при том же среднем размере зерна слой перестает покрывать лишь в области длины волны $\sim 0,95$ мкм. Что касается подготовительного угольного рисунка, то поглощение свободного углерода, по крайней

⁵ Исключение составляют некоторые синие и зеленые пигменты (например, азурит и малахит), имеющие полосу сильного поглощения в красной области, причем эта полоса заходит и в инфракрасную область.

мере, в ближней ИК-области, так же как и в видимой области, составляет почти 100%, т. е. угол практически не отражает падающее излучение — его коэффициент отражения близок к 0. Поэтому контраст угольного рисунка, нанесенного на сравнительно толстый гипсовый или меловой грунт (последний имеет довольно высокий коэффициент отражения), оказывается близким к 1 — максимальному. Следовательно, выявление рисунка с ростом длины волны, по мере роста прозрачности (уменьшения рассеяния излучения), нанесенного поверх него слоя краски, должно улучшаться.

На самом деле, как было показано автором, в зависимости от спектральных характеристик рассеяния (толщина, средняя величина зерна) детали и фона, на котором она находится, и слоя краски, закрывающего эту деталь, могут наблюдаться следующие ситуации:

- с ростом длины волны контраст выявляемой детали непрерывно возрастает;
- существует некоторая длина волны, при которой контраст выявляемой детали достигает максимума;
- деталь вообще не может быть выявлена в ИК-области при данной контрастной чувствительности приемника излучения.

Выявление скрытых изображений в ИК-области неразрывно связано со свойствами приемников, регистрирующих отраженное ИК-излучение. Для лучшего понимания этих вопросов нужно обратиться к истории развития и применения ИК-техники в музейной практике. Приведем краткую историю развития ИК-фотографии и рефлектографии в музеях.

Первые попытки использовать инфракрасное излучение для исследования произведений искусства были сделаны еще в 1930-х гг. Так, в 1931 г. Н. Тихонов среди прочих методов, которые внедрялись в Институте археологической технологии, упомянул и исследование в инфракрасных лучах. Спустя год была получена четкая фотография подписи художника на картине.

Тогда же М. Тох фотографически исследовал в инфракрасной области некоторые пигменты, употребляемые в живописи. Несмотря на то, что он использовал не инфрахроматическую, а панхроматическую пленку и темно-красный светофильтр, все же удалось получить существенные различия в изображениях красок, одинаковых по цвету в видимой области. Например, некоторые синие краски были зафиксированы как черные, другие — как белые.

В 1932 г. Л. Бендиксон опубликовал инфракрасные фотографии страниц сочинений Теодора де Бри с текстом, вымаранным цензором инквизиции. Инфракрасные лучи, не имевшие заметного поглощения в цензорских чернилах, выявили весь первоначальный текст.

Первой работой, посвященной исследованию живописи в инфракрасных лучах, была статья Р. Л. Лиона, в которой описывалось их применение для определения границ реставрационных записей на картине, не поддавшихся определению другими способами.

Сенсационной для своего времени стала статья А. Лаури, в которой сообщалось об обнаружении подлинной подписи Рембрандта на одной из картин, приписываемых ему.

В 1938 г. М. Фарнсворт опубликовала результаты исследования, цель которого состояла в определении закономерностей «поведения» художественных красок в инфракрасной области. Фарнсворт сфотографировала на пластинках разной спектральной чувствительности образцы сорока восьми пигментов, чистых связующих веществ и красок. Пигменты были поделены на группы по коэффициенту отражения, и был сделан вывод об отсутствии большой разницы между поглощением красочных пленок и сухих пигментов, что объяснялось малым поглощением чистого связующего вещества. В 1939 г. в печати появилась работа Ф. Мюллер-Скельд и др. с описанием экспериментов съемки на пленки, максимум

спектральной чувствительности которых лежал в зоне 850, 950, 1050 нм. Авторы пришли к выводу, что с помощью съемки в инфракрасной области можно получить ряд новых сведений о картине. Например, увидеть через слой помутневшего лака и поверхностных загрязнений первоначальную живопись. Впервые было выяснено, что инфракрасные лучи могут пройти до грунта картины и выявить авторский подготовительный рисунок под красочным слоем.

Таким образом, уже к 1952 г. фотография живописи в отраженных инфракрасных лучах становится общепризнанным методом исследования в музеях. Технические особенности метода были в то время и позднее описаны в монографиях. Из отечественных работ, наиболее полно освещающих технику съемки картин в отраженных инфракрасных лучах, можно выделить статью Л. В. Сиверкова.

В связи с развитием научной фотографии и представления двумерной функции плотности почернения фотоматериала в виде спектра пространственных частот были предложены специальные методы маскирования, увеличивающие контраст выявляемого изображения при печати. Использование нерезких масок, соответствующее фильтрации в области высоких пространственных частот, способствовало прочтению при печати с негативов текстов Кумранских рукописей. Использование резких масок оказалось полезным при прочтении малоконтрастных надписей на картинах.

В 60-х гг. XX столетия ввиду трудностей, сопутствующих инфракрасной фотографии (малая чувствительность пластинок и быстрая ее потеря, особенно заметные для фотоматериалов, сенсibilизированных в более далекой, инфракрасной области), а также ввиду съемки картин «вслепую», для исследования стали применять электронно-оптические преобразователи (ЭОП). Начиная с 1961 г. было просмотрено большое количество художественных произведений, в частности, икон из собрания Государственной Третьяковской галереи. Несмотря на ряд недостатков, присущих прибору (малое поле обзора, небольшой экран, плохое оптическое разрешение, отсутствие возможности регулировки яркости и контрастности получаемого изображения), результаты были интересными.

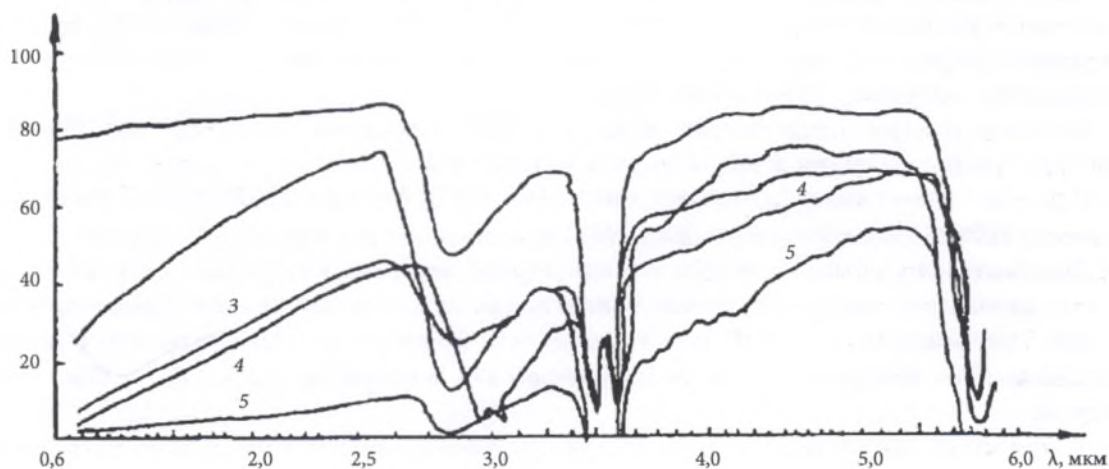
Тогда же ЭОП получили распространение и в других странах. В ФРГ в Институте технологии живописи (г. Штуттгарт) было проведено испытание двух типов ЭОП, имевших спектральную чувствительность в области 0,950–1,050 мкм и экраны диаметром 13 и 32 мм. Одновременно ЭОП стали применяться в Художественном музее в Дюссельдорфе.

Возможности ЭОП применительно к исследованию произведений живописи были обобщены в работе В. Гейбера, классифицировавшего краски в порядке уменьшения их прозрачности и уменьшения коэффициента отражения с ростом длины волны до предела чувствительности ЭОП $\lambda \sim 1,2$ мкм. Несколько позднее появилась аналогичная отечественная работа.

Новый этап в применении этого метода для исследования картин и фресок связан с работами Асперн де Бура конца 1960-х – середины 1970-х гг., в которых сделана серьезная попытка рассмотреть поведение художественных материалов в более далекой, нефотграфической инфракрасной области вплоть до длин волн $\lambda \sim 2,5$ мкм и, соответственно, использовать системы визуализации изображения, чувствительные в указанной области. Так, впервые был применен модернизированный термограф Барнс Т-4, в котором был использован детектор на основе сульфида свинца PbS, спектральная чувствительность которого доходила до $\lambda \sim 2,0$ мкм. Позднее из-за ряда неудобств в эксплуатации данного прибора и большого времени получения одного снимка (несколько десятков минут) де Бур предложил использовать замкнутую телевизионную систему, где в качестве передающей трубки

был использован инфракрасный видикон Hamamatsu N214, имевший чувствительность, доходившую до $\lambda \sim 2,0\text{--}2,2$ мкм. Им же впервые был предложен термин, получивший сейчас распространение, — «ИК-рефлектография», что означает получение изображения картин в отраженном ИК-излучении в нефотографической области $\lambda > 1,1$ мкм. Собственно говоря, к началу 1970-х гг. работы Де Бура суммировали все достижения в исследовании произведений живописи в инфракрасной области и потому явились отправным моментом собственных исследований автора. Нами была разработана приближенная теория выявления скрытых изображений на картинах, дающая хорошее совпадение с данными эксперимента по пропусканию слоев красок в ИК-области.

Было установлено, что ИК-рефлектография картин невозможна в диапазонах длин волн 2,7–3,1 мкм (интенсивное поглощение групп ОН связующего живописи (масла, темперы)), 3,3–3,5 мкм (группы CH_2 и CH_3), 5,5–5,6 мкм (группы $\text{C}=\text{O}$) (см. ил. 8).



Ил. 8. Спектральное пропускание масла и некоторых масляных красок:
 1 – льняное масло на флюоритовой подложке; 2 – охра красная;
 3 – малахит; 4 – белила свинцовые; 5 – ультрамарин

Впрочем, рефлектографические системы, предназначенные для работы в области длин волн более 2,4 мкм, фактически никогда не использовались по двум причинам: во-первых, они имеют весьма низкое разрешение (обычно не более 256×256 элементов в изображении), во-вторых, отражение угольсодержащих деталей возрастает. Например, при использовании нами камеры Mitsubishi IR-M512 в области $\lambda \sim 3,6$ мкм выявляемый под красочным слоем подготовительный угольный рисунок выглядел на снимке не черным, а белым, т. е. он отражал падающее излучение сильнее грунта подобно металлу.

В период 1970–1990 гг. шло довольно интенсивное развитие ИК-рефлектографии с применением замкнутых телевизионных систем. Усилия в основном были направлены на получение более высокого разрешения (до 700–750 телевизионных линий по горизонтали) за счет совершенствования технологии напыления мишеней ИК-видиконов и на создание программ сборки изображений картин из фрагментарных кадров (таких как Вазари или Ампаро), получаемых при ИК-рефлектографии.

К началу 2000-х гг. в связи с широким внедрением цифровой фотографии и использованием для этого камер с кремниевыми ПЗС-матрицами, имеющими спектральную чувствительность

до $\lambda \sim 1,0$ мкм, фотография на инфрахроматических фотоэмульсиях фактически была вытеснена. В России, например, в настоящее время инфрахроматические фотоматериалы выпускаются только по спецзаказам на большие партии, сильно превосходящие потребности музеев.

К сожалению, большинство доступных фотоаппаратам цифровых камер имеет фильтр, нанесенный непосредственно на ПЗС-матрицу и *не пропускающий ИК-излучение*. Фильтр ставится для улучшения качества видимых цветных изображений с целью отсеять ненужную для любителей ИК-область. Поэтому практически все камеры, имеющиеся в открытой продаже, для съемки в отраженном ИК-излучении непригодны.

Специально для ИК-фотографии в начале 2000-х гг. выпускались камеры Kodak DCS-420 и DCS-460. Камера DCS-460 до сих пор иногда используется в Эрмитаже. При использовании на объективе фильтра ИКС-3 толщиной 3 мм камера дает возможность получать снимки в области $\lambda \sim 0,9-1,0$ мкм. Также можно ориентироваться на профессиональные и полупрофессиональные камеры, например, Canon EOS-5D, подвергнутые «доработке» – удалению ИК-блокирующего фильтра на ПЗС-матрице. Лучшее всего, однако, подходят профессиональные камеры с охлаждаемыми матрицами, предназначенные для астрономии, например, STL-11000M, SBIG, США.

Большой интерес представляют камеры с ПЗС-матрицами на основе HgCdTe или InGaAs, чувствительными в ИК-области в интервале $\lambda \sim 0,8-2,5$ мкм. К сожалению, разрешение доступных камер (например, камера Jade SWIR фирмы CEDIP-Infrared имеет разрешение 320×256 элементов в изображении) недостаточно для работы с картинами.

Действительно, обычно для удовлетворительной передачи изображения картины (рисунка) желательно иметь разрешение на картине не ниже 3 точек на 1 мм. Следовательно, в один кадр камеры Jade SWIR можно поместить фрагмент картины размером порядка 107×85 мм. Так, изображение картины размером 1×1 м потребует сборки более чем сотни кадров!

В принципе существуют камеры индивидуального изготовления с ПЗС-матрицами большего размера, но пока их цена составляет многие сотни тысяч долларов, а доступность для российских потребителей затруднена все еще действующим в США экспортным законодательством.

Таким образом, к сожалению, ТВ-камера с инфракрасным видеоканалом, несмотря на многие недостатки (в первую очередь, малый динамический диапазон — передается всего около 30 градаций серого и нелинейные характеристики, затрудняющие компьютерную сборку фрагментов) все еще остается типичным музейным прибором для ИК-рефлектографии. В классе этих камер наилучшей по качеству сейчас, вероятно, является модель C2741 Hamamatsu, Япония.

Определенный прорыв в аппаратуре для ИК-рефлектографии произошел в течение последнего десятилетия, в связи с появлением камеры Osiris, выпускающейся английской компанией Opus Instruments. Принцип работы камеры состоит в том, что изображение картины, имеющее размеры 10×10 см, формируемое в фокальной плоскости специального объектива с аберрациями, исправленными в ИК-диапазоне, считывается полудюймовой ПЗС-матрицей имеющей 512×512 чувствительных элементов. Считывание производится при 64 положениях матрицы в фокальной плоскости (8×8 положений) и полученные изображения «сшиваются» компьютерной программой, одновременно управляющей механическим передвижением самой матрицы. Такой подход дает возможность обеспечить разрешение в изображении 4096×4094 , что вполне удовлетворительно для получения качественного изображения картины размером порядка $1,3 \times 1,3$ м.

Камера Osiris используется в Эрмитаже уже в течение 3 лет и демонстрирует чрезвычайно хорошие результаты. Технические данные камеры приведены ниже в табл. 7.

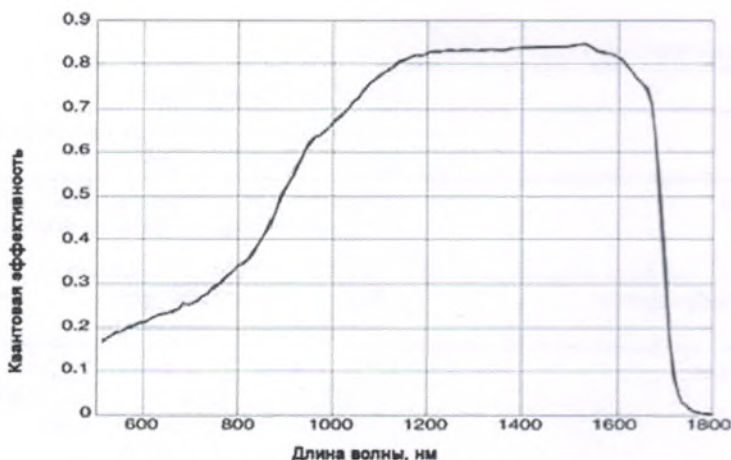
Таблица 7

Технические данные камеры для ИК-рефлектографии Osiris

Спектральная чувствительность, длина волны	0,9–1,7 мкм
Сенсор	InGaAs ПЗС-матрица
Объектив	6 элементов, фокусное расстояние 150 мм, отн. отверстие F/5,6 — F45
Размер изображения	Выбирается пользователем от 512×512 до 4096×4096 элементов по горизонтали и по вертикали
Время получения изображения	Быстрое сканирование — 2 мин. Медленное сканирование — 10 мин
Освещенность объекта	250 люкс при относительном отверстии объектива 1:5,6 и использовании вольфрам-галогенной лампы накаливания с температурой 2700 °К
Поле объектива	40° горизонтально × 40° вертикально
Расстояние до объекта фокусировки	От 200 мм до бесконечности
Фокусировка	Быстрый предварительный просмотр на экране монитора
Операционная система компьютера	Windows™ XP, 2000, Vista (32 bit), Windows 7 (компьютер приобретается отдельно)
Напряжение питающей сети	100–120В, 200–240В, 50–60Hz
Интерфейс	USB 2.0
Размеры	220×200×300 мм при минимальном расстоянии до объекта съемки (т. е. при макс. растяжении меха)
Размеры кофра для транспортировки	250×450×550 мм
Вес камеры	5 кг
Вес с кофром	10,5 кг
Крепление под штатив	1/4" и 3/8" (штатив приобретается отдельно)
Температура хранения	0–50 °С
Рабочая температура	10–35 °С

Камера Osiris может использоваться в разных частях ИК-диапазона в пределах спектральной чувствительности сенсора (ил. 9). При этом недостатком камеры Osiris является сложность приобретения оптических фильтров, необходимых для выбора наиболее подходящего для исследования диапазона длины волны. Это замечание связано с тем, что для установки на объектив требуются селективные/полосовые интерференционные фильтры диаметром 50 мм (два дюйма), которые серийно не изготавливаются, т. е. требуют

специального заказа. В варианте камеры, установленной в Эрмитаже, используется серийный полосовой фильтр диаметром 25 мм (1 дюйм), пропускающий излучение, лежащее в диапазоне длины волны 1,55–1,65 мкм. При этом фильтр установлен не на объектив, а непосредственно на сенсор, что практически исключает его замену на какой-либо другой. Тем не менее, в большинстве случаев для выявления подготовительного рисунка под красочным слоем этот фильтр работает оптимально.



Ил. 9. Спектральная чувствительность InGaAs сенсора камеры Osiris

Другим ограничением при работе с камерой Osiris является относительно небольшое число передаваемых в изображении градаций серого («полутонов»), не превышающее число уровней квантования сигнала (скажем, при 8-битном аналого-цифровом преобразователе, осуществляющем цифровое преобразование сигнала ПЗС-матрицы, наибольшее число различных уровней сигнала составляет $2^8 = 256$).⁶

На ил. 10 представлены фотографии картины «Сельский праздник» немецкого художника Г. Вертингера (1465/70 – 1533) в видимой области спектра и ИК-рефлектограмма в области длины волны 1,55–1,65 мкм, выполненная с помощью камеры Osiris.

Видно, что на последней практически полностью выявлен подготовительный рисунок (непрозрачными остались лишь отдельные участки на кронах деревьев, написанные с использованием более толстого слоя зеленого пигмента — малахита).

Из несерийных ИК-рефлектографических систем интерес представляет система, Falcon Scanner IR, изготовленная специалистами Оптического Института во Флоренции. В системе используется механическое сканирование картины головкой, в которой расположены устройство точечного облучения и инфракрасный InGaAs-приемник, сфокусированные на облучаемую точку.

⁶ Квантование сигнала на большее число уровней оказывается в данном случае неэффективным, поскольку физически наибольшее число градаций, различимых в сигнале, определяется относительно небольшим количеством электронов, «хранящихся» в результате воздействия падающего излучения на один элемент матрицы (т. н. «глубина колодца»). Это последнее число обычно не превышает 100000 при максимальном значении экспозиции. Если, как обычно, принять, что величина шума (среднеквадратичное отклонение величины сигнала) составляет корень квадратный из сигнала, то, как следует из теории статистики, в сигнале, соответствующем 100000, можно различить порядка $\sqrt{100000} = 316$ градаций с вероятностью 66,26%, 210 градаций с вероятностью 95,46% и 105 градаций с вероятностью 99,74 %.



Ил. 10. Г. Вертингер. Сельский праздник. Фото в видимой области и ИК-рефлектограмма в области длины волны 1,55–1,65 мкм, выполненная с помощью камеры Osiris

В стандартном варианте системы приемник прикрыт обычным «черным» стеклом типа отечественной марки ИКСЗ. Механический сканер позволил, например, в Эрмитаже получить ИК-рефлектограмму картины Леонардо «Мадонна Бенуа» в области $\lambda \sim 1,0\text{--}1,7 \text{ мкм}$ с разрешением 1280×2000 элементов изображения за 3 часа (ил. 11). Данная рефлектограмма позволяет документировать все существующие на картине утраты красочного слоя, находящиеся под реставрационными записями и мастиковками.



Ил. 11. Леонардо да Винчи. Мадонна Бенуа. ИК-сканирование в области $\lambda \sim 1,0\text{--}1,7 \text{ мкм}$

Механический сканер, вообще говоря, позволяет передать в изображении значительно большее количество градаций серого по сравнению с ПЗС-матрицами, поскольку величина сигнала от каждой сканируемой точки картины может быть сколь угодно большой при соответствующем времени накопления сигнала, в то время как для ПЗС-матриц предельная величина сигнала ограничена так называемой «глубиной колодца», составляющей ~100000 электронов. На практике, однако, данное преимущество не реализовывается из-за чрезмерного увеличения экспозиции — времени получения рефлектограммы. Например, частота регистрации точек сканирования для сканера Falcon Scanner IR составляет не более 500 Гц. Поэтому для того, чтобы просканировать изображение размером 4000×4000 элементов (разрешение камеры Osiris) потребуется $4000 \times 4000 / 500 = 32000$ секунд = 7,78 часа, в то время как Osiris позволяет получить изображение такого разрешения всего за несколько минут. Дополнительно нужно отметить, что частота опроса 500 Гц⁷ дается авторами сканера при использовании в качестве ИК-фильтра обычного «черного» стекла, позволяющего детектору работать в диапазоне длины волны 1,0–1,7 мкм. Если сдвинуть с помощью другого фильтра нижнюю границу длины волны регистрируемого ИК-диапазона к 1,6 мкм так, как это сделано в нашем варианте камеры Osiris, то для регистрации того же изображения с тем же числом градаций серого, что при использовании «черного» стекла, понадобится время, по крайней мере, на порядок большее, т. е. порядка 3-х суток!

Существенным недостатком является также сложность при механическом сканировании неплоских картин, например, на выгнувшихся в процессе старения досках. Непараллельность плоскости сканирования и картины, естественно, приводит к дефокусировке изображения (падению разрешения) там, где расстояние до доски превышает весьма малую глубину резкости системы фокусировки на сканируемую точку. В последних вариантах системы этот недостаток устранен за счет введения дополнительной механической системы и программного обеспечения, компенсирующих дефокусировку, что, конечно, усложняет и удорожает всю конструкцию.

Завершая раздел о фотографических методах исследования, следует упомянуть о так называемой *мультиспектральной фотографии*, нашедшей в последнее десятилетие, благодаря неразрушающему характеру и относительной простоте в использовании, широкое применение в практике многих зарубежных лабораторий при исследовании картин и документов. Мультиспектральная фотография, по сути, является развитием традиционной спектральной фотографии, где фотографирование производилось последовательно через несколько цветных фильтров, скажем, через красный, зеленый и синий. В мультиспектральной фотографии вместо обычных цветных фильтров применяются полосовые интерференционные фильтры, каждый из которых пропускает лишь узкую область спектра, а полученные изображения регистрируются в цифровом виде и обрабатываются с помощью специальных компьютерных программ.

Используются также усложненные варианты данного метода, в которых вместо фильтров используется какой-либо тип сканирующего спектрометра (включая применение сканирующего интерферометра, где спектр получается (восстанавливается) с помощью Фурье-преобразования интерферограммы⁸). Спектрометрическая техника дает

⁷ Частота опроса — число сканируемых точек картины в единицу времени (Гц = 1/с).

⁸ Описание Фурье-спектрометра можно найти в специальных курсах оптики, выходящих за рамки данного учебника.

возможность разложить изображение картины по всему спектру с очень малым шагом по длине волны, т. е. фактически определить зависимость отражения от длины волны в каждой точке изучаемой картины. Варианты мультиспектральной фотографии, в которых используются спектрометры или большое количество полосовых фильтров, скажем, 20 фильтров на видимый диапазон длины волны 400–600 нм, (т. е. исследование отражения в видимой области спектра с интервалом $600-400/20 = 20$ нм) называются гиперспектральной фотографией.

Мультиспектральная фотография позволяет хорошо зафиксировать и документировать для последующих реставрационных процедур записи, доделки, повреждения, существующие на картине, и иногда также определить тип/состав использованных художественных красок, кроме случаев, когда использованы многокомпонентные смеси пигментов или когда спектр отражения пигмента сильно варьируется в зависимости от способа его производства. Поскольку мультиспектральная фотография применяется в основном для целей реставрации, а не экспертизы подлинности, включать детальное описание данного метода в настоящее пособие мы посчитали нецелесообразным.

1.3. Рентгенография произведений искусства. Эмиссионная графия и методы получения изображений с использованием нейтронов

В этом параграфе рассмотрены вопросы визуализации внутренней структуры памятника (картины) с помощью рентгеновского излучения. В частности, проанализированы основные методики получения рентгеновских снимков, сформулированы критерии выбора оптимальных параметров при рентгенографии картин. По формальному признаку неразрушающего характера методов включены описания родственных видов исследования: рентгеновской эмиссионной графии, нейтронографии, нейтронной автордиографии.

Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ применительно к материалам памятников будут рассмотрены лишь в самом общем виде в главе, посвященной материалам живописи.

Современное состояние метода рентгенологического исследования произведений живописи

Первые рентгеновские снимки картин были сделаны В. Кенигом всего через год после открытия Рентгеном в 1895 г. нового вида излучения, названного его именем. С того времени было написано много работ, посвященных применению рентгеновских лучей для изучения произведений искусства, и в результате возникла (как отдельная часть рентгеновской дефектоскопии) музейная рентгенология.

Одно из важных направлений музейной рентгенологии — установление практической ценности рентгеновских снимков произведений живописи и разработка их правильной интерпретации. Итоги развития этого направления суммируют работы Т. Сильченко, Б. Сланского, М. Ур, А. Жилардони.

Традиционно рентгеновскими снимками пользуются реставраторы для визуализации внутренней структуры памятников, для документации утрат, записей, выявления основы на

картинах, наконец, просто для фиксации состояния сохранности. Рентгеноснимки картин также давно стали применять и в качестве сравнительного материала для искусствоведческой атрибуции. Так, архив ОНТЭ Эрмитажа, наряду с другими технологическими данными по отдельным художественным школам и мастерам, включает более 6000 рентгеновских снимков произведений живописи, что позволяет в большинстве случаев сравнивать архивные снимки картин данного автора со снимками картины, предположительно относимой к данному автору.

Совершенствуется сама техника рентгенографии картин, осваиваются новые способы съемки. Появились трубки с тонким бериллиевым окном, пропускающим мягкое излучение, необходимое для работы с рисунками, пастелями и гуашью. В некоторых лабораториях применяется стереорентгено съемка полихромной скульптуры и живописи, развивается стратиграфия (томография) — послойное рентгеновское исследование памятников. Особое место занимают также рентгеновская эмиссионная графия — способ, при котором изображение формируется электронами, эмитируемыми красочным слоем под действием жесткого рентгеновского излучения, а также косвенно связанная с рентгеном нейтронная автордиография.

Существенное развитие получили методы цифровой обработки изображений: например, в современных версиях известного графического редактора Adobe Photoshop в группу фильтров включены разного рода процедуры частотной фильтрации, такие как резкая и нерезкая маска, а также метод сборки рентгеновского изображения всей картины из рентгеновских снимков фрагментов (так называемая процедура Photomerge).

Особое значение имеет и вопрос об оптимальном режиме рентгенографии, т. е. о выборе оптимального анодного напряжения при съемке картин. Остановимся на этом подробнее.

Выбор анодного напряжения при рентгенографии картин

Рентгеновский снимок картины по сути является изображением распределения в живописи пигментов, сильно поглощающих рентгеновское излучение. В первую очередь к таким пигментам относятся свинцовые белила.

Каждая конкретная картина характеризуется индивидуальным распределением толщины слоя белил на поверхности и потому требует индивидуального выбора высокого напряжения при рентгенографии. При выборе слишком низкого для данной толщины слоя белил анодного напряжения в деталях передаются лишь самые тонкие слои, а более толстые слои не передаются и выглядят на снимке белыми, почти без градаций серого. При выборе слишком высокого напряжения, наоборот, тонкие слои выглядят слишком темными и малоконтрастными.

Впервые вопрос о режимах рентгенографии возник еще в 1930-х гг. Большинство авторов отдавало тогда предпочтение мягким лучам при рентгенографии картин, но были и возражения. Позднее этот вопрос снова поднимался. В выборе режима рентгенографии существуют большие расхождения между авторами. Так, М. П. Виктурина рекомендовала работать при анодных напряжениях 10–18 кВ, Л. И. Башмакова также придерживалась низких анодных напряжений — до 20 кВ. За рубежом приняты гораздо более высокие напряжения — 40–50 кВ.

С целью стандартизации снимков в 1977 г. А. Жилардони сделал попытку классификации рентгеновских снимков произведений живописи по контрасту. Он, в частности,

предложил считать снимком нормального контраста такой, который получен при следующих условиях:

- расстояние трубка—картина (фокусное расстояние) постоянно и равно 1,0 м;
- экспозиция составляет 600 мА·с⁹;
- доза, полученная пленкой, составляет 0,4 рентгена (Р)¹⁰.

Переменным параметром, зависящим от толщины рентгенографируемого слоя живописи, является анодное напряжение. Снимок высокого контраста по А. Жилардони соответствует той величине анодного напряжения, при которой дозу 0,4 Р пленка получит при экспозиции 3000 мА·с, а снимок низкого контраста — такой величине анодного напряжения, при которой дозу 0,4 Р пленка получит при экспозиции 120 мА·с. Остальные параметры, кроме анодного напряжения и экспозиции при съемке, сохраняются постоянными.

Взяв за основу экспозиционную дозу 0,4 Р, А. Жилардони исходил из того, что для пленки средней чувствительности эта доза дает почернение¹¹ светочувствительного слоя $D \sim 0,7$. Что касается прочих условий критерия, то они никакого обоснования не имеют, кроме желания автора стандартизировать режимы получения снимков.

Критерий Жилардони построен без учета того, что снимают белила, а не другой материал. Кроме того, не ясно, в каком именно месте картины доза, полученная пленкой, должна составлять 0,4 Р. Поэтому, меняя место измерения потока излучения, прошедшего через картину, можно, пользуясь критерием Жилардони, получить снимки совершенно различного контраста.

На основании изложенного можно заключить, что разумный критерий выбора условий рентгеновского просвечивания должен учитывать:

- среднюю толщину слоя живописи на фотографируемой картине;
- спектральную зависимость коэффициента поглощения свинцовых белил и светочувствительного слоя пленки;
- спектральную плотность тормозного излучения электронов, т. е. вид спектра рентгеновского излучения, используемого для просвечивания;
- влияние грунта под живописью на выбор оптимального анодного напряжения;
- необходимость удовлетворительной передачи на снимке структуры основы картины (холста, доски);
- необходимость визуального изучения полученного снимка на негатоскопе стандартной яркости.

Теоретическое и практическое исследование этих вопросов проведено автором, поскольку несоответствие в анодных напряжениях приводит к совершенно разным величинам контраста изображений, что делает снимки, выполненные в различных музейных лабораториях, трудно сравнимыми. Это обстоятельство затрудняет атрибуционную работу, основанную на сравнении техники и почерка художников, выявляемой рентгеновскими лучами.

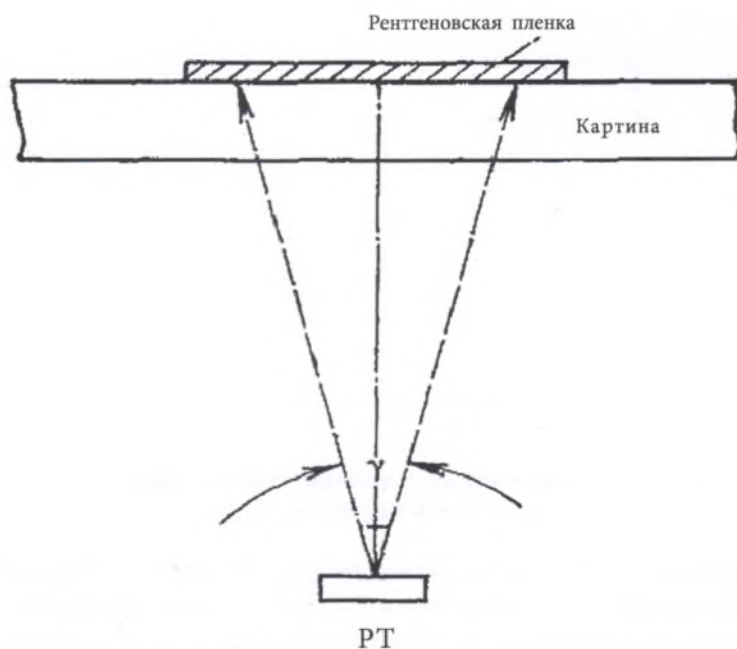
В рамках данного курса мы не можем рассмотреть вопрос о выборе анодного напряжения во всех деталях. Поэтому ограничимся лишь общими сведениями.

⁹ Экспозицию при рентгенографии обычно выражают как произведение тока трубки в миллиамперах и времени просвечивания в секундах.

¹⁰ Рентген (Р) — внесистемная единица дозы облучения для рентгеновских и гамма-лучей. 1 рентген — доза, образующая ионы в 1 ед. заряда СГСЭ $((1/3) \cdot 10^{-9}$ кулон) на 1 см³ воздуха при нормальном атмосферном давлении и 0 °С.

¹¹ Почернение определяется как взятый со знаком (-) десятичный логарифм коэффициента пропускания. Например, коэффициенту пропускания 0,01 соответствует почернение $D = 2$.

Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка (РТ на ил. 12). На трубку подается высокое напряжение (обычно 20–40 кВ (киловольт) для картин и до 300 кВ — для скульптуры, металлических предметов и т. п). При этом ускоренные высоким напряжением внутри трубки электроны тормозятся о металлический анод (антикатод) и, испытывая замедление, испускают так называемое тормозное рентгеновское излучение, собственно используемое для просвечивания объектов.



Ил. 12. Основной метод рентгенографии картин.

РТ — рентгеновская трубка

Энергия рентгеновского излучения E , попадающая на просвечиваемый объект за время экспозиции t , имеет следующее выражение:

$$E = AR^2 U^2 It, \quad (1.3.1)$$

где A — константа, R — расстояние от мишени трубки до объекта, U — анодное напряжение, I — ток в трубке, t — время экспозиции.

Энергия рентгеновского излучения имеет определенное спектральное распределение, характеризуемое плотностью энергии излучения E_λ для данной длины волны λ следующего вида:

$$E_\lambda = a(\lambda - \lambda_0) \lambda_0^{-1} \lambda^{-3}, \quad (1.3.2)$$

где a — константа, λ_0 — коротковолновая граница спектра излучения, связанная с анодным напряжением соотношением:

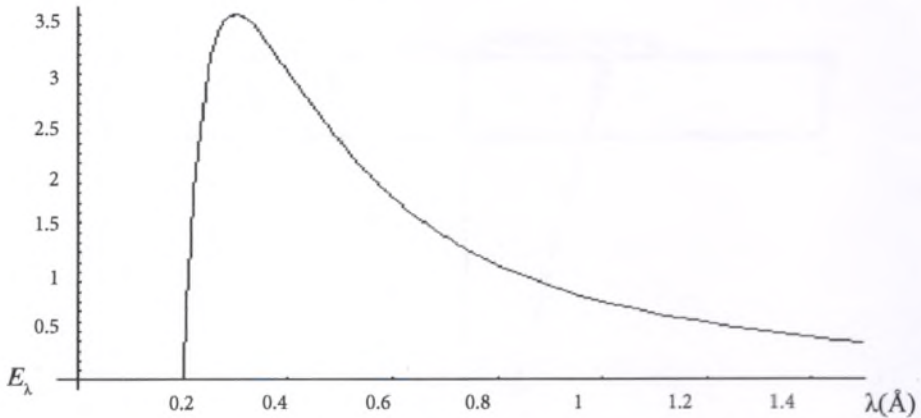
$$\lambda_0 = 12,34 U^{-1}, \quad (1.3.3)$$

где U — анодное напряжение в кВ, а λ_0 выражается в \AA ($1 \text{\AA} = 0^{-10} \text{ м}$).

Физически (1.3.2) означает, что на малый интервал длины волны $\Delta\lambda$ приходится энергия $E_\lambda\Delta\lambda$. Из (1.3.2) также следует, что максимум функции E_λ приходится на длину волны:

$$\lambda_{\max} = 1,5 \lambda_0 \quad (1.3.4)$$

График спектральной плотности тормозного рентгеновского излучения E_λ при анодном напряжении 60 кВ, например, представлен на ил. 13. Согласно (1.3.4) минимальная (граничная) длина волны $\lambda_0 = 0,2 \text{ \AA}$, а спектральный максимум излучения $\lambda_{\max} = 0,3 \text{ \AA}$.



Ил. 13. Спектральная плотность тормозного рентгеновского излучения при анодном напряжении 60 кВ

Анодное напряжение определяет в соответствии с (1.3.3) жесткость тормозного рентгеновского излучения (минимальную длину волны в спектре), т. е. его способность проходить через материалы. Более жесткое излучение, соответствующее более высоким анодным напряжениям и, соответственно, меньшей граничной длине волны, способно проходить более толстые или более поглощающие рентгеновское излучение материалы, чем более мягкое излучение.

Поглощение рентгеновского излучения материалами характеризуется коэффициентом поглощения μ^{12} , являющимся индивидуальной характеристикой для каждого материала и складывающегося из поглощения отдельных атомов, входящих в состав данного материала. Коэффициент поглощения атома $\mu_{\text{ат}}$ для рентгеновского излучения с длиной волны λ в отсутствие собственных линий поглощения вещества (о линиях собственного рентгеновского спектра поглощения см. раздел, посвященный рентгеноспектральному анализу) имеет следующее выражение:

$$\mu_{\text{ат}} = C \lambda^3 Z^4, \quad (1.3.5)$$

где C — константа, Z — порядковый номер (заряд ядра) атома в таблице Менделеева.

Для молекул, состоящих из атомов разного вида, μ является аддитивной величиной и, соответственно, складывается из коэффициентов поглощения атомов $\mu_{\text{ат}}$ с весом, равным массовой доле каждого атома. В табл. 8 для ориентирования приведены коэффициенты поглощения различных художественных красок для разных длин волн просвечивающего излучения.

¹² Коэффициент поглощения определяется соотношением $\Delta\Phi = -\mu \cdot \Phi \cdot \Delta x$, где $\Delta\Phi$ — изменение величины потока Φ излучения при прохождении слоя вещества толщиной Δx . Из определения следует, что поток Φ_0 , прошедший слой вещества толщиной x , будет иметь величину $\Phi = \Phi_0 \exp(-\mu x)$.

**Коэффициент поглощения рентгеновского излучения
различными художественными пигментами (см⁻¹)**

Длина волны, λ, Å	0,200	0,561	0,615	0,711	1,436
Анодное напряжение U, кВ	61,7	22	20	14,4	8,6
Киноварь HgS (Hg – 86,2 %, S – 13,8 %)					
Плотность 8,3 г/см ³	–	501	650	956	1417
Белила свинцовые 2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂ (Pb – 80,1 %, O – 16,5 %, C – 3,1 %, H – 0,2 %)					
Плотность 6,3 г/см ³	26,9	406	523	769	1114
Ультрамарин 3NaAlSiO ₄ · Na ₂ S (O – 33,9 %, Na – 24,4 %, Al – 17,2 %, Si – 17,8 %, S – 6,8 %)					
Плотность 2,4 г/см ³	0,595	5,12	6,63	9,87	74,2
Малахит CuCO ₃ · Cu(OH) ₂ (Cu – 57,5 %, O – 36,2 %)					
C – 5,4 %, H – 0,6 %					
Плотность 4,0 г/см ³	3,76	62,0	79,8	116	114
Азурит 2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂ (Cu – 55,3 %, O – 37,2 %)					
C – 7,0 %, H – 0,6 %					
Плотность 3,7 г/см ³	3,36	55,2	71,1	104	104
Охра красная основная Fe ₂ O ₃ (Fe – 70 %, O – 30 %)					
Плотность 5,1 г/см ³	4,34	72,3	93,6	139	192
Белила цинковые ZnO (Zn – 80,3 %, O – 19,7 %)					
Плотность 5,65 г/см ³	7,70	129	172	250	236
Сурик (Pb – 92,8 %, O – 7,2 %)					
Плотность 9,2 г/см ³	42,0	636	819	1204	1732
Мел CaCO ₃ (Ca – 40 %, O – 48 %, C – 12 %)					
Плотность 2,7 г/см ³	0,59	7,09	9,34	14,4	104
Гипс CaSO ₄ · 2H ₂ O (Ca – 23,2 %, O – 55,8 %, S – 18,6 %, H – 2,3 %)					
Плотность 2,3 г/см ³	0,76	8,42	11,0	16,8	123

Выражение (1.3.5) показывает, что поглощение очень резко зависит от атомного номера и от длины волны. Поэтому при фиксированной длине волны (при данном анодном напряжении) поглощают преимущественно тяжелые элементы: на картинах это прежде всего краски на основе свинца $Z = 82$ (свинцовые белила), ртути $Z = 80$ (киноварь), в то время, как, скажем, охры, краски на основе железа $Z = 26$, имеют поглощение в десятки раз меньше.

Вернемся к схеме основного метода рентгенографии картин (ил. 12).

Из рисунка видно, что на пленке регистрируется фактически тень картины (объекта рентгенографии), формируемая в рентгеновском излучении. При этом более поглощающие участки картины (участки, содержащие тяжелые краски) будут выглядеть на пленке более светлыми, чем менее поглощающие участки, содержащие относительно легкие краски.

Введем в рассмотрение некоторые количественные характеристики, необходимые для понимания рентгено снимков. В большинстве учебников по рентгенологии говорится, что условием наилучшей передачи на пленке флюктуаций толщины в слое толщиной x является:

$$\mu x = 1, \quad (1.3.6)$$

где μ — коэффициент поглощения просвечиваемого материала для длины волны используемого монохроматического излучения.

Условие (1.3.6) справедливо лишь для монохроматического излучения, при музейной рентгенографии практически не применяемого (за исключением, пожалуй, единичных случаев использования синхротрона, носивших лишь исследовательский характер и здесь не рассматриваемых). В музеях для рентгенографии используются аппараты с рентгеновскими трубками, излучающие, как указано выше, тормозное рентгеновское излучение со спектральным распределением (1.3.2).

При использовании для просвечивания тормозного излучения, имеющего спектральное распределение вида (1.3.2), условие (1.3.6) переходит, как было рассчитано автором, в

$$\mu_0 x = 0,05, \quad (1.3.7)$$

где μ_0 — коэффициент поглощения рентгеновского излучения с длиной волны λ_0 (граничной длиной волны спектра тормозного излучения), определяемой величиной высокого напряжения на рентгеновской трубке согласно соотношению (1.3.3). (Сравнение (1.3.6) и (1.3.7) показывает, что коэффициенты поглощения отличаются в 20 раз!).

Условие (1.3.7) справедливо лишь для некой идеальной пленки (приемника излучения) — регистратора рентгеновского излучения, имеющего одинаковую чувствительность ко всем присутствующим в спектре тормозного излучения длинам волн. При использовании для регистрации снимка обычной рентгенопленки, на которой чувствительным к излучению слоем является бромид-хлорид серебра, условие достижения оптимального контраста становится значительно более сложным. Расчетные данные зависимости оптимального анодного напряжения от толщины свинцовых белил на картине при регистрации на рентгенопленку приведены в табл. 9.

Поскольку на картинах средняя толщина слоя белил колеблется в пределах 10–30 мкм, из табл. 9 следует, что *высокое напряжение при рентгенографии картин следует выбирать в пределах $U = 30 \div 45$ кВ*. Что касается экспозиции (произведение величины анодного тока в трубке на время экспозиции), то ее нужно выбирать в зависимости от чувствительности пленки. Например, для широко применяемой пленки Kodak Industrex MX-125 средняя доза излучения, прошедшего картину и попавшего на пленку, должна контролироваться рентгеновским экспонометром или рентгенометром и может составлять 0,125–0,250 рентгена.

При рентгенографии археологических памятников, скульптуры (мраморной и массивной деревянной, металлической) и других сходных в смысле сильного поглощения рентгеновских лучей предметов используют значительно более высокие напряжения — до $U = 300 \div 350$ кВ.

Спецификой рентгенографии такого рода вещей является применение так называемых усиливающих экранов. Необходимость применения усиливающих экранов обусловлена тем, что эмульсия рентгенопленки практически нечувствительна (коэффициент поглощения эмульсии близок к нулю) к рентгеновскому излучению, генерируемому в области анодных напряжений выше 100 кВ. Функция усиливающего экрана состоит в том, что он, эффективно поглощая жесткое рентгеновское излучение, переводит поглощенную энергию в другой вид излучения (например, в видимый свет или эммитирует электроны), собственно и регистрируемый пленкой, находящейся в контакте с экраном.

Таблица 9

Расчетные данные зависимости анодного напряжения от толщины слоя белил на картине при регистрации изображения на рентгенопленке

Толщина слоя белил x , мкм	Экстремальный коэффициент поглощения μ , см^{-1}	Коротковолновая граница спектра тормозного рентгеновского излучения λ_0 (Å)	Оптимальное анодное напряжение для рентгенографии U , кВ
10	105,0	0,407	30,3
15	66,6	0,346	35,7
20	43,2	0,300	41,2
25	36,0	0,282	43,8
30	30,0	0,265	46,6
35	25,7	0,238	51,9
40	22,5	0,228	54,2
45	20,0	0,219	56,4
50	18,0	0,211	58,5
55	16,4	0,205	60,2
60	15,8	0,202	61,1
65	14,6	0,197	62,7
70	14,3	0,196	63,0
75	13,3	0,191	64,7
80	12,5	0,187	66,0
85	12,4	0,186	66,4
90	11,7	0,183	67,5

Другой особенностью применения высоких анодных напряжений (более 100–150 кВ) является то, что материалы начинают сильно рассеивать падающее рентгеновское излучение, причем коэффициент рассеяния может стать соизмеримым с коэффициентом поглощения или даже его превышать. Рентгеновские снимки из-за рассеяния имеют пониженный контраст, вплоть до полной неразличимости выявляемых деталей. Для понижения эффекта рассеяния часто используют так называемые антидиффузные решетки-сетки, по структуре напоминающие соты и работающие подобно системе параллельных коллиматоров, т. е. пропускающие в основном рентгеновское излучение, распространяющееся в перпендикулярном к сетке направлении. Например, сетка с коллимацией (отношением диаметра ячейки-трубочки к ее высоте) 1:3, поставленная перед пленкой, пропускает на пленку всего около 2% рассеянного излучения.

Величина высокого напряжения при рентгенографии сильно поглощающих объектов выбирается согласно условию (1.3.7), где коэффициент поглощения и толщина материала выбирается исходя из фактического состава и геометрии предмета. Никаких отличий музейной рентгенографии от промышленной при этом нет.

При рентгенографии бумаги, тканей, рукописей, документов анодное напряжение выбирают $U = 5 \div 12$ кВ. В данном случае низкое анодное напряжение приводит к контрасту, необходимому для выявления водяных знаков на бумаге, типа переплетения нитей в тканях и т. п.

Важным моментом в применении рентгенографического метода в музеях является четкое понимание смысла информации, содержащейся на рентгеновском снимке картины. На этом вопросе мы остановимся подробно в параграфах, посвященных картинам. Здесь мы лишь перечислим основные сведения, которые можно почерпнуть, изучая рентгеновский снимок картины:

— способ плетения авторского холста (ручной, машинный), а также тип ткацкого плетения (полотняное, саржевое, атласное). Некоторые авторы видят дополнительно необходимость в подсчете числа нитей, приходящихся на 1 см^2 по основе и утку¹³ холста. Рентгеновский снимок позволяет судить о типе именно авторского холста. На большинстве старых картин, подвергшихся дублированию¹⁴, авторский холст закрыт дублировочным холстом и не просматривается. Поэтому рентгеновский снимок может быть единственным средством изучения этого холста, несмотря на то, что холст сам по себе довольно прозрачен для излучения, используемого при рентгенографии картин (30–40 кВ), и поэтому заметного изображения холста на снимке получаться не должно. Причина выявления структуры авторского холста при рентгенографии состоит в том, что обычно авторский холст покрыт слоем грунта (подготовительного слоя, наносимого под собственно красочные слои на картинах). Именно из-за наличия более или менее толстого и, соответственно, сильно поглощающего излучение слоя грунта структура авторского холста в большинстве случаев передается на снимке очень четко, реально передавая не изображение собственно нитей, а перепады в толщине грунта, нанесенного на холст, причем эти перепады в толщине грунта в точности соответствуют расположению и фактуре нитей. Таким образом изображение холста на снимке фактически является изображением отиска холста в грунте, отиска, в котором перепады толщины, соответствующие нитям холста, имеют разницу в поглощении во много раз выше, чем поглощение самого холста;

— сведения о породе дерева доски картины, методе соединения досок, наличии шпонок, состоянии сохранности, расположении ходов личинок жука-точильщика на старых досках.

Особое внимание при исследовании снимка картины на доске, имеющей ходы жука-точильщика, следует обратить на визуальную оценку величины плотности почернения фотоэмульсии в изображении этих ходов относительно неповрежденных мест доски. В нормальных условиях ходы должны выглядеть черными (серыми) на фоне более светлой неповрежденной части древесины, что соответствует несколько меньшему поглощению по сравнению с неповрежденной доской. Если, наоборот, ходы выглядят белыми, т. е. имеют плотность почернения в их изображении ниже плотности почернения в изображении

¹³ Уток — в ткачестве, поперечные нити ткани, расположенные обычно перпендикулярно к продольным нитям основы и переплетающиеся с ними.

¹⁴ Дублирование — реставрационная операция, состоящая в наклеивании картины вместе с обветшавшим авторским холстом на новый холст.

неповрежденной доски, можно заключить, что эти ходы заполнены грунтом. Это означает, что доска под картину грунтовалась уже будучи изъеденной точильщиком. Следовательно, могут возникнуть сомнения в подлинности такого произведения;

— сведения о первоначальном размере картины, написанной на холсте, также могут быть получены при изучении рентгеновского снимка края картины. В частности, снимок должен передавать вытяжки нитей авторского холста, образовавшиеся при грунтовке холста, натянутого на подрамник, в местах, соответствующих расположению гвоздей, крепивших холст к подрамнику. На снимке вытяжки проявляются в виде волнообразного нарушения параллельности нитей холста (так называемые гирлянды) относительно вертикального направления (для снимка боковой части картины) или горизонтального (для снимка верхнего или нижнего края картины). Если вытяжки холста на снимке отсутствуют, это означает, что холст был либо обрезан с этой стороны по крайней мере на 5–10 см, либо загрунтован до натяжения на подрамник. Многие картины имеют в качестве основы холсты, составленные из разных частей-кусков (например, на старых картинах, исполненных в то время, когда ткацкие возможности/станки еще не позволяли получить холст требуемой по заказу ширины), причем эти куски иногда имеют разную фактуру, различную плотность и/или толщину нитей. Встречаются также случаи, когда формат картины был увеличен-надставлен (или уменьшен) под существовавшую у владельца раму. Поэтому рентгеновский снимок, передающий изображение составных холстов и метод соединения частей, может оказаться чрезвычайно информативным в аспекте экспертизы подлинности.

— информация о грунте картины. В первую очередь сюда относятся сведения о состоянии сохранности грунта (осыпах, утратах, реставрационных чинках-мастиковках) и также о наличии и типе грунтового кракелюра¹⁵.

Почернение снимка в изображении грунта определенным образом характеризует состав грунта. Так, можно уверенно считать, что если на снимке картины, выполненном в некотором среднем режиме (30 кВ, 10 мА, 40 с, 1 м), почернение в изображении грунта оказывается ниже 0,4–0,5, то в состав грунта входят свинцовые белила, барит или иное соединение, имеющее коэффициент поглощения значительно выше, чем типичные материалы грунтовки старых картин — мел или гипс. Другой качественный признак наличия белил в грунте — низкий контраст на снимке изображения деталей красочного слоя, содержащих свинцовые белила, на фоне изображения грунта;

— сведения о красочном слое картины и прежде всего о тех частях изображения, которые выполнены с применением свинцовых белил или непосредственно белилами. Подчеркнем еще раз, что в изображении красочного слоя картин на рентгеновских снимках мы чаще всего видим именно фактуру распределения свинцовых белил — краски, наиболее распространенной в живописи (как для передачи белого цвета, так и в смесях с цветными пигментами) с античного времени до 1980-х гг. Гораздо реже встречаются на практике детали живописи, выполненные иным сильно поглощающим пигментом (см. табл. 8).

Свинцовые белила широко использовались для подмалевка в технике высветления и для моделировки светлых мест изображения на картинах (о типах подмалевка и моделировке см. в главе 2). (Следует оговориться — на старых греческих и русских иконах, выполненных в традиционной иконописной технике, белила в основном применялись очень ограниченно, преимущественно для локальных высветлений — «оживок».) Поэтому изображение слоя белил на картине, имеющего высокий контраст на рентгеновском снимке, может дать полезные сведения о подмалевке, типе, характере мазка и, следовательно, об

¹⁵ Кракелюр — сетка трещин, возникших в процессе бытования в грунте, красочном слое и лаке картин.

элементах индивидуальной техники того или иного художника. На этом основан метод атрибуции картин, построенный на сравнительном изучении снимков картин, безусловно принадлежащих кисти данного автора, со снимками картины, подлежащей определению. Большинство крупных музеев имеет архивы рентгеновских снимков основных картин собраний, используя эти снимки в качестве эталонных при атрибуции.

Поскольку рентгеновский снимок выявляет оригинальный подмалевок картины, по нему часто можно проследить эволюцию первоначального замысла автора, исправления, вносимые в окончательный вариант, композиционные изменения. Иногда рентгеновский снимок выявляет даже полное изменение сюжета.

Само по себе наличие радикальных изменений в композиции по смыслу исключает копияность произведения, поскольку копиист обычно не отходит от авторской композиции. Поэтому изменения, выявляемые снимком на копии, чаще всего сводятся лишь к небольшому изменению деталей, некоторым поправкам в форме или положении смысловых деталей, не соответствующих деталям оригинала.

При атрибуционной работе с рентгеновскими снимками следует проявлять известную осторожность в подтверждении или отрицании авторства. В качестве правила следует принять необходимость сравнивать снимки картин, принадлежащие одному и тому же хронологическому периоду творчества данного мастера. Действительно, накопленный опыт указывает на то, что манера многих художников со временем менялась кардинальным образом. Например, чрезвычайно сильные изменения претерпела живописная манера Тициана, Пуссена, Рембрандта, в меньшей мере — манера Риберы. Довольно устойчивой в течение всей жизни, однако, оставалась манера выполнения подмалевка у Веласкеса.

При сравнении рентгеновских снимков, как отмечено выше, особое внимание следует обращать на величину анодного напряжения, определяющего радиографический контраст, в котором эти снимки выполнены.

Стереорентгенография и специальные методы рентгенографии памятников

При использовании вариантов основного метода (прямого просвечивания картин) иногда возникает необходимость прибегать к специальным вспомогательным приемам рентгенографии, позволяющим получить больше сведений о памятнике.

К таким приемам относятся: рентгенография с компенсацией неоднородностей основы произведения и послойная рентгенография (вариант томографии), стереорентгенография и рентгеновская эмиссионная рентгенография.

Рентгенография с компенсацией и послойная рентгенография

В некоторых случаях приходится встречаться с необходимостью просвечивать памятники, для которых одной проекции (прямой теневой рентгеновской картины) недостаточно для надежной интерпретации результатов.

К сложным памятникам относятся паркетированные картины¹⁶, двусторонняя живопись (например, двусторонние иконы) и пр.

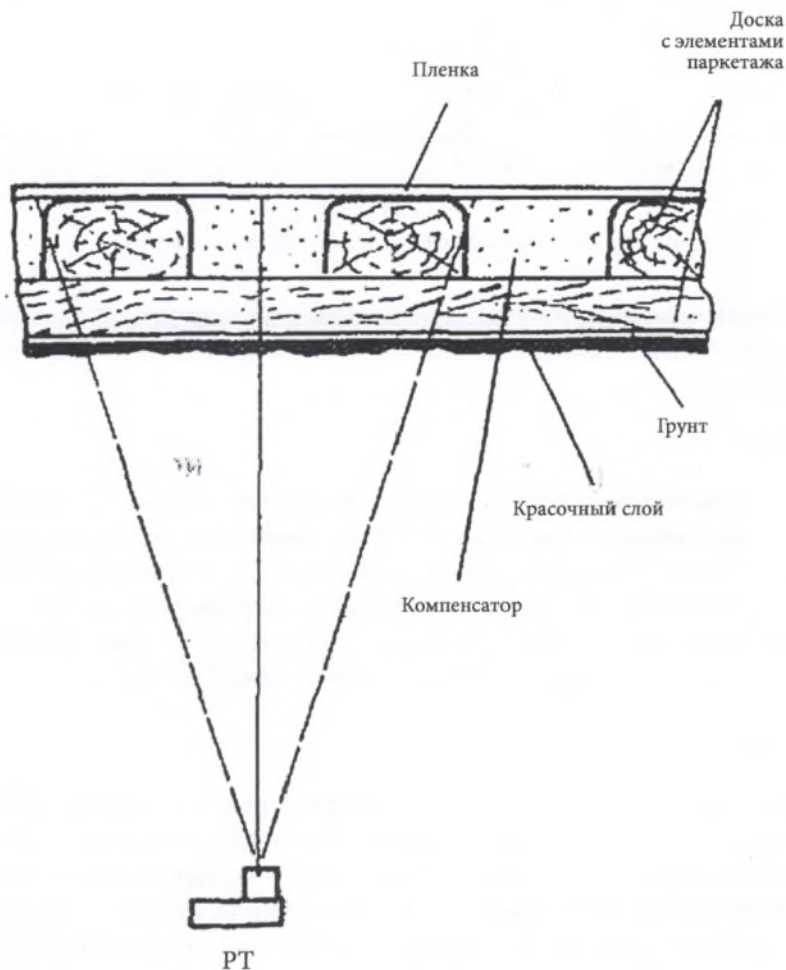
¹⁶ О паркетировании см. в разделе, посвященном деревянным основам картин.

Применение основного метода приводит при рентгеновской съемке таких картин к наложению теневых изображений нижнего и верхнего слоев живописи друг на друга, что может сделать результирующую картину нечитаемой.

Для паркетированных картин целесообразно использовать прием компенсации неоднородности паркета, благодаря чему на снимке он передается не набором прямоугольников с чередующейся правильным образом плотностью почернения, а однородным серым фоном, что значительно облегчает прочтение на снимке изображения красочного слоя.

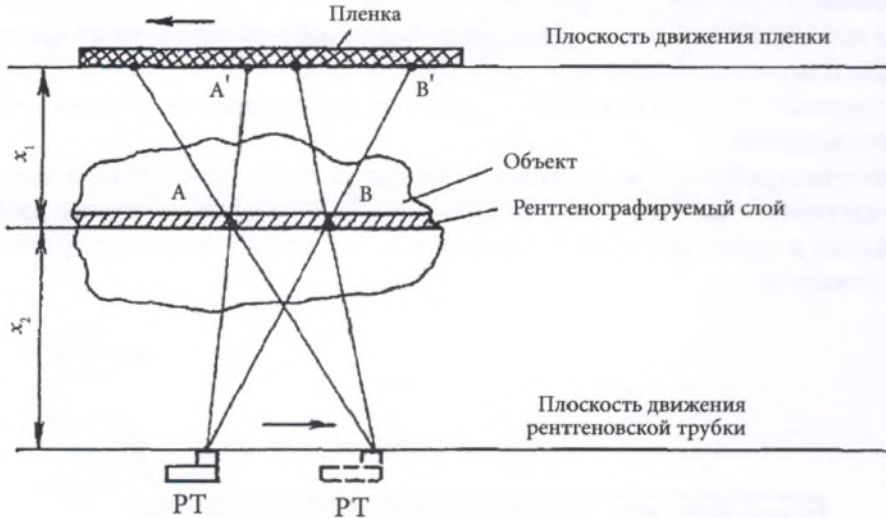
Прием компенсации неоднородности паркета состоит в том, что углубления паркета засыпаются порошком-компенсатором, имеющим примерно такой же коэффициент поглощения рентгеновского излучения, как и дерево. В качестве компенсатора, например, можно использовать полибутиметакрилат, полиметилметакрилат и сходные нейтральные органические вещества.

Схема рентгенографии с компенсацией показана на ил. 14. Компенсация позволяет выровнять почернение в изображении фактуры паркета. При этом контраст в изображении красочного слоя и грунта в искусственно утолщенных за счет компенсатора участках несколько понижается.



Ил. 14. Схема рентгенографии с компенсацией неоднородности основы картины

При рентгенографии многослойных памятников прибегают к способу послойной рентгенографии. Идея его состоит в том, что за счет взаимного движения источника излучения рентгенографируемого памятника и кассеты с пленкой на ней оказывается сфокусированным и резким лишь изображение интересующего слоя памятника, а остальные слои «размазываются». Одна из возможных схем послойной рентгенографии, при которой рентгеновская трубка и пленка движутся навстречу в параллельных плоскостях, приведена на ил. 15.



Ил. 15. Схема послойной рентгенографии памятника

При такой схеме просвечивания смещение трубки на величину dl должно соответствовать перемещению пленки в параллельной плоскости в противоположном направлении на величину dl' , причем

$$dl' = dl \cdot x_1 / x_2, \quad (1.3.8)$$

где x_1, x_2 — соответственно расстояния от пленки и от фокуса трубки до рентгенографируемого слоя памятника. Выражение (1.3.8) соответствует условию фокусировки слоя памятника, находящегося на расстоянии x_1 от пленки и x_2 от фокуса трубки. Для слоя памятника, отстоящего от изображаемого резко рентгенографируемого слоя на величину Δx (этот слой соответственно отстоит от пленки на $(x_1 + \Delta x)$ и от фокуса трубки на $(x_2 - \Delta x)$) расфокусировка δ при перемещении трубки на расстояние l составит

$$\delta = dl \Delta x / x_2 \quad (1.3.9)$$

Таким образом, точка, лежащая в слое с координатой $x_1 - \Delta x$, превратится при условии фокусировки (1.3.8) в отрезок прямой длиной δ . Фактически условие (1.3.9) позволяет при заданном оптическом разрешении оценить толщину слоя, передаваемого на снимке резко. Например, при фокусном расстоянии $x_2 = 1,0$ м, смещении трубки на расстояние $l = 0,2$ м и разрешении не хуже 5 лин/мм ($\delta = 0,2$ мм) толщина слоя памятника, передаваемого резко, составит $\Delta x = 1$ мм. Проведенное рассмотрение относится к случаю идеальной трубки, имеющей точечный фокус. Реальные дефектоскопические трубки имеют размер фокусного

пятна обычно не менее 1 мм. Поэтому наилучшее разрешение в геометрически резко изображаемом слое не может превышать величину x_2/x_1 лин/мм. Кроме того, дополнительная нерезкость возникает из-за рассеяния излучения в образце и рассеяния в пленке.

В музейной практике рассмотренную схему встречного движения трубки и пленки используют для послойной рентгенографии редко, так как обычно требуется передать на снимке изображение слоя памятника, находящегося не в глубине, а на поверхности (например, слой живописи на двусторонней картине). В этих случаях величину x_1 в (1.3.8) следует принять как $x_1 = 0$, и, следовательно, при рентгенографии можно ограничиться лишь перемещением трубки, а пленку не двигать, или наоборот, двигать картину с плотно прижатой к ней пленкой, а трубку оставить неподвижной. Поэтому реальная кинематическая схема установки для рентгенографии наружных слоев значительно упрощается.

В большинстве музейных лабораторий используют всего две основные схемы упрощенной послойной рентгенографии. В первой из этих схем применяется качающаяся в плоскости, параллельной картине, рентгеновская трубка. Пленка в тонком непрозрачном конверте плотно прижимается к поверхности наружного рентгенографируемого слоя картины точно так же, как и в основном методе прямого просвечивания. В принципе эта схема аналогична схеме, изображенной на ил. 15, и для оценки толщины слоя, передаваемого на снимке резко (при заданном разрешении δ), может быть использовано выражение (1.3.9).

Более эффективной является схема, в которой используется вращение картины с плотно прижатой к ней пленкой относительно оси вращения, наклонной по отношению к направлению распространения излучения (ил. 16). Эта схема названа методом угловой рентгенографии с вращением.

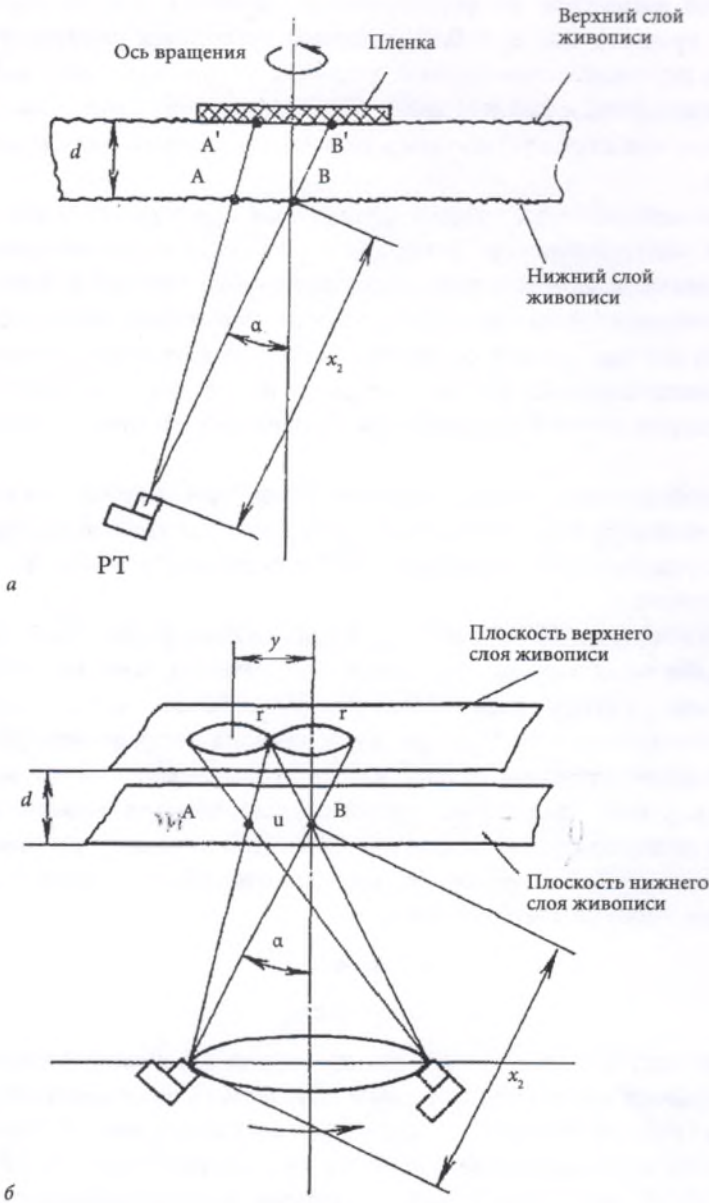
Во ВХНРЦ имени академика И. Э. Грабаря угловая рентгенография осуществляется вращением стола, на котором неподвижно с помощью специальных зажимов закреплена исследуемая картина. В центре стола сделан вырез размером 50×50 см, через который излучение беспрепятственно проходит к картине. Угол наклона направления распространения излучения (угол поворота трубки) относительно оси вращения стола может меняться в широких пределах. Анализ схемы (ил. 16) показывает, что для двусторонней картины изображение точки нижнего слоя живописи (отстоящего от пленки на толщину картины) при вращении стола описывает окружность, радиус которой r и смещение центра относительно оси вращения y соответственно равны:

$$\begin{aligned} r &= d \operatorname{tg} \alpha, \\ y &= u(1 + d/(x_2 \cos \alpha)), \end{aligned} \quad (1.3.10)$$

где d — толщина картины (расстояние между верхним и нижним слоями живописи), α — угол между направлением распространения излучения и осью вращения, x_2 — расстояние между фокусом трубки и точкой В нижнего слоя живописи, лежащей на оси вращения, u — расстояние между точкой у нижнего слоя А и осью вращения точкой В.

Соотношение (1.3.10) показывает, что, во-первых, радиус окружности-изображения точки нижнего слоя не зависит от положения этой точки в нижнем слое, а во-вторых, при $d/x_2 \ll 1$ и не слишком больших величинах угла α смещение центра окружности-изображения также невелико, то есть $y \approx u$, и, следовательно, расстояния между центрами окружностей-изображений точек нижнего слоя примерно такие же, как соответствующие расстояния между самими точками.

В схеме угловой рентгенографии с вращением эффект расфокусировки изображения нижнего слоя выражен сильнее по сравнению со схемой, использующей качающуюся трубку. Можно показать, что при прочих равных условиях, при использовании угловой рентгенографии с вращением на снимках можно разделить изображения обеих сторон картины примерно в 3 раза тоньше, чем это позволяет сделать метод качающейся трубки.



Ил. 16. Угловая рентгенография двусторонней картины с вращением:
 а – схема метода; б – к расчету величины расфокусировки нижнего слоя картины

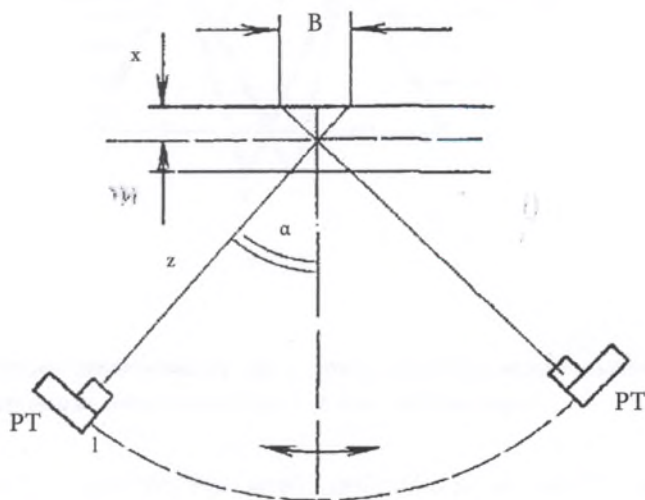
Стереорентгенография

Стереорентгенографию применяют для визуализации внутренней структуры памятника с использованием эффекта стереопараскопического видения. С целью получения рентгеновской стереопары съемку объекта производят последовательно из двух точек при двух различных положениях рентгеновской трубки относительно объекта. Как следует из чертежа ил. 17, горизонтальный параллакс точки, лежащей на глубине x от поверхности рентгенографируемого слоя, составляет величину B :

$$B = 2x \operatorname{tg} \alpha, \quad (1.3.11)$$

где α — угол между направлением распространения излучения и нормалью к рентгенографируемому слою.

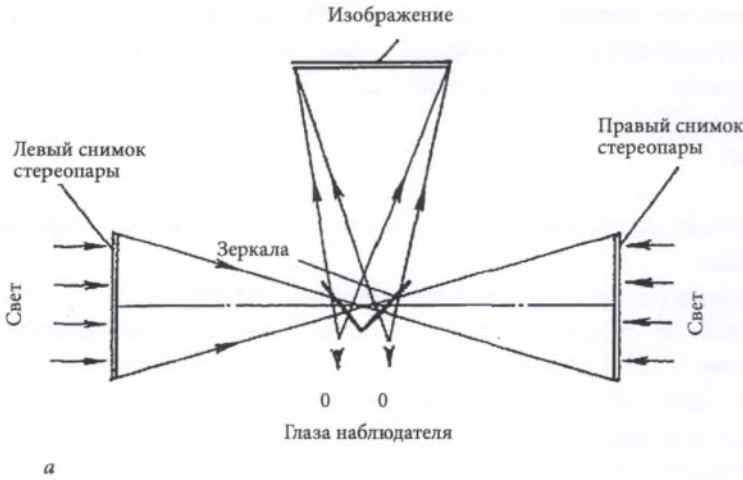
Стереопару можно также получить и не перемещая трубку. Для этого рентгенографируют объект в двух симметричных положениях относительно направления распространения излучения. Для получения стереоскопического эффекта при рассматривании полученной стереопары могут быть использованы различные способы. Один из них — применение очков со стеклами, имеющими взаимно дополнительные цвета, например, красный и зеленый. Соответственно один из снимков, составляющих стереопару, делают зеленым, а другой — красным. Разделение изображений достигается за счет очков: один глаз наблюдателя видит только красное изображение, другой — только зеленое. Поскольку красный и зеленый цвета являются взаимно дополняющими, наблюдатель воспринимает результирующее изображение как черно-белое стереоскопическое.



Ил. 17. Схема получения рентгеновской стереопары, где B — параллакс,
РТ — рентгеновская трубка

Другой способ рассматривания стереопары не требует копирования снимков, но для его применения необходим специальный стереоскоп (стереонегатоскоп), а также довольно длительная аккомодация глаз наблюдателя. В стереоскопе Уитстона (ил. 18, а) наблюдатель

смотрит на ребро призмы с зеркальными гранями, каждая из которых отражает изображение одного из снимков стереопары в соответствующий глаз. В принципе возможна и несколько иная конструкция стереоскопа (ил. 18, б).



а



б

Ил. 18. Типовые схемы стереонегатоскопов для рассматривания рентгеновской стереопары: а – стереоскоп Уитстона; б – стереоскоп с угловой регулировкой

В зависимости от соотношения величины базы при стереорентгенографии (на ил. 17 база при данном фокусном расстоянии определяется величиной угла α) и величины зрительной базы — расстояния между глазами наблюдателя при рассматривании стереопары — может быть получено значительное увеличение изображения по сравнению с истинными размерами объекта. Так, если принять, что наблюдатель со средним расстоянием между центрами глаз 6,2 см рассматривает точку, лежащую внутри рентгенографируемого слоя и имеющую на стереопаре горизонтальный параллакс B с расстояния наилучшего видения 25 см, то изображение точки покажется находящимся на расстоянии \bar{x} от той поверхности слоя, точки которой имеют на данной стереопаре горизонтальный параллакс

$B = 0$. При этом (см. ил. 19) кажущаяся глубина точки в слое \tilde{x} может быть выражена соотношением:

$$\tilde{x} = 25 B / (6,2 - B) \quad (1.3.12)$$

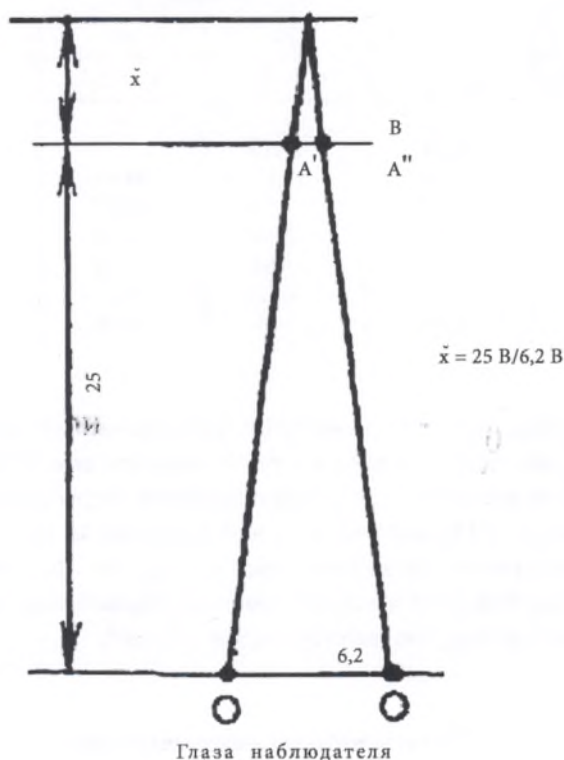
Подставляя в (1.3.12) величину параллакса, определяемую условиями просвечивания объекта, т. е. соотношением (1.3.11), получим:

$$\tilde{x} = x (50 \operatorname{tg} \alpha) / (6,2 - 2x \operatorname{tg} \alpha) \quad (1.3.13)$$

Отсюда наблюдаемое увеличение толщины слоя $\epsilon = d\tilde{x}/dx$ составит:

$$\epsilon = 310 \operatorname{tg} \alpha (6,2 - 2x \operatorname{tg} \alpha)^{-2} \quad (1.3.14)$$

Выражение (1.3.14) показывает, что наблюдаемое увеличение зависит как от угла съемки α , так и от реальной толщины слоя x .



Ил. 19. Рассматриваемые точки А объекта, имеющей горизонтальный параллакс В на стереопаре. А' и А'' – соответственно изображения точки А объекта на левом и правом снимке стереопары. Точки с параллаксом $B = 0$ фокусируются для наблюдателя в плоскости наилучшего видения, отстоящей от глаз на расстоянии 25 см. Изображение точки, имеющей параллакс В, отстоит от плоскости наилучшего видения на величину $\tilde{x} = 25(6,2 - B)^{-1}$ (в направлении от наблюдателя)

В частности, изображение границы слоя, имеющего толщину $x_{\infty} = 3,1(\text{tga})^{-1}$, (т. е. точки этого слоя имеют горизонтальный параллакс равный расстоянию между глазами наблюдателя) покажется наблюдателю бесконечно удаленным, что соответствует бесконечно большому увеличению толщины.

Данные об увеличении, рассчитанные по выражению (1.3.14), приведены в табл. 10. В первой строчке таблицы приведены значения толщины слоя x_{∞} (см), изображение которого при данном угле рентгенографии покажется наблюдателю с расстоянием между центрами глаз 6,2 см бесконечно удаленным. Изображения точек поверхности слоев с толщиной $x > x_{\infty}$ покажутся наблюдателю расположенными ближе к плоскости наилучшего видения, чем вообще нарушится целостность восприятия картины. Таким образом, слои $x > x_{\infty}$ при данном угле рентгенографии не могут дать стереопары, пригодной для рассматривания по способу ил. 19.

Таблица 10

Увеличение, наблюдаемое при стереорентгенографии

Толщина слоя x	Угол съёмки, град.					
	10	20	30	45	50	75
	$x_{\infty} = 17,6$	$x_{\infty} = 8,5$	$x_{\infty} = 5,4$	$x_{\infty} = 3,1$	$x_{\infty} = 1,7$	$x_{\infty} = 0,8$
10,0	7,65	–	–	–	–	–
5,0	2,78	17,21	983,90	–	–	–
2,0	1,81	5,01	11,82	64,05	–	–
1,0	2,60	3,77	7,03	17,57	71,73	–
0,5	1,51	3,31	5,66	11,46	26,90	189,90
0,2	1,45	3,08	5,02	9,21	17,70	52,21
0,1	1,44	3,00	4,83	8,61	15,67	38,90
$r = 0$	1,42	2,93	4,66	8,06	13,97	30,10

В последней строке табл. 10 ($x = 0$) приведено наблюдаемое увеличение для бесконечно тонкого слоя ($x \text{tga} \rightarrow 0$), являющееся наименьшим увеличением, которое можно получить при данной величине угла съёмки α при рассматривании стереопары по способу ил. 19.

Табл. 10 и выражение (1.3.14) показывают, что получаемое увеличение сильно возрастает при увеличении угла рентгенографии. Имея в виду это обстоятельство, в настоящее время стереорентгеносъёмку при углах $\alpha > 20\text{--}30^\circ$ принято называть макростереорентгенографией, в отличие от стереорентгенографии, соответствующей $\alpha < 20\text{--}30^\circ$.

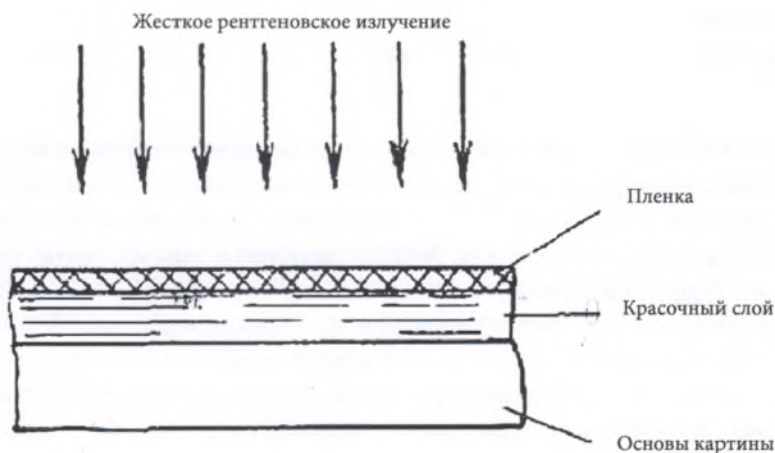
Рентгеновская эмиссионная графия

В некоторых случаях красочный слой картины не имеет заметного радиографического контраста в проходящем излучении, поскольку лежит на основе, имеющей поглощение, многократно превышающее поглощение собственно живописи. К таким картинам относятся имеющие грунт с высоким содержанием свинцовых белил, картины на металлических основах, некоторые переводные картины. Ч. Бриджмен предложил использовать в этих случаях прием, называемый рентгеновской эмиссионной графией, или просто эмиссионной графией.

Принцип эмиссионной рентгенографии состоит в том, что жесткое рентгеновское излучение вызывает электронную эмиссию некоторых сильно поглощающих художественных красок (свинцовых белил и т. п.). Эмитируемые электроны, часть из которых направлена (см. ил. 20) навстречу падающему потоку рентгеновского излучения, регистрируются на пленке, создавая тем самым контактное изображение красочного слоя. Собственно возбуждающее электронную эмиссию жесткое рентгеновское излучение заметного почернения на пленке не вызывает, поскольку спектральная чувствительность пленок нормальной толщины в области энергий квантов излучения несколько сотен кэВ близка к нулю. В частности, в цитируемой работе предложено использовать анодные напряжения порядка 250 кВ, экспозиции 1200 мА·с при фокусном расстоянии 1,0 м. Для этого приема важно наличие фильтра (например, медный фильтр толщиной несколько мм) на рентгеновской трубке, отсекающего мягколучевую составляющую тормозного излучения, способную сильно вуалировать пленку.

Картину и пленку, лежащую на ее поверхности, помещают в вакуумный непрозрачный пластиковый мешок, присоединяемый к откачному насосу. Вакуум внутри конверта обеспечивает лучшее прилегание пленки к поверхности картины с целью уменьшить поглощение воздухом электронов, эмитируемых красочным слоем картины, а также для обеспечения большей резкости снимка.

Опыты по эмиссионной рентгенографии давали хорошие результаты и без вакуумирования, когда пленку прижимали к картине оргстеклом через слой поролона.



Ил. 20. Схема метода рентгеновской эмиссионной рентгенографии

Эффект эмиссии электронов под действием жесткого излучения происходит благодаря фотоэффекту, который преимущественно и обуславливает поглощение исходного рентгеновского излучения в красочном слое. По этой причине, как уже было отмечено выше, вклад в электронное изображение на пленке дают краски, имеющие относительно высокий коэффициент поглощения рентгеновского излучения. Следовательно, на эмиссионной рентгенограмме картины заметны в основном детали, выполненные с применением свинцовых белил, киновари, сурика, т. е. детали, которые могли бы иметь высокий радиографический контраст и в проходящем более мягком рентгеновском излучении, если бы основа картины для такого излучения была прозрачна.

Оценим толщину слоя живописи, передаваемого на эмиссионной диаграмме.

Как показывают теоретические исследования, значение высокого напряжения при эмиссионной диаграмме следует выбирать так, чтобы выполнялось соотношение

$$\sigma x \sim 1, \tag{1.3.15}$$

где σ — коэффициент поглощения электронов свинцовыми белилами, x — толщина слоя белил.

Данные о коэффициенте поглощения электронов σ для красок в зависимости от максимальной энергии электронов приведены в табл. 11.

Практически, как уже указывалось, толщина слоя свинцовых белил на картине чаще всего находится в пределах 10–30 мкм. Данные табл. 11 с учетом условия (1.3.15) показывают, что напряжения при эмиссионной диаграмме следует выбирать ~ 100–180 кВ.

Таблица 11

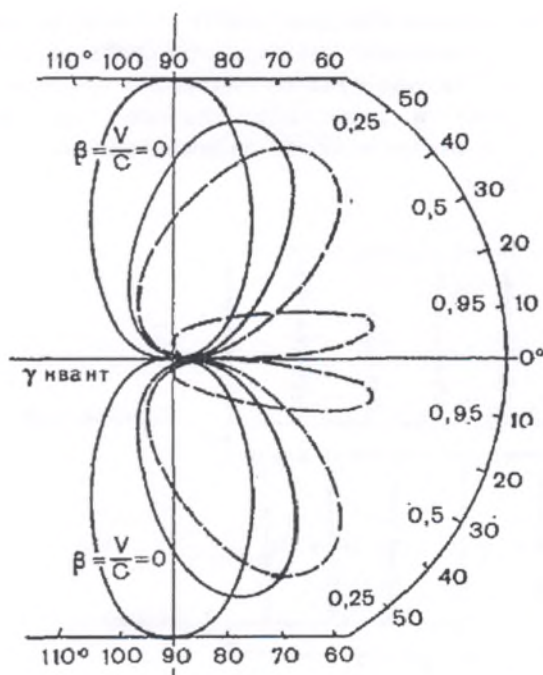
Коэффициент ослабления σ [см⁻¹] электронного пучка охрой и свинцовыми белилами

Пигмент	Энергия электронов, кэВ					
	100	150	200	250	300	500
Охра Fe ₂ O ₃	873	388	218	140	97	34,9
Белила свинцовые 2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	945	420	236	151	105	37,8

Более высокие значения напряжения приводят к передаче на снимке еще и фактуры основы (обычно переводного грунта, содержащего свинцовые белила), более низкие напряжения — к потере информации о красочном слое, передается лишь его самый поверхностный слой. В случае, если эмитирующий слой белил толщиной x закрыт сверху слоем охры толщиной y (охра эмитирует электроны относительно слабо, поскольку ее коэффициент поглощения для рентгеновского излучения примерно на порядок ниже коэффициента поглощения белил, табл. 8), имеющей такой же коэффициент ослабления электронов, как и белила (табл. 11), то, как показывает теоретическое исследование, контраст флуктуаций толщины слоя белил, не меняется, но на эмиссионной диаграмме возникает определенный контраст в изображении слоя охры.

Например, оказывается, что, если анодное напряжение при эмиссионной диаграмме выбрано так, что $\sigma x \geq 1$, т. е. недостаточно высоким, то эмиссионная диаграмма передаст распределение флуктуации толщины не в слое белил, а в слое охры, лежащем поверх белил или, что по смыслу эквивалентно, флуктуации концентрации охры в белилах.

Эмиссионная диаграмма, в принципе, имеет два основных недостатка по сравнению с рентгенографией. Во-первых, контраст изображения на эмиссионных диаграммах оказывается пониженным по сравнению с рентгенограммами за счет действия проходящего через пленку первичного рентгеновского излучения, вызывающего электронную эмиссию. Во-вторых, разрешение, т. е. передача мелких деталей красочного слоя на эмиссионных диаграммах (резкость), получается гораздо ниже, чем на обычном рентгеновском снимке из-за широкого углового распределения эмитированных слоев фотоэлектронов (ил. 21).



Ил. 21. Угловое распределение эмитируемых фотоэлектронов в зависимости от скорости кванта, вызывающего фотоэффект $\beta = V/C$ в интервале от $0 \div 0,95$.

Здесь V – скорость кванта, C – скорость света в вакууме

Ил. 21 показывает, что основная часть потока электронов эмитируется в направлении падающего рентгеновского излучения. Поэтому схема Бриджмена (ил. 20) нерациональна в тех случаях, когда поглощение основы картины для рентгеновского излучения, возбуждающего эмиссию, не слишком велико.

Во всяком случае, картины с поглощением основы, превышающим поглощение слоя меди толщиной 0,8 см, используемого в цитируемой выше работе в качестве фильтра на рентгеновской трубке, практически не встречаются. Следовательно, с точки зрения уменьшения времени экспозиции целесообразнее просвечивать картины при эмиссионграфии точно так же, как и при обычной рентгенографии, т. е. с другой стороны по сравнению с ил. 20.

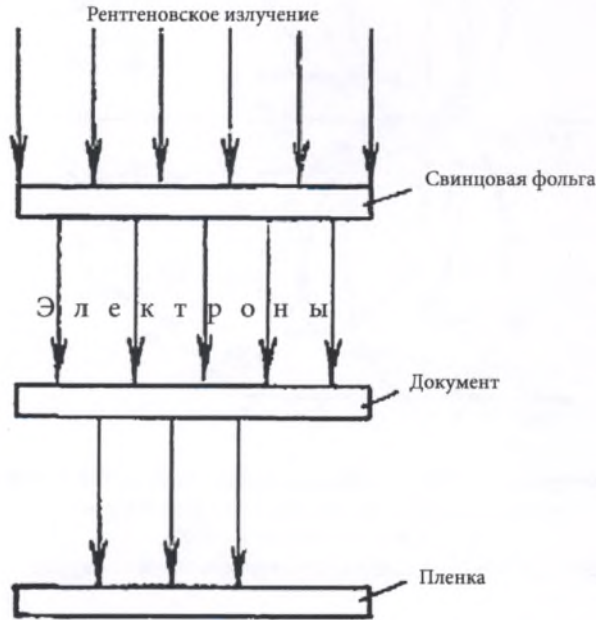
Для исследования бумаги, гравюр, рисунков и других слабопоглощающих рентгеновское излучение материалов часто используется схема электронографии, изображенная на ил. 22. В этом варианте просвечивание объекта производится электронами, эмитированными свинцовым экраном под действием падающего рентгеновского излучения. Несмотря на то, что непоглощенная свинцом часть рентгеновского излучения падает на пленку, засветки пленки не происходит, поскольку высокое напряжение рентгенографирования выбирается достаточно высоким.

Толщина свинцовой фольги (экрана) Y в этой схеме должна выбираться из условия:

$$Y = (\mu + \sigma)^{-1} \ln (\sigma / \mu), \quad (1.3.16)$$

где μ и σ обозначают коэффициенты поглощения свинцом рентгеновского излучения (μ) и потока электронов (σ). Свинцовая фольга здесь используется в качестве материала, эмитирующего электроны, собственно и используемые для просвечивания бумаги.

При $U \sim 300$ кВ, в частности, для свинца согласно справочным данным имеем $\mu = 3,5 \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 180,0 \text{ см}^{-1}$, и соответственно оптимальная толщина свинцовой фольги составит $Y = 0,021 \text{ см} = 210 \text{ мкм}$.



Ил. 22. Схема использования эмиссионной рентгенографии для изучения произведений искусства на бумажной основе (гравюр, рисунков, документов и др.)

Следует отметить, что эмиссионная рентгенография по этой схеме дает результаты, близкие к мягколучевой рентгенографии при анодных напряжениях 6–10 кВ и может применяться, когда в распоряжении рентгенолога отсутствует мягколучевой рентгеновский источник. Однако воспроизведение мелких деталей на эмиссионных снимках по сравнению с рентгенограммами оказывается, как уже указывалось выше, несколько хуже.

Рентгеновская аппаратура

Для целей музейной рентгенографии желательно применение источников рентгеновского излучения с анодным напряжением, регулируемым в широком диапазоне. Так, при рентгенографии слабопоглощающих излучение материалов (графика, рисунок, папье-маше, асигнации и т. п.) для получения оптимального контраста желательно использовать анодные напряжения порядка 5–10 кВ, для картин на досках и холстах — 30–40 кВ, для металлических изделий и скульптуры из мрамора — 80–300 кВ. Аппараты, способные работать во всем необходимом в музейной практике диапазоне, весьма немногочисленны. В табл. 12 приведены наиболее универсальные модели аппаратов, оптимальных для музейного использования.

Рентгеновские аппараты для музейного использования

Производитель, модель/основные параметры	Eresco—GE, США 42-MF4-W	Eresco—GE, США 65-MF4	Balteau, Бельгия LLX 160/DA/0	Gilardoni, Италия Alt Gil*	GEO-NDT, Россия Бастион 160/320
Диапазон высокого напряжения, кВ	5-200	5-300	15-160	5-80	10-160
Диапазон анодного тока, мА	0,5-10	0,5-6	0,5-12	3-5	0,5-3
Мощность, Вт	900	900	900	~250	320
Размер фокального пятна, мм	Диам. 3 (EN12543) Диам. 0,5 (IEC 336)	Диам. 3 (EN12543)	0,4×0,4 (IEC 336)	—	Диам. 0,2 (IES 336) Диам. 0,5 (EN12543)
Материал анода	Вольфрам	Вольфрам	Вольфрам	Вольфрам	—
Расходимость пучка, град.	Эллипс 40×60	Эллипс 40×60	Круг 40	Круг 40	Эллипс 40×30
Масса, кг	25,8	40	20	27	—
Тип охлаждения	Автономное	Автономное	Автономное	Автономное	Автономное

* Аппарат специально предназначен для работы с картинами и графическими произведениями. Поставляется в комплекте со столом для рентгенографии, рентгенометром и центрирующим устройством.

Говоря об источниках рентгеновского излучения, нельзя не упомянуть об *ускорителях заряженных частиц*. Поток ускоряемых частиц на стационарных исследовательских ускорителях национального масштаба является, в частности, источником мощнейшего томового рентгеновского излучения, могущего так или иначе использоваться для специального просвечивания музейных объектов. Опыт применения ускорителей в таком приложении весьма невелик и в настоящее время имеет, скорее, академический интерес. Например, автором в конце 1990-х гг. на ускорителе (синхротроне) Американской Национальной Лаборатории в Брукхэйвене (США)¹⁷ проводилась экспериментальная радиография картины «Портрет инфанты Марии Маргариты», копии с работы Веласкеса из Лувра с предполагаемым авторством Эдуарда Мане.

¹⁷ Возможность работы на этом ускорителе, а также необходимое исследовательское оборудование могут предоставляться бесплатно в рамках заявленной исследователем научной программы.

Цель работы состояла в получении рентгено снимка картины в монохроматическом излучении при энергии просвечивающих квантов 40 кэВ. Для этой цели на одно из окон ускорителя был установлен кристалл-монокроматор шириной 25 см, выделявший из сплошного спектра тормозного излучения синхротрона узкий линейный пучок квантов указанной энергии. Картина с наложенной на нее приемником механически двигалась в плоскости, перпендикулярной пучку. В результате впервые была получена рентгенограмма картины, снятая не на тормозном, а на монохроматическом излучении. В отличие от стандартной рентгенограммы той же картины, снятой при анодном напряжении 40 кВ, «монохроматический» снимок передавал несколько меньше градаций серого (градаций толщины) в слое свинцовых белил и в целом оказался менее информативным. Тем самым экспериментально было показано, что рентгенография в монохроматическом излучении не имеет особой практической ценности применительно к картинам. Тем не менее другие возможности ускорителей (например, картирование распределения разных химических элементов на поверхности картины при помощи возбуждения характеристического рентгеновского излучения этих элементов и сканирования картины детектором, селективно воспринимающим характеристическое излучение) могут представлять определенный интерес в реставрации и экспертизе. Элементное картирование на ускорителе по смыслу эквивалентно сканированию картины обычным аппаратом рентгенофлуоресцентного анализа, оснащенным источником возбуждения рентгеновской флуоресценции огромной мощности, благодаря чему можно получить карты распределения химических элементов на больших по площади поверхностях за относительно небольшое время. Для музейных объектов, к сожалению, указанные возможности пока мало изучены, так же как и возможности ускорителя в качестве мощного источника излучений других частот, в частности в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах.

Нейтронная автордиография

При исследовании картин иногда желательно определить распределение различных по составу пигментов по поверхности и в объеме красочного слоя. Это распределение не может быть найдено при помощи обычной рентгенографии, поскольку рентген дает информацию лишь о топографии сильно поглощающих пигментов на основе свинца ртути и бария.

В 1968 г. Э. Сейр совместно с другими учеными разработали методику нейтронно-активационной автордиографии, или автордиографии. Она, в отличие от рентгенографии, позволяет получать снимки картин, на которых могут заметно контрастировать краски на основе марганца, золота, серебра, мышьяка, меди, сурьмы, кобальта, ртути, калия, натрия и некоторых других химических элементов.

Исследуемую картину облучали на реакторе мощным потоком нейтронов. При этом использовался поток излучения, включающий: $3 \cdot 10^9$ нейтронов/см²·с — тепловых нейтронов, 10^8 нейтронов/см²·с — быстрых нейтронов и, кроме того, γ -излучение — с интенсивностью $1,7 \cdot 10^4$ р/ч. Время облучения составляло 20 мин. В результате облучения химические элементы, входящие в состав красочного слоя, становятся радиоактивными, причем каждый радиоактивный изотоп распадается по известному закону:

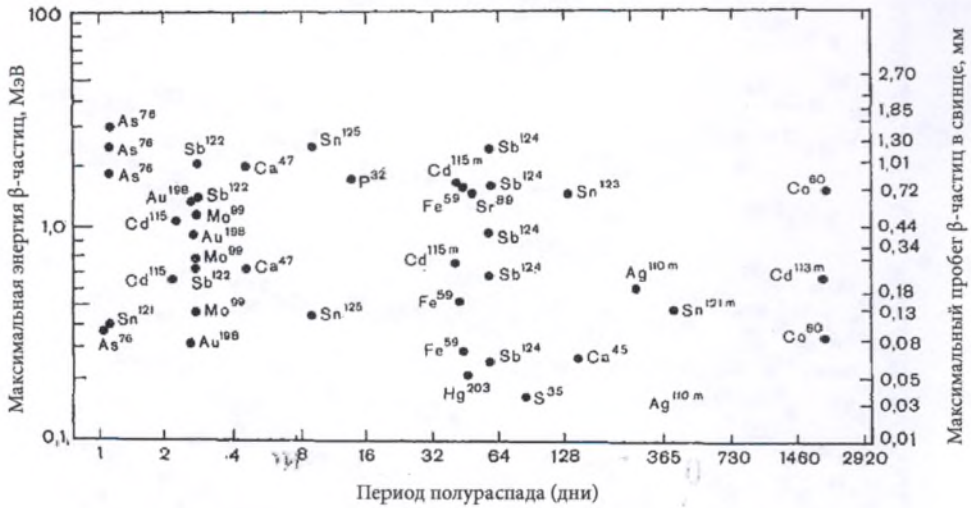
$$A(t) = A_0 e^{-0,693/T_{1/2}}, \quad (1.3.17)$$

Экспериментально измеренные величины активности насыщения при указанных выше условиях активации приведены на графике (ил. 23).

Накладывая на активированную картину радиографическую пленку в различные моменты времени после облучения, можно зарегистрировать изображение, вызванное засветкой фотоэмульсии бета-частицами¹⁸, образовавшимися при распаде тех радиоактивных изотопов, активность которых в данный момент времени наибольшая. Экспозиция при этом обычно порядка времени, прошедшего с момента активации.

Практически оказалось возможным зарегистрировать отдельно изображения красок, содержащих следующие химические элементы: Ag, Sb, As, Al, Co, Au, Cu, Hg, Mn, Na, K.

Однако некоторые из этих элементов имеют близкие по величине периоды полураспада (например, Al²⁸ и Ag¹⁰⁸ имеют $T_{1/2} = 2$ мин; Cu⁶⁶ и Hg²⁰⁵ — $T_{1/2} = 4$ мин; Au¹⁹⁸ и Sb¹²² — $T_{1/2} = 48$ час). В этих случаях для независимой регистрации изображений таких красок перед фотопленкой применяют селективные фильтры, действие которых основано на избирательном пропускании бета-частиц различных энергий, испускаемых ядрами различных радиоактивных изотопов (ил. 24).



Ил. 24. Период полураспада и максимальная энергия бета-частиц, МэВ для некоторых химических элементов — составляющих пигментов

Основной недостаток метода автордиографии — его нечувствительность к двум химическим элементам, составляющим основу большинства художественных пигментов — свинцу (белила, сурик) и железу (охра, умбра, марсы). Эффективным методом по отношению к свинец-содержащим краскам является рентгенография, которая в данном аспекте может дополнить результаты автордиографии. Что касается железа, то оно тоже может активироваться, если вместо тепловых нейтронов при облучении использовать быстрые нейтроны. Однако таких работ до настоящего времени не проводилось.

¹⁸ Бета-частицы представляют собой электроны, испускаемые при радиоактивном распаде. Именно они дают основной вклад в засветку фотопленки, причем для получения плотности почернения $D \sim 1$ на пленке Kodak KK Industrex необходимо, чтобы на 1 см^2 поверхности пленки попало около одного миллиона бета-частиц.

Немаловажен вопрос о влиянии облучения на картины. Расчетная доза, получаемая картиной, облученной по методике Сейра, составляет: 5500 рад¹⁹ от γ -излучения, 400 рад от быстрых нейтронов²⁰ и 50 рад за счет β -распада активированных ядер, т. е. всего около 6000 рад, что по крайней мере на три-четыре порядка превышает дозу, которую получает картина при обычной рентгенографии.

Было установлено, что для красок скорость естественного разрушения превышает скорость разрушения радиационного, если доза не превышает 10^5 рад. Вместе с тем по данным механических и химических испытаний, проведенных с облученной картиной (портрет, выполненный в 1920-х гг.), наблюдалось небольшое уменьшение механической прочности красок и твердости красочного слоя, а также небольшое уменьшение растворимости лакового слоя в разных растворителях.

Данные табл. 13 показывают, что доза, полученная картиной при активации, оказывается достаточно велика, чтобы вызвать определенные изменения в составляющих органического происхождения (лаке, масле, темпере и пр.), что может несколько ускорить процесс естественного старения.

Ввиду сложной техники автордиографии до настоящего времени, насколько нам известно, опубликовано всего две подобные работы: одна из них цитировалась выше, другая представляет собой собственное исследование П. Мейерса, проведенное с одной из картин музея Метрополитен. В частности, было показано, что с помощью автордиографии можно значительно повысить контраст нечитаемой или плохо различимой подписи художника на картине.

Таблица 13

Влияние облучения 6000 рад на растворимость лака, лежащего на участках живописи разного цвета

Растворитель	Цвет					
	светло-зеленый	темно-зеленый	светло-пурпурный	темно-пурпурный	светло-коричневый	темно-коричневый
Этанол	--	+	+	++	0	0
Амиловый спирт	+	++	0	++	+	-
Ацетон	-	0	-	0	-	0
Трихлор-этилен	--	0	--	0	0	0

Примечание:

- ++ заметное увеличение растворимости после активации;
- + небольшое увеличение растворимости после активации;
- заметное уменьшение растворимости после активации;
- небольшое уменьшение растворимости после активации;
- 0 растворимость заметно не меняется.

¹⁹ Рад (от англ. Radiation absorbed dose) — внесистемная традиционно используемая единица поглощенной дозы излучения, соответствующая поглощению 100 эрг энергии на 1 г вещества, т. е. 1 рад = 100 эрг/г. В настоящее время чаще используется единица системы СИ грей (Гр), 1 Гр = 1 дж/кг = 100 рад.

²⁰ Нейтроны по их энергии принято делить на быстрые нейтроны (энергия 10^4 – $2 \cdot 10^7$ эВ), надтепловые ($0,3$ – 10^4 эВ), тепловые (энергия $0,01$ – $0,3$ эВ).

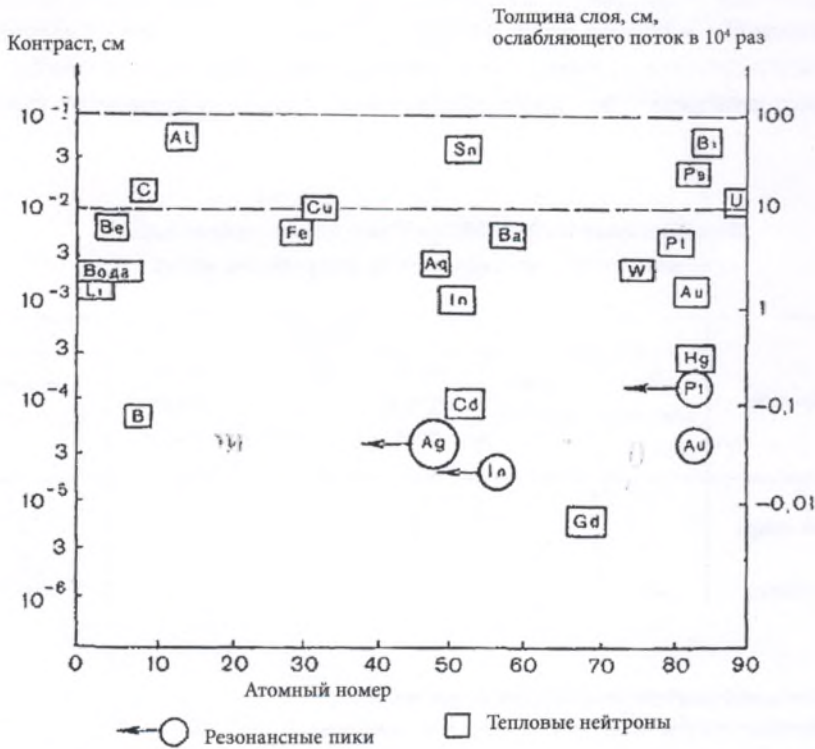
Нейтронная радиография

Нейтронная радиография основана на регистрации теневого изображения, получаемого в результате различного ослабления потока нейтронов отдельными частями изучаемого памятника.

Применительно к музейным объектам нейтронная радиография использовалась до настоящего времени сравнительно мало.

В отличие от рентгеновского излучения нейтроны поглощаются тяжелыми элементами слабее, чем легкими. Поэтому, например, метод позволяет выявить изображение воценой нитки под свинцовым бруском толщиной в несколько см (!) или войлочный пыж в канале ружейного ствола.

Нейтроны также позволяют получить хороший контраст между некоторыми химическими элементами, имеющими близкую плотность и атомный вес. Так, кадмий ($Z = 48$) имеет сечение захвата тепловых нейтронов в 13 раз больше, чем индий ($Z = 49$). Поэтому возможно получить изображение тонкой кадмиевой фольги (50 мкм) под слоем индия толщиной 2,5 мм.



Ил. 25. Расчетный контраст и проникающая способность медленных нейтронов

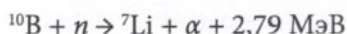
На ил. 25 представлены данные по ослаблению тепловых нейтронов химическими элементами различного атомного веса, а также толщина слоев этих элементов, ослабляющая поток нейтронов в то же число раз, что и слой воды 25 мкм. Последняя величина выбрана, исходя из максимальной контрастной чувствительности нейтронной радиографии,

достигнутой в настоящее время — 0,5 % (примерно такой контраст имеет по отношению к тепловым нейтронам слой воды толщиной 25 мкм). На рисунке левая колонка показывает значение минимальной толщины слоя данного элемента, изображение которого может быть зарегистрировано на нейтронной радиограмме. Правая колонка — значение толщины слоя, ослабляющего поток нейтронов в 10^4 раз.

Практически нейтронная радиография осуществляется путем просвечивания материалов потоком нейтронов тепловых энергий (0,01–0,3 эВ). В принципе также были разработаны методики, использующие надтепловые (0,3– 10^4 эВ) и быстрые (10^4 – $2 \cdot 10^7$ эВ) нейтроны и резонансное поглощение нейтронов.

В качестве источника нейтронов чаще всего применяется ядерный реактор, дающий поток тепловых нейтронов порядка 10^{10} – 10^{14} нейтрон/см²·с. Пучок нейтронов, выходящий из реактора, необходимо коллимировать²¹, поскольку просвечивание должно проводиться параллельным пучком (в противном случае будет потеряна резкость картины), что эквивалентно использованию точечных источников излучения в обычной рентгенографии. Коллимирование ведет соответственно к уменьшению интенсивности потока излучения в зоне просвечивания. Так, относительно грубый коллиматор с отношением длины к ширине 10:1 уменьшает интенсивность приблизительно в 1000 раз. В тех случаях, когда требуется получить высокое разрешение (просвечивается толстый объект), применяют коллиматоры с отношением длины к ширине 100:1, уменьшающие интенсивность потока нейтронов соответственно в 10^5 раз.

Для регистрации изображения обычно используют фотопленку либо непосредственно, либо совместно с конвертерным (преобразующим) экраном, который используется для увеличения чувствительности пленки к нейтронам. Так, конвертерами могут служить сцинтилляционные материалы, состоящие из смеси порошка фосфора с бор- или литийсодержащим веществом. В этом случае в результате реакции типа (n, α):



образуются альфа-частицы высоких энергий, под действием которых возбуждается фосфор, а видимое свечение последнего создает изображение на пленке.

В качестве конвертерного материала также часто используют металлическую фольгу из гадолиния (имеющего огромное сечение поглощения нейтронов — $7 \cdot 10^4$ барн²¹).

Благодаря реакции типа (n, γ)



возникающее гамма-излучение воздействует на пленку сильнее, чем непосредственно нейтроны.

Другой метод детектирования известен как метод переноса нейтронного изображения. Здесь нейтронное изображение можно обнаружить при помощи фольги из металла, в котором легко наводится радиоактивность под действием потока тепловых нейтронов. Такими металлами могут служить индий (сечение захвата нейтронов $\sigma \sim$ порядка 194 барн²²),

²¹ Коллимация — создание тонкого параллельно идущего потока излучения при помощи щелей, размещенных на пути его прохождения.

²² Барн — используемая в ядерной физике единица для измерения сечения рассеяния равная 10^{-24} см² (средний размер атомного ядра).

диспрозий ($\sigma \sim 936$ барн) и родий ($\sigma \sim 149$ барн) с периодами полураспада, равными соответственно 54 мин, 2,3 часа и 4,4 мин. После облучения фольга с образовавшимся изображением удаляется из нейтронного пучка и переносится в кассету с пленкой, на которой уже и создается видимое изображение (как в методе автордиографии).

Было показано, что в большинстве случаев на пленку в сочетании с металлическим конвертером экспозиции 10^5 нейтрон/см² оказывает такое же действие, как и доза 1,0 мр в γ -лучах от источника Co^{60} . Поэтому если в пучке нейтронов отношение потока нейтронов к дозе γ -излучения более 10^5 нейтрон/см² на 1 мр, то изображение на радиограмме создается главным образом нейтронами, а не γ -излучением.

Вообще говоря, пучок тепловых нейтронов из ядерного реактора обеспечивает достаточно хорошие соотношения между потоком нейтронов и дозой γ -излучения. Поэтому вполне допустимо применение прямой экспозиции на рентгеновскую пленку. Для создания изображения высокого качества на мелкозернистой рентгеновской пленке достаточно, в частности, времени экспозиции в несколько минут при интенсивности потока $\sim 10^7$ нейтрон/см²·с. При использовании гадолиниевой конвертерной фольги толщиной 12,5 мкм и пленки «Кодак» оказывается достаточной экспозиция $3 \cdot 10^9$ нейтрон/см². Эти данные могут являться исходными при коллимировании реактора.

В последнее время значительно возрос интерес к использованию неядерных источников медленных нейтронов. Источники, пригодные для нейтронной радиографии, сгруппированы в табл. 14. Большие перспективы имеются у трансплутониевых источников. Например, калифорний-252 оказывается чрезвычайно удобным, так как обладает высокой удельной активностью и может быть использован непосредственно как точечный источник быстрых нейтронов. Применяя замедлитель²³ нейтронов, можно получить необходимый для метода поток нейтронов, выходящий из замедлителя, окружающего источник, который составляет около 0,001 выхода быстрых нейтронов из источника. Следовательно, при коллимировании пучка 10:1 степень ослабления потока быстрых нейтронов из источника при преобразовании их в тепловые составит $\sim 10^{-6}$. Таким образом, если необходим поток тепловых нейтронов с интенсивностью 10^7 нейтрон/см²·с, активность источника должна быть порядка 10^{13} распадов в секунду, т. е. ~ 1000 кюри²⁴. Однако следует отметить, что такое оборудование слишком дорого для использования в музейных лабораториях.

При использовании для получения нейтронов ускорителей заряженных частиц (ускорители непосредственно являются источниками мощного рентгеновского или гамма-излучения, а нейтроны генерируются при облучении некоторых материалов-мишеней, например, бериллия) справедливы те же самые соотношения между выходом быстрых нейтронов и интенсивностью потока тепловых нейтронов. Например, в электронном ускорителе для получения нейтронов используется реакция типа (γ, n) ²⁵. В качестве мишеней в этой реакции обычно применяют бериллий. При бомбардировке бериллиевого куба со стороной 15 см рентгеновскими лучами с энергией квантов приблизительно 3 МэВ и токе пучка 100 мкА был достигнут выход тепловых нейтронов $8 \cdot 10^7$ нейтрон/см²·с. Преимуществом этих реакций, несмотря на наличие сильного фона от рентгеновского излучения, является возможность применения для нейтронной радиографии высоковольтных ускорителей, уже

²³ Замедлитель — материал, имеющий небольшое сечение поглощения нейтронов. Замедление происходит благодаря большому числу упругих соударений нейтронов с ядрами. Стандартными замедлителями являются бериллий, вода (тяжелая вода), графит.

²⁴ Кюри — единица активности источника излучения, выраженная числом радиоактивных распадов, происходящих в источнике в единицу времени. 1 кюри = $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов/с

²⁵ Реакция, в ходе которой при облучении вещества γ -лучами испускаются нейтроны.

применявшихся в рентгенографии. Поэтому ускорители позволяют рентгенологу использовать и нейтронную радиографию.

Таблица 14

Радиоактивные источники, пригодные для нейтронной радиографии

Источ-ник	Реак-ции	Пери-од полу-распада	Цена*, тыс. дол-ларов	Сред-няя энер-гия** нейтро-нов МэВ	Вы-ход ней-тронов, п/с·г	Мощ-ность*** дозы γ-излу-чения на рас-стоянии 1 м, рад/час	Энер-гия кван-тов γ-излу-чения, МэВ	Характерные особенности
Sb ¹²⁴ -Be	(γ, n)	60 дней	25	0,024	2,7·10 ⁹	4,5·10 ⁴	1,7	Короткий период полу-распада. Высокий γ-фон. Наличие источ-ника с низкой энергией нейтронов является преимуществом при замедлении
Po ²¹⁰ -Be	(α, n)	138 дней	20	4,3	1,28·10 ¹⁰	2,0	0,8	Короткий период полу-распада. Низкий γ-фон.
Pu ²³⁸ -Be	(α, n)	89 лет	310	4	4,7·10 ⁷	0,4	0,1	Высокая цена. Боль-шой период полураспада. Легкая защита от γ-излучения.
Am ²⁴¹ -Be	(α, n)	458 лет	1500	4	1·10 ⁷	2,5	0,06	Легкая защита от γ-излучения. Большой период полураспада. Высокая цена.
Cm ²⁴⁴ -Be	(α, n)	19 лет	200	4	2,4·10 ⁸	0,2	0,04	Большой период полу-распада. Низкий γ-фон. Легкая защита от γ-излучения. Высокая цена.
Cl ²³²	Спон-танный распад	2,65 лет	20	2,3	3·10 ¹²	2,9	0,04; 0,1	Чрезвычайно высокий выход нейтронов, легкая защита от γ-излучения.

* Цена радиоактивного вещества нормализована для источника с общим выходом 5·10¹⁰ нейтрон/с.

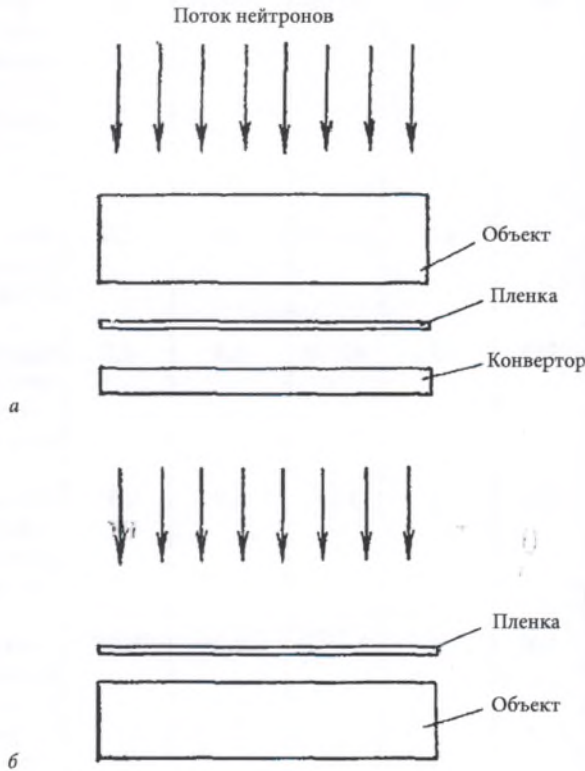
** Спектральный состав γ-излучения см, например, [97].

*** Мощность дозы γ-излучения нормализована для выхода нейтронов 5·10¹⁰ нейтрон/с.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что лучший источник для метода — ядерные реакторы, которыми в настоящее время оснащены многие НИИ соответствующего профиля.

Основные схемы нейтронной радиографии при работе с музейными объектами приведены на ил. 26.

Методика реэмиссионной нейтронной фотографии (ил. 26, б) применяется, когда поглощение нейтронов основой объекта слишком велико. В этом случае поглощенные нейтроны вызывают различные типы вторичных реэмиссионных излучений, которые и используются для регистрации изображения. Например, α -частицы для лития, бора, β -частицы — для золота, серебра и индия, γ -излучение — для кадмия. На музейных объектах данная методика до сих пор не применялась. Однако можно заранее сказать, что результаты будут сильно отличаться и от прямой нейтронной радиографии, и от рентгеновской эмиссионной фотографии. Во всяком случае, при эмиссионной нейтронной фотографии водород, кислород, углерод, свинец дают небольшой фотографический эффект, в то время как многие другие элементы — кадмий, золото, бор — вносят основной вклад в формирование изображения.



Ил. 26. Основные схемы нейтронной радиографии: а – методика прямой нейтронной радиографии с использованием конвертора; б – методика реэмиссионной нейтронной фотографии

Одним из важных обстоятельств при использовании нейтронной радиографии для толстых предметов является пониженная контрастная чувствительность метода, обусловленная рассеянием нейтронов в образце. По этой причине необходимо применять отсеивающие антидиффузные решетки, сходные по конструкции с теми, которые используют при

наличии большого рассеяния при рентгенографии. В качестве материала поглощающих полосок в антидиффузных решетках для этого метода можно использовать бор, кадмий, а для прозрачных прокладок — алюминий. Антидиффузные решетки действуют, как уже указывалось, подобно системе параллельных коллиматоров, так что через них могут пройти в основном частицы (излучение), распространяющиеся перпендикулярно к решетке. Диффузно рассеянное излучение, распространяющееся под углом к решетке, поглощается и не проходит.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА КАРТИН

В настоящей главе рассмотрены основы научно-технической экспертизы картин. Порядок изложения обусловлен структурой типичной картины — основа (дерево, холст, металл и пр.) — грунт (наполнитель и связующее) — подготовительный рисунок — красочный слой (пигменты и связующие) — покровный лак. Следует иметь в виду, что на многих картинах в зависимости от техники автора, школы, периода создания и т. п. одна или даже несколько упомянутых составляющих могут отсутствовать. Пожалуй, помимо основы обязательным является лишь красочный слой, состоящий в классическом случае из подмалевка, прописей и лессировок. Тем не менее, поскольку каждая составляющая структуры может иметь независимое и часто определяющее значение при экспертизе, мы будем следовать общей схеме изложения, останавливаясь отдельно на каждой из составляющих. Параллельно будут затронуты вопросы техники и технологии живописи.

2.1. Основы картин из дерева

Дерево является одним из древних видов основы для живописных произведений. Исторически из наиболее ранних произведений известны так называемые фаюмские портреты (по месту их первичного обнаружения в конце XIX в. в Фаюме, Египет). Фаюмские портреты написаны в технике энкаустики на тонких досках из смоковницы, ливанского кедра, кипариса, пинии, лиственницы и прочих пород дерева, произрастающих в районе изготовления портретов.

В западноевропейской живописи деревянные основы для картин использовались вплоть до конца XVII в., но, строго говоря, они не исчезли из обращения и до сегодняшнего дня: просто они стали вытесняться более удобными и дешевыми основами, в первую очередь, холстами, картонами и пр. В России доски как основы для икон остаются в употреблении и в наши дни, в то время как в качестве основы для картин они вышли из употребления на рубеже XVII–XVIII вв.

С точки зрения экспертизы картин, интерес для изучения представляют следующие параметры картинных досок:

- порода дерева;
- метод изготовления, тип сборки досок в отдельный щит (если доска составная), подготовка поверхности под грунтовку, обработка тыльной стороны и наличие клейм, надписей и пр.;
- повреждения от насекомых — древесных точильщиков;
- датировка.

Породы дерева картинных досок

Общим принципом при экспертизе является соответствие породы дерева месту изготовления картины. При этом нужно иметь в виду два обстоятельства.

Во-первых, картина могла быть написана художником, находившимся и работавшим не по месту постоянного проживания, а в другой стране. Например, «Дармштадская мадонна» Гольбейна написана на ели, характерной для Германии, а работы, выполненные этим художником в Англии, написаны на дубе — дереве, более характерном для данной страны. Дюрер чаще всего пользовался липой, в то время как будучи в Голландии в 1520–1521 гг. он писал на дубе. По этому признаку, кстати, и были определены вещи Дюрера, созданные в Голландии. Фламандец Жюст де Гонт, живя в Урбино, пользовался тополем, в то время как на его родине во Фландрии использовался только дуб.

Во-вторых, иногда использовались некоторые особо ценные породы дерева, ввозимые из других стран. Например, с начала XVII в. красное дерево в основном ввозилось в Европу из Америки. Кипарисовые доски, являясь, например, типичной основой критских и афинских икон, стали ввозиться из Греции и использоваться в качестве основы для русских икон начиная с XVII в., и в особенно больших количествах в XIX в.

Ниже приводится статистическая табл. 15 (по данным Маретт и др. авторов) использования разных пород дерева в странах Западной и Южной Европы. В России по свидетельству Е. Домбровской среди 507 икон, хранящихся в Третьяковской галерее, 317 написаны на липовых досках, 176 — на сосновых, 5 — на еловых. Для Сибири весьма типичной породой оказывается лиственница.

Таблица 15

Статистика использования различных пород деревьев для картинных досок в Западной Европе (%)

Страна	Дуб	Тополь	Липа	Орех	Хвойные (ель, пихта, сосна, лиственница)	Всего
Фламандия	100					100
Голландия	100					100
Франция	57	11,2	1,3	17,8	10,7	98
Германия	20		21,6	0,8	54,4	96,8
Италия	1,5	90	1,5	2,9	3,5	99,4
Испания	6	35,5		7,7	43,3	92,5
Португалия	81,8			1,1		82,9

Таблица 13 не отражает распределения пород деревьев по районам стран. Однако можно заметить, что если в среднем 57% работ французской школы написано на дубовой основе,

то среди произведений Северной Франции это число составляет 76%, а Южной Франции — всего 18,7%, в то время как орех в Северной Франции вообще не встречается, а на юге вместе с тополем является ведущим, составляя соответственно 26,6 и 25%.

Практическое определение породы дерева производится под микроскопом на тонких срезах пробы древесины посредством сравнения с эталонными образцами известных пород. Морфологические признаки породы имеют специфику, требующую привлечения специалиста-ботаника. В Государственном Эрмитаже имеется компьютерная база данных по нескольким сотням пород, что дает возможность получить надежные результаты. Все иные, предлагаемые в некоторых источниках методы, включающие определение по рентгенограммам, ненадежны.

Метод изготовления доски

Картинные доски в подавляющем большинстве случаев вырезают из ствола посредством тангенциального сечения, при этом распил очищенного от коры и заболони ствола производят параллельно его оси, по касательной к годовым кольцам. Тангенциальный распил приводит к тому, что со временем в процессе коробления древесины доски выгибаются, и изначально плоская поверхность становится цилиндрической. Радиус кривизны при этом направлен к центру ствола. Доски радиального сечения, т. е. в случае, когда распил ствола осуществляется параллельно оси и сечение проходит через центр, коробятся значительно меньше.

Однако большее значение для объяснения причин коробления имеет то обстоятельство, что загрунтованная и покрытая живописью сторона доски меньше подвержена усушке, т. е. влажность древесины со стороны живописи больше, и линейные размеры соответственно больше, чем для тыльной стороны. Поэтому живопись на старых досках обычно располагается на наружной стороне цилиндрической поверхности изогнувшейся основы. Нужно отметить существовавшую старую, хотя и не слишком распространенную практику покрытия оборотной стороны доски краской или грунтом для создания равновесия скорости усушки с обеих сторон доски. Старых картин на досках с изначально загрунтованным оборотом дошло до наших дней относительно мало еще и потому, что часто краска или грунтовка с оборота удалялась при реставрационных укреплениях и утоньшениях основы. Впрочем встречаются и ситуации, когда тыльная поверхность, наоборот, покрывалась защитным слоем много позже создания картины.

Толщина картинных досок сильно варьировалась во времени для разных школ. Например, фаюмские портреты написаны на весьма тонких досках 2–4 мм. Ранние христианские иконы VI–VIII вв. написаны на досках толщиной 10–12 мм. На тонких досках написаны наиболее ранние русские иконы.

В ранней итальянской живописи по большей части использовались толстые доски (до 7–8 см толщиной), а в XVI–XVII вв. они становятся менее толстыми. В нидерландской и голландской живописи использовались доски толщиной не более 10–12 мм, в подавляющем большинстве голландских картин XVII в. толщина доски не превосходит 7–8 мм. На толстых досках, в отличие от ранних, написано большинство поздних русских икон.

Инструмент, которым пользовались для изготовления доски, также характеризует время изготовления. Например, в Западной Европе рубанок и пила стали применяться лишь в XIV в. А на Руси вплоть до XVIII в. основными плотничьими инструментами оставались

топор и скобель. Пила применялась очень редко и не ранее конца XVII в. Поэтому по следам, оставленным инструментом на обороте доски, часто оказывается возможным грубо определить ее вероятный возраст, по крайней мере, *post quem* дату.

Картинная доска чаще всего представляет собой щит, собранный из нескольких досок. Доски всегда располагаются параллельно более длинной стороне щита и скрепляются друг с другом разными способами. Наиболее распространенным способом является склейка соседних досок по плоскости соприкосновения. Для склейки применялся в основном животный клей: в Нидерландах и Голландии, например, рыбий клей, в странах Южной Европы иногда использовался также и казеиновый клей. Последний приготавливали смешением казеина, извлекавшегося из молока, и гидрата окиси кальция – гашеной извести. Присутствие клея, между прочим, дает возможность провести аминокислотный анализ, часто позволяющий судить о его возрасте (см. ниже).

Очень часто на стыки досок и по краям на лицевую сторону наклеивали (под грунтом) растрепанные волокна льна или фрагменты грубого холста. По-видимому, эта традиция восходит к византийским иконам. В иконах, в том числе русских, ткань (в терминах иконописи — *наволока*) могла покрывать всю площадь иконы, включая даже поля так называемого ковчега (о ковчеге см. ниже).

Дополнительно для укрепления стыков использовали различные крепежные элементы. Наиболее старым типом последних являются деревянные шипы, вставляемые на клею в отверстия, просверленные буровом в стыковавшихся поверхностях соседних досок. Также могли использовать элементы типа «бабочки» или «ласточкиного хвоста». Эти элементы в раннее время, в отличие от более позднего, врезались с лицевой стороны щита, а не с тыльной. Поэтому они сверху перекрыты грунтом и красочным слоем. Все ранние крепежные соединительные элементы невооруженным глазом не видны и могут быть выявлены только на рентгеновских снимках.

Соединение «на шпунт» (т. е. когда в одной из стыкуемых поверхностей выбирается паз, а в другой выступ по всей длине) почти не использовалось.

Простым традиционным способом скрепления досок щита было прибивание планок на торцы основы. Примерно с XIV в. планки набивались не только на торцы, но и на тыльную сторону щита. Иногда на местах под планками доска сглаживалась.

Нужно иметь в виду, что в случаях, когда планка должна была препятствовать изгибанию картинной доски, она крепилась таким образом, что направление волокон в планке было перпендикулярно направлению волокон древесины картинной доски (например, если волокна досок картинного щита расположены вертикально, то укрепляющая планка крепилась на обороте горизонтально, причем волокна древесины планки шли перпендикулярно волокнам древесины картинного щита). При этом из-за большой разницы в коэффициентах влажностного расширения древесины в направлениях перпендикулярном и параллельном волокнам (в направлении волокон коэффициент расширения больше) планка, слишком плотно сцепленная с основой, например, приклеенная к щиту, могла из-за существенной влажностной деформации (большом повышении относительной влажности воздуха по сравнению с ее значением при создании конструкции) разорвать не слишком толстую доску-основу картины. По этой причине приклеенные горизонтальные планки встречаются гораздо реже, чем планки, точно закрепленные на щите гвоздями или деревянными шипами. По большей части на старых картинах планки крепились на щите деревянными или кованными железными гвоздями. На ранних произведениях гвозди чаще забиты с лицевой стороны, а шляпки под грунтом картины закрыты воском или оловянными пластинками.

Помимо точечного крепления в некоторых странах с целью избежать нежелательных последствий разности коэффициентов влажностного расширения основы картин и укрепляющих планок при горизонтальном расположении последних планки набивались на оборот — по диагоналям. Диагональные планки, укрепляющие щит, например, весьма характерны для Испании в XIV – начале XVI в., но иногда могут встречаться и на итальянских картинах этого периода.

С XIV в. использовался и другой, лучший, хотя технически и более сложный, тип укрепления щита и предохранения от коробления — врезные шпонки. Этот тип шпонок врезался в оборот щита перпендикулярно стыкам досок. Пазы под шпонки обычно имеют профиль типа ласточкиного хвоста, чтобы предотвратить отпадание шпонок. Врезные шпонки, благодаря возможности двигаться в пазах при влажностной деформации, позволяют избежать характерных для неподвижных планок проблем, описанных выше. Начиная примерно с XVII–XVIII в. врезные шпонки стали делать коническими, т. е. сужающимися к одному из концов, и вставляемыми навстречу друг другу («встречные шпонки»).

Шпонки на русских иконах в целом следуют тем же особенностям, что и западноевропейские. Так в иконах XIII–XIV вв. планки на оборот набивали железными коваными или деревянными гвоздями. С XIV в. начинают применять врезные шпонки, причем в XV–XVI вв. они становятся единственным принятым способом укрепления. Особенностью является то, что в XVII в. шпонки часто врезались в торцы икон и в отдельных случаях могли присутствовать в виде двух вариантов — врезанные в оборот доски и в торцы. Характерной особенностью русских икон до XVIII в. является обязательное наличие «ковчеха» — углубления в центральной части иконы, в котором писалось основное изображение. Поля ковчеха могут визуальнo служить неким эквивалентом рамы.

Тесно связанным с технологией укрепляющих картинные доски элементов является особый реставрационный прием укрепления доски (предотвращения деформации) — так называемое «паркетирование». При паркетировании на обороте основы (картинной доски) крепится система вертикальных и горизонтальных, соответственно подвижных и неподвижных планок, см. ил 27.

Неподвижные шпонки наклеивались на оборот доски параллельно волокнам древесины и имели регулярно расположенные сквозные отверстия — пазы. Через пазы проходят незакрепленные планки, идущие соответственно в направлении, перпендикулярном неподвижным шпонкам, т. е. перпендикулярно волокнам основы. При перепадах относительной влажности и изменении размера доски в направлении подвижных планок эти планки способны свободно двигаться в пазах неподвижных планок, не позволяя доске изгибаться. Паркетирование, вероятно, было впервые внедрено в качестве реставрационной процедуры в середине XVIII в. во Франции Хакеном-старшим, сделавшим паркет на картине Рубенса уже в 1740 г. Паркетирование было широко распространено в России при реставрации картин на досках в XIX в. Доска перед паркетированием обычно утончалась.

Рама старой картины на дереве являлась необходимым декоративным и крепежным элементом. К сожалению, большая часть оригинальных рам утрачена, но о их первоначальном наличии можно судить по соответствующим следам на краях картины. Например, по наличию краевого валика грунта на досках можно судить о том, что данная доска грунтовалась в раме, т. е. могла входить в состав алтаря и т. п.

Ранние рамы накладывались на доску и крепились к ней гвоздями до грунтования основы либо на уже загрунтованную доску, либо после завершения картины. В XII–XV вв. были широко распространены рамы с выемками, в которые вставлялась основа. Такие рамы

грунтовались и расписывались. В XVI в. получили распространение рамы с желобом, в которые вставлялась картина и таким образом удерживалась в ней.



Ил. 27. Паркет на картине. В данном случае подвижные шпонки расположены вертикально и проходят через сквозные пазы в горизонтальных неподвижных шпонах. Волокна древесины направлены горизонтально (цветное воспроизведение см. на с. II цветной вклейки)

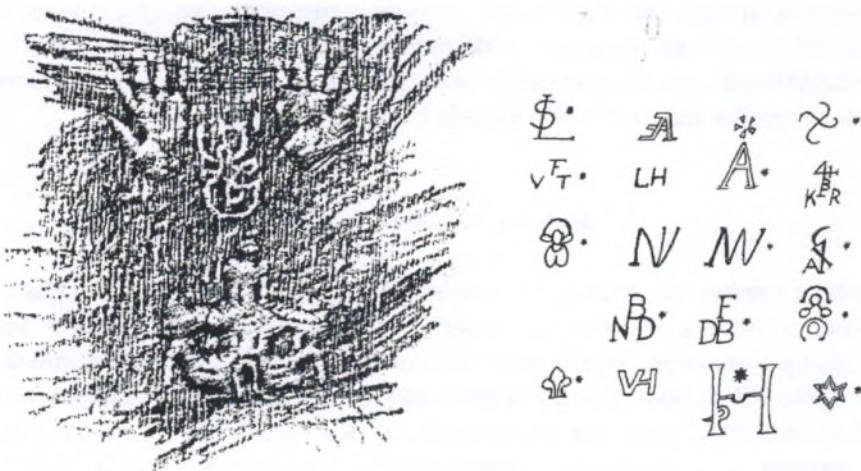
Часто на досках с оборотной стороны можно видеть скошенные края по двум или всем четырем сторонам (т. е. доска утоньшена к краю под небольшим углом с шириной поля скоса в несколько сантиметров). Такие скосы встречаются на картинах XVI в. и фактически, на всех голландских и отдельных фламандских картинах XVII в. Скос, очевидно, служил для крепления доски в раме гвоздями, забиваемыми в борта углубления-желоба в раме параллельно плоскости картины (а точнее, плоскости скоса) с оборотной стороны. Такой способ крепления позволял использовать рамы более или менее стандартной толщины, подходившей под все картины даже в случае, если толщина картинной доски несколько превосходила высоту борта желоба (глубину выемки).

Знаки и клейма на досках

Оригинальные клейма на досках встречаются не столь часто и преимущественно на картинах, происходящих из Брабанта. Имеются два вида клейм — именник мастера, изготовившего доску, и антверпенский знак качества в виде двух рук, обращенных ладонями к зрителю, и городской башни. Две руки выжигались на доске, когда картина еще не была написана, а башня выжигалась уже на готовой картине. В соответствии со статутом Антверпенской гильдии св. Луки данная процедура была в действии уже в 1470 г., хотя все известные клейменные доски относятся к XVI–XVII вв. Кроме того, те марки, которые мы видели, выжжены одной матрицей, т. е. одновременно. На ил. 28, 29 дан пример некоторых известных клейм.



Ил. 28. Вырезанное клеймо мастера Гильома Габрона (зарегистрирован в гильдии в 1609–1620 гг.) и выжженная антверпенская марка на обороте картины Яна Брейгеля Старшего (цветное воспроизведение см. на с. II цветной вклейки)



Ил. 29. Прорисовка клейма мастера Гильома Габрона с антверпенской маркой на картине А. Ван Эртвельде (слева) и известные марки мастеров-плотников (справа)

Нужно отметить, что из многих мастеров, ставивших марки, известны всего несколько имен, в частности, уже упомянутый Гильом Габрон (две сплетенных буквы G), Михель Вриндт (марка MV) и его сын (?) (марка NV).

Эксперт, работающий с картиной, должен обращать особое внимание на различные надписи, часто присутствующие на обороте картины. Такие надписи могут дать очень ценную информацию об авторе или истории бытования вещи. Неоценимую помощь могут оказать, например, сведения о прежних владельцах картины, наклейки аукционов, через которые картина проходила и т. п.

Методы датирования древесины

В настоящее время известны три основных метода определения возраста деревянных основ: радиоуглеродный, дендрохронологический и метод, основанный на соотношениях величин характерных пиков поглощения на молекулярных спектрах исследуемого дерева.

Радиоуглерод

Метод впервые предложен У. Либби в 1953 г. и основан на определении содержания радиоактивного изотопа углерода ^{14}C («радиоуглерода») в пробе.

В верхних слоях атмосферы постоянно под действием нейтронов происходит процесс образования ^{14}C из азота по реакции $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$, где n и p обозначают нейтрон и протон соответственно. Радиоуглерод ^{14}C «размещивается» в атмосфере и в виде углекислого газа усваивается всеми живыми существами и растениями в частности.

^{14}C является радиоактивным изотопом, имеющим период полураспада 5720 лет.

Распад радиоуглерода происходит по реакции $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \beta$, где β — бета-частица (электрон).

В природе всегда существует равновесие, т. е. скорость образования в атмосфере атомов радиоуглерода ^{14}C равна скорости его распада. Такое равновесие достигается при скорости образования $^{14}\text{C} \sim 7,5$ кг/год, что соответствует концентрации ^{14}C в стабильном углероде (состоящем из 98,9% ^{12}C и 1,1% ^{13}C) — 1,510 $\cdot 10^{-10}$ %, что соответствует активности «свежего» углерода 14,1 распада в минуту на 1 грамм углерода.

После гибели живого организма его углеродный обмен с внешней средой прекращается и происходит распад радиоуглерода. Закон радиоактивного распада выглядит следующим образом:

$$C = C_0 \exp(-0,693 t / \tau_{1/2}), \quad (2.1.1)$$

где C — концентрация присутствующих в образце в момент времени t атомов ^{14}C , C_0 — первоначальное (равновесное) число атомов ^{14}C (в момент времени $t = 0$), $\tau_{1/2} \approx 5720$ лет — период полураспада радиоуглерода.

Из 2.1.1 следует, что если принять в качестве начальной (на момент прекращения жизнедеятельности) равновесную концентрацию углерода в живом организме $C_0 = 1,5 \cdot 10^{-12}$ и измерить концентрацию (активность) радиоуглерода C в данный момент времени, то можно вычислить время t , прошедшее с момента гибели по настоящее время:

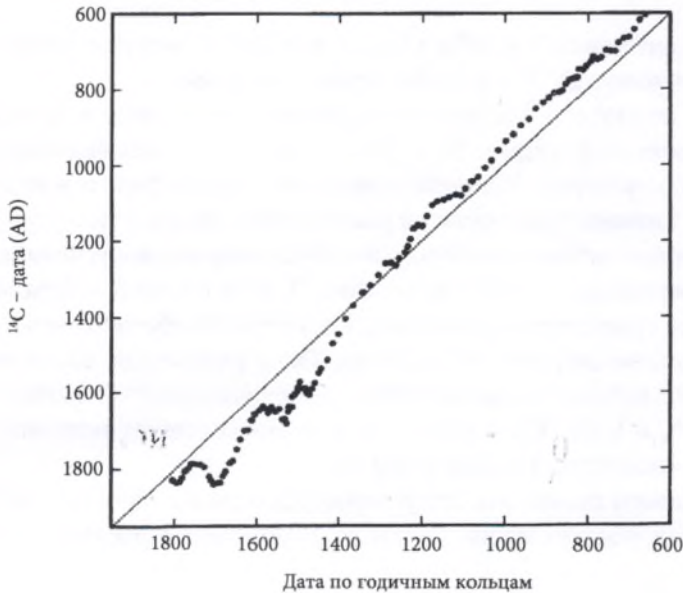
$$t = [\tau_{1/2} / 0,693] \cdot \ln(1,5 \cdot 10^{-12} / C) = 8254 \ln(1,5 \cdot 10^{-12} / C), \quad (2.1.2)$$

где \ln — знак натурального логарифма (по основанию $e \sim 2,72$).

Радиоуглеродный метод, однако, имеет несколько усложняющих моментов в его применении:

— во-первых, оказалось, что концентрация ^{14}C в природе непостоянна, но варьируется в некоторых пределах от года к году в зависимости от активности космического излучения. Определяют концентрацию, характерную для данного года, измеряя содержание радиоуглерода в годовых кольцах дерева известного возраста. Фактор поправки на активность космического излучения учитывается так называемой калибровочной кривой. По кривой можно найти истинный возраст материала по измеренному радиоуглеродному возрасту. На ил. 30 приведена калибровочная кривая, причем видно, что для некоторых точек кривой реальный возраст по радиоуглеродной дате не может быть определен однозначно. Например, если радиоуглерод датирует дерево 1600 г., то после калибровки реальный возраст может быть 1500 г. или 1420 г.;

— во-вторых, радиоуглеродный возраст как таковой не может быть измерен совершенно точно, но всегда имеет некоторую погрешность, причем, чем меньше погрешность, т. е. чем точнее измерение, тем более длительное время требуется для измерения активности радиоуглерода.



Ил. 30. Измеренный радиоуглеродный возраст дерева и его реальный возраст по годовым кольцам

Приведем следующий пример.

Пусть дерево имеет возраст 800 лет, а масса пробы угля составляет 0,1 г, что дает скорость счета распада радиоуглерода 1,27 распадов в минуту. Фон, характерный для измерительной системы, составляет обычно порядка 1 распада в минуту. Следовательно, если мы проводим измерение в течение 1000 минут, то произойдет 1270 актов распада ^{14}C на фоне $(1+1,27) \times 1000 = 2270$ распадов. Известно, что среднеквадратичная погрешность при счете N частиц составляет $\sqrt{N} = \sqrt{2270} \sim 48$. Не вдаваясь в тонкости статистики, укажем, что

вероятность того, что действительно произошедшее число распадов попадет в интервал $(N \pm \sqrt{N})$ составит 60 %, вероятность того, что действительно произошедшее число распадов попадет в интервал $(N \pm 2\sqrt{N})$ составит 96 %, а вероятность того, что действительно произошедшее число распадов попадет в интервал $(N \pm 3\sqrt{N})$ составит 99,9 %. В нашем случае, если мы хотим датировать вещь с вероятностью временного интервала 99,9 %, можно указать достоверное число распадов как 1270 ± 144 , что соответственно составляет около 11 % погрешности в дате. Если же мы хотим определить дату с относительной погрешностью в 1 %, то время счета нужно увеличить в $11^2 = 121$ раз, т. е. оно составит уже 121000 минут ~ 84 дня!

— в-третьих, радиоуглеродный метод ввиду большого времени полураспада ^{14}C требует относительно большой массы образца. Можно считать, что для получения 1 г угля нужно сжечь около 10 г дерева. Отбор такого большого образца в случае картин весьма затруднителен²⁶;

— в-четвертых, есть еще два дополнительных условия на применение радиоуглерода:

а) не принято датировать предметы с «датой рождения» позднее 1850 г. Это обстоятельство связано с тем, что с середины XIX в. стало сжигаться в качестве топлива такое количество древнего угля, практически не содержащего радиоуглерода, что атмосфера оказалась обогащенной пассивным углеродом, что соответственно приводит к недопустимому «удревнению» датироваемых объектов. Например, к 1950 г. содержание древнего радиоуглерода в атмосфере выросло настолько, что относительное содержание радиоуглерода упало на 2 %. Это приводит к тому, что вещь, изготовленная в 1950 г., может дать радиоуглеродный возраст порядка 160 лет!

б) принято, что все радиоуглеродные даты дают возраст «столько-то лет до настоящего времени», где под настоящим временем понимается 1950 г., т. е. возраст, полученный из лаборатории, сегодня следует увеличить на 65 лет.

Следует сделать еще одно важное замечание, связанное с современной активностью радиоуглерода. Дело в том, что в результате ядерных испытаний концентрация ^{14}C сильно возросла и, соответственно, в органических материалах можно заметить повышенную по сравнению с продуцируемой космическими лучами активность радиоуглерода. В случаях, когда такая повышенная активность наблюдается, можно сразу датировать предмет позднее 1950-х гг.

Дендрохронология

В силу того, что климатические условия данного района произрастания дерева изменяются от года к году, ширина годовых колец также изменяется. Так, кольца, нарастающие в течение «хороших», более теплых лет, шире колец, формируемых в холодные годы. Следовательно, измерив ширину последовательных колец на срезе древесины и составив последовательность «хороших» и «плохих» лет, можно достаточно уверенно определить, в какие годы истории данного географического района произрастало дерево. На этом и основан дендрохронологический метод датирования дерева (деревянных основ картин, деревянной скульптуры и т. п.).

Исходя из сути метода, не все породы дерева пригодны для датировки. Так, породы, не имеющие выраженных годовых колец (породы с рассеянно-сосудистой древесиной), такие как липа, груша, граб этим методом практически не датируются. Напротив, относительно хорошо датируются хвойные породы, многие лиственные породы — дуб, каштан, ясень.

²⁶ В настоящее время существует несколько установок, определяющих содержание ^{14}C -масс спектрометрически, используя ускоритель, так называемый тандем-акселератор. Масса пробы, необходимая при этом виде измерения, может быть на 1–2 порядка величины меньше, чем при определении по методу прямого счета.

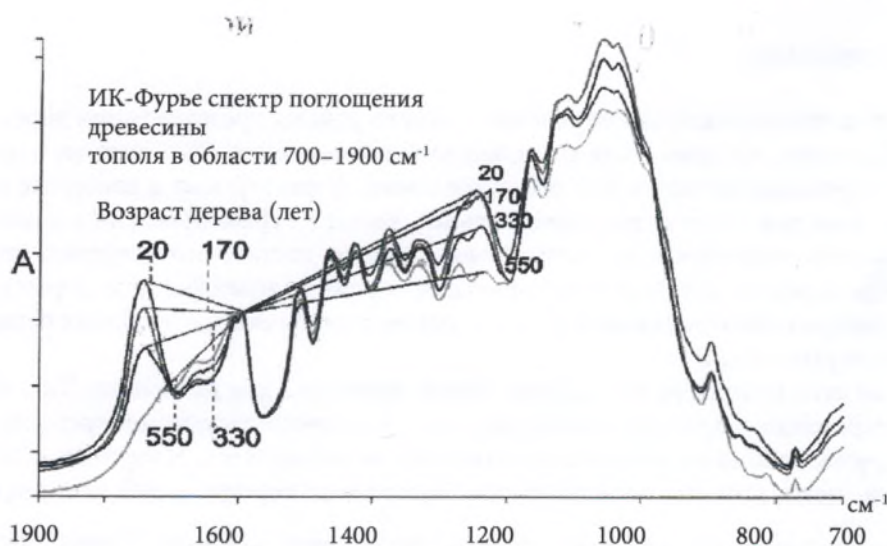
Разумеется, для датировки необходимо, помимо образца датируемого дерева, иметь точную дендрохронологическую шкалу для данной местности, с которой можно сравнивать датируемый образец. Дендрохронологические шкалы строятся благодаря наличию очень старых ныне живущих деревьев, с одной стороны, и мертвого дерева, доступного археологически, с другой. По старому живущему ныне дереву можно построить шкалу длиною, грубо говоря, в возраст этого дерева и затем продлить эту шкалу в более древнее время, если археологически доступно более старое дерево того же региона, период произрастания которого, скажем, в конце его жизни совпадает с периодом начала жизни живого дерева. Таким методом можно строить дендрохронологическую шкалу, уходящую в глубокую древность.

В настоящее время достаточно надежные дендрохронологические шкалы (таблицы) существуют для Южной Германии, Северо-Германской равнины, Нидерландов, США, а в России, например, для Новгорода.

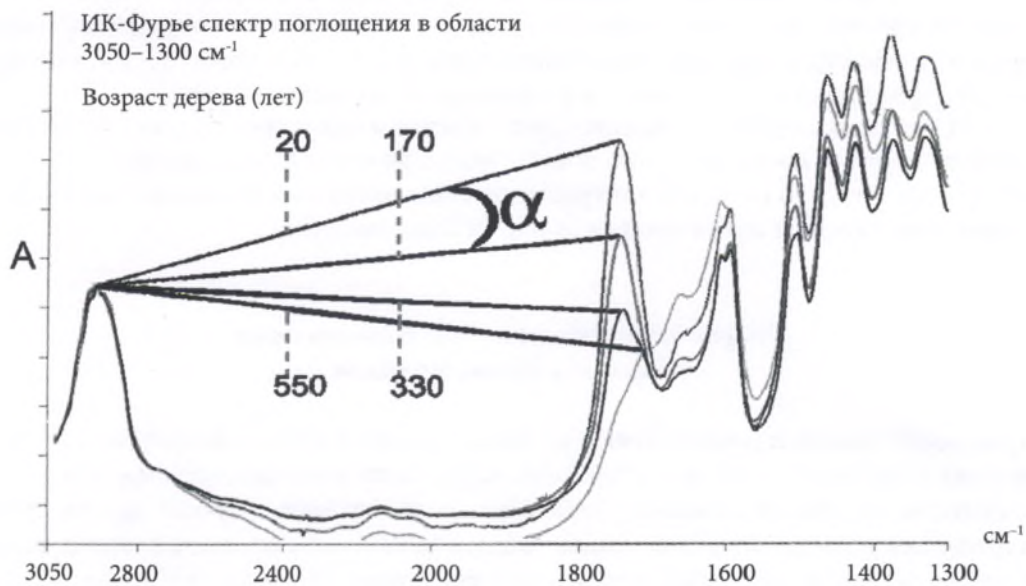
Для картинных досок применение метода часто дает лишь ориентировочный возраст, поскольку на досках обычно отсутствуют самые молодые кольца — заболонь. Тем не менее, когда исследовали доски с картин Воувермана, определили, что все деревья были спилены в течение 10–15 лет периода творчества художника, причем все доски соответствовали последовательности написания картин. Эта экспертиза поставила под сомнение легенды о том, что дерево выдерживалось в течение многих десятилетий, прежде чем использовалось в качестве основы картин.

Датирование по инфракрасным (молекулярным) спектрам

В последнее время получил распространение метод датирования досок из тополя посредством измерения относительной высоты некоторых пиков на инфракрасных (ИК) спектрах поглощения, снятых с образцов дерева. Способ впервые стал применяться в конце XX в. в Италии в Фонде G. Matthaes. На ИК-спектрах регистрируются полосы поглощения, характерные для вращений и колебаний отдельных групп и валентных связей в молекулах органических и неорганических веществ.

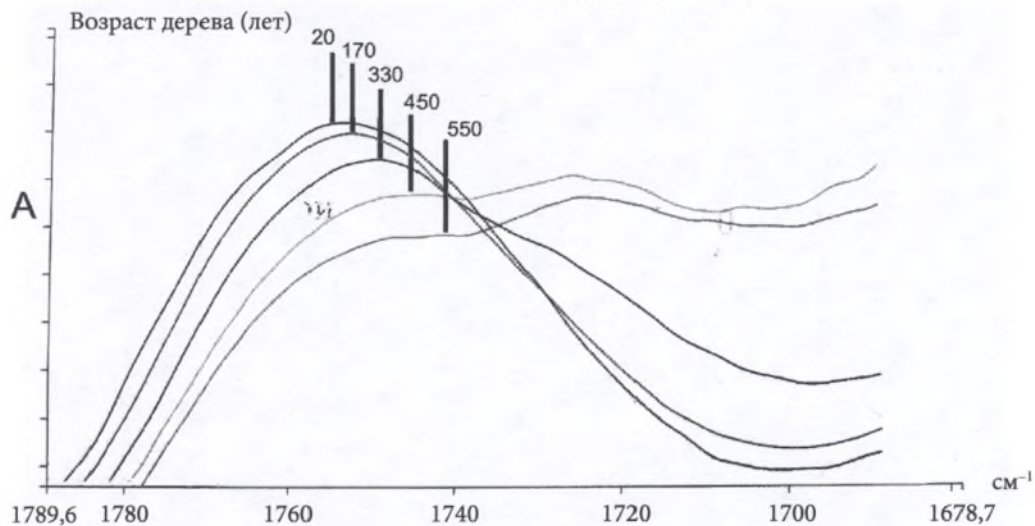


a



б

Сдвиг частот в зависимости от возраста в области 1790–1680 см^{-1}



в

Ил. 31а–в. Относительные изменения величины поглощения и изменения, характерные для дерева (тополь) в зависимости от возраста (по данным Fondazione G. Matthaes) (цветное воспроизведение см. на с. III цветной вклейки)

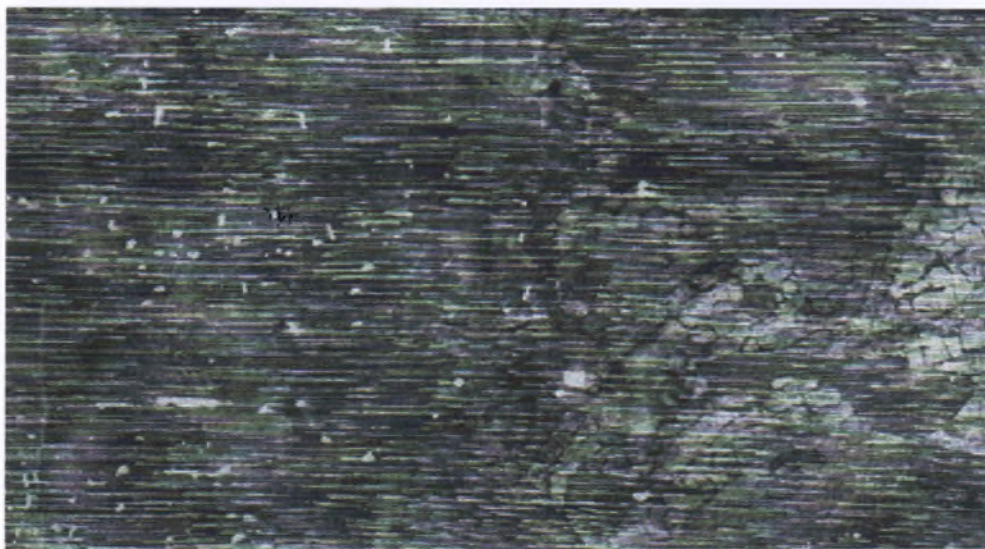
В процессе старения различные химические превращения по-разному захватывают разные части целлюлозы дерева. В частности, кристаллическая часть целлюлозы более стабильна по сравнению с аморфной и, соответственно, полосы поглощения, характерные для аморфной части, уменьшаются и сдвигаются по частоте сильнее.

На ил. 31 показаны соответствующие сдвиги и изменения в спектрах для тополя в зависимости от возраста доски (времени, прошедшего с момента валки дерева).

Следует отметить, что точность датировки данным методом и даже сама возможность его применения многими специалистами ставится под сомнение.

Повреждения от древесных точильщиков и перевод с дерева на холст

Старые доски основы и рамы картин в процессе хранения обычно подвергаются интенсивной атаке насекомых — жучков-древоточцев. Наиболее сильные повреждения обычно наблюдаются на тополевых, липовых, грушевых и иных «сладких» породах дерева. Гусеницы проделывают в досках многочисленные ходы, а «вылетные» отверстия видны на обороте и торцах доски (не закрытых грунтом или красочным слоем частях) в виде круглых отверстий диаметром 1–2 мм. По форме этих отверстий на задней стороне доски легко судить о том, подвергалась ли доска утончению при реставрациях (в этом случае отверстия имеют эллиптическую форму, или вообще открывается большая часть хода, если он параллелен поверхности доски). По форме отверстий на торцах доски можно, соответственно, судить о том, подвергалась ли доска уменьшению в размере.

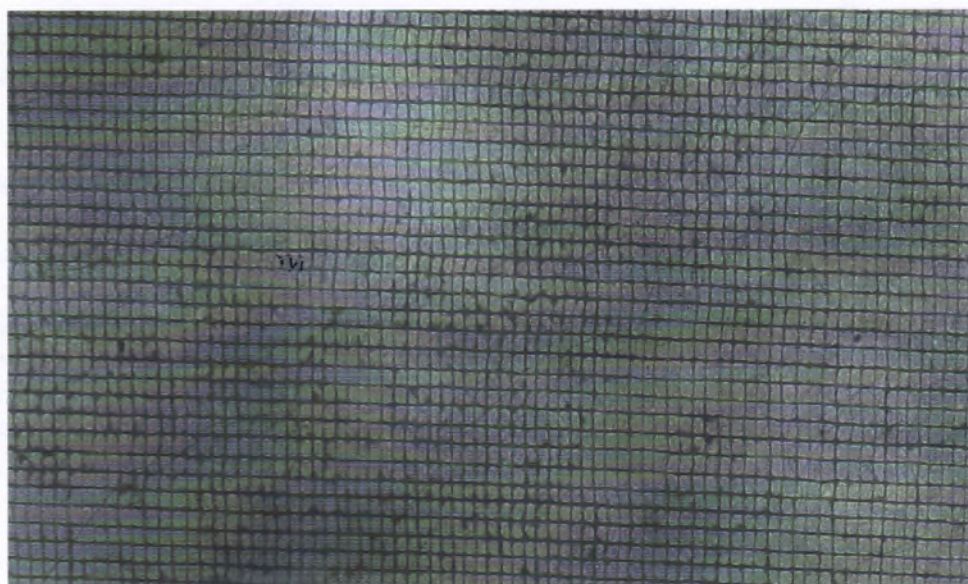


Ил. 32. Рентгеновский снимок фрагмента картины XVII в. (подделка) на дубовой доске, загрунтованной в изъеденном точильщиками виде.

Вылетные отверстия насекомых с лицевой стороны были заполнены грунтом и выглядят на снимке белыми



a



b

Ил. 33. *a* – Рентгеновский снимок с «Мадонны Литта» Леонардо да Винчи, фрагмент. Перевод с дерева на холст с использованием переводного грунта на основе свинцовых белил. На снимке видна фактура переводной серпянки градации толщины переводного грунта и малоконтрастное изображение распределения белил в красочном слое картины;

б – Снимок *a* с увеличением 5^x. Хорошо видна фактура серпянки (цветное воспроизведение см. на с. IV цветной вклейки)

На рентгеновских снимках ходы точильщика выглядят более темными на фоне изображения доски, поскольку древесина в ходах отсутствует. Если на рентгеновском снимке присутствуют отверстия, выглядящие светлыми на фоне изображения доски, то это означает, что они заполнены грунтом, поглощающим рентгеновское излучение сильнее, чем дерево. Если такие светлые отверстия находятся под грунтом, то можно утверждать, что грунтовалась уже поврежденная точильщиком доска, т. е. можно подозревать подделку (ил. 32).

В некоторых случаях деревянная основа картины оказывается настолько сильно разрушенной точильщиками и трещинами, что требуется особое реставрационное вмешательство для спасения произведения. Одним из «радикальных» вмешательств являлся так называемый перевод с дерева на холст. Данная операция получила распространение с конца XVIII в. и осуществлялась по следующей схеме:

- красочный слой картины покрывался красной киноварью, наносимой в водорастворимом связующем так, чтобы краска прошла во все кракелюры;
- красочный слой заклеивался (фиксирувался) тонкой бумагой;
- реставратор соскабливал острым инструментом доску и нижнюю часть авторского грунта, причем утончение доски шло до тех пор, пока не становились заметными красные (заполненные киноварью) кракелюры авторского грунта;
- картина, лишенная деревянной основы, наклеивалась на загрунтованную (обычно свинцовыми белилами) марлю (серпянку);
- серпянка наклеивалась на новый холст. После этого фиксирующая бумага снималась с поверхности картины и кракелюры промывались (не всегда достаточно тщательно) для удаления киновари.

В результате перевода получалась картина следующей структуры: авторский красочный слой, авторский полусоскобленный (сильно утонченный) грунт, переводной грунт (тот, которым грунтовалась серпянка), сама серпянка, холст (новая основа).

Нужно сказать, что перевод являлся очень дорогой реставрационной операцией и, по видимому, по этой причине многие реставраторы им злоупотребляли, переводя вещи, которые не слишком в переводе нуждались.

Рентгеновские снимки с переводных вещей обычно являются почти «слепыми» из-за того, что толщина слоя свинцовых белил переводного грунта много превышает толщину белил в красочном слое картины (ил. 33). В случаях, когда переводной грунт не слишком толстый или содержит мало белил, могут быть получены вполне читаемые снимки, по которым часто можно также судить об удаленной основе (по отпечатку этой несуществующей ныне основы в авторском грунте), в частности, можно определить из скольких досок удаленная основа была собрана, какие имела дефекты, имела ли наклеенную под грунт или стыки паволоку и т. д.

2.2. Основы картин: холст, металл, бумага

В предыдущем параграфе был рассмотрен самый старый с исторической точки зрения тип основы картин — дерево. Живопись на холстах получила распространение много позже. Так, холст в качестве основы стал использоваться в южной Европе (Италии) лишь в конце XV в., а в северной Европе (Германии, Голландии, Фландрии) на 100–150 лет позднее, хотя отдельные случаи его применения имели место и ранее. (Здесь мы не говорим о холстах или фрагментах ткани, наклеивавшихся на картинную доску под грунт с очень раннего

времени.) Нужно отметить, однако, что в середине XVI в. живопись на холстах еще не стала ведущей, главную роль в качестве основы все еще играли доски.

Переход к живописи на холстах, по-видимому, был в основном обусловлен удобством транспортировки картин, о чем писал Вазари, но хронологически этот переход также совпадает с окончательным переходом от темперной живописи к масляной. Новое, быстрее просыхающее связующее вызвало к жизни и новый тип основы, хотя известны случаи использования темперной живописи на холстах и масляной — на досках. Здесь, наверное, нужно говорить об известной инерционности художественных традиций.

Холсты как основа картин вначале стали использоваться в Италии венецианскими художниками. Ранние венецианцы писали преимущественно на пеньковом грубом холсте, хотя Вазари упоминает, что одна из картин Якопо Беллини (1396–1470) написана на полотне, «как это почти всегда принято в этом городе, где обычно редко пишут на деревянных досках, как это делают в других местах». Способ «накладывать краски на полотно», натянутое на подрамник, описывается в «Книге о живописи. Гл. 514/521» Леонардо да Винчи. На холсте написаны и многие поздние картины Рафаэля (1483–1520).

В странах Северной Европы основы из холста стали широко употребляться лишь в XVII в., хотя начало их использования восходит к значительно более раннему времени. Действительно, живопись на холсте клеевыми красками была распространена во Фландрии с XIV в. Мало что сохранилось из таких картин (всего их известно не более 100). В литературе о них обычно говорят как о так называемых *Tuchlein* (слово взято из дневника Дюрера). Иногда для их обозначения используют голландское слово *water-werfdoek*, что означает дословно «холст с водяными красками». Холсты, использовавшиеся для *Tuchlein*, обычно были очень тонкими. Мастера, изготавливавшие такие картины, к художникам не причислялись, в гильдию живописцев Св. Луки в Нидерландах не входили, из чего, вероятно, следует сделать вывод, что «*water-werfdoek*» в качестве «настоящей» живописи современниками не рассматривался, являясь, скорее, ее более дешевым заменителем или, как вариант, способом изготовления удешевленных копий.

Русские мастера, писавшие иконы на досках, также в некоторых случаях использовали холсты, например, для двухсторонних икон, так называемых «таблеток». Как показало исследование «таблеток» XV в. из собрания Новгородского художественного музея, они сделаны из двух склеенных слоев холста и покрыты с обеих сторон довольно толстым грунтом. Однако холст как таковой стал в России главным материалом для основы картин лишь в конце XVII – начале XVIII в.

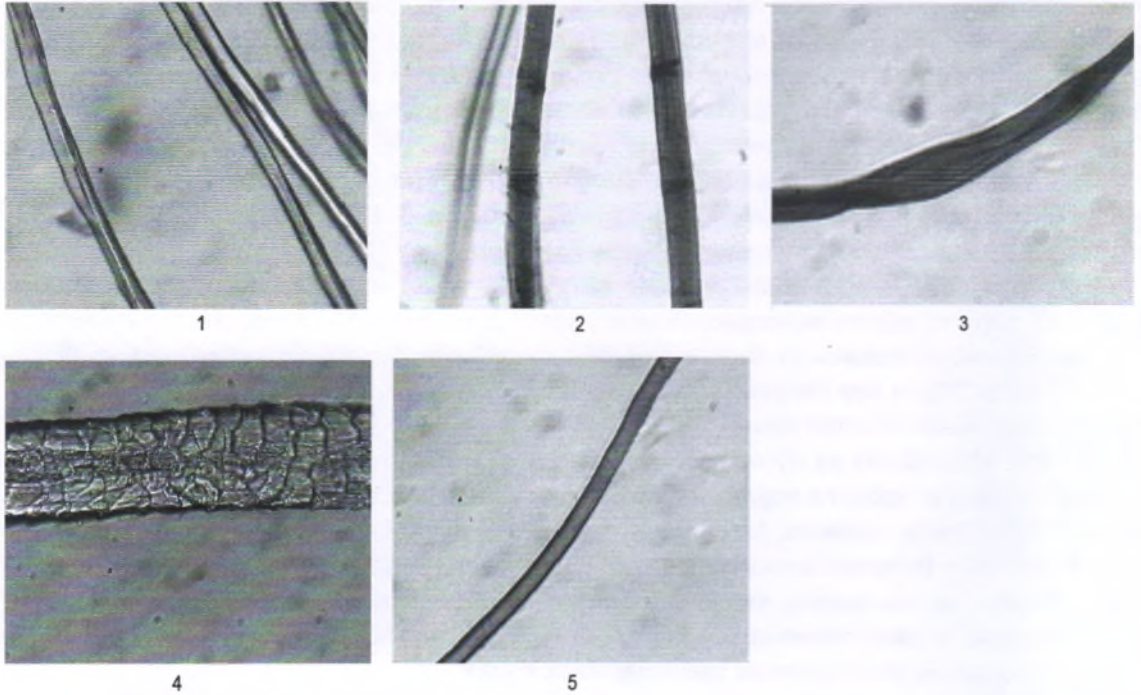
До XIX в. основным материалом для изготовления холстов служили лен и пенька (волокна, полученные из культурной конопли). В редких случаях мог использоваться также шелк. На шелке синего цвета, например, написана картина Пуссена «Успенье Богоматери», на шелке писали и некоторые венецианские художники.

В XIX в. в качестве материала для холстов стали применять хлопок, джут и даже шерсть. Наконец, начиная с конца 1950-х гг. во многих холстах появляется примесь синтетических материалов. Так, часто в живописи второй половины XX в. можно встретить капроновые, лавсановые нити, выдающие позднее происхождение холста.

Анализ нитей холста производится на распушенной нити основы и утка под микроскопом и требует известных навыков в распознавании волокон различных растений. Основными признаками для идентификации волокон являются:

— волокна льна, конопли, джута имеют характерные пояски-узлы в поперечном направлении. Джут выделяется по заостренным концам волокна;

- волокна хлопка закручены относительно оси волокна, напоминают закрученный двухжильный телефонный провод;
- волокна шелка представляет собой узкую ленту;
- волоски шерсти имеют характерные чешуйки на поверхности;
- синтетические волокна отличаются совершенно равномерной толщиной волокна по всей длине (см. ил. 34а).

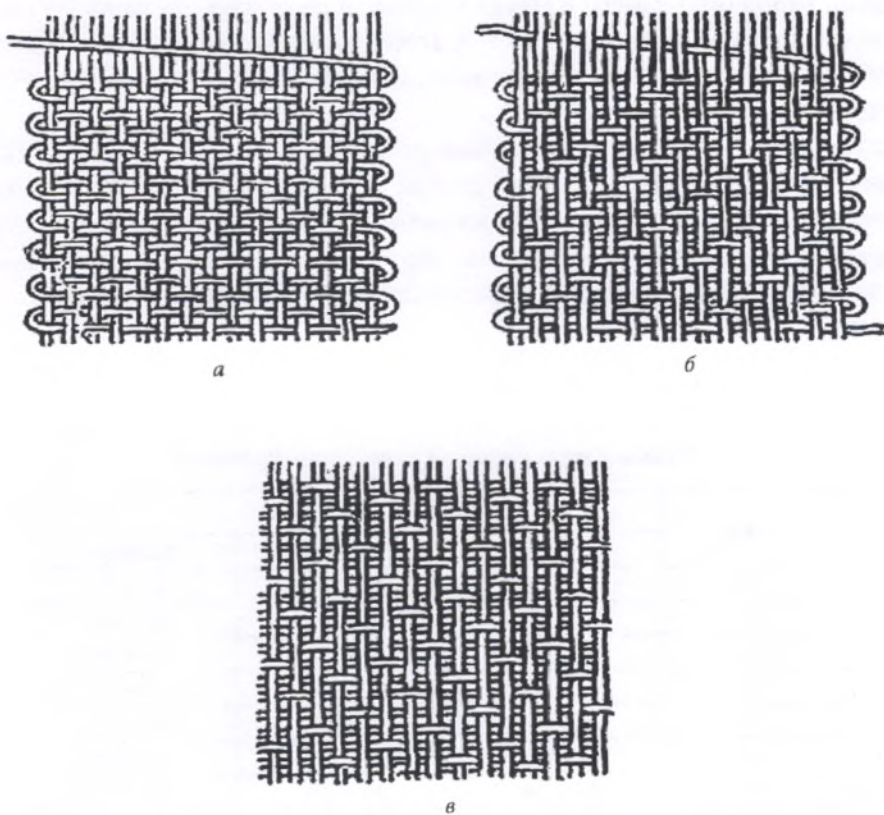


Ил. 34а. Разные волокна под микроскопом (60–100^x): 1 – шелк, 2 – лен, 3 – хлопок, 4 – шерсть, 5 – синтетика

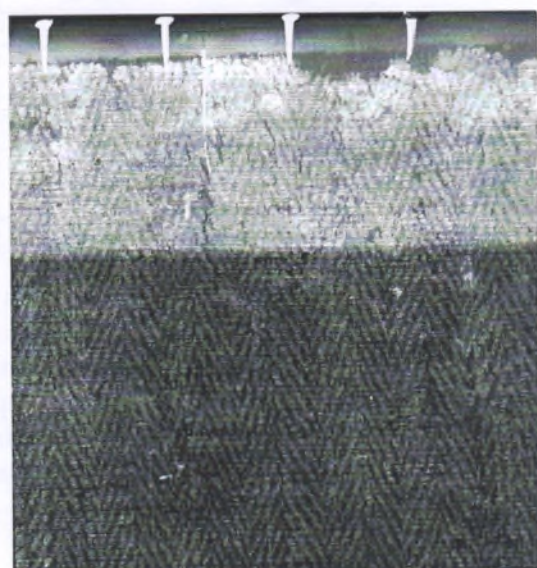
Основные типы плетения холстов приведены на ил. 34б — это полотняное, саржевое и атласное плетение.

Наиболее распространенным типом плетения является полотняное. До второй половины XVIII в. (первый механический ткацкий станок был изобретен в Англии в 1786 г., а жаккардовая машина для тканей узорчатых тканей появилась во Франции лишь в 1805 г.) или точнее, практически до начала XIX в. использовались ручные ткацкие машины. Поэтому старые холсты имеют меньшую плотность и меньшую регулярность, и соответственно большие отклонения от среднего числа нитей на 1 см, измеренного в направлении основы и утка в разных частях холста.

Саржевое плетение встречается гораздо реже, преимущественно с начала XVII в. В Италии саржевые холсты более типичны для венецианской школы, в Голландии и Фламандии встречаются в XVII в. спорадически. Атласное плетение на холстах наблюдается лишь в исключительных случаях. На ил. 35 приведены соответственно рентгеновские снимки картин на указанных типах холстов.



Ил. 346. Основные типы плетения холста: *а* – полотняное, *б* – саржевое, *в* – атласное



Ил. 35. Холсты полотняного (*а*) и саржевого (*б*) плетения на рентгено снимках

Для картин большого размера в Италии, начиная со второй четверти XVI в., применялась практика сшивания холстов из частей. В Нидерланды эта практика пришла лишь на рубеже XVI–XVII вв. Во всех известных нам случаях холсты сшиты встык (без нахлеста) грубой нитью (см. ил. 36).

Фламандские холсты имели стандартные размеры уже в XVII в., но ввиду неясности терминологии перевод размеров в конкретные цифры затруднителен: обычно давалась цена холста в стотерах или стейверах²⁷, или речь шла о холсте «размера Брейгеля» или, например, «размера позолотчиков». Зато стандартные размеры массового производства во Франции, начиная с XIX в., известны хорошо. Эти размеры даны в табл. 16.

Таблица 16

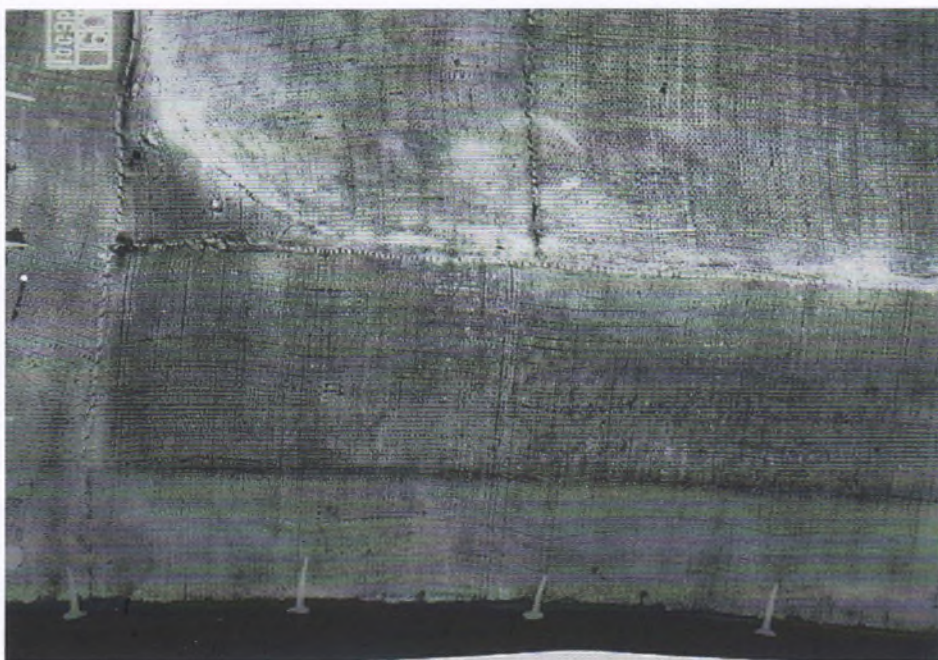
Стандартные размеры холстов во Франции

Номер	Размеры (см)		
	Фигуры	Пейзаж	Марина
1	22 × 16	22 × 14	22 × 12
2	24 × 19	24 × 16	24 × 14
3	27 × 22	27 × 19	27 × 16
4	33 × 24	33 × 22	33 × 19
5	35 × 27	35 × 24	35 × 22
6	41 × 33	41 × 27	41 × 24
8	46 × 38	46 × 33	46 × 27
10	55 × 46	55 × 38	55 × 33
12	61 × 50	61 × 46	61 × 38
15	65 × 54	65 × 50	65 × 46
20	73 × 60	73 × 54	73 × 50
25	81 × 65	81 × 60	81 × 54
30	92 × 73	92 × 65	92 × 60
40	100 × 81	100 × 73	100 × 85
50	116 × 89	116 × 81	116 × 73
60	130 × 97	130 × 89	130 × 81
80	146 × 114	146 × 97	146 × 89
100	162 × 130	162 × 114	162 × 97
120	195 × 130	195 × 114	195 × 97

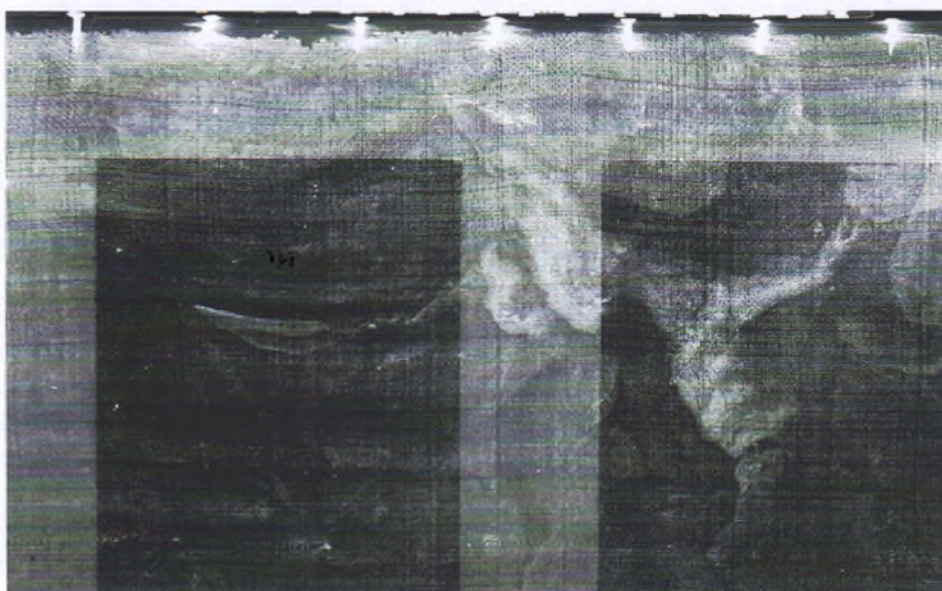
Холсты стареют и приходят в негодность в процессе бытования картины довольно быстро. Как показывает практика, картины подвергаются дублированию²⁸ каждые 70–100 лет и поэтому большинство старых картин доходят до нас в дублированном (и часто неоднократно) виде. Иногда в случаях, когда авторский холст имеет лишь краевые повреждения, полоски нового холста подклеиваются только по краям. Эта операция, в отличие от полного дублирования, называется подведением кромок. Холст после подведения кромок крепится за кромки к подрамнику.

²⁷ Фламандские монеты.

²⁸ Дублированием в реставрационной практике называется наклеивание старого холста на новый. Данная процедура вошла в практику во второй половине XVII в.



Ил. 36. Рентгеновский снимок холста, сшитого встык из четырех кусков



Ил. 37. Холст, загрунтованный на подрамнике.
Видны вытяжки холста на гвоздях в верхней части подрамника

Оборотная сторона авторского холста на дублированной картине закрыта дублировочным холстом и изучению невооруженным глазом недоступна. На рентгеновских снимках (см. раздел о рентгенографии), однако, видна фактура только авторского холста,

а дублировочный холст или подведенные кромки не имеют заметного контраста. Причина состоит в том, что при анодных напряжениях рентгенографии картин 20–40 кВ холсты вообще прозрачны для рентгеновского излучения (заметного поглощения не имеют) и контраста на снимках не дают. На снимках же виден «отпечаток» холста в грунте, а соответствующие нитям перепады грунта по толщине хорошо читаются из-за заметного поглощения рентгеновского излучения материалом грунта. По этой причине такие детали, как неравномерность толщины и узелки нитей, нерегулярности плетения, плотность холста, число нитей по основе и утку легко могут быть зафиксированы.

Когда холст грунтуется на подрамнике, краевые вытяжки на местах крепления (около гвоздей, фиксирующих холст) оказываются хорошо видны на рентгеноснимках. Образуются так называемые «гирлянды» — нарушения параллельности нитей. По наличию или отсутствию гирлянд (ил. 37) можно судить, был ли холст уменьшен по сравнению с авторским размером (т. е. не отрезаны ли края при реставрационном переносе холста на новый подрамник).

Если холст грунтовался на столе, то, разумеется, краевых вытяжек на нем не будет, но зато на торцах подрамника невооруженным глазом будет виден загрунтованный холст. То же самое будет наблюдаться и в случае использования фабрично загрунтованных холстов, появившихся в Европе в конце XVIII – первой четверти XIX в.

Основы из металла

В прошлом мастера некоторых школ использовали для живописи основы из металла. Живопись на таких основах не получила большого распространения из-за большого веса основы, относительной ее дороговизны и не слишком хорошего сцепления красочного слоя с основой.

Наиболее распространенным металлом эпохи Средневековья было железо, но в качестве основы под живопись оно использовалось редко, преимущественно для изображения гербов и девизов. По железу, а с XVIII в. — по луженому оловом железу, писали темперой, маслом в масляно-смоляном связующем. Примерно с середины XIX в. в качестве основы могло использоваться оцинкованное железо, а живопись на такой основе часто неточно называется живописью «на цинке».

Наибольшее распространение примерно со второй половины XVI в. в Европе получила живопись на медных пластинах. Пластины выковывались из почти чистой меди (99% или еще более высокой чистоты) вручную, и поэтому на обороте всегда видны несколько зашлифованные следы ударов молотка. Если следыковки не видны, то можно предположить, что лист изготовлен прокаткой — процедурой, получившей распространение в значительно более позднее время.

Поверхность медной доски под живопись не должна была быть слишком гладкой, чтобы обеспечить хорошее сцепление с грунтом или красочным слоем, но в то же время поверхность не должна была иметь слишком больших зазубрин, могущих быть заметными на поверхности картины. Нам часто встречались пластины, намеренно процарапанные под живопись, а в отдельных случаях использовались даже пришедшие в негодность гравировальные матрицы. Поверхность медной пластины грунтовалась тонким слоем свинцовых белил в масле. Иногда грунт может отсутствовать, и красочный слой лежит непосредственно на пластине. В таких случаях пластина обычно протиралась чесночным соком, способствующим очень хорошему сцеплению с красочным слоем.

Раньше других на медных пластинах стали писать итальянские мастера. Некоторые работы Караваджо (1560–1609), Караччи (1555–1623), Гвидо Рени (1575–1642) выполнены на меди. Согласно Вазари, на меди писал и более ранний мастер — Себастиано дель Пьомбо (1485–1547).

В Голландии и Фламандии живопись на меди появилась на 20–30 лет позже, чем в Италии, т. е. в последней четверти XVI в., а ее расцвет приходится на XVII в. В этих странах на меди работали почти все выдающиеся мастера, и произведения на медных досках считались наиболее ценными. Сохранность многих дошедших до нас работ поразительно хорошая, а кракелюр почти отсутствует, вопреки распространенному мнению о плохом сцеплении металла и живописи. Напротив, сцепление оказывается особенно прочным, по-видимому, из-за образования медных производных смоляных кислот, так называемых резинатов меди, в области контакта меди и живописи. Если эта гипотеза верна, то связующим грунта на меди являлась, скорее всего, масляно-смоляная смесь, а не чистое масло.

В отличие от деревянных досок металлические пластины клеймились гораздо реже. Известно всего четыре клейма на оборотах пластин: антверпенская марка с клеймом мастера PV и годом 1605, клеймо мастера Peter Stas, клеймо с инициалами KW и клеймо с монограммой IM, разделенной вертикальной чертой поднятого вверх числа 4 над двумя косыми Андреевскими крестиками (ил. 38).



Ил. 38. Клеймо на обороте металлической основы картины

К XIX в. живопись на медных основах почти исчезает и присутствует (наряду с чаще встречаемыми в это время пластинками из слоновой кости) лишь в одном жанре — портретной миниатюре. Следует заметить, однако, что сохранность портретных миниатюр на меди обычно плохая. На таких миниатюрах наблюдаются многочисленные осыпи, что, по-видимому, связано с использованием в качестве связующего материалов, более подходящих для миниатюрного письма, нежели масляно-смоляные смеси, и, соответственно, дающих худшее сцепление с металлической основой.

Основы из бумаги картона и пергамента

Кроме дерева, холстов и металла основой для живописи также служили пергамент и бумага. Несмотря на то, что в Европе вплоть до VII в. в качестве материала для письма использовали папирус, уже в первые столетия нашей эры распространился пергамент — тонко выделанная кожа различных животных. Название происходит от греческого города Пергам, где уже во II в. производство пергамента приняло широкие размеры.

Пергамент мог быть белым с обеих сторон («немецкий»), белым с одной стороны и желтым с другой («итальянский»). Встречаются также пергаменты, окрашенные в фиолетовый, пурпурный и иные цвета. О подготовке пергамента под живопись говорится в книге Ченино Ченнини, описавшем процесс шлифовки пергамента под живопись.

Наибольшее распространение пергамент получил в рукописях, где отдельные листы имели искусно выполненные живописцами заставки, инициалы, концовки и т. п. Однако пергамент использовали не только в рукописях, но и как основу под живопись: в Лувре имеется «Портрет Анны фон Клеве» работы Ганса Гольбейна Младший. (1497–1543), в Милане — набросок Креспи (1665–1747), в Бергамо — наброски Аннибале Каррачи (1560–1609), Веронезе (1528–1588) и других мастеров, выполненные на пергаменте. На пергаменте написано небольшое «Распятие» Веронезе. В XVIII в. на пергаменте работали Лиотар, Менгс и другие художники.

Гораздо большее применение в живописи по сравнению с пергаментом нашли бумага и родственная ей материал — картон. Из Китая через арабские страны бумага впервые попала в Испанию, где в 1154 г. и была изготовлена первая в Европе бумага. Во Франции ее стали выработать в 1189 г., в Италии, в Генуе — в 1235 г., а затем в Фабриано в 1276 г. были построены первые бумажные мельницы. В Германии производство бумаги началось в Нюрнберге в 1390 г., но немецкая бумага по качеству не могла конкурировать с французской и итальянской, поэтому Германия экспортировала итальянскую бумагу вплоть до конца XVI в. Англия же собственной бумаги не имела до конца XVII в. и ввозила ее из Франции. Экспорт бумаги из Франции до середины XVII в. был преобладающим в странах Европы, а с XVII в. ведущим экспортером бумаги стала Голландия.

В Россию бумагу ввозили из Италии уже в XIV в., а в XV в. ее экспортировали из Франции, Германии и Польши. С XVI в. использовалась и голландская бумага, которая при Петре I вытеснила весь импорт из других стран. Собственная бумажная мельница появилась в России лишь в XVII в. Так, в середине XVII в. стала работать «государева мельница» на реке Яуза. Несколько бумажных фабрик было построено при императоре Петре I, но основная масса бумаги по-прежнему ввозилась из других стран.

С ранних времен и до середины XIX в. бумагу изготавливали из тряпичной массы льна, конопли, а позднее — хлопка. Тряпичное волокно измельчали, гноили в воде, чтобы сцепление между волокнами стало наименьшим, и массу сливали в деревянный ящик с сетчатым дном. Высохшая масса могла допрессовываться и представляла собой фактически бумагу. Поверхность бумаг могла пропитываться клеем и отбеливаться на солнце. Часто также практиковался слив бумажной массы на войлок. Затем войлок вместе с бумажной массой скатывался в цилиндры: тем самым из него отжимали воду. Механический процесс с движущейся сеткой и валами-каландрами окончательно вытеснил ручной способ только к XX в. Однако даже в настоящее время некоторые специальные партии бумаги небольших художественных фирм делаются ручным отливом.

В середине XIX в. произошел переворот в бумажной промышленности. С 1848 г. стала использоваться возможность производства бумаги из механически перетертой массы древесины. Основная техническая трудность в этом процессе состоит в том, что в древесину входит, кроме необходимых для изготовления бумаги волокон целлюлозы, также лигнин, находящийся в межволоконном пространстве и скрепляющий волокна целлюлозы. Лигнин необходимо максимально возможно удалить, что достигается обычно использованием щелочи — каустической соды. Пожелтение бумаги в процессе старения, между прочим, зависит в основном от содержания в ней остаточного лигнина. Первоначально древесину

применяли лишь в качестве примеси к тряпичной массе, но уже во второй половине XIX в. разработали химические способы извлечения целлюлозы из дерева, и начиная с 1870-х гг. бумагу изготавливали из дерева.

В зависимости от требуемых от данного сорта бумаги свойств в бумагу могут вводиться различные наполнители: обычно каолинит, мел, барит.

При отливе бумага ложится на сетку ровным слоем, а на выпуклой проволоке слой оказывается тоньше. Поэтому на бумаге ручного отлива, если посмотреть лист на просвет, всегда видны более светлые следы сетки. Используя эту особенность, итальянские бумажники еще с конца XVIII в. стали укреплять на проволочной сетке разнообразные рисунки. Эти рисунки также видны на просвет и называются «водяными знаками» или филигранью. Филигрань нельзя ни уничтожить, ни подделать, и поэтому, например, ее используют и в настоящее время на денежной бумаге, на специальных государственных бланках и т. п.

Первые филигранные рисунки были просты по рисунку (крестики, кружочки, палочки, буквы) и изготавливались из тонкой проволоки. В XIV в. появились более сложные филигранные — головы животных и человека, лилии и т. п. Позднее, примерно с середины XVI в. появились даты, фамилии фабрикантов. Филигранные рисунки часто оказываются полезным средством для датирования бумаги, хотя какой-либо единой более или менее полной базы данных по водяным знакам пока не создано.

Первые сведения о применении бумаги в качестве основы под живопись относятся к началу XII в. и даны в трактате Теофила. Подробнее о работе на бумаге углем, свинцовым штифтом, пером и акварелью говорится в книге Ченнини. Этот автор также подробно описывает письмо красками на бумаге и миниатюрную живопись.

К наиболее старым живописным работам на бумаге относится этюд головы в Лувре, приписываемый школе Леонардо. О живописи на бумаге, между прочим, можно найти сведения и в книге самого Леонардо. В технике смешанного связующего написан картон размером 359 × 773 см для шпалеры «Шествие со слонами» Джулио Романо (1492–1546) в Эрмитаже. В Германии на бумаге писали Ганс Гольбейн Старший (1465–1524) (темперой), Лукас Кранах Младший (1515–1586). В частности, две работы Кранаха маслом на бумаге и картоне хранятся в Дрезденской галерее. В XVII в. число подобных картин увеличивается. На бумаге работают голландские и фламандские художники, в частности, известны этюды Я. Иорданса и Ф. Франкена. В XVII–XIX вв. число картин на картоне и бумаге возросло еще больше.

Картон и бумага стали привычными материалами и для русских художников. Если в начале XIX в. картоном пользовались нечасто и главным образом для небольших по формату картин (В. Л. Боровиковский, О. А. Кипренский), то позже эти материалы широко использовались в эскизах и набросках. Широкому применению картона способствовало и то, что многие фирмы, торгующие художественными материалами, наряду с грунтованными холстами с середины XIX в. стали выпускать фабрично загрунтованный картон, специально предназначенный для живописи.

При исследовании бумаги с целью экспертизы обычно определяют следующие признаки:

- вид целлюлозных волокон и примеси в бумажной массе (в частности, тряпичная бумага). Вид волокон определяется по морфологическим признакам под микроскопом. Микроскопическое исследование также важно для определения технологических особенностей изготовления картона;

- с помощью микрохимического или ИК-спектрального анализа определяется присутствие и вид проклейки, если таковая присутствует;

— признаки машинного или ручного изготовления. На бумаге машинного изготовления обычно наблюдается эффект ориентирования волокон в направлении движения сетки;

— рентгенофлюоресцентный анализ бумаги показывает примеси различных металлов, присутствующих в бумаге из-за трения о проволоку сетки и небольшой растворимости этой проволоки. Обычными примесями являются медь или/и железо. Обнаружение примесей цинка и меди, однако, может свидетельствовать об использовании латунной проволоки, т. е. такая бумага едва ли могла быть изготовлена до первой половины XVIII в. Присутствие цинка и железа в отсутствие меди говорит об использовании оцинкованной железной проволоки, что характерно для конца XIX в. или более позднего времени. В качестве антисептика в бумаге часто присутствует мышьяк;

— анализ (рентгенофлюоресцентный, электронномикроскопический или зондовый) дает информацию о наполнителе, если таковой присутствует. Присутствие барита (бария и серы) или окиси цинка свидетельствуют о позднем (грубо говоря, после середины XIX в.) происхождении бумаги;

— наличие филиграней может давать прямую информацию о производителе и времени производства.

2.3. Состав и структура грунта картин. Подготовительный рисунок и подмалевок

В предыдущем параграфе мы рассмотрели основные типы основы картин. Здесь мы рассмотрим следующие за основой составляющие структуры картин — грунт и имприматуру (см. ниже), а также подготовительный рисунок.

Основа относительно редко служит непосредственным носителем красочного слоя. Будь то дерево или холст, на них наносится грунт — следующий элемент в построении произведения живописи.

Грунт имеет важное назначение в технике живописи. Во-первых, грунт должен обеспечить хорошее сцепление красочного слоя с основой, во-вторых, характер поверхности грунта (гладкая или шероховатая, скрывающая собственную фактуру основы или нет) во многом определяет фактуру законченной картины и, наконец, в-третьих, цвет грунта во многом определяет тип подмалевка и колорит будущего произведения.

Ченнини, например, считал, что умение «грунтовать гипсом, шлифовать и полировать гипс» лежит в основе мастерства художника. Эта точка зрения, разумеется, устаревшая, тем не менее технически справедлива в том смысле, что грунт является основным фактором, определяющим устойчивость картины (состояние сохранности) к влиянию многолетних колебаний относительной влажности и температуры окружающей среды.

Собственно грунт обычно состоит из двух составляющих — неорганического наполнителя (смесей гипса, мела, белил, некоторых художественных пигментов и пр.) и органического связующего (клея, масла, смолы и пр.). Однако к грунту можно относить еще несколько технологических слоев: слой клея — проклейку основы, связующую грунт с основой, вторую проклейку по поверхности грунта, и, наконец, имприматуру. С этой точки зрения имприматурой следует называть верхний слой грунта, хотя некоторые реставраторы называют ее вторым слоем грунта, а настоящей имприматурой называют первые прописи.

Имприматура может наноситься поверх грунта в качестве слоя, изолирующего красочный слой от грунта. Например, на белых клеевых грунтах старых мастеров часто можно встретить имприматуры, представляющие собой лишь тонкий слой свинцовых белил в масле («масляная имприматура»). Масляная имприматура имеет чисто изолирующую функцию, она предотвращает чрезмерно быстрое всасывание масла из масляного красочного слоя в «сосущий» клеевой грунт и наносится по всей поверхности грунта. На белом масляном грунте, вошедшем в употребление в середине-конце XVIII в., белая масляная имприматура в качестве самостоятельного слоя, естественно, теряет свой смысл.

Имприматура, выполняя изолирующую функцию, в то же время может иметь собственный цвет, отличный от цвета грунта, а наноситься может как локально, так и по всей поверхности. Например, цветная имприматура может наноситься на белый или цветной грунт. Она имеет важное значение, определяя выбор типа подмалевка, сам метод живописи и колорит законченного произведения.

Тип подмалевка на картине в зависимости от типа и цвета грунта/имприматуры должен варьироваться. Существует несколько типов подмалевка. Рассмотрим эти типы.

Классический подмалевок характерен для картин мастеров XIV–XVI вв. и делается следующим образом. На белый грунт наносится подготовительный рисунок (углем, свинцовым штифтом и т. п.). Рисунок покрывается сверху тонким прозрачным слоем краснокоричневой имприматуры, нанесившийся в смоляном или масляно-смоляном связующем. Ее тон должен был соответствовать общему тону задуманной картины. Собственно подмалевок делался тонкими слоями свинцовых белил и мог включать детали, выполненные и краской более темной, чем имприматура. Такой подмалевок обычно имеет заметный контраст на рентгено снимке.

Подмалевок высветлением характерен для живописи эпохи барокко и наносился по темным грунтам. Этот подмалевок делался чистыми свинцовыми белилами, а самым темным тоном являлся собственный тон грунта. Высветленный подмалевок имеет очень высокий контраст на рентгено снимке.

Лессировочный подмалевок (лавирование) может выполняться слабokraющей краской коричневого тона, например, сепией по светлому (в частности, белому) грунту. Лессировочный подмалевок может служить либо для общей передачи светотеневого решения произведения, либо с его помощью можно решить всю форму. Коричневый лессировочный подмалевок часто встречается на картинах XV–XVII вв., вплоть до того времени, когда стали писать по темным грунтам. Заметного рентгеновского контраста такой подмалевок не имеет.

Подмалевок, выполняемый красками, смешанными на палитре. Этот вид подмалевка может выполняться как монохромно (kraющей краской одного тона), так и в цвете — смесями красок разных цветов, приготавливаемыми на палитре.

С конца XVIII – начала XIX в., когда перестали писать по темным грунтам и вновь перешли на белые, чаще стали применять монохромный подмалевок, при котором форма получается с помощью серых тонов, изготавливаемых отдельно смешением черного и белого (белил) на палитре. По мнению Б. Сланского, такой подмалевок может наноситься по серым грунтам, и при этом художник «мало считается с оптическим строением слоев на картине». Как правило, такой подмалевок основательно покрывается последующими прописями и не заметен на законченной картине, т. е. его цель состоит только в том, чтобы придать художнику большее удобство и уверенность при написании произведения. Рентгеновские снимки такого подмалевка хорошо передают светотеневую моделировку картины.

В цвете данный вид подмалевка выполняется масляными красками разных цветов, смешиваемыми на палитре. Подмалевок отличается от завершения возможно лишь меньшим числом цветовых градаций. Использовался в конце XIX – XX в. На рентгено снимках определенных очертаний, как правило, не передает из-за относительно хаотического содержания свинцовых белил в красках разных цветов.

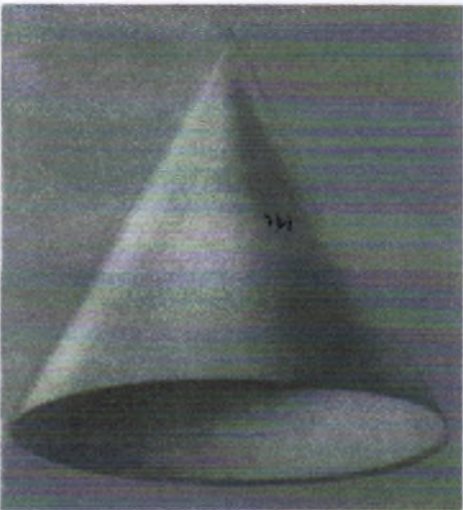
На ил. 39 приведены основные типы подмалевка.



1



2



3



4

Ил. 39. Основные типы подмалевка по Б. Сланскому:

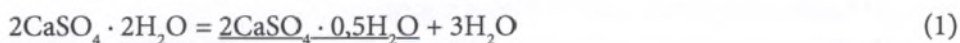
1 – лессировочный подмалевок (лабиринт) по нейтрально-серому грунту; 2 – подмалевок высветлением по коричневому грунту; 3 – комбинация лабиринта и высветления по темно-желтому грунту; 4 – подмалевок градациями серого тона, приготовленными на палитре по серому грунту (цветное воспроизведение см. на с. V цветной вклейки)

Грунты, их связующие и наполнители

В течение нескольких столетий, когда в качестве основ преобладали доски, связующим грунта служил животный клей, а наполнителем на юге Европы (в Италии, Испании) был гипс, а в странах Северной Европы (Нидерландах, Германии, Англии) — мел. В некоторых художественных школах, например, во Франции и в России, применялись оба этих материала.

Наиболее ранний из дошедших до нас рецептов клеевого грунта, наполнителем которого служил пережженный гипс, относится к XII в. и содержится в трактате Феофила. В дальнейшем пережженный гипс для грунтовки досок упоминается весьма часто у других авторов. Так, согласно Дионисию, гипс, выбираемый для грунтов, должен был «белым и стеклянным». На самом деле, по-видимому, реально присутствующий в природе минеральный гипс не был слишком белым, и поэтому примеси приходилось выжигать, для чего гипс подвергался длительному обжигу («2–3 дня!») в «докрасна раскаленной печи». После обжига гипс вынимали, мелко растирали и «отмучивали» в воде до момента, пока гипс не садился на дно сосуда. «Отмученный» гипс собирали и могли снова подвергнуть тому же процессу. Готовый гипс тщательно перетирали и использовали для грунтовки.

Если рассмотреть описание Дионисия с химической точки зрения, то минеральный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при обжиге должен потерять воду и перейти в полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или безводный сульфит кальция CaSO_4 :



Первый из этих продуктов хорошо известен всем формовщикам как алебастр. Он быстро схватывается с водой при отмучивании и дает снова гипс. Второй продукт называется «мертвый гипс» или ангидрит, поскольку он почти теряет способность соединяться с водой. Первая из указанных реакций проходит при температурах 150–180° С. Что касается «докрасна раскаленной печи», то в ней скорее проходит реакция (2) и окончательным продуктом будет ангидрит, который при нормальной длительности отмучивания с водой не прореагирует. Следовательно, если действовать согласно указаниям Дионисия, то окончательным продуктом производства будет ангидрит состава CaSO_4 .

Гипси ангидрит — это минералы, имеющие разные параметры кристаллической решетки и разную поляризуемость молекул. Поэтому они легко и независимо идентифицируются посредством рентгенофазового анализа или по спектрам рамановского рассеяния (о рентгеноструктурном и рентгенофазовом анализе и рамановском рассеянии см. в разделе об идентификации пигментов и о драгоценных камнях). Некоторая статистика применения рентгенофазового анализа показывает, однако, что в грунтах большинства итальянских картин XIV–XVI вв. присутствует не чистый ангидрит, а смесь ангидрита с гипсом в соотношениях (6:1–1:1). Из этого следует, что обжиг материала проводился в большинстве случаев при недостаточно высокой температуре. Впрочем, на некоторых картинах и иконах встречаются как почти чистый ангидрит, так и почти чистый гипс, что должно свидетельствовать об очень хорошем и, возможно, неоднократном обжиге в первом случае и об очень плохом, или его полном отсутствии, во втором. Так, грунт девяти из десяти венецианских картин XIV–XVI вв. полностью состоял из гипса и лишь одной — из смеси гипса и ангидрита в соотношении 1:1. Для флорентийской школы того же периода картин с чисто гипсовым грунтом не найдено, зато существуют картины с грунтом из чистого ангидрита. То же характерно и для умбрийской школы.

Наиболее полно процесс грунтовки картин описал Ченнини (посл. четверть XIV в.). Доска сначала покрывалась грубым гипсом. Затем этот грубый гипс просеивали и, растерев на плите с мездровым или пергаментным клеем, наносили на предварительно проклеенную доску, включая ее торцы и обратную сторону. После того, как грунт просыхал, поверхность выравнивали специальным ножом или скребком и покрывали тем же, но хорошо очищенным, мягким, тонко перетертым гипсом. Последний предварительно держали в воде в течение двух месяцев, «чтобы он погасился и из него ушло всякое тепло». Из этого указания следует, что мягкий «как шелк» гипс до месячного выдерживания в воде был обожженным, т. е. он содержал алебастр и, возможно, ангидрит. Однако после такого длительного воздействия воды он должен был представлять собой более или менее чистый гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тем самым в пробе такого грунта, если она отобрана без учета послойной структуры, будут присутствовать и ангидрит (из нижнего слоя «грубого гипса»), и чистый гипс (из верхнего). Возможно, в этом и состоит причина столь варьирующихся результатов по соотношению гипса и ангидрита в анализе. Безусловным фактом, однако, является полное отсутствие во всех известных гипсовых грунтах алебаstra. Это дает основания считать, что после обжига гипс всегда подвергался отмучиванию в воде перед использованием в грунтах картин, поскольку трудно допустить, что во всех случаях присутствовавший алебастр полностью связывался с водой из связующего грунта (водного раствора животного клея) и переходил в гипс. После нанесения нескольких слоев (согласно Ченнини, восьми слоев) грунт выравнивали и шлифовали. В результате обработки грунт должен был быть «белым, как молоко и гладким, как слоновая кость».

Тыльную сторону доски и торцы покрывали грунтом не только в Италии, но и в Германии, Голландии, Франции. Если обратная сторона доски не служила основанием для живописи, то грунт на нее наносили слоем, гораздо более толстым, чем на лицевую сторону. Часто наружные слои грунта на обороте делали цветными.

После шлифовки клеевой грунт, начиная с XIV в., обычно покрывали тонким слоем масляной имприматуры, носившей характер изолирующего слоя (см. выше). В качестве имприматуры могли использоваться как свинцовые белила, так и другие краски, на что указывал и Леонардо да Винчи, который предлагал использовать в качестве грунта (имприматуры) смесь белил и джаллорино, т. е. желтой краски, а на его картине «Св. Анна» использовано локально несколько цветов имприматуры. Таким образом, цветные имприматуры появились в Италии еще в эпоху Возрождения.

Новый способ грунтовки, подразумевающий использование цветной имприматуры, характерный для эпохи становления масляной живописи в Италии (вторая половина XV в.), рекомендует и Вазари. В частности, после грунтовки гипсом грунт несколько раз покрывали жидким клеем и поверх наносили смесь сохнущих красок — белил, джаллорино и terra ди Кампанья (вероятно, земляная краска типа охры).

Отличие от досок холсты грунтовали несколько иначе. Основное различие состояло в том, что на холсте грунт должен быть гораздо более тонким и эластичным. Согласно трактату Ираклия, холст окунали в раствор клея, затем отжимали и давали высохнуть, после чего покрывали слоем, состоящим из смеси клея, гумми²⁹ и яйца. Затем начинали процесс работы красками. Способ писать на проклеенных холстах применялся и позже в Нидерландах, Германии, Испании, Италии и Португалии. Ченнини рекомендует для холста грунт, состоящий из тонкого гипса, крахмала или сахара, стертых с мездровым клеем.

²⁹ Гумми — высокомолекулярный углерод, являющийся главным компонентом экссудатов (соков, выпотов), выделяемых растениями при механических повреждениях коры или заболеваниях.

Чем меньше грунта будет на холсте, тем лучше. Поэтому грунт должен был лишь заполнять поры холста, только чтобы выровнять поверхность под красочный слой. А согласно Вазари, холсты покрываются гипсом, только если они остаются «неподвижными на одном месте, так как, если их свернуть, то гипс растрескается». В остальных случаях для грунта картин на холсте «изготавливается паста из муки с ореховым маслом, в которую подсыпают два или три раза толченых свинцовых белил, затем холст смазывают три или четыре раза от края до края жидким клеем, после чего ножом накладывают эту пасту, а ноздреватости сглаживаются рукой художника. После этого еще один или два раза покрывают жидким клеем, а затем мастикой или имприматурой».

Все разновидности грунтов с оптической точки зрения можно разделить на три основные категории: светлые грунты (белые, жемчужно-серые, кремовые), темные грунты (от красного до темно-красно-коричневого) и, наконец, грунты, цвет которых не играет роли в процессе создания произведения.

В течение нескольких столетий грунт европейских мастеров, независимо от того был ли он меловым или гипсовым, сохранял белый цвет. Свойства светлого грунта, однако, полностью оптически выявляются, когда по нему пишут прозрачными красками. Для густых, корпусно проложенных красок цвет грунта не имеет значения.

Появление цветных имприматур изменило и характер грунта. Сначала грунт оставался светлым — белым, сероватым или телесного цвета. Примерно с середины XVI в. цвет грунта изменился. Получили распространение темные грунты и/или имприматуры на светлых грунтах — вплоть до красных болюсных или коричнево-черных. Темные грунты первыми, по-видимому, стали использовать мастера Болонской школы и Венецианской школы — Караччи, Пальма Джованни. Если Корреджо еще писал на средних грунтах коричневых, серых тонов, то Тинторетто, Бассано, мастера школы Караччи и их последователи пишут уже по красному, красно-коричневому и темно-серому грунту. Итальянские пейзажисты XVII–XVIII вв. (Каналетто, Белотто, Гварди) использовали золотистые грунты, в частности золотистые и красные. Просвечивая сквозь красочный слой, такие грунты хорошо передавали теплые тона, усиливая в то же время холодные голубоватые тени. В то же время Белотто использовал и традиционные белые грунты. В принципе, цветные грунты широко использовались в живописи до второй половины XVIII в.

Нужно иметь в виду, что в процессе старения показатель преломления связующего растёт, что приводит к уменьшению кроющей способности красок (краски становятся более прозрачными), и влияние темного грунта на общий колорит картины делается сильнее, чем задумано автором. В результате картины темнеют, контраст белил возрастает.

Как уже указывалось, севернее Альп в грунтах вместо гипса использовался мел.

По свидетельству Карела Ван Мандера (конец XVI в.), старые нидерландские мастера на загрунтованную клеевым меловым грунтом доску наносили рисунок «черной водяной краской», а поверх него — имприматуру телесного цвета, через которую рисунок просвечивал. Толщина такой имприматуры обычно не превышала 8–10 микрон.

Совершенно иные результаты дает исследование грунтов картин стран Северной Европы XVII в. Например, согласно сведениям Ю. Гренберга, грунты Рембрандта можно разделить на четыре группы:

— меловые грунты светлых тонов, в том числе серые. В составе могут присутствовать и свинцовые белила. Связующее — животный клей;

— грунты из свинцовых белил, не содержащие мела. Иногда содержат примеси охры или черного пигмента. Связующее — масло;

— охристый грунт (желто или красно-коричневый, темно-серый, серо-коричневый) содержит значительное количество охры в смеси со свинцовыми белилами и мелом. Связующее — масло, возможно, в смеси со смолой;

— кварцевый грунт. Основная часть — кварц до 80% (песок). Примеси каолинита, кальцита и других минералов — спутников кварца. Связующее — масляно-смоляное.

Меловые грунты у Рембрандта встречаются в основном до 1650 г., охристые использовались как до так и после 1650 г., так же как и редко встречающиеся грунты на основе свинцовых белил. Кварцевый грунт встретился до 1650 г. лишь однажды, но после 1650 г. — в 13 случаях, причем только в картинах на холсте.

Цветные грунты Рембрандта не исключают присутствия имприматуры. Например, на «Данае» на красно-коричневый грунт нанесена серая масляная имприматура, имеющая наполнителем свинцовые белила с сажей. В некоторых случаях поверх оранжево-красной имприматуры нанесен дополнительно ровный черный слой.

Грунт картин на деревянной основе у Рубенса близок к традиционным старым нидерландским. Он состоит из смеси мела (часто с гипсом) и животного клея, а поверх проложен слой сиккативного масла³⁰. Поверх часто наносилась темно-серая, серебристо-серая или коричневая имприматура. На холстах Рубенс писал по жемчужно-серой тонировке, наносимой одновременно с масляным грунтом. Часто он использовал и грунт коричневого цвета. Грунтовку с умброй почти всегда применял Ван Дейк, независимо от того работал ли он на клеевом грунте на доске (ранний период) или по масляному грунту на холсте (после возвращения из Италии).

Много нового в изготовление грунтов внес XIX в. Грунтованный холст уже в начале века можно было купить в каждом большом европейском городе. Грунты наносились на довольно тонкий и плотный холст, создавая гладкую поверхность. Холст проклеивали, сушили, шлифовали пемзой и наносили ровный слой масляной краски — обычно свинцовых белил с примесью виноградной черной и охры. Иногда использовался и каолиново-крахмальный грунт, без свинцовых белил и масла.

В качестве наполнителя грунта, помимо мела, гипса, свинцовых белил, в XIX в. начинают применять цинковые и баритовые белила. Цинковые белила в смеси с другими составляющими в грунтах появились в конце 1830 – начале 1840-х гг., т. е. примерно на 20–30 лет раньше, чем их стали использовать в живописи. В конце XIX в. появились фабричные холсты, загрунтованные чистыми цинковыми белилами.

Один из наиболее ранних случаев использования баритовых белил в грунте зафиксирован в 1817 г., а с 1830-х гг. баритовые белила в грунтах в смеси с мелом встречаются постоянно.

С появлением готовых загрунтованных холстов европейские художники отказались от разнообразия тонированного грунта. Наиболее характерным стал масляный грунт, выпускаемый на первых порах с подцветкой. Начиная с 20–30 гг. XIX в. все шире входит в обиход фабричный белый грунт. Он встречается у живописцев всех стран и на подавляющем большинстве полотен импрессионистов.

Кроме клеевых и масляных грунтов в XIX в. появились так называемые эмульсионные грунты, в состав которых входило масло, эмульгированное в казеиновом клее. Рецепты кле-емасляных эмульсионных грунтов появляются в конце XIX в., а особенно много их становится в XX в. в связи с расширившимся производством фабрично загрунтованных холстов.

Основным методом изучения грунтов в лаборатории является анализ отобранных проб. Чаще всего изготавливают так называемые микрошлифы, на которых видна последовательность

³⁰ Сиккативное масло — специально обработанное или содержащее добавки масло, способное быстро сохнуть.

наложения всех слоев на картине — от грунта до покровного лака. Микрошлифы могут изучаться как при помощи поляризационного микроскопа, так и при помощи электронного микроскопа, зонда или рамановского микроскопа для определения химического состава разных слоев и грунта. Для определения связующего могут использоваться ИК-спектры, получаемые с помощью ИК-фурье микроскопа. Когда необходимо определить органическое связующее слоя грунта, требуется изъятие пробы именно этого слоя, что обычно делается скальпелем под микроскопом отраженного света бинокулярной лупой, а затем состав определяется методами хроматомасспектрометрии.

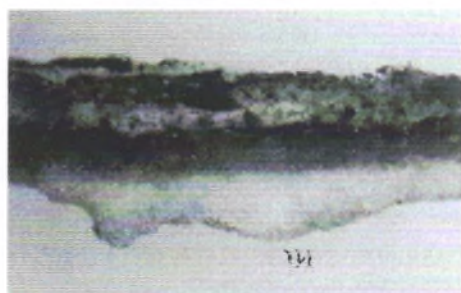
На ил. 40 представлено несколько микрошлифов с картин различных мастеров. Нижний слой во всех шлифах — это грунт. Обнаружены следующие грунты:

— шлиф 1, Эль Греко, «Пятидесятница», Прадо, синий с плаща Богородицы: грунт — гипс толщиной 120 мкм, выше — слои охры, затем слой синего азурита с белилами;

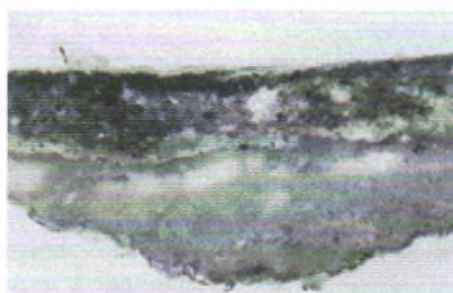
— шлиф 2, Веронезе, «Венера и Адонис», Прадо, голубое небо: грунт — гипс толщиной 220 мкм, коричневатый цвет придает животный клей, выше — масляная имприматура, затем — синий азурит с белилами;

— шлиф 3, Педро Беругете, «Смерть Петра-мученика», Прадо, красный с плаща персонажа: грунт — гипс 100 мкм, тонкая масляная имприматура, выше — черный слой — уголь рисунка, верхний слой — красная киноварь;

— шлиф 4, Рафаэль, «Святое Семейство с Елизаветой и Иоанном», Прадо, пурпурный с плаща Богородицы: грунт — гипс 60 мкм, затем масляная имприматура с белилами, выше — красный лак с азуритом.



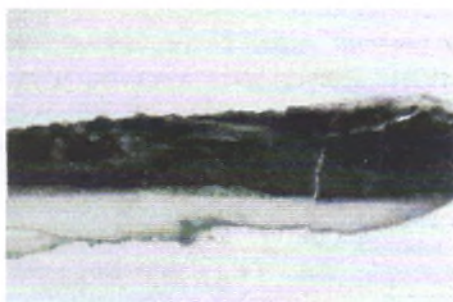
1



2



3



4

Ил. 40. Микрошлифы различных картин из Прадо. Нижний слой — грунт (цветное воспроизведение см. на с. VI цветной вклейки)

Датирование грунтов осуществляется по состоянию связующего, в частности, животного клея. Суть метода состоит в определении современного набора аминокислот³¹, входящих в состав белка. Так, в свежем клее присутствует широкий спектр аминокислот, а в процессе старения менее стабильные аминокислоты распадаются. Например, в грунтах с возрастом до 200–300 лет присутствуют в основном обычно всего 4–5 аминокислот, а при возрасте 400–500 лет — 3. Аминокислотный состав исследуется на специальном приборе — газовом хроматомаксиметре (в Государственном Эрмитаже используется прибор фирмы Thermo Scientific мод. ICQ-1310), причем предварительно белковая часть клея разбивается на отдельные аминокислоты посредством гидролиза, а затем подвергается модификации — реакции дериватизации (обычно силилированию — введению в молекулу группы SiX_3) с целью создания производных, пригодных для анализа с помощью газовой хроматографии.

Общим признаком присутствия в качестве связующего грунта животного клея является наличие характерной аминокислоты — гидроксипролина.

Из более подходящих и удобных современных методов анализа белковых составляющих наилучшим вариантом является другой вид хроматографии — жидкостная хроматография высокого давления при использовании времяпролетного масспектрометра. Этот класс приборов в практике работы российских музейных лабораторий пока не применялся. Государственный Эрмитаж получил такой прибор (фирма Agilent мод. 6500 с ВЭЖХ-чипом³²) в 2014 г.

Метод датирования животного клея в составе материалов картин по соотношению стабильных и нестабильных аминокислот не является в настоящее время достаточно разработанным и его применимость нуждается в дополнительном изучении.

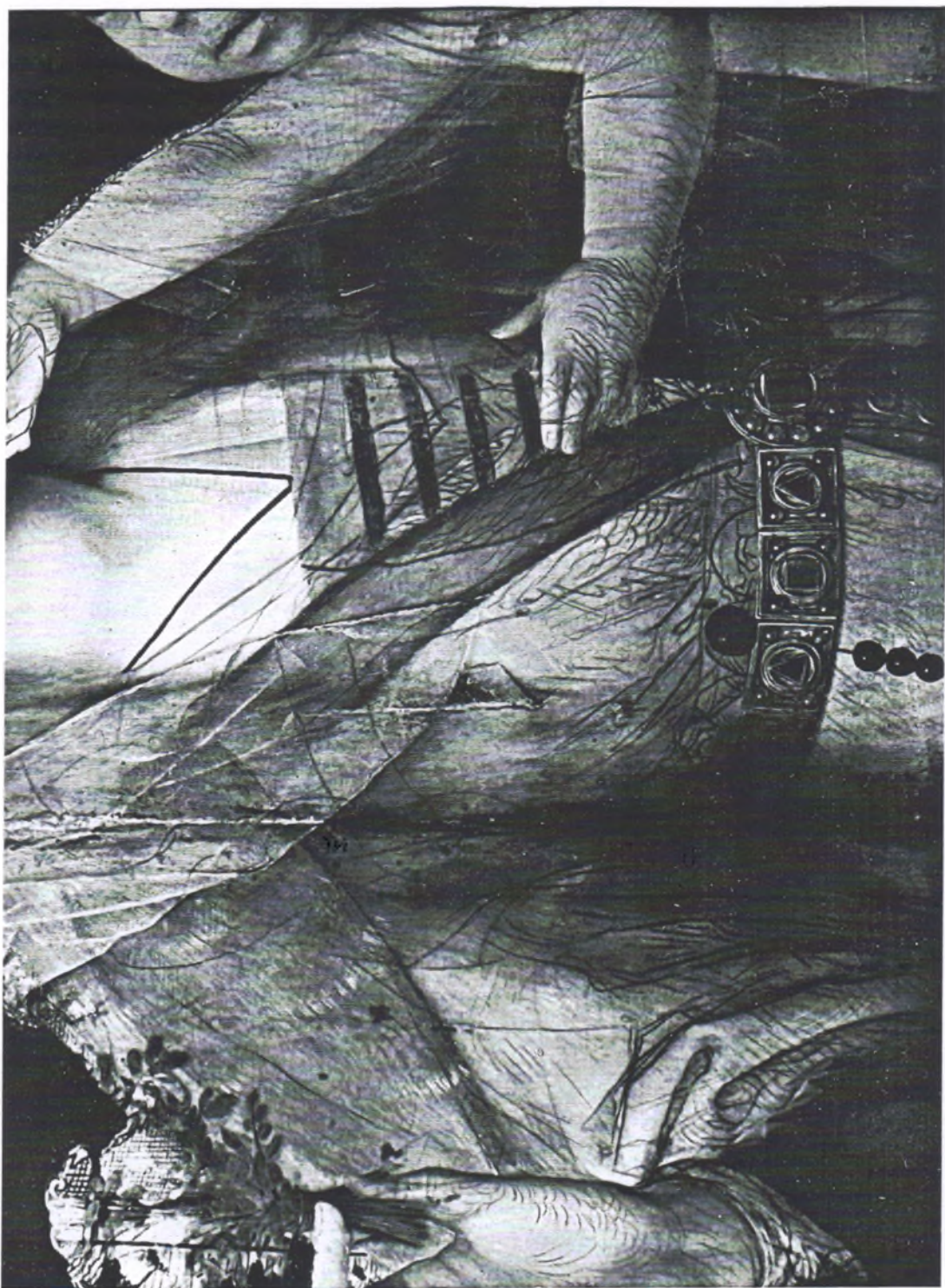
Подготовительный рисунок

Типичным приемом нанесения рисунка в ранней европейской живописи было процарапывание грунта иглой или иным острым предметом. Такой рисунок обычно наносился для обозначения границ позодоты, контура фигур, складок драпировок и одежды, архитектурных деталей. Процарапанный рисунок — графью — можно видеть даже невооруженным глазом под слоем живописи на многих ранних произведениях. Графья видна на произведениях Боттичелли, Гирландайо, Пьеро дела Франческо, Дирка Боутса и многих других мастеров XIV–XVI вв. Очень часто для нанесения графьи пользовались линейкой и циркулем. Ченнини упоминает о графье, наносимой лишь под позолоту, зато подробно говорит о рисунке углем. Так, согласно Ченнини, рисунок делали по грунту пережженным ивовым углем. Далее, смахнув излишки угля, рисунок проходили черной водной краской с помощью кисти. Затем тушевали тени и складки.

Подготовительные рисунки содержащими уголь материалами хорошо выявляются под красочным слоем в отраженном инфракрасном излучении (см. раздел ИК-рефлектография) и вполне доступны для изучения.

³¹Аминокислоты — химические соединения, молекулы которых содержат карбоксильные группы COOH и аминогруппы NH_2 . Все белки состоят из соответствующих наборов, 20 видов разных аминокислот, но их соотношения специфичны для каждого белка.

³²ВЭЖХ-чипы включают в себя колонку, соединительные капилляры и нанораспылитель непосредственно на поверхности полимерного чипа, что устраняет размытие пиков и обеспечивает бескомпромиссную хроматографическую эффективность.



Ил. 41. Ян Провост. Мадонна с Младенцем. Фрагмент. Фото в отраженном ИК-излучении

На ил. 41 приведен рисунок, выявленный на картине «Мадонна с младенцем» Яна Провоста (1465–1529) из собрания Эрмитажа. Здесь мы видим довольно детально проработанный авторский рисунок, причем он не вполне совпадает с живописным завершением картины. В частности, изменен пояс Мадонны, имеется вовсе не нашедший выражения в краске декор ее одежды и пр.

Наличие подготовительного авторского рисунка является полезным признаком в экспертизе, поскольку позволяет обычно исключить работу мастерской или копийность произведения. Наряду с авторским подготовительным рисунком, наносившимся художником на грунт картины, существовали и способы переноса рисунка на грунт картины с картона или бумаги. Перенос рисунка чаще всего (но не всегда) характерен для работ учеников из мастерских знаменитых художников, использовавших авторский рисунок мэтра при копировании его известных популярных среди заказчиков картин. Способов переноса было, по крайней мере, два. Один называется в терминологии русской иконописи *припорох* (англ. *punching*) и осуществляется следующим образом. Лист бумаги с рисунком накладывается на грунт картины, после чего иглой проделываются дырочки по всем контурам рисунка. Затем по бумаге постукивают мешочком с тонким порошком угля. Последний проходит в отверстия, проколотые иглой, создавая на грунте картины точечное изображение рисунка. Бумага с рисунком удаляется, и точки на грунте соединяются с помощью угля. На этом перевод рисунка завершается.



Ил. 42. Рафаэль. Св. Семейство. Государственный Эрмитаж. Фрагмент.
Выявлен рисунок, переведенный припорохом

На ил. 42 приведен рисунок, переведенный с помощью «припороха», выявленный на картине Рафаэля «Святое Семейство» из собрания Эрмитажа. На многих контурах точки хорошо заметны.

Сходным примером является миниатюра Рафаэля «Сон рыцаря» в Национальной галерее Лондона, которая демонстрируется вместе с проколотой бумагой с рисунком, использованным для перевода на грунт этого произведения.

Другим способом переноса рисунка с бумаги на грунт являлась *копирка*.

При этом обратную сторону бумаги с рисунком натирали сажей, накладывали бумагу на грунт и проходили контуры острой палочкой. В результате образовывался рисунок на грунте. При выявлении на ИК-фото этот тип перевода характерен тем, что на грунте имеется множество черных пятен в местах, где черная сторона бумаги терлась о неровности грунта. Данный тип перевода рисунка, например, был нами выявлен на работе Херри мет де Блеса «Пейзаж со сценой бегства в Египет» из собрания Эрмитажа.

В заключение заметим, что на грунт копий часто наносится масштабирующая сетка, помогающая копиисту, во-первых, точнее передать произведение, а во-вторых, изменить необходимым образом формат копии относительно оригинала. Сетка также является своего рода рисунком, информирующим эксперта о том, что перед ним копия.

Пример такой сетки приведен на ил. 43.



Ил. 43. Масштабирующая сетка на грунте копийной картины

2.4. Красочный слой

Структурным элементом картины, следующим за основой и грунтом, является красочный слой. Определение синхронности красок времени создания картины является одним из основных моментов в технологической экспертизе произведений живописи. Поэтому целесообразно суммировать некоторые известные сегодня сведения о хронологии появления различных художественных пигментов и технологии их изготовления.

Художественные краски представляют собой в большинстве случаев смесь высыхающего бесцветного связующего — масла, темперы, поливинилацетата, клея и т. п. и наполнителя — частиц собственного красящего художественного пигмента.

В целом художественные пигменты характеризуются следующими параметрами:

— цвет пигмента. Цвет большинства неорганических веществ, в частности пигментов, определяется электронными переходами с переносом заряда с лиганда³³ на ион металла (например, у перманганатов и хроматов, а также окислов некоторых металлов) или переходами электронов d-уровня (например, пигменты, содержащие ионы Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Соответственно, если мы говорим о видимом цвете пигмента, то энергии электронных переходов лежат в видимой области спектра. На цвет пигмента оказывает влияние не только химический состав, но и кристаллическая структура. Например, окись свинца PbO в ромбической модификации является желтой, а в тетрагональной — оранжевой, PbCrO_4 в ромбической модификации — светло-желтый, а в моноклинной — темно-желтый и т. п.;

— кроющая способность (или укрывистость) — параметр, определяющий, какой толщины требуется слой данной краски, чтобы скрыть изображение с контрастом 1 (например, рисунок сажей по белому грунту). Определяется разностью показателей преломления пигмента и связующего, характеризующей отражение или рассеяние света на границе зерна пигмента и связующего. Например, свинцовые белила (показатель преломления 2,09) в масле (показатель преломления 1,50) кроют хорошо, а натуральный ультрамарин (показатель преломления 1,51) почти не кроет. Рассеивающая способность пигмента в связующем определяется не только разностью показателей преломления, но и средним размером частиц пигмента в дисперсии, обычно соизмеримым с длиной волны видимого света. Чем меньше размер зерен пигмента по сравнению с длиной волны света, тем больше его прозрачность и соответственно тем хуже он кроет;

— маслосъемность (или в более общем случае — связующеемкость) — количество связующего, требующееся на 100 г пигмента.

Рассмотрим основные художественные пигменты, применяющиеся на картинах.

Белые пигменты

Свинцовые белила

Свинцовые белила 2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, основной карбонат свинца, — наиболее распространенная художественная краска. Минерал гидроцеруссит, соответствующий химической формуле свинцовых белил, кристаллизуется в гексагональной системе и имеет показатели

³³ Лиганды (от лат. ligo — связываю) — нейтральные молекулы, ионы или радикалы, связанные с центральным атомом так называемого комплексного соединения, т. е. химического соединения, состав которого не укладывается в рамки представлений об образовании химических связей за счет неспаренных электронов.

преломления вдоль основных кристаллографических осей 1,94, 2,09, 2,09. Гидроцеруссит никогда не использовался в качестве краски, а свинцовые белила производили искусственно с древних времен. Теофраст и Плиний описывали приготовление свинцовых белил из свинца и уксуса. Большая часть свинцовых белил и в наши дни производится так называемым голландским методом, мало отличающимся от описания Плиния. Суть процесса состоит в том, что под действием паров уксусной кислоты на поверхности свинцовых прутков (спиралей, пластин и т. п.) образуется ацетат свинца, переходящий под влиянием углекислого газа и повышенной температуры, образующихся в результате ферментации навоза, выжатого винограда и т. п., в основной карбонат свинца.

Нужно подчеркнуть, что формула гидроцеруссита, отражающая реальный состав свинцовых белил является в большей мере условной. Она соответствует содержанию 31 % гидрата окиси свинца и 69 % карбоната свинца. Эта пропорция может изменяться не только в зависимости от способа производства белил, но также варьируется и в пределах одного основного способа — голландского. Так, согласно литературным источникам, для белил, полученных голландским способом, содержание карбоната свинца варьируется от 65 % до 74 %, а содержание гидрата окиси свинца, соответственно, от 26 % до 35 %. В свинцовых белилах может присутствовать в некоторых количествах и безводный карбонат свинца $PbCO_3$, соответствующий в природе минералу церусситу. Нужно также указать, что церуссит, в отличие от гидроцеруссита, согласно принятым представлениям обладает более низкими пигментными свойствами, в частности более низкой укрывистостью и меньшей белизной. Поэтому, вообще говоря, само наличие церуссита в свинцовых белилах кажется нежелательным. Вместе с тем некоторые фирмы (например, Rublev Colours) выпускают в продажу в качестве художественных пигментов как довольно чистый гидроцеруссит, так и чистый церуссит, и обе краски обладают вполне сходными пигментными свойствами. Ниже мы приведем микрофотографии обеих разновидностей.

Карбонаты свинца являются сильным сиккативом для масла, многократно увеличивая скорость отверждения. Благодаря присутствию в составе свинцовых белил гидрата окиси свинца, активно образуют с маслом свинцовое мыло. Этот факт используется для объяснения причины образования гомогенной, устойчивой и непористой краски.

Сиккативные свойства являются одной из главных причин широкого распространения свинцовых белил в живописи во все времена, поскольку большинство других пигментов сиккативами либо вообще не являются, либо их сиккативные свойства гораздо слабее.

Помимо голландского метода производства белил, с начала XIX в. стали использовать другие методы. Так, с 1801 г. использовали французский метод (метод Тенара, также называемый по месту производства методом Клиши), в котором белила получали в результате осаждения продукта, получаемого продуванием углекислого газа через раствор ацетата свинца. Белила, изготовленные по этому методу, отличались более низким качеством по сравнению с голландским методом; они содержали значительно меньшее количество основного свинца и большее количество карбоната свинца (церуссита).

Несколько позднее стал применяться немецкий метод, основное отличие которого от голландского состоит в том, что нагревание в процессе реакции достигается не за счет процесса ферментации органических веществ, а осуществляется искусственно.

С середины XIX в. в Австрии стали применять Кремский (или иначе Кремницкий) процесс (Кремс — город на Дунае), в котором употребляли отходы винного производства и окись свинца — литаргит. Процесс давал белила хорошего качества и повышенной белизны. Известен также английский процесс, в котором воздействию уксусной и карбоновой кислот

подвергался не металлический свинец, а окись свинца. Этот тип производства давал белила низкого качества и поэтому не получил особого распространения даже в Англии, где в XIX в. в основном применялся старый голландский метод.

В последней четверти XIX в. стал известен метод Леви Картера (также именуемый «быстрый» процесс), в котором действию уксусной и карбоновой кислот подвергались не свинцовые прутки или спирали, как в голландском процессе, а гранулированный свинец. В 1873 г. Эрнст Бёне в Сент-Луисе (США) запатентовал процесс производства гранул свинца, использование которых резко уменьшало время, необходимое для изготовления белил. Дэвид Таттл и Джеймс МакКрири в Балтиморе в 1874 г. запатентовали способ грануляции свинца с дальнейшим получением белил в барабане. В 1895 г. Джон Стюарт МакАртур из Глазго запатентовал в США процесс получения белил нагреванием литаргита (оксида свинца) в щелочном растворе. Новое направление в развитии методов производства белил появилось в 1884–1889 гг. (американские патенты Джона Кесслера, Тернера Ботоме). Эти патенты описывали электролитические методы производства белил. В 1893 г. в Англии и несколько позднее в США Карл Луков запатентовал метод, состоявший в использовании свинцового анода в водном растворе хлорида натрия, калия или аммония, смешанного с карбонатами этих металлов.

Таким образом уже в конце XIX – начале XX в. были известны практически все методы получения свинцовых белил, и XX в. фактически не принес ничего нового в эту область. Более того, нужно отметить, что начиная с 1970-х гг. во всех развитых странах более или менее быстро идет отказ от дальнейшего производства свинцовых белил в промышленных количествах, связанный с повышенной токсичностью данного пигмента. Таким образом дальнейшее развитие методов производства белил в последней четверти XX в. стало нерентабельным и фактически не происходило.

Радиоактивное равновесие в свинцовых белилах

Свинцовые белила в основном производят из свинца, извлекаемого из галеновых (PbS) руд. Первоначально руда окисляется ($2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$), а затем окись свинца подвергается восстановительной плавке на окиси углерода или угле ($\text{PbO} + \text{CO} = \text{Pb} + \text{CO}_2$, $2\text{PbO} + \text{C} = 2\text{Pb} + \text{CO}_2$).

Галеновая руда содержит некоторое количество урана ^{238}U вместе со всеми продуктами радиоактивного распада урана, находящимися в радиоактивном равновесии. Это значит, что отношения концентраций всех продуктов в ряду распада обратно пропорциональны временам полураспадов этих продуктов.

Два члена ряда распада урана — радий-236 и следующий за ним в ряду распада свинец-210 имеют особое значение, поскольку при плавке свинца радий-236 по большей части в металл не переходит, оставляя свинец-210 неподдержанным. Период полураспада радия-236 составляет 1600 лет, а период полураспада свинца-210 — 23 года. Радиоактивное равновесие между свинцом-210 и радием-236 в свинце, выплавленном из руды (соотношение концентраций свинца-210 и радия-236 равно 1600:23), т. е. состояние, когда скорость распада свинца станет равной скорости распада радия, как показывает соответствующий расчет, наступает лишь через период времени, равный 10–12 периодам полураспада свинца-210, т. е. лишь через 230–276 лет. Отсутствие радиоактивного равновесия между свинцом-210 и радием-236 является важным показателем применения на картине «свежих»

свинцовых белил, несинхронных с предполагаемым возрастом картины. Например, отсутствие радиоактивного равновесия было использовано при выявлении подделки под Вермеера «Христос с учениками в Эммаусе», выполненной Ханом ван Мейгереном. Для белил, присутствовавших на данной картине, скорость распада свинца-210 составляла 8,5 распада в минуту на грамм, а скорость распада радия-236 — всего 0,8 распада в минуту на грамм. Даже если не учитывать отсутствия радиоактивного равновесия и предположить, что Вермеер использовал данные белила в XVII в., то с учетом разницы во времени порядка 300-х лет, т. е. 13 периодов полураспада свинца-210, скорость распада свинца-210 в белилах в момент их использования составляла $8,5 \cdot 2^{13} \sim 7 \cdot 10^4$ распадов в минуту на грамм (!) — активность, совершенно нереальную для краски.

О морфологии частиц свинцовых белил и возможности определения подделок последней четверти XX в.

В последнее время появились попытки классифицировать свинцовые белила по морфологии частиц, в частности, различать подделки картин русского авангарда 1900–1930 гг., выполненные в последней четверти XX в. Такая попытка, в частности, делается в работах известного московского специалиста С. А. Писаревой (ГосВНИИР). Предполагается, что белила последней четверти XX в. отличаются от более старых белил, во-первых, присутствием кристаллов церуссита, а во-вторых — более мелким размером зерна. В качестве инструмента для распознавания подделок фигурирует сканирующий электронный микроскоп или, в качестве его альтернативы, поляризационный микроскоп.

По нашему мнению, как морфология зерен белил, так и содержание в них церуссита зависит в первую очередь от метода производства и типа помола конечного продукта. В частности, повышенным содержанием церуссита отличаются, например, белила, изготовленные французским способом. В принципе, все способы производства, использующие «ускоренный» процесс, могут приводить к повышенному выходу церуссита в соответствующих химических реакциях.

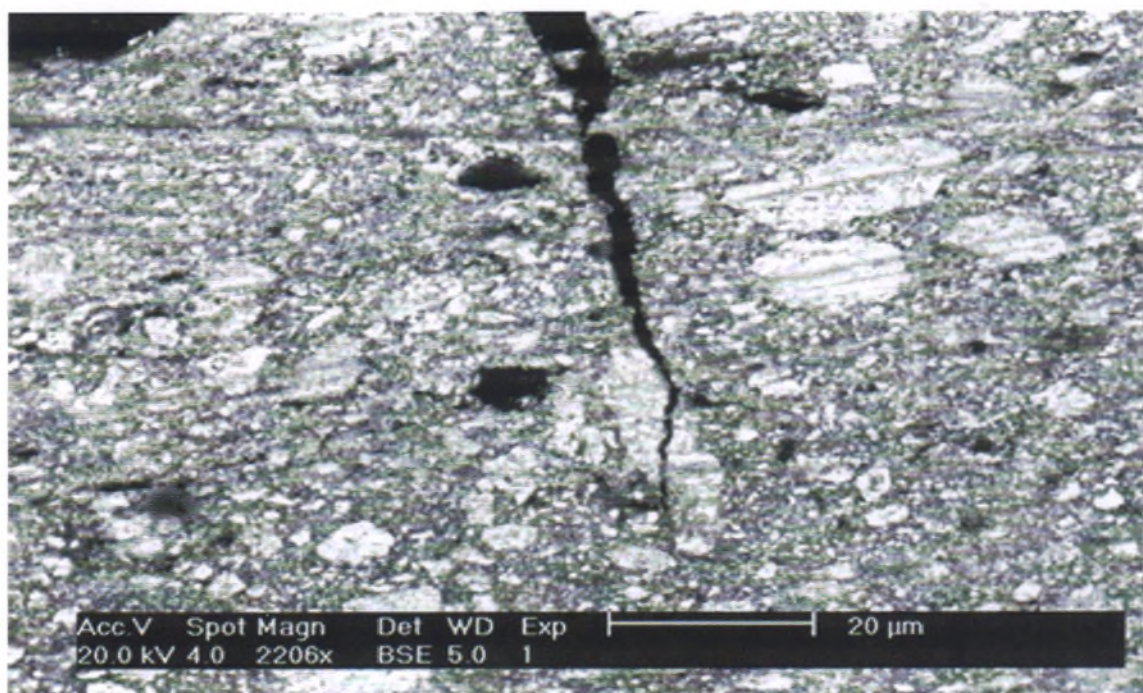
Даже традиционный голландский способ может давать сильные вариации в морфологии зерен пигмента и в содержании церуссита не только в связи с небольшими изменениями в технологии самого процесса, но даже в пределах одного и того же процесса.

Приведем ниже несколько фотографий, сделанных с образцов белил на электронном микроскопе.

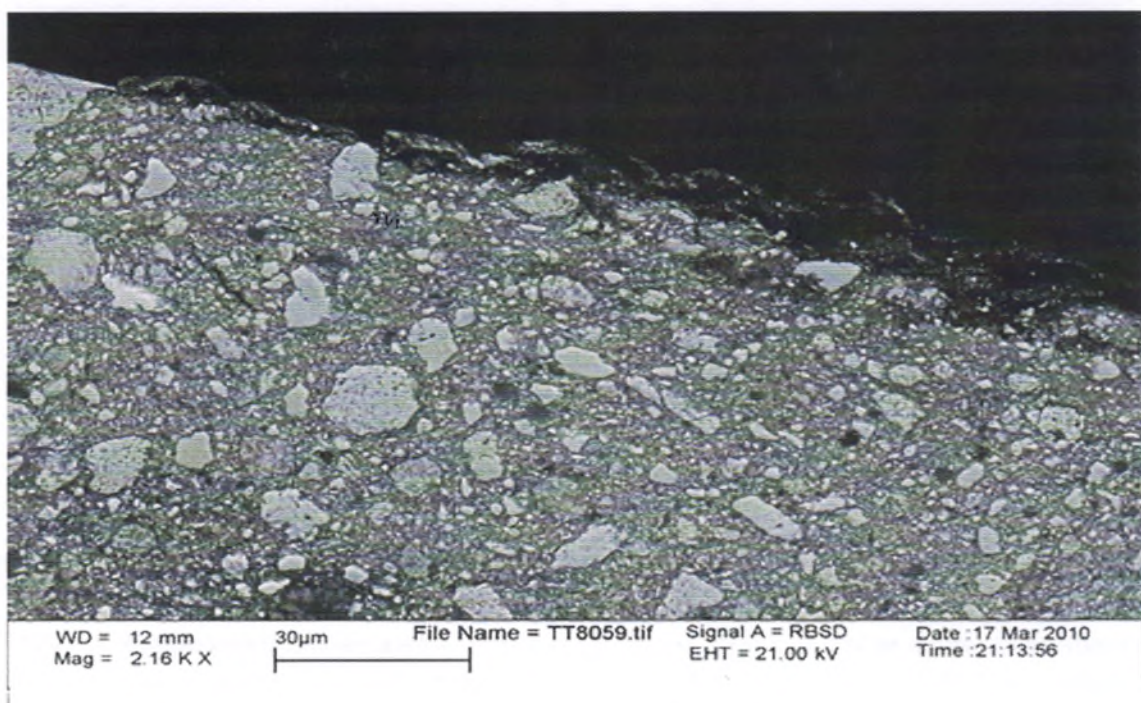
На ил. 44а, 44б, 44в представлены фотографии, сделанные иностранными специалистами с образцов белил голландских мастеров XVII в. — Рембрандта (Сусанна, 1636, инв. 147 Мауритсхюйс), Яна Ливенса (1624, частная коллекция), Вермеера (Jaap Boon and Elke Oberthaler in «Vermeer die Malkunst», Sabine Haag, ed., KHM Vienna/Residenz Verlag, 2010. P. 237. ISBN 9783701731879).

Все фотографии ил. 44, судя по датировке соответствующих картин и месту их написания, демонстрируют образцы белил, произведенных по голландскому методу. Общим моментом является наличие в матрице из мелких угловатых частиц размером до 0,5 мкм крупных хаотически распределенных агломератов размером до 10–20 мкм.

Однако на ил. 44в в верхнем слое W2 микрошлифа (синхронном, согласно исследованиям авторов цитируемой работы, с остальными слоями!) вид белил иной — *крупные агломераты отсутствуют*.



Ил. 44а. Свинцовые белила. Рембрандт, «Сусанна», 1636 г.



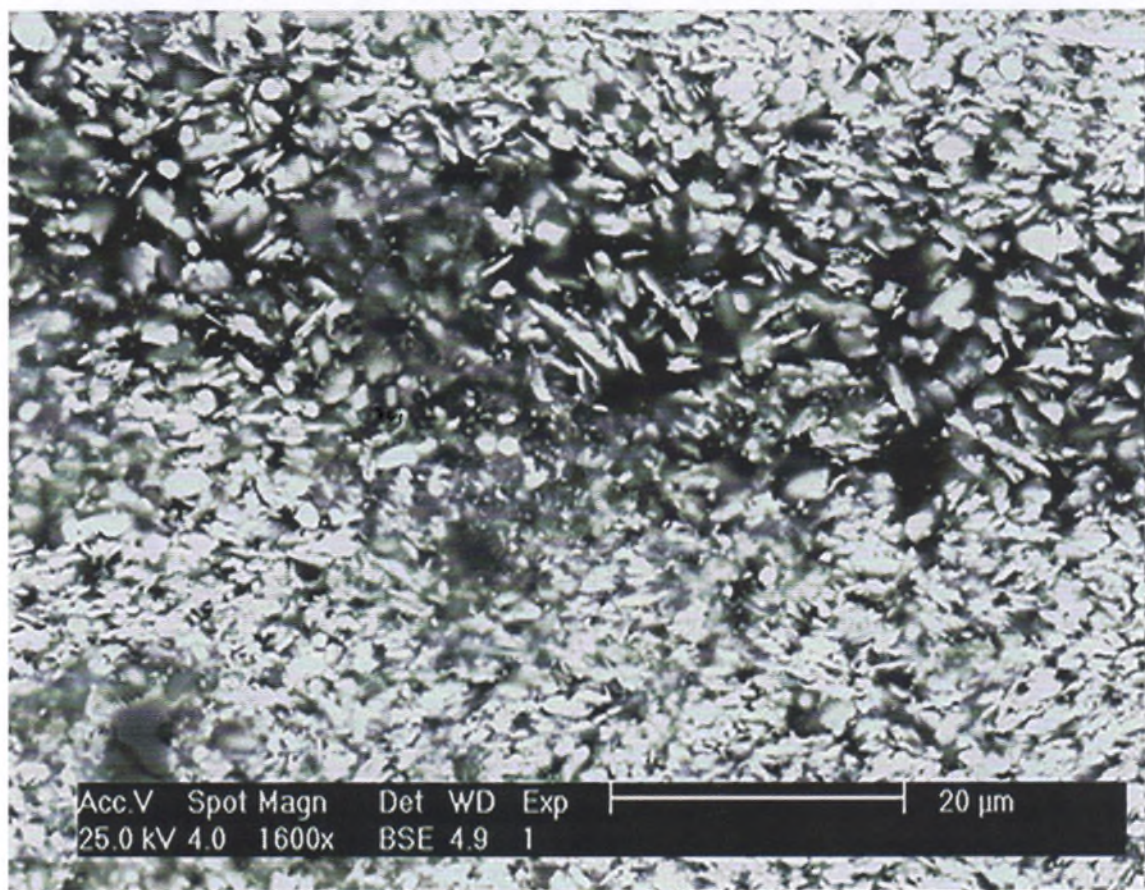
Ил. 44б. Свинцовые белила. Ян Ливенс, 1624 г.



Ил. 44в. Свинцовые белила. Вермеер (Jaap Boon and Elke Oberthaler in «Vermeer die Malkunst», Sabine Haag, ed., KHM Vienna/Residenz Verlag, 2010. P. 237. ISBN 9783701731879)

Что касается темно-серых включений, то по-видимому, они представляют собой свинцовое мыло — результат сапонификации свинцовых белил в жирных масляных кислотах. Отсутствие агломератов белил может являться следствием более тщательного перетира (помола) в жидкой среде белил, соскобленных со свинцовых листов или прутков, использовавшихся в голландском процессе производства. Также причиной отсутствия агломерирования гидроцеруссита может быть отсутствие соответствующих центров агломерации (например, отсутствие глобул клея в связующем или отсутствие крупных кристаллов церуссита, также могущих играть роль таких центров). Можно также предположить, что в верхнем слое на рассматриваемой иллюстрации просто присутствуют белила более высокого сорта, чем в нижних слоях (включая грунт), менее важных с точки зрения живописи.

Белила, полученные в результате современных процессов, могут иметь несколько иную морфологию. На ил. 45 представлен образец современных свинцовых белил, отличающихся по морфологии (отсутствием крупных агломератов) от белил, обычно наблюдаемых на старых картинах. Однако присутствие агломератов в старых белилах, по-видимому, в некоторых случаях также не является необходимым признаком. Так, если сравнить ил. 44в. слой W2 (белила XVII в.) и ил. 45 (современные белила) с точки зрения морфологии частиц, то видна их большая схожесть.

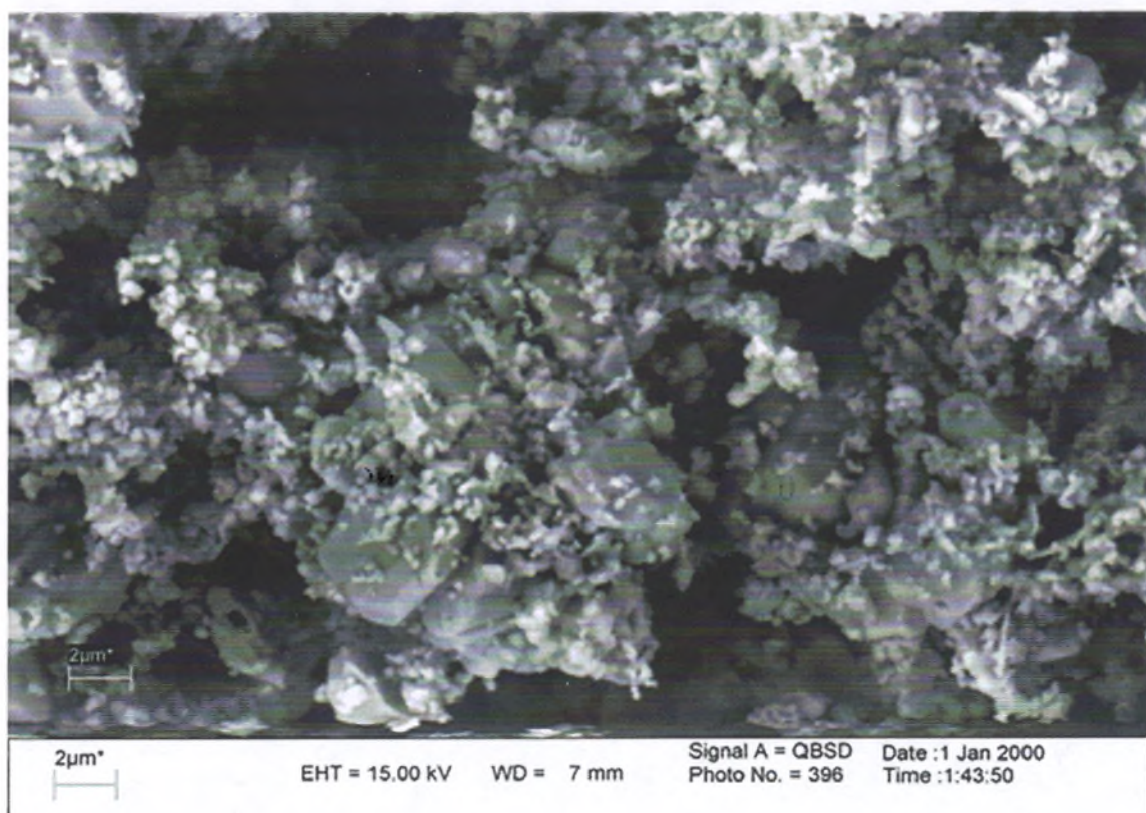


Ил. 45. Современные свинцовые белила

Поэтому в отдельных случаях отличить по морфологии современные белила от старых с помощью электронного микроскопа, базируясь лишь на их морфологии, не представляется возможным.

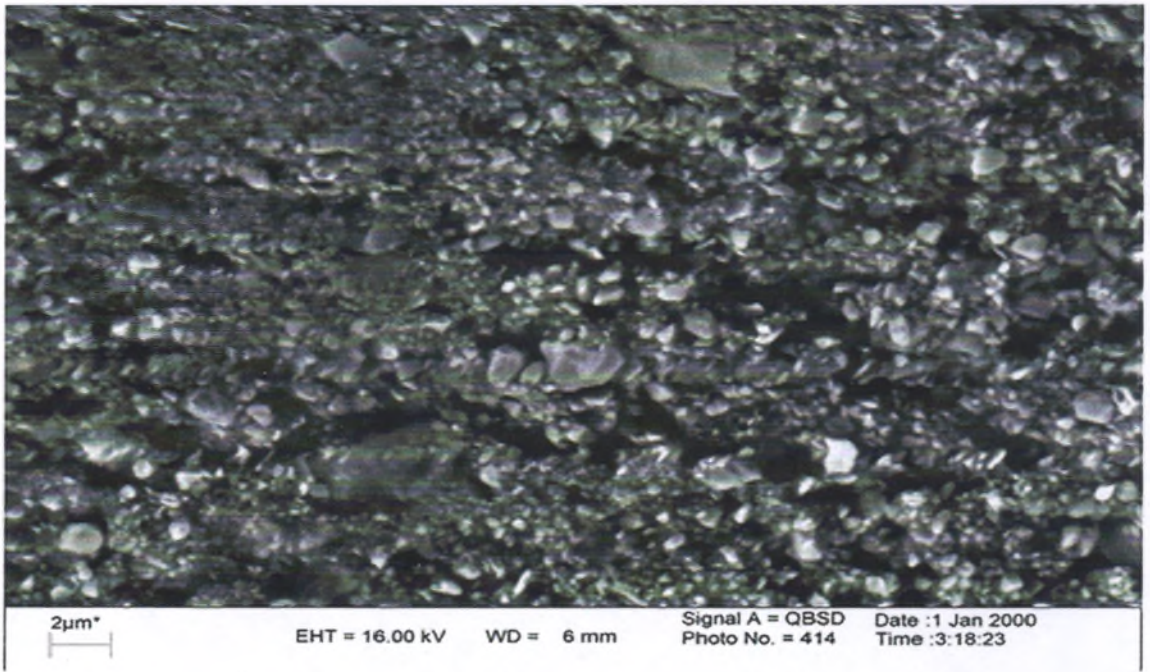
Вызывает вопрос также возможность идентификации церуссита в гидроцеруссите (и наоборот). Поскольку эти минералы кристаллизуются в разных сингониях, казалось бы, такая возможность может существовать. В частности, некоторые монокристаллы гидроцеруссита могут иметь вид шестигранников (см. ил. 47г), а церуссита — бипирамид. Тем не менее возможность разглядеть монокристаллы не всегда присутствует. Например, на ил. 47б, 47в присутствуют частицы, напоминающие шестиугольник, а на других фотографиях гидроцеруссита такие образования не прослеживаются. То же самое замечание касается церуссита.

На ил. 46 приведена электронная микрофотография химически чистого церуссита. Проследить на ней габитус отдельных кристаллов (в частности, наличие бипирамид) несмотря на большое увеличение оказывается затруднительным, и по общему виду этот минерал легко перепутать с гидроцерусситом, тем более, что в церуссите часто присутствуют отдельные шестиугольные плоские частицы гидроцеруссита.

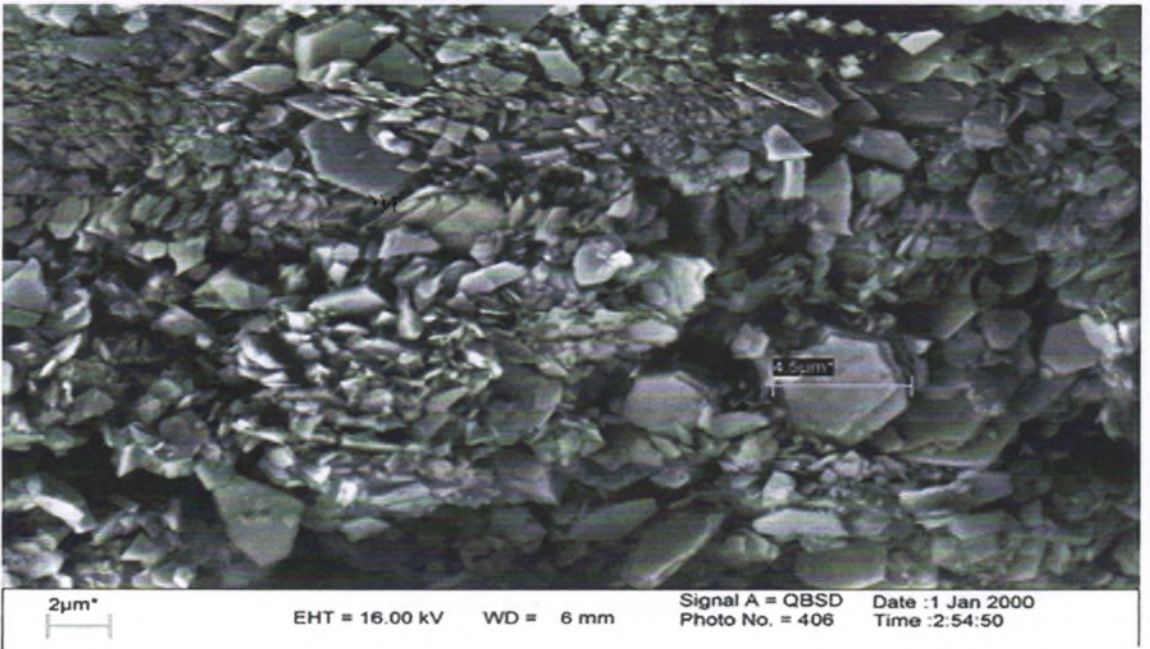


Ил. 46. Церуссит. Микрофотография

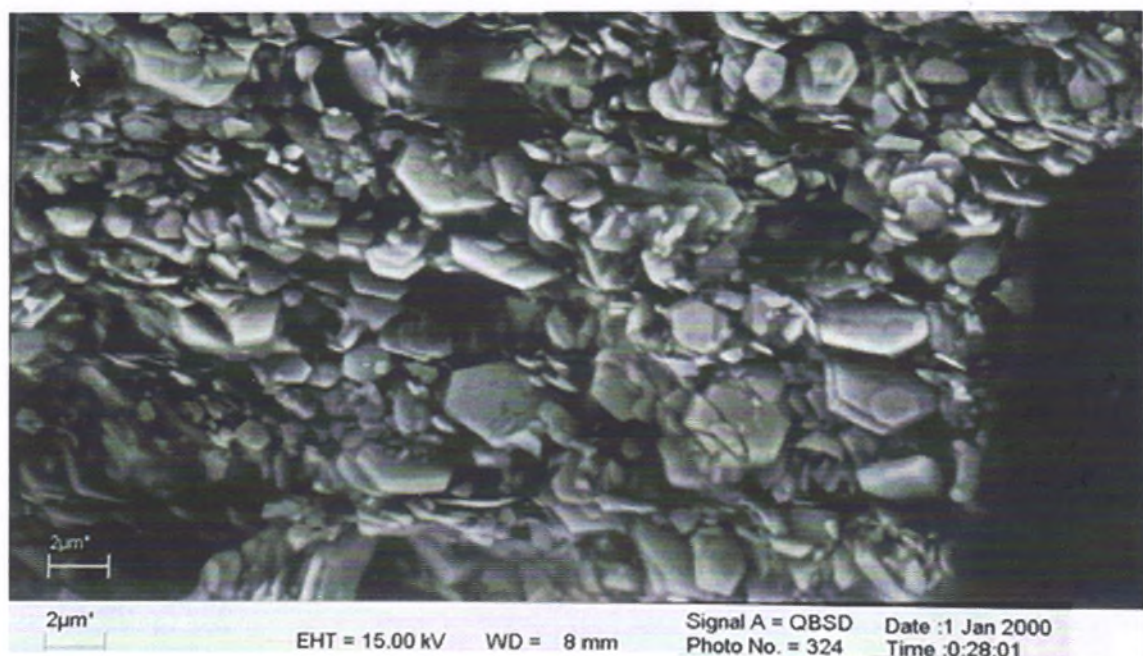
В заключение обратимся к электронномикроскопическим фотографиям белил с двух картин К. Малевича и одной картины, определенной, как работа К. Малевича в Отделе научно-технологических исследований ГРМ. (см. ил. 47а, 47б, 47в).



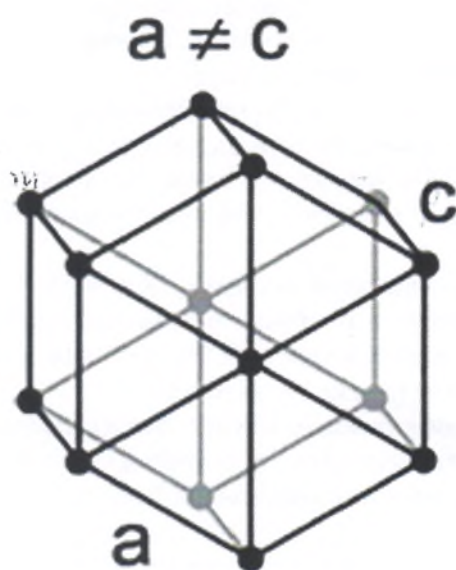
Ил. 47а. Электронномикроскопическая фотография картины К. Малевича «Голова крестьянина», ГРМ Ж-9454



Ил. 47б. Электронномикроскопическая фотография картины К. Малевича «Голова крестьянина», ГРМ Ж-9399



Ил. 47в. Образец белил с картины, определенной как работа К. Малевича в ГРМ



Ил. 47г. В гексагональной сингонии (гидроцеруссит) три элементарные ячейки образуют правильную призму на шестигранном основании

Сравнение ил. 47б и 47в демонстрирует идентичную или, по крайней мере, очень близкую морфологию частиц гидроцеруссита. Сходство наблюдается благодаря присутствию большого количества плоских частиц, имеющих форму шестиугольников. Тем самым картина, определенная в ГРМ как работа Малевича, с точки зрения морфологии частиц белил вполне соответствует подлинной работе Малевича Ж-9399. Ил. 47а (картина Малевича Ж-9454) показывает совершенно иную морфологию частиц, но, тем не менее, также является заведомо подлинным произведением этого художника.

В дополнение отметим, что нами исследовались доступные образцы свинцовых белил Ленинградского завода художественных красок (1958 г., 1967 г., 1977 г., 1983 г.), с продукцией которого в книге Ю. И. Гренберга и С. А. Писаревой прямо или косвенно ассоциируются подделки под работы русского авангарда. Во всех исследованных нами образцах свинцовых белил присутствовала примесь цинка или титана.

Так, соотношение интенсивностей соответствующих пиков свинца и цинка на рентгенофлуоресцентном спектре составляло соответственно 6:1 и 1:1 для образцов производства 1958 г. и 1967 г. Белила 1977 г. представляли собой почти чистые цинковые белила с сильной примесью титана и следами свинца. Белила 1983 г. оказались практически чистыми цинковыми. В то же время в белилах, обнаруженных на картинах Малевича и на картине, приписываемой ему экспертами ГРМ, примесь цинка в свинцовых белилах фактически отсутствует.

В заключение сформулируем некоторые важные выводы, вытекающие из содержания этого параграфа:

1. На основании электронномикроскопических фотографий часто, но не во всех случаях, можно отличить белила, изготовленные голландским способом. Такие белила чаще всего имеют включения в виде крупных агломератов.

2. Белила конца XIX – начала XX в. крупных агломератов не имеют.

3. Среди белил XX в. имеются разновидности, в которых присутствуют отчетливо различимые шестигранные частицы гидроцеруссита.

4. Достоверная идентификация церуссита в гидроцеруссите почти во всех встреченных нами случаях на электронномикроскопических фотографиях оказалась затруднительной или вообще невозможной. Поэтому при определении церуссита необходимо использовать другие методы анализа, такие как рентгенофазовый анализ или спектры рамановского рассеяния.

5. Нет данных о том, что в последней четверти XX в. появились какие-то новые способы производства свинцовых белил, и поэтому никаких специфических отличий свинцовых белил, изготовленных в последней четверти XX в., от белил, изготовленных в первых трех четвертях века, по нашему мнению, не существует.

6. В настоящее время единственным научно подтвержденным методом определения более или менее современных подделок под старую живопись по свинцовым белилам является исследование радиоактивного равновесия (или его отсутствия) между изотопами радий-236 и свинец-210.

Также косвенными признаками возраста белил, изготовленных, во всяком случае, ранее середины XIX в., являются характерные примеси в свинце, в частности присутствие серебра, меди, цинка.

7. Более или менее современные подделки картин работ художников первой четверти XX в. (в частности, мастеров русского авангарда) редко можно определить лишь на основе морфологии свинцовых белил.

О микропримесях в свинцовых белилах

Микропримеси, встречаемые в составе свинцовых белил, обусловлены наличием таких в свинце, использовавшемся для изготовления белил.

Свинец, как уже упоминалось выше, извлекался преимущественно из галеновых руд, основой которых является сульфид свинца — минерал галенит PbS. Галеновые руды обычно богаты сульфидами других металлов, в первую очередь, висмута, серебра, меди, сурьмы, мышьяка, кадмия и др. Типичные составы «чернового» свинца современных производителей (т. е. свинца, выплавленного из руды до его очистки от примесей) приведены в табл. 17а.

Таблица 17а

Состав черного свинца различных производителей (%)

Завод, страна	Pb	Cu	As	Sb	Bi	Ag
Чимкент, Казахстан	92–94	1,8–2,2	0,4–0,6	0,3–0,5	0,15–0,20	0,10–0,15
Усть-Каменогорский	90–91	2,0–5,0	1,0–2,2	1,0–1,5	0,05–0,07	0,12–0,16
«Электроцинк»	95–97	0,8–1,3	0,3–0,7	0,8–1,2	0,1–0,2	0,1–0,2
Порт-Пири, Австралия	97–98	0,8–1,2	0,15–0,20	0,3–0,6	0,003	0,146
Трэйл, Канада	96–98	–	0,2–0,5	0,6–0,7	0,12	0,12
Бункер-Хилл, США	94–96	1,8–2,3	0,5–1,0	1,5–2,0	0,02	0,5
Сан-Гавино, Италия	95–97	1,5–2,0	0,1–0,3	1,0–1,5	0,07	0,08
Пшибрам, Чехия	90–92	0,8–1,0	0,5–0,8	5,0–6,0	–	0,6

Данные таблицы свидетельствуют о том, что даже в современном черновом свинце концентрации серебра обычно находятся в пределах 0,1–0,6 %, а меди — в пределах 1–5%. Следует принять, что в старом черновом свинце указанные примеси могли находиться в тех же самых пределах или даже их превышать.

В современной металлургии черновой свинец подвергается переработке с целью извлечения полезных или дорогостоящих примесей — висмута, серебра и др., в результате чего получается почти чистый «рафинированный» свинец. На рынок, во всяком случае в XX в., выпускался только сортовой рафинированный свинец, содержащий, как правило, *не более 0,01% серебра и не более 0,1% меди.*

Техника извлечения серебра из черного свинца, богатого серебром, называемая купелированием, как полагают многие специалисты существовала на Востоке (например, в империи Сассанидов) уже в IV в., а возможно и ранее. В свинце, подвергшемся извлечению серебра с помощью купелирования обычно содержится *не более 0,018% серебра.* С 1460-х гг. в Европе появился и использовался, по крайней мере, в течение 100 лет так называемый зайгер-процесс³⁴ — извлечение серебра из черновой меди, выплавленной из сульфидных по-

³⁴ В зайгер-процессе в расплавленную богатую серебром медь добавляют некоторое количество свинца. Свинец не растворим в меди, и поэтому образуется двухфазная жидкая система свинец–медь. Серебро из меди при этом, имея сильное сродство к свинцу, переходит из меди в свинец. Далее сплав остывает, а затем нагревается несколько выше точки плавления свинца (327 °С). Расплавленный свинец, адсорбировавший серебро из меди на предыдущей стадии, выплавляется, а затем из этого свинца извлекают серебро при помощи купелирования или другой процедуры.

лиметаллических руд. Зайгер-процесс стал основным процессом в производстве серебра, а купелирование свинца использовали лишь в отдельные периоды. Свинец, использовавшийся в зайгер-процессе для извлечения серебра из меди, после извлечения из него серебра обычно содержал те же самые предельные концентрации серебра 0,018%, поскольку серебро из него также извлекалось купелированием. Однако концентрации меди в таком свинце могли, по-видимому, несколько превышать таковые в обычном черновом свинце, достигая в отдельных случаях 8%.

В свете изложенного можно рассмотреть, например, данные по содержанию серебра и меди в белилах некоторых картинах из собрания Эрмитажа, табл. 176.

Таблица 176

**Содержание серебра и меди в свинцовых белилах
на картинах Тициана из собрания Эрмитажа (%)**

Сюжет, №	Ag	Cu
«Портрет молодой дамы», ГЭ 71	0,05	1,0
«Святой Себастьян», ГЭ 191	0,05	1,0
«Даная», ГЭ 121	0,1	1,0
«Мадонна с младенцем и св. Марией Магдалиной», ГЭ 118	0,01	0,1

Из данных табл. 176 однозначно видно, что для получения белил на всех рассмотренных картинах, кроме «Мадонна с младенцем и св. Марией Магдалиной», был использован черновой свинец. Разумеется, использование рафинированного свинца на этой картине не исключает авторства Тициана, поскольку статистики использования рафинированного свинца для производства белил в XVI в. пока не существует. Тем не менее эта картина выпадает из ряда пока небольших по количеству наблюдений.

В принципе можно полагать, что высокое содержание серебра и меди в свинцовых белилах предположительно старых картин, подвергающихся экспертизе в лаборатории, является «хорошим» диагностическим признаком, свидетельствующем об их раннем происхождении, поскольку черновой нестандартизованный свинец в индустриальном мире на рынок не выпускается, и, соответственно, современные подделки таких белил содержать не могут.

Исследование микропримесей в белилах картин является задачей, требующей специального оборудования, отсутствующего в большинстве музейных лабораторий.

Так, впервые примеси серебра, меди и марганца в белилах были исследованы Г. Кюном в Германии с помощью нейтронно-активационного анализа в начале 1970-х гг. Полученные им данные, однако, были по всей вероятности ошибочны — концентрации серебра во всяком случае оказались заниженными на порядок величины. Позднее цифры для концентрации были уточнены автором данного пособия и его сотрудниками с помощью эмиссионного спектрального анализа с лазерным испарением микропробы в область мощного электрического разряда, возбуждающего эмиссионный спектр в оптической области (так называемый лазерный спектральный микроанализатор).

В настоящее время, однако, из современных подходящих по чувствительности аналитических методов следует указать на масспектроскопию, где в качестве источника ионов, идентифицируемых по массе масспектрометром, используется тандем — лазер, испаряющий вещество пробы, и генератор с индуктивно-связанной плазмой, осуществляющий довозбуждения паров вещества. Концентрационная чувствительность приборов данного типа достигает $10^{-6} \div 10^{-7} \%$, что более чем достаточно для определения всех значимых микропримесей в любых музейных материалах.

Еще одной примесью в свинцовых белилах, имеющей диагностическое значение, является примесь цинка в интервале 1–2,5%. Примеси большие по величине однозначно связываются с добавкой цинковых белил в свинцовые в процессе производства, т. е. с использованием так называемых свинцово-цинковых белил.

Существуют разные мнения о происхождении небольших примесей цинковых белил или карбонатов цинка в свинцовых белилах. Одна точка зрения связывает примеси цинка с загрязнениями вследствие использования для размола свинцовых и цинковых белил одних и тех же мельниц, другая точка зрения связывает примесь цинка в свинце с использованием извлечения серебра из свинца с помощью процесса Паркеса, также вошедшего в употребление после середины XIX в. Но так или иначе, *любая примесь цинка в свинце, превышающая 1–2%*, заведомо не позволяет датировать белила, содержащие примесь, ранее, чем серединой XIX в.

Цинковые белила

Цинковые белила представляют собой оксид цинка ZnO и имеют сейчас большое значение как художественный пигмент. Имеют чистый холодный белый цвет, показатель преломления 2,00, кристаллизуются в гексагональной сингонии.

Впервые предложены в качестве пигмента Куртуа из Дижона в 1782 г., однако прошло более 50 лет, пока они стали выпускаться в продажу в сколь-нибудь существенных количествах. С 1834 г. употреблялись в качестве пигмента лишь в акварели, поскольку сиккативных свойств по отношению к маслу не имели. Лишь в 1845 г. около Парижа Деклер начал производить цинковые белила с добавкой окиси марганца в качестве сиккатива, так что реально до 1850–1860 гг. в масляной живописи цинковые белила не встречаются. Впрочем, в клеевых или эмульсионных грунтах картин они могли встречаться и несколько раньше, например, самый ранний зафиксированный случай их использования в грунте — 1837 г.

Цинковые белила производятся по французскому или по американскому процессу. Во французском процессе металлический цинк окисляется при температуре около 950 градусов. Окись цинка образуются в виде пара, который конденсируется в уловителях. В американском процессе руда сфалерит (сернистый цинк) смешивается с коксом и нагревается. Образующаяся в виде пара окись цинка также улавливается конденсаторами. Пигмент, полученный конденсацией паров окиси цинка, имеет очень малый размер зерна (менее 1 мкм). Существуют также так называемые свинцовые оксиды цинка, приготавливаемые прямым окислением свинецсодержащих цинковых руд. Этот вид окиси цинка содержит несколько процентов сульфата свинца и его применимость в качестве пигмента может быть ограничена серым оттенком.

Цинковые белила встречаются в двух разновидностях. Одна из них имеет под микроскопом вид более или менее округлых частиц, другая — вид иголочек, перекрещенных в форме буквы X. Вторая форма имеет несколько большую укрупненность по сравнению с первой.

Баритовые белила и литопон

Представляют собой сульфат бария $BaSO_4$. Имеют хороший белый цвет, но низкий показатель преломления 1,637, т. е. низкую укрывистость. Сульфат бария кристаллизуется в ромбической системе.

Баритовые белила могут представлять собой как природный минерал — барит, так и искусственно приготовленное соединение, так называемый бланфикс. Бланфикс изготавливается из растворимого хлорида бария, смешиваемого в растворе с сульфатом натрия.

Считается, что баритовые белила открыты в 1830 г. Кульманом, но самый ранний случай обнаружения их в грунте картины — 1817 г. Начиная с 1830-х гг. в грунтах встречаются постоянно, как в смеси с мелом и/или свинцовыми белилами, так и в чистом виде.

Родственным баритовым белилам пигментом является литопон. Литопон — это пигмент — смесь состава ($BaSO_4 + ZnS$). Получается добавлением к раствору сульфида бария сульфата цинка ($BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS$). Для улучшения пигментных свойств указанная смесь прокаливается. Частицы составляющих соединений оказываются столь мелкими и перемешанными друг с другом, что даже под микроскопом их трудно отличить друг от друга. Тем не менее химических соединений составляющие друг с другом не образуют, и поэтому в рентгеноструктурном анализе видны независимо дифракционные пики как сернокислого бария, так и сульфида цинка.

Показатель преломления литопона, а следовательно, его укрывистость зависит от отношения сульфида цинка ZnS с показателем преломления 2,37 и сульфата бария с показателем преломления 1,64. Соответственно, чем выше содержание сульфида цинка, тем выше укрывистость литопона. Показатель преломления нормального литопона (соотношение весов частей соответствует одной молекуле сернокислого бария на одну молекулу сульфида цинка — 28:72) — 2,0.

Литопон имеет белый цвет, но к свету весьма чувствителен. На свету имеет тенденцию к почернению, т. к. имеющаяся в нем в примесях окись цинка реагирует на свету с сульфидом цинка, что приводит к появлению мелкодисперсного металлического цинка. Следует отметить, что потемнение происходит только у прокаленного литопона и только в присутствии влаги.

Литопон стал впервые производиться и был запатентован в 1874 г., но реально вошел в употребление лишь в 1890-х гг. В качестве художественного пигмента применялся довольно редко, но часто встречается в грунтах картин.

Похожим по свойствам на литопон является сульфопон ($CaSO_4 + ZnS$). Сульфопон получается сливанием раствора сульфида кальция и сульфата цинка (цинкового купороса). Был предложен в 1894 г., но широкого распространения не получил. Сульфопон имеет несколько меньшую укрывистость по сравнению с литопоном. В России никогда не производился.

Титановые белила

Титановые белила — диоксид титана TiO_2 — имеют отличный белый цвет и прекрасную укрывистость.

Первый завод по производству титановых белил из природного титанового минерала ильменита $FeTiO_3$ был построен в Норвегии в 1918 г., однако первые промышленные партии белил имели желтый нацвет и плохо подходили для живописи, так что фактически

белые титановые белила стали использоваться художниками лишь в 1922–1925 гг. При этом следует указать, что до 1925 г. были доступны лишь композитные титановые пигменты на базе барита или кальцита.

До 1940-х гг. двуокись титана выпускалась в кристаллической модификации — анатаз (β – TiO_2) тетрагональной сингонии с показателем преломления $\sim 2,5$.

В 1938–1939-х гг. способ производства изменился — появился так называемый хлорный метод производства белил из тетраоксида титана, благодаря чему титановые белила стали выпускаться в кристаллической модификации рутил (α - TiO_2) — также тетрагональной сингонии, но с другими параметрами решетки и несколько большим по сравнению с анатазом показателем преломления 2,61.

При производстве этого пигмента минерал ильменит FeTiO_3 растворяется в концентрированной серной кислоте, давая в растворе смесь сульфатов титана и железа. Дальнейшее нагревание приводит к преципитации метатитановой кислоты, которая отделяется от сульфата железа. Преципитат нейтрализуется карбонатом бария, а затем прокаливается.

На практике в продажу поступает сравнительно мало чистых титановых белил, но в основном можно найти преципитат двуокиси титана на сульфате бария (или иногда сульфате кальция). Такие преципитаты содержат порядка 30% чистых титановых белил, а остальные 70% — сульфат бария. В приготовлении таких композитов сульфат титана смешивается с сульфатом бария, и смесь кипятится. При этом происходит преципитация гидрата окиси титана (метатитановой кислоты) на сульфате бария.

В СССР титановые белила в масляной краске стали производиться с 1973 г., хотя в виде ПВА темперы их производили с 1961 г. Несмотря на это в живописи советских художников титановые белила встречаются и раньше, однако при этом использовались импортные краски.

Сурьмяные белила

Сурьмяными белилами называются соединения сурьмы состава Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , SbOCl . По мнению Геттенса и Стаута, пигмент стал выпускаться в 1920 г. Мы полагаем однако, что он использовался с середины XIX в., но в очень ограниченных количествах, т. к. не завоевал особой популярности в живописи. По-видимому, продукт раннего производства быстро чернел (см. ниже).

Имеет хорошую укрывистость — показатель преломления 2,20. Выпускавшиеся сурьмяные белила содержат две кристаллические модификации окиси сурьмы: сенармонит (изотропный) и валентинит (орторомбический). В качестве обычной примеси окись сурьмы содержат окись мышьяка. Маслостойкость порядка 13.

Пигмент очень чувствителен к действию серы, сероводорода, превращаясь в сульфид сурьмы черного цвета. Поэтому он должен смешиваться с цинковыми белилами, имеющими большее сродство к сере и защищающими от сульфидирования окись сурьмы (сульфид цинка имеет белый цвет, см. литопон).

Использование на картинах сурьмяных белил типа SbOCl совместно со свинцовыми белилами может приводить к почернению свинцовых белил из-за образования коричнево-черного окисла свинца платтнерита.

Прозрачные белые пигменты

Эта группа также называется «пигменты-наполнители» или «инертные белые/бесцветные пигменты». Как следует из названия, вещества из этой группы фактически свойств художественных пигментов не имеют, т. е. их показатель преломления очень низкий, и они имеют низкую укрывистость. Применяются преимущественно как удешевляющие или понижающие интенсивность цвета добавки к художественным пигментам.

В эту группу наполнителей обычно включают:

— гипс и ангидрит, показатель преломления 1,52. Использовался с классических времен в качестве добавки к пигментам и в грунтах;

— мел, показатель преломления 1,55. Использовался с классических времен в качестве добавки к пигментам и в грунтах;

— гидрат окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, показатель преломления 1,50. Получается в виде геля действием едкой щелочи на сульфат алюминия. Использовался с классических времен в качестве субстрата для осаждения органических лаков;

— различные формы кварца SiO_2 , показатель преломления 1,54. Сюда входит также так называемая инфузорная земля. Использовался с классических времен;

— вулканическое стекло — силикат натрия, калия, алюминия. Показатель преломления 1,5. Могло использоваться с классических времен;

— каолинит (белая глина) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, показатель преломления 1,56;

— тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, минерал, показатель преломления 1,58. Мог использоваться с классических времен;

— слюда (мусковит) $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$, минерал, показатель преломления 1,60. Использовалась с классических времен;

— стеарат алюминия $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$ — продукт обработки квасцами мыла, изготовленного из жира. Показатель преломления 1,49.

К данной группе иногда из рассмотренных в этом параграфе пигментов относят баритовые белила и минерал аналогичного состава — барит с показателем преломления 1,64.

Красные пигменты

Киноварь

Пигмент представляет собой сульфид ртути HgS . Существует в природе в качестве минерала. Хотя мелко истертая природная киноварь и служила в качестве пигмента многие столетия, искусственная киноварь, получаемая сплавлением ртути и серы, была получена также в очень древние времена, впервые, вероятно, в Китае. На Востоке арабский алхимик Джабир говорит о получении искусственной киновари уже в VIII–IX вв. В Европе, судя по трактату Ченнини и по многочисленным лабораторным данным, итальянские художники в XV в. использовали уже не минеральную киноварь, а искусственную.

Химически и физически природная и минеральная киноварь не отличаются друг от друга, но под микроскопом минеральная киноварь часто выглядит иначе: присутствуют довольно крупные кристаллы и включения других минералов-спутников киновари. Кристаллизуется киноварь в тригональной сингонии, показатель преломления 2,91. Существуют два основных способа приготовления искусственной киновари: сухой и мокрый. При

приготовлении сухим способом ртуть смешивается с необходимым количеством серы и нагревается в закрытой реторте. При этом образуется сульфид ртути черного цвета. Затем черный сульфид ртути возгоняется нагреванием и конденсируется. В результате образуется красный сульфид ртути.

Мокрый способ стал использоваться в Германии в конце XVIII в. Ртуть и сера совместно перетирались в присутствии воды, затем к смеси добавлялась каустическая сода (KOH). После последующего перетирания черный сульфид ртути приобретал красный цвет. В усовершенствованной процедуре вместо каустической соды добавляют пентасульфид калия.

Кристаллы киновари, полученной сухим способом, под микроскопом выглядят гораздо крупнее кристаллов данного пигмента, полученного мокрым способом (последние при увеличениях 20–40 крат вообще неразличимы), а также имеют синеватый карминовый оттенок.

Начиная со второй половины XIX в. киноварь встречается редко (за исключением, пожалуй, только русской иконописи), в настоящее время почти вытеснена красным кадмием и ртуть-кадмиевыми красками.

Реальгар

Представляет собой минерал — красный сульфид мышьяка As_2S_2 . Древняя краска. Плиний упоминает ее под названием «сандарак». Ее описывает и Ченнини, но особо не хвалит. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, показатель преломления 2,42.

Данный пигмент в старой живописи встречается довольно редко, а начиная со второй половины XIX в. фактически не встречается.

Сурик (миниум)

Представляет собой тетраоксид свинца Pb_3O_4 , или как его записывают в аналитических целях — $PbO_2 \cdot 2PbO$, где PbO_2 действует как окисляющий агент.

Древняя краска, использовалась в Древнем Египте вплоть до греко-римского периода. Плиний говорит об этой краске как о «секондариум миниум». Краска нестойкая. Имеет тенденцию к потемнению. В живописи этот пигмент встречается редко, на голландских картинах, например, не был обнаружен ни разу. В настоящее время используется лишь в качестве защитного покрытия, например, для железных предметов с целью предохранения от коррозии. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Показатель преломления 2,42.

Сурьмяная киноварь

Представляет собой сульфид сурьмы Sb_2S_3 . Приготавливается действием сероводорода или тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) на хлорид сурьмы. В природе имеется минерал того же состава — антимонит. Пигмент впервые стал выпускаться Химли в Киле в 1842 г. В живописи на практике встречается чрезвычайно редко. Химически нестабилен.

Кристаллизуется в ромбической сингонии, показатель преломления 2,41.

Красный кадмий, кадмопон, ртуть-кадмиевые пигменты

Красный кадмий представляет собой сульфоселенид кадмия $CdS(Se)$. Изготавливается преципитацией сульфата кадмия сульфидом натрия и селеном. Изменением соотношения серы и селена получают разные градации красного.

Производство началось не ранее 1910–1912 гг. Самый популярный красный неорганический пигмент живописи XX–XXI вв.

Кристаллизуется в гексагональной сингонии, показатель преломления в зависимости от состава 2,64–2,77.

Красный кадмопон — продукт совместного осаждения сульфоселенида кадмия и сульфата бария ($CdS(Se) + BaSO_4$).

Красный кадмопон стал выпускаться не ранее 1926 г. и относится к современным краскам.

Ртуть-кадмиевые краски представляют собой соединения типа $CdS \cdot nHgS$, где n может варьироваться от 0,04 до 0,25. Образуются при совместном нагревании сульфидов кадмия и ртути. Некоторые композиции этих красок могут включать помимо ртути, кадмия и серы также селен. Последнюю группу пигментов можно рассматривать как красный кадмий, где часть селена в целях экономии замещена ртутью.

Ртуть-кадмиевые краски появились в 1950-х гг. и являются составляющим компонентом современной палитры.

Красная охра

По составу красная охра — это безводный или водный окисел железа. Состав выражается как Fe_2O_3 или $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Использовалась в качестве пигмента с очень раннего времени. Безводная разновидность имеет цвет от темно-красного до каштанового, а содержащая воду — от теплого красного до желтого.

В прежнее время вся охра извлекалась из природных источников, поскольку имеются многочисленные месторождения в разных регионах. Поэтому в охре часто присутствуют кристаллы сопутствующих минералов — кварца, шпатов, слюды и т. п.

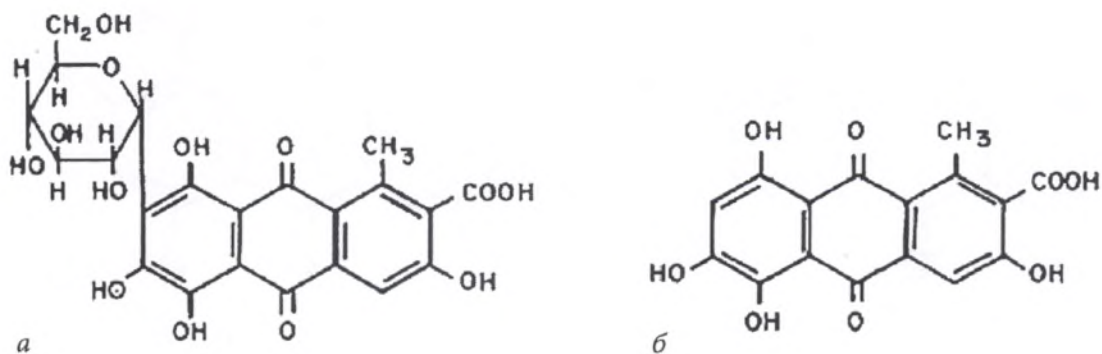
Химически стабильна. Показатель преломления 2,78.

Кошениль и кермес

Кошениль — это натуральный краситель, приготавливаемый из высушенных женских особей жучков *Coccus Cacti*, живущих на некоторых видах кактусов, произрастающих в Южной и Центральной Америке. Кошениль привезена в Европу вскоре после завоевания Мексики в 1523 г. Впервые в Европе описана Маттиоле в 1549 г. Красящий агент кошенили — карминовая кислота $C_{22}H_{20}O_{13}$ (ил. 48).

Карминовый лак — это карминовая кислота (экстракт кошенили), высаженная на алюмокалиевые квасцы, гидрат окиси алюминия или гидрат окиси олова.

Сам по себе карминовый лак нестойк на свету (коричневает), но в масле он весьма стабилен.



Ил. 48. а – карминовая кислота, б – кермесовая кислота

Кермес — это натуральный краситель, приготавливаемый из женских особей насекомого *Coccus Ilicis*, обитающего на вечнозеленых дубах, произрастающих во многих регионах Южной Европы. Красящий агент — кермесовая кислота.

История применения кермеса уходит в библейские времена. Краситель был хорошо известен грекам и римлянам. О нем также писал Плиний. Кермес (лак) приготавливается, подобно карминовому, осаждением на разные субстраты

В живописи оба указанных лака применяются в основном в качестве лессировочных пигментов. Их очень часто можно обнаружить у старых мастеров в лессировках киноварных прописей.

Марена

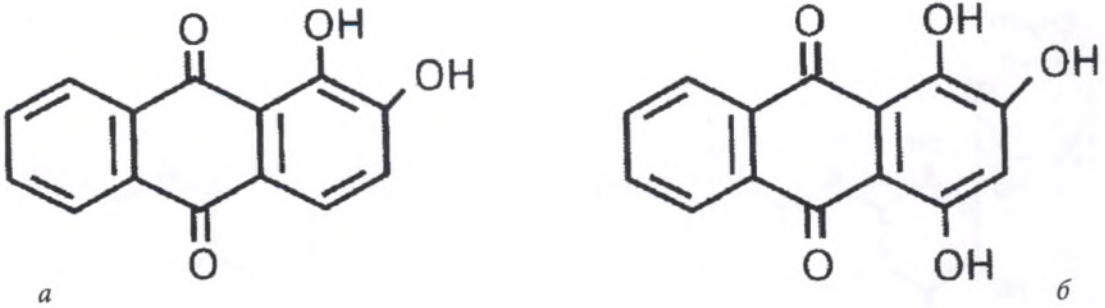
Марена — натуральный краситель, извлекаемый из корня растения *Rubia Tinctorum*, культивировавшегося в Европе и Малой Азии. Марена — нативное растение в Греции — употреблялась в качестве красителя с античных времен. Упоминается Плинием и другими античными авторами. Была обнаружена, например, в качестве розового красителя на гипсе в египетской росписи усыпальницы греко-римского периода. В Италию и, возможно, во Францию завезена во время крестовых походов. В Голландию попала в XVI в. через Испанию, получившую это растение от мавров. Кольбер внедрил марену в Авиньоне в 1666 г., Францен — в Эльзасе в 1729 г., но заметное место этот краситель стал занимать только к 1760–1790 гг.

Красящие агенты натуральной марены — ализарин (1–2 дигидроксиантрахинон $C_{14}H_8O_4$) и пурпурин (1–2–4 тригидроксиантрахинон $C_{14}H_8O_5$) (см. ил. 49).

Для приготовления художественного пигмента к экстракту корня марены добавлялись квасцы, и производилось осаждение с помощью щелочи.

Культивирование марены прекратилось в последней четверти XIX в., после того, как немецкие химики Гребе и Либерман предложили способ получения ализарина в 1868 г.

Натуральный мареновый краситель может быть определен по яркой красной люминесценции под действием ультрафиолетового излучения. Собственно люминесцирующим агентом является пурпурин. Искусственно приготовленный краситель содержит только ализарин, который не люминесцирует.



Ил. 49. а – ализарин, б – пурпурин

Бразильский лак

Натуральный краситель, извлекаемый из дерева *Caesalpinia Braziliensis*. Это дерево в средние века доставлялось в Европу с Цейлона, и название «бразильский» использовалось за несколько веков до открытия Бразилии. Из Бразилии и с Ямайки гораздо позднее привозилось другое дерево того же рода — *Caesalpinia crista*, в древесине которого содержится значительно больше красителя, чем у дерева с Цейлона. Исходным веществом красителя является бесцветный бразелин $C_{16}H_{14}O_5$, переходящий на воздухе в бразелеин $C_{16}H_{12}O_5$, имеющий глубокий красный цвет.

Бразильский лак применялся в различных связующих и мог варьироваться в цвете от ярко-вишневого до глубокого красного.

Существует мнение, что бразильский лак употреблялся в ранней европейской живописи гораздо чаще, чем марена.

Синие пигменты

Египетская синяя

Египетская синяя (синяя фрита, александрийская фрита, помпейская синяя) — это кальциево-медный силикат, искусственно приготовлявшийся совместным нагреванием смеси кварца, малахита, карбоната кальция и соды. Несмотря на то, что пигмент готовится подобно стеклу, он имеет мелкокристаллическую структуру и поэтому дает дифракционные пики в рентгеноструктурном анализе.

Принятая химическая формула — $CaCuSi_4O_{10}$. Соответствует минералу купрориваиту. Реально составы данного пигмента сильно варьируются в зависимости от способа изготовления. При избытке кальция в краске может присутствовать, например, минерал волластонит ($CaSiO_3$), а при избытке меди — куприт (Cu_2O) или же тенорит (CuO).

Египетская синяя — наиболее древний из всех синих пигментов. Применялся в стеновых росписях древнего Египта, Месопотамии, в римское время. Об этой краске писал Плиний,

ошибочно полагая, что пигмент впервые был изготовлен в Александрии, откуда и происходит иногда употребляемое название «александрийская фрита». На европейских картинах фактически не встречается, хотя даже в настоящее время данный пигмент выпускается во Франции под названием «помпейская синяя».

Ультрамарин натуральный и искусственный

Натуральный ультрамарин — это перетертый минерал лазурит, также называемый ляпис-лазурь. Химическая формула $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$. Показатель преломления 1,50. В масле кроет плохо, поэтому обычно применяется в иных связующих (смоле, температуре и пр.) даже при использовании на картинах, в остальном написанных масляными красками.

Ультрамарин обычно содержит примеси других минералов — шпатов, пирита — ухудшающих синий цвет. Большая часть ультрамарина ввозилась в Европу в средние века и позднее, вероятно, из афганской провинции Бадахшан, где имеются месторождения лазурита отличного качества.

Лазурит является полудрагоценным камнем, и его цена на рынке всегда была очень высокой.

В восточной живописи пигмент стал использоваться гораздо раньше, чем в Европе, но, по-видимому, не ранее VI–VII вв. Например, ультрамарин широко использован в росписях Кизила (китайский Туркестан), храмов Бамьяна (Афганистан), древнего Согда (Афрасиаб, Пенджикент, Шахристан и др.) и других памятников вдоль Шелкового пути. Ультрамарин низкого качества использовался и в византийских рукописях уже в VII в.

В XII–XIII вв. в Европе появились методы очистки ляпис-лазури от сопутствующих минералов, но сама ляпис-лазурь имела восточное происхождение. Рецепт очистки ляпис-лазури приводит, например, Ченнини. Рекомендуются смешать тонко потертый лазурит с водным щелоком, канифолью, воском, смолой, маслом и мастиксом. При этом кальцит, кварц, пирит и пр. оставались на смоле, в то время как частицы лазурита находились (в виде взвеси) в щелочном водном растворе.

Первый экстракт дает наилучший синий цвет, а последующие — более низкие сорта ультрамарина. Самый низший сорт, имевший пепельно-серый цвет, назывался ультрамариновой золой.

Несмотря на очень частые упоминания этого пигмента в литературе, натуральный ультрамарин не был в старой живописи самой распространенной синей краской: из-за высокой цены он уступал первенство другому синему пигменту — азуриту.

В живописи натуральный ультрамарин использовался до конца 20-х гг. XIX в., когда был вытеснен дешевым искусственным ультрамарином, приз за изобретение которого получил Ж.-Б. Гиме в 1828 г. в Тулузе. Почти одновременно сходные способы производства ультрамарина были внедрены Христианом Гмелином в Тюбингене и Ф. А. Кётигом в Мейссене. Уже к 1830 г. работали фабрики по производству этой краски во Франции и в Германии.

Простым тестом на ультрамарин является проба кислотой — ультрамарин в кислой среде почти сразу обесцвечивается. Под микроскопом натуральный и искусственный ультрамарины отчетливо различаются: первый имеет угловатые кристаллы разнообразной формы, а второй — мелкие округлые зерна.

Азурит натуральный и искусственный (вердитер)

Азурит натуральный — это пигмент, получаемый перетиранием минерала азурита. Химическая формула азурита $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Часто в природе ассоциирован с другими минералами, в частности, с малахитом — зеленым основным карбонатом меди. Показатель преломления — 1,73–1,83

Азурит являлся наиболее важным синим пигментом в настенных росписях на Востоке. Он широко использован в росписях Дун-Хуана, в росписях времени династий Сун и Мин в центральном Китае, встречается в Японии. Был также известен в Древнем Египте. В римских росписях, однако, обнаружен не был.

В Европе натуральный азурит являлся наиболее распространенным в станковой живописи синим пигментом с XV в. до середины XVII в. Исчезновению азурита из палитры европейских живописцев в середине XVII в. имеется объяснение. Дело в том, что главная часть европейского азурита добывалась в Венгрии, завоеванной турками в середине XVII в., после чего поставки пигмента прекратились.

Проникновение в азурит масла и смолы приводит к почернению этой краски. Например, на многих итальянских картинах синий плащ Мадонны, написанный азуритом, превратился в черный. Бывают также случаи частичного позеленения: кристаллической перестройки азурита в более стабильный основной карбонат меди — малахит.

В конце XVII — начале XVIII в., а на английских иллюстрированных рукописях даже раньше — с начала XVII в., на картинах стал использоваться искусственный азурит или вердитер — синяя краска с зеленоватым оттенком, имеющая тот же состав, что и натуральный азурит. Искусственный азурит приготавливался смешением растворов сульфата меди, извести или поташа и нашатырного спирта.

Смальта

Представляет собой калий-кремниевое стекло, окрашенное кобальтом. Часто в качестве примесей содержит мышьяк и никель, поскольку для приготовления смальты использовались непосредственно арсенаты кобальта и никеля — минералы кобальтин (CoAsS) и смальтин (CoAs_2) и сопутствующий им минерал никелин NiAs . Эти минералы после обжига переходили в окись кобальта (называемую на Востоке «зафра» или «цафра»), которая и добавлялась в стекло, придавая ему синий цвет. Показатель преломления смальты 1,49–1,52. Поскольку смальта в масле имеет низкую укрывистость, ее обычно перетирали довольно крупно.

Смальта на Востоке была известна с раннего времени, но в Европе ее открытие приписывается Кристофу Шуреру, стеклоделу из Богемии, научившемуся делать смальту в 1540-х гг. Это на самом деле не совсем так, поскольку синее стекло производили венецианцы на острове Мурано еще с XII в. Просто изготовление синего стекла было одним из строго охраняемых секретов, и с острова выходили лишь готовые стеклянные предметы, но не информация о технических приемах.

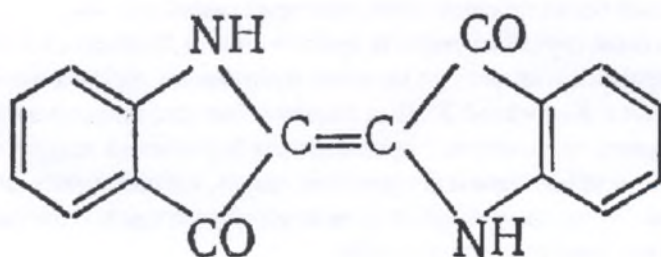
В живописи смальта стала использоваться лишь в конце XVI в., а расцвет в ее применении приходится на XVII в., и, безусловно, среди европейских стран, где применялась смальта, на первом месте по количеству стоит Голландия. В XVIII в. смальта фактически перестала употребляться, особенно после открытия берлинской лазури (см. ниже).

Под микроскопом при небольшом увеличении ($20\times$ – $25\times$) смальта имеет характерный вид — заостренные по краям кусочки стекла.

Индиго

Синий краситель органического происхождения. Структурная формула представлена на ил. 50. Хромофором является группа $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$

Краситель содержится в различных растениях рода *Indigofera*, среди которых имеется *Indigofera tinctoria*, очевидно индийского происхождения, бывшая основным источником индиго вплоть до появления синтетических индигоидных красителей после 1880 г. Бенгальское индиго считалось лучшим красителем для окраски тканей.



Ил. 50. Индиго

В масле при обычных увеличениях никаких отдельных зерен пигмента не заметно. Однако при увеличении $\sim 1500\times$ появляются интенсивно окрашенные частицы. В качестве художественного пигмента индиго может применяться не только в масле, но и в темпере, и в акварели. К действию щелочей устойчива, однако в слабой азотной кислоте желтеет из-за образования желтого вещества — изотина. Возгоняется уже при 300°C . В пленке связующего является весьма светостойчивым пигментом, но будучи открытым может сильно темнеть, становясь почти черным. В ближней ИК-области (уже для длины волны $0,8$ – $0,9$ мкм) становится абсолютно прозрачной и, соответственно, кроющей способности не имеет.

Индиго был известен еще в Древнем Египте. Во II в. уже использовался для декора римских парадных щитов. В итальянской станковой живописи использовался в XV в., а возможно, и раньше. Однако применение индиго в Европе было минимальным до 1516 г., когда начался его импорт из Индии путем, огибающим мыс Доброй Надежды, но в ощутимых количествах он появился лишь после 1602 г., когда в Европе стало культивироваться растение вайда, *Isatis Tinctoria*, дающее краситель, почти неотличимый от индиго.

Индиго широко использовался на византийских и русских иконах. В русской иконописи назывался «крутик», поскольку извлекался кипячением из тканей, окрашенных данным красителем.

**Берлинская лазурь (прусская синяя, парижская синяя,
антверпенская синяя)**

Данный пигмент представляет собой сложное комплексное соединение ферриферроцианид $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Близок к нему по составу и свойствам и похожий пигмент — турнбуллева синь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Вопрос о валентности железа в группе $\text{Fe}(\text{CN})_6$ не решен окончательно. Некоторые исследователи считают железо в этой группе трехвалентным, и тогда берлинскую лазурь записывают как $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$, а турнбуллеву синь как $\text{Fe}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$. Другие полагают железо в группе $\text{Fe}(\text{CN})_6$ двухвалентным, и тогда берлинскую лазурь записывают как $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, а турнбуллеву синь — $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2$. Пигмент отличается чрезвычайной мелкодисперсностью, даже самые грубые фракции имеют размер зерна не более 0,1 мкм. При обычных увеличениях бинокулярного микроскопа частицы отдельно не видны, и по этому признаку берлинская лазурь напоминает индиго. Показатель преломления 1,56. Берлинская лазурь — пигмент почти не кроющийся, прозрачный, но обладающий очень высокой интенсивностью цвета, т. е. очень хорошо передающий свою окраску в смесях с другими пигментами. Так, всего одна часть берлинской лазури на 640 частей белил придает смеси заметный синий оттенок.

Берлинская лазурь была случайно открыта красильщиком Дисбахом в Берлине в 1704 г. Метод приготовления держался в секрете до момента публикации способа производства англичанином Вудвордом в 1724 г. К середине XVIII в. пигмент был уже широко известен в Европе. Самые ранние произведения, написанные с применением берлинской лазури, относятся к началу 1720-х гг. В XVIII–XIX вв. применяли и берлинскую лазурь, и турнбуллеву синь, не делая между ними особых различий. Берлинская лазурь довольно устойчива к действию света и разбавленных кислот, но щелочи почти сразу ее обесцвечивают.

Кобальт синий (синяя Тенара). Церулеум

Пигмент изготавливается совместным нагреванием окиси кобальта и гидрата окиси алюминия, что дает соединение $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Может изготавливаться и иным путем — первые выпуски пигмента синего кобальта, так называемая синяя Тенара, представляла собой фосфат кобальта, осажденный на гидрат окиси алюминия. Показатель преломления 1,74. Укрывистость средняя. Синий кобальт был открыт Луи-Жаком Тенаром в 1802 г. и стал использоваться, особенно во Франции и в Англии, вскоре после открытия. В Голландию, однако, пигмент попал несколько позже — самый ранний зарегистрированный случай использования в голландской живописи — 1840 г.

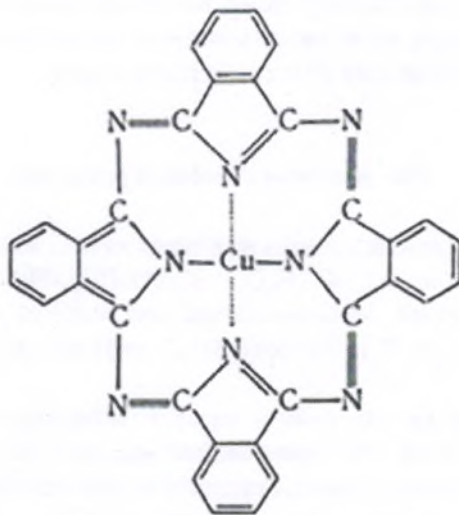
Кобальт синий — один из самых дорогостоящих пигментов и поэтому для удешевления часто смешивается с искусственным ультрамарином. Другим синим кобальтовым пигментом является церулеум, представляющий собой станнат кобальта $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$. Изготавливается преципитацией хлорида кобальта станнатом калия. Церулеум известен в качестве пигмента для живописи с 1860 г.

Вивианит

Представляет собой водный фосфат железа $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Описан как минерал Дж. Вивиани в 1817 г. Использовался в качестве дешевой синей краски. Как минеральная краска мог использоваться с древнейшего времени. Встречается на русских иконах.

Фталоцианиновая синяя

Пигмент представляет собой фталоцианин меди $C_{32}H_{16}N_8Cu$ — органический синий краситель. Структурная формула приведена на ил. 51. Показатель преломления 1,38. Приготавливается сложным органическим синтезом.



Ил. 51. Фталоцианин меди

Пигмент обладает чрезвычайно высокой интенсивностью (в два раза выше, чем у берлинской лазури) и отличается высокой стабильностью. Стал выпускаться в продажу в 1938 г. Хлорированный фталоцианин меди имеет зеленый цвет.

Марганцевая голубая

Пигмент представляет собой гипоманганат бария, зафиксированный на сульфате бария. Общая формула $Ba_3(MnO_4)_2 \cdot n BaSO_4 \cdot tBaO$, где $n = 10 \div 16$, $t = 1 \div 3$. Укрывистость и интенсивность низкие. Маслосмолность 15–17. Пигмент весьма светостойкий. Устойчив к действию органических растворителей, воды, щелочей, но неустойчив к действию кислот.

Впервые упомянут в патентной литературе в 1935 г.

Зеленые пигменты

Малахит

Представляет собой перетертый минерал — основной карбонат меди $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. По химическим свойствам близок к азуриту, но несколько более стабилен. Месторождения

встречаются в разных регионах. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Показатель преломления 1,65–1,91.

История использования в живописи параллельна истории употребления азурита.

В раннее время встречается на Синае и в Восточном Египте, использован в росписях Дун-Хуана и на стенных росписях вдоль Шелкового пути. На Востоке употребляется в качестве краски по настоящее время. В европейской живописи встречается вплоть до 1800 г., после чего окончательно вытеснен искусственными зелеными пигментами.

Становится прозрачным для ИК-излучения, начиная с длин волн ~1,5 мкм в отличие от других красок холодных цветов, не имеющих такой широкой полосы поглощения в красной области, распространяющейся на ближнюю ИК-область.

Ярь-медянка и медный резинат

Представляет собой нейтральный ацетат или один из основных ацетатов меди. Обычно это зеленый трехосновный ацетат $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По цвету в зависимости от состава может иметь зеленый, зелено-голубой или голубой цвета. Например, голубой цвет имеют соединения $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$. Показатель преломления 1,53–1,56.

Пигмент является самым нестабильным из всех пигментов на основе меди. Замечательным свойством является то, что сине-зеленая медянка на открытом воздухе быстро (примерно в течение месяца) меняет цвет, становится зеленой. Если медянка недостаточно хорошо изолирована связующим, она быстро темнеет, чернеет в смеси с пигментами, содержащими серу. Светостойка. Оказывает вредное действие на бумагу и целлюлозосодержащие материалы.

Пигмент древний. Плиний описывает приготовление ярь-медянки посредством выкладывания над укусом медных пластин. Медянка часто упоминается в средние века и в период Ренессанса в качестве пигмента живописи. Практически встречается в европейской живописи с XIII в., но начиная с конца XVIII в. употреблялась редко.

Медный резинат представляет собой раствор ярь-медянки (или иной медной соли) в венецианском терпентине, бальзаме, скипидаре или сходном с ними смолистом веществе. Имеет зеленовато-бурый цвет и не содержит в себе никаких заметных частиц пигмента, напоминая лак. Резинат меди часто встречается на картинах в качестве лессирующей краски, начиная примерно с середины XV в. и до первой четверти XVIII в. (в исключительных случаях может встретиться и позднее).

Хризоколла

В античное время под хризоколлой понимали различные соединения меди, используемые для ювелирных припоев на золоте. Плиний, например, говоря хризоколла, имел в виду малахит. В современной минералогии хризоколлой называют природный силикат меди $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Внешне хризоколла очень сходна с малахитом, но ее цвет выглядит несколько более голубым. Мелко потертая хризоколла может применяться в качестве пигмента, предпочтительно в водорастворимых связующих с низким показателем преломления. В станковой живописи пигмент применения почти не имеет, но широко использовался в росписях египетских надгробий, на Синайском полуострове, в стенных росписях Кизила (китайский Туркестан).

Зеленая земля (терраверде)

Состоит в основном из двух минералов — глауконита и селадонита, представляющих собой силикаты калия, алюминия, магния и гидратированного железа, кристаллизующиеся в моноклинной сингонии.

Зеленая земля сильно варьируется по составу в зависимости от месторождения. После сильного нагревания меняет цвет на красный. При обычных условиях пигмент довольно стабилен.

Пигмент применялся с глубокой древности, в частности на помпейских росписях. Широко использовался на итальянских картинах эпохи Возрождения под названием «вердаччо» — им проводилась подготовительная моделировка инкарната (человеческого тела), которую часто можно видеть невооруженным глазом на ранних итальянских произведениях.

Применялась зеленая земля и на голландских картинах XVII в. К XIX в. использование данного пигмента в живописи стало исключительно редким.

Зеленая Шееле, швейнфуртская зеленая, изумрудная зелень

Зеленая Шееле — кислый арсенат меди CuHAsO_3 явился первым синтетическим зеленым пигментом на основе меди и мышьяка. Рецепт был предложен шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле в 1778 г.

Метод приготовления может несколько меняться, но в основном он состоит в растворении окисла мышьяка в поташе и добавлении к горячему раствору сульфата меди. После этого осадок нуждается только в фильтрации, представляя собой данный пигмент.

Поскольку зеленая Шееле обладала плохими пигментными свойствами, она вскоре была заменена ацетоарсенатом меди, который стал использоваться с 1814 г. под названием «изумрудная зеленая» или «швейнфуртская зелень» и имел состав $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

Изумрудная зеленая получила широкое распространение во второй половине XIX в., особенно в 1860–1870 гг., но была вытеснена зелеными хромовыми пигментами.

Окись хрома зеленая прозрачная (виридиан, зеленая Гинье)

Представляет собой прекрасную по цвету водную окись хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Пигмент готовится нагревом до высокой температуры смеси избытка борной кислоты с бихроматом калия. Затем продукт загружается в воду, где происходит гидратирование окиси хрома. Результирующий продукт часто содержит в качестве примеси небольшое количество борной кислоты.

Показатель преломления пигмента 1,82–2,12.

Данный пигмент был впервые приготовлен изготовителем красок Паннетье в Париже в 1838 г. До 1859 г. процесс был засекречен. В 1859 г. Гинье запатентовал самостоятельно тот же самый процесс, описанный выше. Вскоре после этого зеленая Гинье стала использоваться в качестве художественного пигмента и довольно быстро вытеснила швейнфуртскую зелень, поскольку обладала большей стабильностью и не была ядовита подобно арсенатам меди.

Окись хрома зеленая непрозрачная

Непрозрачная зеленая краска, представляющая собой безводный оксид хрома Cr_2O_3 . Приготавливается нагревом смеси бихромата калия с серой или борной кислотой. Этот пигмент имеет мутно-зеленый цвет, отличную светостойкость и химически весьма пассивен, но не пользуется популярностью у художников по сравнению с водной окисью хрома. Стал употребляться примерно с 1862 г.

Хром зеленый

Так называется тонкая смесь желтого хрома (см. в разделе «Желтые краски») с берлинской лазурью. Дает хороший зеленый цвет. Стала использоваться почти сразу после начала использования желтого хрома в 1818 г.

Кобальт зеленый (зеленая Ринмана, цинк зеленый)

Пигмент похож по составу на кобальт синий (см. в разделе «Синие пигменты») с той разницей, что часть или вся окись алюминия замещена на окись цинка. Реально представляет собой твердый раствор окиси кобальта в окиси цинка, причем содержание окиси кобальта очень невелико. Имеет сине-зеленый цвет.

Предложен Ринманом в 1780 г., но фактически вошел в употребление в качестве художественного пигмента лишь когда окись цинка стала широко доступна, т. е. во второй половине XIX в.

Желтые пигменты

Свинцово-оловянная желтая и свинцово-оловянно-сурьмяная желтая

Одна из основных красок старых мастеров. Существуют два типа краски:

- тип I — свинцово-оловянный окисел Pb_2SnO_4 . Показатель преломления 2,29–2,31;
- тип II — свинцово-оловянно-кремниевый окисел $\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$.

Приготовление свинцово-оловянной желтой описано в Болонском манускрипте (первая половина XV в.) — рецепты № 272, 273. Суть рецептов состоит в совместном нагревании окислов свинца, олова и песка (двуокиси) кремния в тигле.

Данный пигмент очень широко применялся в станковой живописи с XIV в. до первой половины XVIII в. Хотя и считается, что пигмент использовался до 1750-х гг., реально статистика его применения в XVIII в. крайне невелика. После середины XVIII в. и до конца 1940-х гг. пигмент на картинах вообще не встречается. В конце 1940-х гг. пигмент был «вновь открыт» и с 1949 г. появлялся небольшими партиями на рынке.

Нужно отметить, что в XVII в., хотя и нечасто, использовался и несколько иной, похожий на свинцово-оловянный, пигмент — свинцово-оловянно-сурьмяный состава $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$. Существовал также свинцово-оловянно-сурьяно-кремниевый окисел, подобный

свинцово-оловянному типу II. Свинцово-оловянно-сурьмяная краска встречается в работах итальянской школы XVII в. (преимущественно в Риме), в работах голландской школы второй половины XVII в.

Бытовало мнение, что данная краска просто представляла собой смесь свинцово-оловянной и свинцово-сурьмяной, что могло отражать переходный период между исчезновением (прекращением производства) свинцово-оловянной и распространением вместо нее свинцово-сурьмяной (неаполитанской желтой). Современные исследования однако показывают, что мнение в целом ошибочно, и что свинцово-оловянно-сурьмяный пигмент производился независимым образом нагреванием смеси соответствующих окислов по методикам, похожим на изложенные в Болонском манускрипте. При этом практические опыты показали, что сварить свинцово-оловянно-сурьмяный пигмент правильного цвета технически проще, чем чисто свинцово-оловянный. Тем не менее фактом является и то, что во второй половине-конце XVII в. встречаются голландские картины, на которых присутствует просто механическая смесь свинцово-оловянной и свинцово-сурьмяной красок.

Неаполитанская желтая

Пигмент представляет собой антимонат (сурьмянокислую соль) свинца состава $Pb_3(SbO_4)_2$. Изготавливается продолжительным совместным нагреванием окислов свинца и сурьмы, либо из солей этих металлов, например, рвотного камня (двойной виннокислой соли калия и сурьмы), азотнокислого свинца и хлорида калия. Показатель преломления 1,83. В природе имеется минерал биндгеймит того же состава, что и синтетическая неаполитанская желтая.

История применения пигмента в качестве глазурей или красителя стекла очень древняя и восходит к Вавилону и Ассирии. Желтые глазури обнаружены во дворце Саргона II в Хорсабаде, свинцово-сурьмяное желтое стекло встречается в изделиях XIX Египетской династии (1293–1188 гг. до н. э.) и т. д. Тем не менее рецепты приготовления пигмента для живописи появились только в середине XVIII в. (Пассери, 1758). Однако по факту неаполитанская желтая на картинах встречается уже с конца XVII в., и, как показывают современные литературные изыскания, рецепты приготовления этой краски существовали задолго до публикации Пассери. Неаполитанская желтая ввиду более легкого приготовления вытеснила из употребления свинцово-оловянную желтую. Вместе с тем существуют голландские картины конца XVII в., написанные с применением обеих указанных красок, т. е. можно считать, что какой-то период времени оба пигмента сосуществовали. В настоящее время под названием «неаполитанская желтая» выпускается довольно много разновидностей пигментов (по большей части на основе желтого кадмия и цинковых белил), однако некоторые фирмы все же выпускают и оригинальный пигмент — антимонат свинца.

Охра

Натуральная земля, состоящая из глины и песка. Окрашена в желтый цвет благодаря присутствию минерала гетита $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Гетит виден под микроскопом в виде сферических сильно двулучепреломляющих частиц размером 1 мкм и менее. Коричневая охра представляет собой почти чистый минерал лимонит — собирательное название для

минеральных образований, содержащих водные окислы трехвалентного железа. При прокаливании из-за потери связанной воды и образования безводного оксида трехвалентного железа охра меняет цвет на красный (см. «Охра красная»). Месторождения охры в мире очень многочисленны. Охры сильно отличаются друг от друга по примесям и по количеству содержащегося в них железа.

В живописи пигмент используется с глубокой древности до наших дней.

Аурипигмент

Представляет собой минерал — желтый сульфид мышьяка As_2S_3 . Показатель преломления 2,40–3,02. Встречается вместе с минеральным реальгаром (см. «Красные пигменты»).

В древности основными источниками были Венгрия, Македония, Малая Азия, Междуречье, богатый источник существовал в Курдистане, в провинции Юнань в Китае. Натуральный пигмент готовится из раздробленного минерала путем очистки (флотации). Пигмент известен с древних времен — его упоминают Плиний и Витрувий.

Встречается в основном на иконах и картинах, созданных до XVIII в., но случаи его применения относительно редки. Чаще всего является имитацией золочения на нимбах святых, поскольку имеет характерный золотистый блеск.

Литаргит (массикот)

Литаргитом или массикотом называется желтый окисел — монооксид свинца состава PbO , но способы производства литаргита и массикота различны. Массикот получают нагреванием свинцовых белил, примерно до 300 °С. Литаргит получается окислением расплавленного металлического свинца. Результирующий продукт при этом имеет несколько розоватый цвет из-за присутствия небольшого количества свинцового сурика Pb_3O_4 . Показатель преломления PbO 2,51–2,71.

Долгое время основным источником массикота был так называемый процесс купелирования свинца для извлечения серебра. В этом процессе расплавленный свинец, содержащий небольшое количество серебра, окисляется, переходя в расплав массикота, а серебро, менее подверженное окислению, остается в виде металла на дне и стенках «купели» — керамического сосуда, в котором происходит процесс.

Желтая окись свинца известна так же давно, как металлический свинец, но на картинах практически не встречается. Желтая свинцовая краска на старых картинах чаще представляет собой совместный окисел свинца и олова (см. «Свинцово-оловянная желтая»), отличающийся большей стабильностью. Известная путаница в этом смысле происходила из-за того, что массикотом в старых трактатах часто называли свинцово-оловянную желтую, а не монооксид свинца.

Желтый кадмий

Представляет собой сульфид кадмия CdS . Изготавливается смешением водных растворов растворимой соли кадмия (хлорида или сульфата) с раствором сульфида калия

или сероводорода. Показатель преломления 2,35–2,78. Цвет от лимонного до оранжевого. В природе имеется минерал аналогичного состава — гринокит, но об использовании минерала в качестве пигмента ничего не известно.

Впервые изучался Штроемейером в 1817 г., но как художественный пигмент стал доступен лишь после 1846 г. В настоящее время один из самых распространенных желтых пигментов.

С 1927 г. стал выпускаться так называемый кадмиевый желтый литопон (кадмопон желтый) — смесь сульфида кадмия и сульфата бария, получаемая совместным осаждением при сливании растворов сульфида бария и сульфата кадмия. Процесс получения этого кадмопона сходен с процессом получения литопона (см. в разделе «Белые пигменты»).

Желтый барий

Пигмент представляет собой хромат бария BaCrO_4 . Изготавливается смешением растворов нейтрального хромата калия и хлорида бария.

Показатель преломления 1,94–1,98. Цвет — бледно-желтоватый. Пигмент очень стабилен и нечувствителен к свету.

Описан Вокеленом в 1809 г., но об его использовании в живописи XIX в. известно весьма мало. Хромат бария так же как хромат стронция сейчас часто продают под названием «лимонная желтая».

Стронциановая желтая

Представляет собой хромат стронция SrCrO_4 . Изготавливается смешением водных растворов хромата калия и хлорида стронция. Имеет несколько более глубокий желтый цвет по сравнению с хроматом бария.

Показатель преломления 1,92–2,01.

Получена Вокеленом в 1809 г. Употребляется в живописи со второй четверти XIX в.

Желтый хром

Наиболее распространенный из всех хромовых пигментов. Представляет собой хромат свинца PbCrO_4 . В природе это соединение соответствует минералу крокоиту. Изготавливается добавлением водорастворимого ацетата или нитрата свинца к хромату калия.

Показатель преломления 2,31–2,49. Имеет хорошую укрывистость.

Цвет может варьироваться от лимонно-желтого до оранжевого. Светлые сорта обычно содержат также сульфат свинца, средние тона — нейтральный хромат свинца, розовые — основной хромат свинца $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Весьма устойчив к свету. Большая часть производившегося желтого хрома выходила в продажу в смеси с берлинской лазурью под названием «хром зеленый».

Л. Н. Вокелен, открывший хром в 1797 г., описал изготовление желтого хрома в 1809 г. Однако в качестве пигмента желтый хром стал доступен лишь после 1818 г.

Желтый цинк

Представляет собой хромат цинка $ZnCrO_4$. Изготавливается добавлением горячего раствора бихромата калия к раствору сульфата цинка.

Показатель преломления 1,84–1,9. Уступает в укрывистости и интенсивности желтому хрому. Имеет лимонно-желтый цвет.

Открыт Вокеленом в Париже в 1809 г., но как пигмент стал использоваться лишь после 1850 г. Все зафиксированные случаи его обнаружения на картинах относятся к XX в.

Желтый кобальт (ауреолин)

Представляет собой сложное вещество — кобальтнитрит калия $CoK_3(NO_2)_6 \cdot H_2O$. Изготавливается преципитацией кобальтовой соли в кислой среде концентрированным раствором нитрита калия.

Показатель преломления 1,72–1,76. Укрывистость плохая. Имеет чистый желтый цвет. Светоустойчив.

Кобальтнитрит калия был синтезирован Н. В. Фишером в Бреславле в 1848 г. Впервые появился в качестве художественного пигмента в 1861 г. Реально вошел в использование несколько позднее. Так, первый выпуск фирмой Виндзор и Ньютон осуществлен в 1889 г. Весьма дорогой и малораспространенный пигмент.

Гуммигут (гамбож)

Вытекает, подобно бальзамам, из поврежденной коры деревьев вида *Garcinia*, растущих в Индии, на Цейлоне и Юго-Восточной Азии. Представляет собой смесь окрашенной в интенсивный желтый цвет смолы (70%), растворяющейся в спирте, и камеди (30%), растворяющейся в воде.

В течение многих столетий использовалась в качестве пигмента на Дальнем Востоке. В Европу импортировалась довольно рано и использовалась ранними нидерландскими живописцами уже в XV–XVI вв. При растирании в масле дает довольно стойкую лессирующую краску, но используется преимущественно в водорастворимой живописи, в которой является не особенно стойким красителем. В акварели, в смеси с индиго или берлинской лазурью, дает хороший зеленый цвет. Используется также в качестве золотистого спиртового лака.

Шафран

Натуральный желтый краситель, добываемый из цветков крокуса. Известен в Греции с раннего средневековья. Получали краситель также из Италии и Испании. Краситель добавлялся непосредственно в темперное связующее: порошкообразный краситель смешивался с яичным белком и широко использовался для иллюстрирования рукописей. Из шафрана с белком также изготавливался золотистый лак для придания поверхности олова золотого оттенка — имитации золотого листа.

Индийская желтая

Желтый органический пигмент, раньше изготавливаемый в Бенгалии из мочи коров, которых кормили листьями манго. С 1908 г. власти Индии запретили производство этого пигмента. Красящее вещество представляет собой в основном кальциевую или магниевую соль евксантовой кислоты и имеет, согласно Геттенсу, эмпирическую формулу $C_{19}H_{16}O_{11}Mg \cdot 5H_2O$.

В Индии использовалась с начала XV в., преимущественно в водорастворимом или теперном связующем. Встречается на индийских и персидских миниатюрах, а также в Непале.

В европейской живописи встречается чрезвычайно редко, преимущественно с конца XVIII в. до начала XX в.

Под действием УФ-излучения дает очень сильную люминесценцию желтого цвета. Имеет мелкокристаллическую структуру и поэтому дает характерный набор пиков в рентгеноструктурном анализе.

Прочие органические желтые красители

Стиль де грен (шитгиль) получали из незрелых ягод крушины. Краска была известна в Италии уже в средние века. Была очень популярна во Франции и Англии в XVIII в. под названием «желтая из персидских ягод». До настоящего времени употребляется в акварели.

Арцику — желтый органический краситель, экстрагируемый из резеды. С белилами дает великолепную желтую краску, напоминающую аурипигмент. Была известна уже в средние века. В настоящее время используется лишь как краситель для шелка.

Желтый лак из коры североамериканского ореха содержит краситель кверцитрин. В средние века подобные лаки изготавливали из коры ореха и яблонь.

Коричневые пигменты

Умбра (сырая и жженная)

Коричневая краска похожа по составу на охра (см. «Охра») или сиенну, но в отличие от них она содержит помимо водных окислов железа также двуокись марганца. Обычно в составе 45–55 % окислов железа и 8–16 % двуокиси марганца.

Показатель преломления 1,87–2,17.

Месторождения умбры довольно распространены. Так, один из лучших сортов добывается на Кипре, имеются месторождения в Англии, Франции, Германии и Америке. Пигмент готовится из минеральной умбры перетиранием и флотацией, отличается устойчивостью.

Жженная умбра подобно жженной охре имеет красно-коричневый цвет за счет образования безводных окислов железа. Используется в европейской живописи с конца XV в., хотя умбра была доступна с раннего времени.

Асфальт (битум), мумия, бистр

Асфальт представляет собой коричнево-черную природную смесь углеводородов, содержащих кислород, серу и азот. Часто встречается в природе в районах нефтяных месторождений и представляет собой твердую или полужидкую массу. Показатель преломления 1,64–1,66.

Асфальт, применявшийся в Европе, происходил, возможно, с Кавказа или с берегов Мертвого моря. Для приготовления краски асфальт прогревают для удаления остатков воды и летучих углеводородов и растирают в масле. В результате получается красно-коричневая полупрозрачная краска.

Асфальт является абсолютно непригодной краской для картин, поскольку никогда полностью не высыхает. В толстых слоях имеет тенденцию к сползанию, вызывающему типичный «асфальтовый» крупный кракелюр с широкими промежутками между границами разрывов. В тонких слоях эта тенденция выражена слабее. Например, на картинах Рембрандта асфальтовые лессировки не имеют заметного оседания. В английской живописи XVIII в. асфальт был чрезвычайно популярен, что привело к весьма неблагоприятным последствиям. Такие же катастрофические последствия вызвало применение асфальта художниками Мюнхенской школы.

В продаже имеется асфальт под названием «битум».

Мумия — пигмент того же типа, что и асфальт. Название происходит из-за того, что первоначально эта краска извлекалась из древнеегипетских мумий, забальзамированных битумом. Мумия определенно использовалась с конца XVI в. в европейской живописи, но сведений об ее аналитическом обнаружении нет.

Бистр — это коричневый водорастворимый пигмент, извлекаемый из смолистой сажи обугленного бука или другого смолистого дерева. Сходен с асфальтом по цвету и составу. Цвет варьируется от коричнево-желтого до черно-коричневого. Пигмент имеет тенденцию к выцветанию на свету.

Первое упоминание этой краски встречается в 1431 г. в трактате Жана ле Бега, но она применялась уже в XIV в. для иллюстрирования итальянских манускриптов. Бистром пользовался Рембрандт для создания многих рисунков.

Коричневая Ван Дейка (кассельская земля, кельнская земля)

Название собирательное для всех битуминозных пигментов, извлекаемых из бурого угля. Обычно содержит до 90 % органических веществ, соединения железа, окись алюминия (природный корунд), двуокись кремния (кварц) и пр.

Показатель преломления 1,62–1,69.

Большая часть коричневой Ван Дейка происходит из Германии из окрестностей Кельна и Касселя. Краска готовится из чистых залежей хорошо карбонизированного торфа. Название происходит от имени знаменитого художника, который широко использовал эту краску для коричневых тонов.

Пигмент довольно летуч, выцветает на свету. О раннем использовании известно мало. По-видимому, краска стала более широко применяться в конце XVII – начале XVIII в.

Сепия

Темно-коричневый секрет, находящийся в чернильной сумке каракатиц и кальмаров.

Происходил из Ла-Манша и Средиземноморья. Современная сепия привозится из Шри-Ланки. Сепия имеет очень большую интенсивность цвета (окрашивающую способность). Секрет одной каракатицы способен окрасить и сделать непрозрачными многие тысячи литров воды в течение нескольких секунд.

Сепия представляет собой сложное азотсодержащее вещество с отчетливым рыбным запахом. Сродни органической кислоте. Растворима в щелочах и осаждается из щелочного раствора кислотами. Цвет свежей сепии почти черный, но через некоторое время становится красно-коричневым.

Для приготовления сепии чернильные сумки головоногих высушиваются, мелко перетираются, и порошок кипятится в растворе щелока (щелок — раствор древесной золы в воде. В основном состоит из карбонатов калия и натрия. Обладает сильнощелочной реакцией). С помощью добавки соляной кислоты краситель осаждают, отмывают водой и сушат при низкой температуре. Затем он тщательно перетирается с гуммиарабиком и в виде лепешек поступает в продажу.

Весьма устойчива. В ИК-области довольно непрозрачна.

Хотя есть основания полагать, что сепия была известна и применялась в виде чернил еще в ранние классические времена, в виде акварельного пигмента и чернил для рисования в Европе она стала использоваться лишь в конце XVIII в.

Черные пигменты

Жженая кость

Изготавливается из обугленных костей животных. Имеет темно-сине-черный цвет. Плотнее, чем уголь или сажа. Содержит примерно 10% угля С, 84% фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 6% карбоната кальция CaCO_3 . Хотя присутствующие соединения кальция не имеют отношения к цвету (они сами по себе бесцветны), они способствуют отличным рабочим качествам пигмента и хорошему черному цвету. В жженой кости мелкие частицы углерода (5 мкм и менее) находятся в матрице из фосфата кальция и под микроскопом имеют в проходящем свете темно-коричневый цвет, вся система под микроскопом выглядит почти гомогенной. В масле показатель преломления частиц составляет 1,65–1,70.

Употребляется в живописи с давних времен, являясь и сейчас одним из наиболее распространенных пигментов. Особо качественная разновидность — жженая слоновая кость.

Сажа

Состоит почти полностью (99%) из углерода. Аморфна. Получается путем конденсации дыма горящего масла, дегтя или смолы. Имеет не вполне черный цвет, скорее, слегка синеватый. В водном связующем плохо сохнет из-за небольшой примеси несгоревшего масла. Приготовление описано Плинием. Издавна используется в европейской живописи.

С конца XIX – начала XX в. сажа изготавливается из природного газа, и поэтому соотношение изотопов углерода C^{13} и C^{12} в ней несколько отличается от сажи, изготовленной другими методами. На этом основана потенциальная идентификация современного продукта.

Уголь

Изготавливается обугливанием палочек дерева посредством их нагревания в отсутствие доступа воздуха. Наилучшие по свойствам угли получаются из дерева бука, ивы, клена. При использовании в качестве пигмента уголь мелко перетирается, а в виде палочек используется для рисования.

Под микроскопом, в отличие от сажи и жженой кости, выглядит как довольно крупные продолговатые, часто заостренные частицы. Использовался в живописи с очень раннего времени. Часто встречается в европейской живописи, имея в масле серо-черный цвет.

Графит

Представляет собой кристаллическую модификацию углерода и встречается как минерал в различных частях света. Наиболее важный современный источник — Шри-Ланка. Европейскими источниками являлись Кумберленд, Богемия, Бавария, где графит добывается уже в течение многих столетий. Также изготавливается искусственно (процесс Эйчесона) с 1891 г. Имеет серый цвет.

Графит издавна терминологически часто путают со свинцом (свинцовый штифт также использовался для письма и рисования). В частности, свинцовым карандашом называют графитовый карандаш, в котором грифель представляет собой смесь графита и глины.

Графит с раннего времени использовался для письма и рисования, но почти никогда не применялся в качестве пигмента для живописи.

Фиолетовые пигменты

Ультрамарин фиолетовый

Изготавливается совместным нагреванием при температуре около 150°C в течение нескольких часов искусственного ультрамарина с солью аммония. Пигмент стал продаваться в Германии с 1870–1880 гг. Обычно содержит довольно много непрореагировавшего синего ультрамарина.

Имеется в продаже в настоящее время в разных связующих.

Кобальт фиолетовый

Представляет собой фосфат кобальта состава $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ или арсенат кобальта $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$, или смесь обоих. Показатель преломления 1,65–1,79. Цвет красно-фиолетовый. Приготовление

пигмента было описано Сальветатом в 1859 г. С конца 1940-х гг. изготавливался также пигмент состава $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а с 1960-х гг. — составов $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2$ и др.

Марганцевая фиолетовая

Представляет собой марганцево-аммониевый фосфат состава $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Приготавливается сплавлением фосфата аммония и двуокиси марганца. К полученному веществу добавляют фосфорную кислоту и подвергают нагреву до получения нужного оттенка фиолетового цвета. После этого кислота вымывается водой. Показатель преломления пигмента 1,67–1,75. Светостоек.

Об истории применения известно довольно мало, но, вероятно, пигмент первоначально был изготовлен Е. Лейкауфом в 1868 г. под именем «нюрнбергская фиолетовая».

Основные методы определения пигментов

Определение химического состава. Рентгенофлуоресцентный анализ

Наиболее старым и трудоемким методом исследования состава является качественный химический анализ. Необходимые методики и реактивы хорошо описаны в книге Ю. Гренберга и С. Писаревой, рекомендованной в списке литературы к настоящему пособию. Также из старых традиционных методик можно упомянуть поляризационную микроскопию — метод, позволяющий идентифицировать различные пигменты по показателю преломления и некоторым другим оптическим характеристикам. Эти методы достаточно трудоемки, требуют соответствующих методик и специалистов. Поэтому в современной практике «мокрый» химанализ используется мало, а поляризационная микроскопия — не в полном объеме.

Значительно более распространенным стандартным методом определения химического состава неорганических красок в современных музейных лабораториях является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Суть данного метода состоит в том, что на исследуемый объект направляется рентгеновское или гамма излучение с относительно высокой энергией квантов. Это излучение возбуждает характеристическое рентгеновское излучение всех химических элементов, входящих в состав исследуемого вещества. Излучение называется характеристическим потому, что набор излучаемых длин волн специфичен для каждого химического элемента. Например, медь излучает основные линии (т. н. К-серия рентгеновского спектра) с длинами волн 1,54 Å и 1,39 Å, железо — с длинами волн 1,94 Å и 1,76 Å³⁵ и т. д. Характеристическое излучение краски анализируется рентгеновским спектрометром, и тем самым определяются химические элементы.

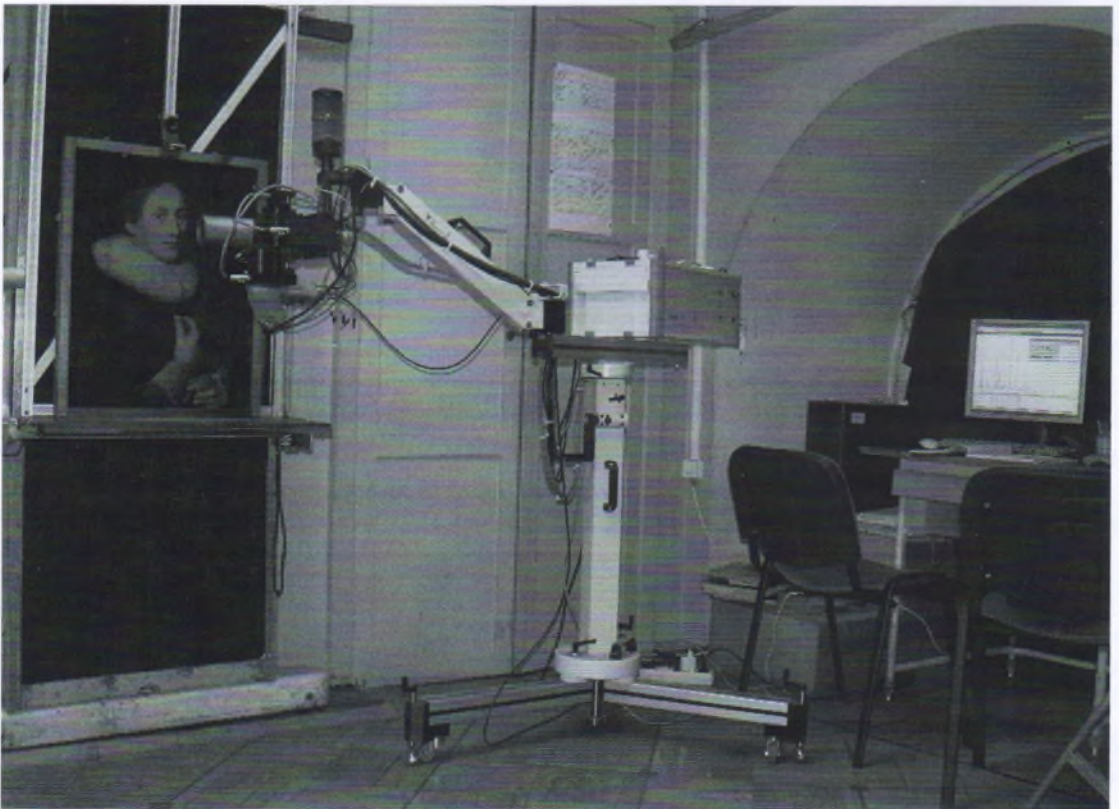
Для исследования более мелких объектов, например, отдельных слоев на микрошлифах красочного слоя, используется сканирующий электронный микроскоп с рентгенофлуоресцентным анализатором или микрозонд, имеющий по сравнению с электронным микроскопом больший ток электронного пучка и, соответственно, большую чувствительность. Источником возбуждения характеристических рентгеновских спектров в этих приборах является пучок электронов, ускоренных до высоких энергий. Общим недостатком

³⁵ Å — ангстрем, единица длины, равная 10^{-10}м

приборов данного типа является необходимость отбора пробы с картины, в то время как обычные рентгенофлуоресцентные анализаторы отбора пробы обычно не требуют.

Рентгенофлуоресцентные анализаторы обычно работают на воздухе, сильно поглощающим мягкие (т. е. с большими длинами волн) линии характеристического рентгеновского спектра, что ограничивает набор анализируемых химических элементов диапазоном от Na до U. В случаях, когда анализируемое вещество состоит в основном из легких элементов (с атомным весом меньше, чем у натрия), приходится отбирать пробу вещества для анализа на электронном микроскопе или зонде, где анализ проводится в условиях высокого вакуума и поэтому анализируются все химические элементы без исключения.

Одним из преимуществ рентгенофлуоресцентного анализа при обзорном исследовании памятников является его неразрушающий характер. Многие современные приборы позволяют прицельно выбирать анализируемую точку на объекте, например, участок какого-либо цвета на картине, с помощью встроенной цифровой камеры. Локальность рентгенофлуоресцентного анализа (т. е. размер анализируемого участка картины) на практике может составлять 0,5–1 мм при использовании стандартных круглых коллиматоров пучка излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию. Следует заметить, что некоторые современные приборы оснащены рентгеновской оптикой (например, так называемыми поликапиллярами), способной в небольших пределах фокусировать возбуждающее излучение и давать локальность анализа порядка 0,05–0,1 мм.



Ил. 52а. Рентгенофлуоресцентный анализатор ARTAX-400 в Эрмитаже

Эти приборы, несмотря на значительный выигрыш в чувствительности анализа, обычно подходят для анализа картин несколько хуже, поскольку при слишком высокой локальности начинает сказываться неоднородность красочного слоя и возможные крупные инородные включения, присутствующие, в частности, в минеральных пигментах, в то время как при меньшей локальности получаются «усредненные» результаты, более полезные для интерпретации.

Из современных приборов, специально сконструированных для использования в музейных лабораториях, можно назвать аппарат ARTAX немецкой фирмы Bruker. Аппарат оснащен удобным штативом, позволяющим исследовать как вертикально, так и горизонтально расположенные картины и др. объекты (см. ил. 52а) и изготавливается в нескольких модификациях. Из музеев России, оснащенных такими аппаратами, можно назвать Государственный Эрмитаж и Государственную Третьяковскую галерею.

Определение структуры молекул материала

В исключительных случаях, когда по химическому атомному составу определить краску/материал не представляется возможным, что особенно часто наблюдается при наличии сложных смесей разных пигментов, приходится отбирать пробу для других видов анализа, например, *рентгеноструктурного/рентгенофазового (РСА)*, благодаря чему определяется кристаллическая структура веществ, входящих в пробу. Более подробно суть рентгенофазового анализа, основанного на дифракции монохроматического рентгеновского излучения на кристаллической решетке минерала, изложена в разделе, посвященном драгоценным камням.

В последние годы, однако, более широкое применение по сравнению с рентгеноструктурным анализом находят приборы, где для определения вида молекулы исследуемого вещества используется явление *Рамановского рассеяния* (в отечественной литературе Рамановское рассеяние обычно называют комбинационным рассеянием света). В этом методе на поверхность исследуемого образца направляется мощное монохроматическое сфокусированное излучение лазера³⁶, обычно работающего в видимой или ближней ИК-области (чаще всего используются зеленая линия (с длиной волны 532 нм), красная (633 нм), ближние инфракрасные линии (785 нм и 1064 нм)). Под действием монохроматического лазерного излучения дипольный момент молекулы вещества, способной к поляризации, колеблется не только с частотой, равной частоте излучения лазера, но и с другими частотами, равными частоте лазера ω_0 , уменьшенной или увеличенной на величину частоты ω , характерной для собственных колебаний дипольного момента, т. е. частоты, определяемой собственно структурой данной молекулы. Поскольку рассеянное излучение вызывается именно колебаниями дипольного момента молекулы, в частотном спектре рассеянного излучения соответственно будет присутствовать не только пик с частотой лазера, но около этого пика справа и слева появятся пики-спутники, сдвинутые относительно частоты лазера на величины, характерные для данной молекулы. Рамановские спектрометры, анализирующие рассеянное излучение по частоте, регистрируют именно величины этих частотных сдвигов. Собственная частота колебаний дипольного момента молекул ω обычно на 1–2

³⁶ Лазер (от англ. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) — источник монохроматического поляризованного излучения, используемого в различных целях.

порядка ниже частоты лазера ω_0 и соответственно принадлежит ИК-диапазону. Поэтому в измеряемом на приборах Рамановском спектре рассеяния всегда фигурируют частоты, характерные для ИК-спектра, а не реальные частоты рассеянного излучения типа $(\omega_0 - \omega)$ или $(\omega_0 + \omega)$.

Возникновение дополнительных линий в спектре рассеяния может быть объяснено, например, исходя из представлений классической электродинамики. Взаимодействие молекулы со световой волной определяется поляризуемостью α этой молекулы. Полагая, что поляризуемость α зависит от расстояния между ядрами (а точнее, от колебательной координаты q), разложим $\alpha(q)$ в ряд:

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} q \quad (2.4.1)$$

Колебательная координата q изменяется по гармоническому закону $q = q_0 \cos \omega t$, где частота колебаний ω характеризует именно данную молекулу.

Под влиянием падающего излучения $E = E_0 \cos \omega_0 t$ в молекуле индуцируется дипольный момент P , равный произведению поляризуемости на величину падающего излучения:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos \omega_0 t = \alpha(0) E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} E_0 q_0 (\cos \omega_0 t \cos \omega t) = \\ &= \alpha(0) E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0} E_0 q_0 \{ \cos [(\omega_0 - \omega)t] + \cos [(\omega_0 + \omega)t] \} \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

Первый член в формуле (2.4.2) соответствует рэлеевскому упругому рассеянию, происходящему без изменения длины волны. Вторые два члена, возникающие из-за модуляции вынужденных колебаний индуцированного дипольного момента колебаниями ядерного остова молекулы, показывают появление в спектре рассеяния новых частот-спутников, сдвинутых относительно частоты падающего излучения в длинноволновую, с частотой $(\omega_0 - \omega)$, и коротковолновую, с частотой $(\omega_0 + \omega)$, области спектра (соответственно стоксовы и антистоксовы линии Рамановского рассеяния). В отличие от рэлеевского рассеяния, Рамановское рассеяние света некогерентно, поскольку фазы колебаний различных молекул независимы.

Существующие базы данных Рамановского рассеяния позволяют по набору длин волн (частот) неупруго рассеянного излучения определить рассеивающую молекулу, т. е. вещество. В Приложении и некоторых главах данной книги приведены таблицы основных линий спектров Рамановского рассеяния для всех художественных пигментов, драгоценных камней и других встречающихся в музеях материалов.

Приборы для возбуждения и регистрации Рамановского рассеяния, Рамановские спектрометры, на практике могут иметь несколько модификаций. Одна из них, так называемый Рамановский микроскоп, хорошо подходит для анализа микропроб. Рамановский микроскоп фокусируется оператором на нужную точку образца с необходимым увеличением. Затем окуляр выводится из оптического пути, а через сфокусированный в выбранную точку объектив направляется лазерный луч. Рассеянное излучение через тот же объектив направляется в оптико-волоконный световод, соединенный со спектрометром.

Другая разновидность Рамановского анализа называется выносным зондом и является неразрушающим методом. Сам зонд представляет собой головку концентратора, соединенную оптико-волоконным световодом со спектрометром. Головка соответственно оснащена объективом, фокусирующим излучение лазера, а также используемым в сочетании со

световодом и цифровой камерой для выбора и визуализации исследуемого участка/точки. Рамановские спектрометры, несмотря на высокие достоинства метода, в музеях России пока мало распространены из-за высокой стоимости данного оборудования. Насколько нам известно, полный Рамановский комплекс (микроскоп и отдельный Раман-Фурье спектрометр) фирмы Bruker имеется только в Эрмитаже (ил. 52б), а Рамановский микроскоп Nicolet Almega XR фирмы Thermo Fisher Scientific — в Московском музее современного искусства.

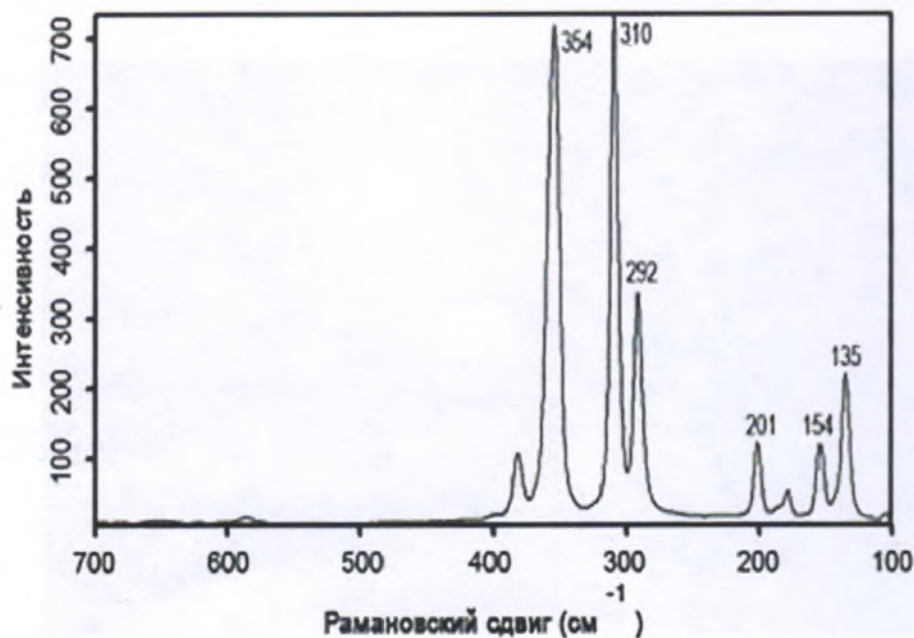


Ил. 52б. Рамановский комплекс Bruker в Эрмитаже (микроскоп Sentera + Раман-Фурье спектрометр MultiRam), оснащенный 3 лазерами, генерирующими соответственно длины волн 532 нм, 785 нм и 1064 нм

В качестве примера на ил. 52в приведен Рамановский спектр редкой краски минерального аурипигмента. По оси абсцисс располагается частота рамановского сдвига относительно длины волны излучения лазера (здесь 532 нм), по оси ординат — интенсивность сигнала в относительных единицах. Частота дана в принятых в молекулярной спектроскопии единицах, так называемых волновых числах — обратных сантиметрах (см^{-1}). (Обратный сантиметр — это длина волны, выраженная в см, в -1 степени). Например, возбуждающая Рамановское рассеяние линия лазера с длиной волны 532 нм соответствует частоте $[1/(532 \cdot 10^{-7})] \text{ см}^{-1} = 18797 \text{ см}^{-1}$.

Еще одним методом определения молекул вещества является молекулярная спектроскопия в ИК-области. В данном случае на образец направляется ИК-излучение со сплошным спектром (например, излучение нагретого до высокой температуры источника-глобара) и регистрируется с помощью ИК-спектрометра поглощение (или отражение) в зависимости от длины волны. Поглощение резко возрастает (а отражение, соответственно, резко падает) на частотах, соответствующих собственным частотам, характерным для вращательных-колебательных деформаций химических связей в молекуле (в классическом представлении

имеет место явление резонанса). По набору характерных частот молекула может быть определена вполне однозначно. Данные по полосам поглощения в ИК-спектрах художественных пигментов и других музейных материалов приведены в Приложении и соответствующих главах настоящей книги.



Ил. 52в. Рамановский спектр аурипигмента

ИК-спектрометры также могут сочетаться с микроскопами, позволяющими визуально выбирать анализируемую точку на объекте. Приборы данного типа, так называемые ИК-Фурье микроскопы, относятся к категории относительно недорогих и нашли применение в некоторых музейных лабораториях России. Так, в Эрмитаже используются ИК-Фурье спектрометр Bruker Tensor совместно с микроскопом Hyperion, в Московском музее современного искусства — «Nicolet Avatar 370» с микроскопом Continuum. Стандартные ИК-спектрометры обычно работают в диапазоне частот 700-10000 см⁻¹. Рабочие спектры по виду похожи на Рамановские (ил. 52в) за исключением того, что по оси ординат располагается поглощение (или отражение) образца.

В целом нужно однако отметить, что ИК-спектроскопия является методом более подходящим для исследования органических веществ (например, связующих красочного слоя или грунтов картин), чем для неорганических, поскольку последние имеют относительно немногочисленные и довольно слабые по интенсивности линии поглощения. Поэтому во многих случаях идентификация неорганических пигментов затруднена тем, что собственные линии пигментов сильно маскируются линиями связующего вещества, присутствующего в пробе краски.

2.5. Покровные лаки

Лак картины представляет собой покровный слой, обычно содержащий смолу и служащий для защиты живописи. Использование лаковых слоев, по-видимому, вошло в употребление в раннее время развития искусства для защиты преимущественно водо-растворимой или летучей живописи и для придания гладкости поверхности картин. Название лака, употребляемое итальянскими авторами с XIV в. — *berenice (vernix)*, вероятно связано с названием сандарака — смолы, ввозившейся из Береники (нынешнее название г. Бенгази — одной из столиц Ливии, расположенной на африканской части берега Средиземного моря).

Исторически лаки стали использоваться с очень раннего времени. Например, смолы растительного происхождения были обнаружены на саркофаге XIX династии в Египте. Раствор смолы в масле был обнаружен в декоре храма Юпитера Аммона.

По мнению Лаури, лак был распространен в Египте в период XX–XIX династий (1300 г. до н. э.), а позднее был забыт на долгое время. Плиний указывает, что лаком покрывал свои картины Апеллес (IV в. до н. э.), и никто, кроме Апеллеса, не мог изготовить лака столь хорошего качества. С очень раннего времени лак употреблялся и в Китае. В Японии лак уруши определенно стал использоваться с VI в., а может быть, и ранее.

Имеются два типа лака, обычно используемых на картинах. Один, наиболее простой тип, состоит из природной смолы, растворенной в летучем растворителе. Растворителем в этом случае является алкоголь или скипидар (терпентин), а в качестве смолы используются мягкие сорта, например, мастикс или сандарак. Лак этого типа хрупкий и не очень долговечный.

Второй тип лака — масляный лак. Этот лак получается растворением расплавленной твердой смолы (такой как, например, копал или янтарь) в льняном масле, с добавкой (или без таковой) тунгового масла³⁷. Этот лак может также смешиваться для уменьшения вязкости с алкоголем или терпентином.

Спирторастворимые лаки могут быть легко удалены с картины с помощью спирта, в то время как масляные лаки требуют специальных методов и растворителей в зависимости от входящих в их состав ингредиентов.

Согласно Теофилу (XII в.), в его время изготавливался масляный лак: смола расплавлялась и вливалась в горячее масло. По мнению Лаури, лаки с IX по XVI в. состояли из смолы — мастикса и/или сандарака, растворенной в льняном масле с добавкой канифоли для осветления. В начале XVII в. вместо масляных лаков стали применять растворы смол в терпентине, скипидаре или, несколько позднее, в алкоголе.

Смолы

Смолы, используемые в покровных лаках, являются продуктом, извлекаемым из надрезов в различных видах хвойных деревьев. К смолам, извлекаемым из деревьев и являющимися довольно мягкими, относятся мастикс, даммара, сандарак, канифоль, мягкие копалы (например, манильский). Существует также множество твердых ископаемых смол (продукты жизнедеятельности давно умерших деревьев). Из последних наиболее широко

³⁷ Тунг (тунговое дерево) — род деревьев семейства молочайных. Существует пять видов деревьев, растущих в тропиках и субтропиках Южной и Восточной Азии и на островах Тихого океана. Возделывается для получения из семян тунгового технического масла (ядовито).

известны копалы (твердые — занзибарский, мадагаскарский, мозамбикский, из Конго, средней твердости — Каури, бенинский, Сьера-Леоне и др.) и янтарь. По происхождению несколько особняком стоит шеллак, смола, относящаяся к мягким и представляющая собой экскременты насекомых, живущих на тутовом дереве.

Смолы в основном состоят из смеси следующих веществ:

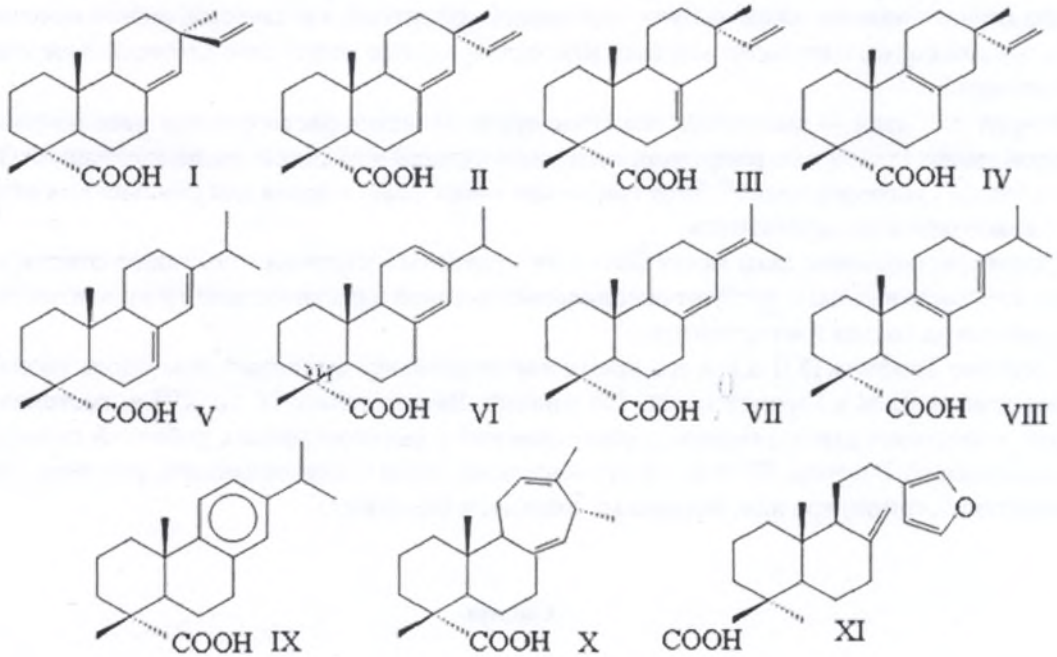
— смоляные кислоты (см. ил. 53). Наиболее исследованными из этих кислот являются абиетиновая ($C_{20}H_{30}O_2$) и пимаровая, а также сукциновая (янтарная) кислота, содержащаяся в янтаре $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$.

— резинолы — одно- или многоатомные смоляные спирты;

— сложные эфиры смоляных кислот и смоляных спиртов или одноатомных фенолов (таннолов);

— резены — химически инертные вещества-углеводороды высокого молекулярного веса, относящиеся к гетероциклическим соединениям;

— эфирные масла — многокомпонентные органические соединения терпенов, спиртов, альдегидов, кетонов и других углеводородов, вырабатываемые эфиромасличными растениями.



Ил. 53. Смоляные кислоты: I — пимаровая, II — сандаракопимаровая, III — изопимаровая, IV — $\Delta_{8,9}$ -изопимаровая, V — абиетиновая, VI — левопимаровая, VII — неоабиетиновая, VIII — палюстровая, IX — дегидроабиетиновая, X — стробовая, XI — ламбертиновая

Наиболее важные промышленные природные смолы — канифоль, копалы, шеллак, янтарь, мастикс, сандарак, даммара, акароид. В современной лакокрасочной промышленности чаще других применяют канифоль, продукты ее модификации, а также шеллак и янтарь (отходы от производства украшений). Рассмотрим свойства наиболее употребляемых в живописи смол.

Мастикс извлекается из коры мастикового дерева рода *Pistacia Lenticus*, произрастающего на побережье Средиземного моря. Лучший по качеству мастикс происходит с о. Хиос, и сегодня представляется, что именно этим островом был ограничен почти весь коммерческий экспорт этой смолы в Европу в раннее время. Содержит 2–3 % эфирных масел, 42 % смоляных кислот, 5 % горечи мастигина и до 50 % резенов. Мастикс растворяется в этаноле, ацетоне. Размягчается при 99°С, расплавляется при 95–110°С. При старении становится желтым или оранжевым. С раннего времени любимая живописцами смола для приготовления покровных лаков. С XIV в. до конца XV в. покровные лаки делались растворением мастикса в льняном масле с добавлением сандарака или канифоли. С конца XIX в. мастикс заменяется даммарой.

Даммара извлекается из дерева араукарии семейства *Dipterocarpaceae* рода *Shorea* или *Norea*, произрастающих в Малайе, Индонезии, Индии. Растворяется в терпентиновом масле, скипидаре, в алкоголе — частично. Плавится при 100–150°С. Содержит 23 % даммароловой кислоты ($C_{54}H_{77}O_3(COOH)_2$), 40 % альфа-даммарового резена, 22 % бета-даммарового резена. Даммаровый лак отличается большой стойкостью, при старении не желтеет. В даммаровые лаки часто добавляют воск и масло. Даммара применяется в живописи с конца XIX в.

Ввиду неполной растворимости даммары в этаноле, восстановление микротрещин в лаковой пленке при реставрации (компресс Петенкофера) происходит плохо.

Сандарак — смола дерева семейства кипарисов *Calitris quadrivalvis*, произрастающего в Средиземноморском регионе, в Северной Африке, а также в Австралии. В настоящее время поступает в Европу главным образом из Алжира, но раньше основная масса этой смолы ввозилась из Бенгази (Береники) (см. выше). Смола, первоначально называвшаяся «сандарак», очевидно, извлекалась из можжевельника и давала лак темно-коричневого цвета.

Интервал температур плавления 135–145°С. Растворим в алкоголе, эфире, но в хлороформе, терпентиновом масле и петролейном эфире растворим лишь частично. В горячем (расплавленном) виде, подобно твердым смолам, растворим в терпентине. Дает с алкоголем или терпентином белый/бесцветный твердый лак, превосходящий по твердости мастикс. При старении этот лак несколько краснеет и темнеет, а также дает мелкую сетку кракелюра. В средние века широко использовался, часто наряду с канифолью в качестве составной части покровных лаков.

Канифоль — смола, получаемая из различных видов сосны после отгонки из сырой смолы терпентина. Обычное отношение количества канифоли к количеству терпентина в сырой смоле 3:1. Использовалась для изготовления лака в Италии с IX в. и называлась *Pisa gresca*. Температура плавления 100–130°С. Растворяется легко почти во всех растворителях. При добавке к лакам на основе твердых смол повышает их текучесть. Содержит 89–97 % абиетиновой кислоты.

Лаки на основе чистой канифоли очень мягкие и нестойкие. Под действием влаги легко белеют. Легко стираются. Современные лаки на основе канифоли получают посредством этерификации глицерина канифолью, т. е. сплавлением 6 % глицерина с канифолью.

Шеллак представляет собой продукт обмена веществ насекомых *Tachardia Lassa*, живущих на индийской смоковнице. Содержит алеуретиновую кислоту, дигидрооксификоцеролловую кислоту, шеллоловую кислоту, шеллачный воск — до 5 %, воду, водорастворимый

краситель. Температура плавления 80–120° С. В основном используется для покрытия мебели, т. к. обычно наносится в алкоголе, вызывающем сильное набухание масла красочного слоя и сохнущем слишком быстро.

Восточный лак уруши — пленкообразователем восточных лаков является очищенный и обработанный сок деревьев семейства анакардиевых, или сумаховых (*Rhus*), но для целей окраски применяют сок только некоторых деревьев этого семейства: сумаха китайского (*Rhus chinensis*), японского лакового дерева (*Rhus succedanea*), сумаха лаконосного, называемого также лаковым деревом (*Rhus verniciflua*, или *vernificera*). Урушиол, главная составная часть сока лакового дерева, представляет собой смесь полифенолов (пять соединений), различающихся составом углеводородного радикала. Лаки уруши отличаются необычайной стойкостью.

В Китае лаковые изделия известны уже со второго тысячелетия до н. э. К IV–III вв. до н. э., в поздний период династии Чжоу, искусство изготовления лаковых изделий достигло высокой степени сложности и технического мастерства.

В правление династии Сун (X–XIII вв.) основные виды этой техники получили дальнейшее развитие. Высочайшей утонченности искусство лака достигло на протяжении последующих трех столетий правления династии Мин (XIV–XVII вв.).

Массовый экспорт китайских лаков в Европу начался в конце XVII – XVIII в., что повлияло на увлечение европейцев китайской орнаментикой, мода на которую продолжалась в течение нескольких поколений.

Искусство лаков проникло в Японию из Китая через Корею около VI в. В эпоху Хэян (VIII–XII вв.) японские лаки обрели собственный стиль, а китайское влияние значительно ослабло. Первое упоминание макиэ, чисто японской техники декора, относится уже к IX в., и с этого времени ее развитие не прерывалось. Дальнейшие технические и художественные достижения относятся к периодам Камакура (XII–XIV вв.) и сёгуната Асикага (XIV–XVI вв.); из них следует отметить камакурабори — резное дерево, покрытое толстым слоем красного или черного лака.

Лаковые изделия уруши очень разнообразны, подразумевают специальную технику работы по приготовлению лака и резьбе по лаку. Детальное рассмотрение этой техники выходит за рамки настоящего курса.

Синтетические лаки

Синтетические смолы делятся на несколько больших групп.

А. **Первая группа** состоит из смол, получаемых полимеризацией. Эти смолы термопластичны, т. е. при нагревании размягчаются.

К ней относятся:

1. Поливиниловые смолы:

— поливинилацетат, получаемый полимеризацией винилацетата ($\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$).

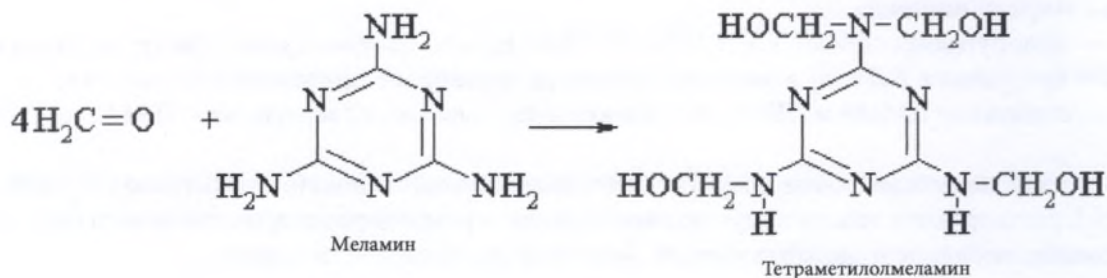
Поливинилацетатные лаки применялись в качестве покровных лаков для картин в некоторых галереях, но при старении они становятся почти нерастворимыми, что нарушает принцип обратимости реставрации. Поливинилацетат также используется в качестве связующего для современной ПВА темперы;

2. Феноло-формальдегидные смолы, $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$, получаемые поликонденсацией фенолов (например, C_6H_5OH) с альдегидами (например, формальдегидом CH_2O).

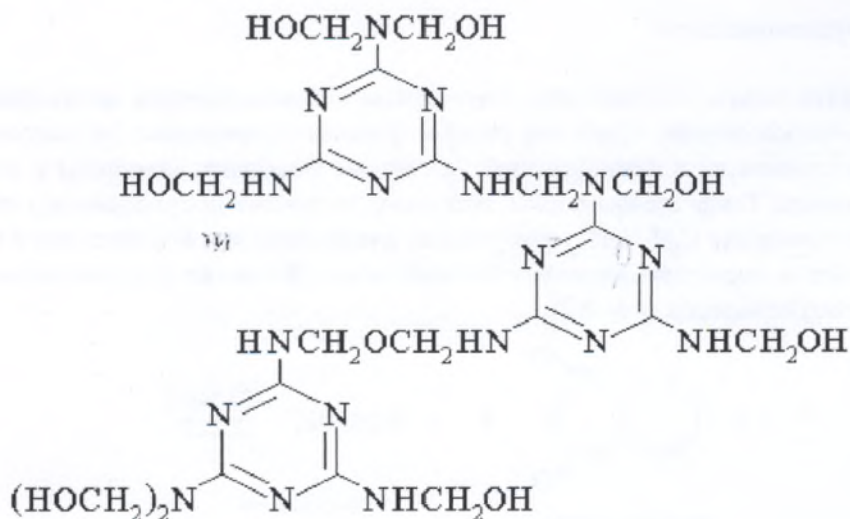
3. Амино-формальдегидные смолы:

— меламина — формальдегидные поликонденсаты меламина (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) $C_3H_6N_6$ и формальдегида CH_2O .

Для получения смолы данного типа сперва путем конденсации формальдегида с меламином в присутствии щелочных или кислотных катализаторов образуются гидроксиметильные производные, содержащие от 1 до 6 метилольных групп — CH_2OH . Например:



Затем происходит конденсация тетраметилолмеламина, завершающаяся образованием термореактивных олигомеров, например, вида:



— другим типом алкидной смолы являются так называемые аминопласты, представляющие собой поликонденсаты тиомочевины $CS(NH_2)_2$ и формальдегида CH_2O .

В. Третья группа смол — это производные целлюлозы.

Целлюлоза представляет собой природный полимер (поликонденсат глюкозы) состава $(-C_6H_{10}O_5-)_n$.

1. Нитраты целлюлозы — продукты воздействия концентрированной азотной кислоты (нитрования) на целлюлозу. В растворителях нитроцеллюлозу применяют как лак. Целлюлоза высокой степени нитрования взрывоопасна.

2. Целлулоид — продукт, получаемый смешением спиртовых растворов нитроцеллюлозы и камфары с последующим испарением спирта. Легко воспламеняется.

3. Цапоновые лаки получают растворением 3–4% целлулоида в ацетоне. Эти лаки применяют иногда для фиксации рисунков углем, пастелей, в качестве матовых лаков для современной темперы и изолирующего слоя для меловых грунтов.

4. Ацетилцеллюлоза получается действием ангидрида уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ на целлюлозу. Растворенная в растворителе ацетилцеллюлоза после высыхания дает твердую прозрачную пленку, адгезия которой, однако, невелика. Негорюча.

5. Целон — негорючий заменитель целлулоида. Представляет собой твердый раствор ацетилцеллюлозы в камфаре или других пластификаторах.

2.6. Связующие живописи

Темпера

Значение слова «темпера» неоднозначно и, очевидно, до XV в. означало вообще любое связующее. С распространением в качестве связующего масла под темперой стали понимать связующее, приготовленное на основе куриного яйца. В более широком смысле под темперой имеется в виду немасляное связующее, и к слову «темпера» добавляется уточняющее тип связующего определение, например, «яичная темпера», «клеевая темпера», «смоляная темпера» и пр. Таким образом, если понимать слово «темпера» расширительно, то вплоть до конца XV в., за исключением фрески и энкаустики, темпера была основным типом связующего станковой живописи. В настоящее время нет данных, что яичная темпера использовалась где-либо еще, кроме Европы, но клеевая темпера широко использовалась на Востоке, темпера на основе клея из бычьей кожи в Индии (с VII в.), с давних времен — в Китае и Японии, а темпера на основе фруктовых камедей и гумми — в древнем Согда.

Плиний писал, что гумми, яйцо и клей были обычными материалами живописцев его времени. Смесь яичного белка с камедью или гумми были типичны и в более позднее время — о них писал Ченнини (ок. 1400 г.). Ченнини также рекомендует для живописи на досках чистый желток. Из всех существующих анализов и манускриптов так или иначе вытекает, что именно яичная темпера была самым типичным связующим европейской живописи, начиная со средних веков и вплоть до раннего Ренессанса.

Очевидно, что яичная темпера фактически пережила XV в. Даже с распространением масляного связующего в XVI в. многие художники все еще работали в смешанной технике, и на многих картинах середины и даже конца XVI в. можно встретить применение темперы и масла. В России и Греции в иконописных техниках яичная темпера применяется до настоящего времени.

В большей части случаев исследованные старые картины написаны с использованием желтковой темперы. Яичный желток содержит 20–25 % яичного масла, 50–52 % воды, в которой растворены 15–16 % вителлина, 7–9 % лецитина и небольшое количество минеральных солей.

Яичное масло относится к полувывсыхающим маслам. Цвет — желтый и даже красноватый. Состоит в основном из олеиновой кислоты и из меньшего количества пальмитиновой и стеариновой кислот (об этих кислотах см. в параграфе о масляных связующих). Высыхает очень медленно, и поэтому краски, нанесенные в яичной темпере, твердеют очень медленно, становясь нерастворимыми в воде лишь через несколько месяцев.

Лецитин является жирным гигроскопическим светло-желтым веществом воскового вида. Имеет эмпирическую формулу $C_{42}H_{84}NPO_9$. Отличается от большинства жиров тем, что содержит азот и фосфор. Растворим в маслах и органических растворителях.

Вителлин — белковое вещество, содержащее фосфор и относящееся к группе нуклео-альбуминов.

Яичный желток является естественной эмульсией, в которой лецитин и вителлин выполняют функцию эмульгатора³⁹ настолько эффективно, что можно добавить в желток значительное количество масла (или воды) — эмульсия при этом не распадается. Когда желток используется в качестве связующего, он затвердевает в твердую пленку, сначала благодаря испарению воды, затем — затвердеванию яичного масла.

Желтковые эмульсии принадлежат к наиболее широко применяемым темперам вообще. Иногда их комбинируют с гуммиарабиком, желатином. Менее пригодной добавкой является казеин, с которым иногда желток осаждается в виде мелкой крупы.

Анализы произведений итальянской живописи XIV–XV вв. демонстрируют использование желтковой темперы, состоящей из 1 части желтка, 1 части воды и небольшого количества фигового молока, добавленного для ускорения высыхания.

Яичный белок содержит те же вещества, что и желток, но совершенно в других пропорциях: 84,8% — вода, 12% — альбумин и вителлин, 0,2% — масло, лецитин (в следах), 0,7% — минеральные вещества, 2,3% — прочие вещества. Адгезивом является альбумин — сложный белок, содержащий, помимо углерода, водорода и азота, 1,6% серы. Яичный белок использовался в качестве связующего, преимущественно для иллюстрирования рукописей, в качестве клея под золочение сусальным золотом и т. п.

Помимо яичной существует множество других видов темперы. В целом эти виды делятся на нерастворимые и растворимые.

К растворимым темперам относятся:

- казеиново-масляная темпера;
- казеиново-восковая темпера;
- крахмальная темпера (крахмальный клейстер, эмульгированный с терпентином);
- восковые эмульсии (пчелиный воск, эмульгируемый в растворе щелочей (обычно нашатырного спирта), омыляющих цератиновую кислоту, содержащуюся в воске — до 14%);

К нерастворимым темперам относятся:

- яичная темпера (см. выше);
- темпера с гуммиарабиком (гуммиарабик с льняным маслом, глицерином и водой);
- темпера с вишневым клеем (эмульсия вишневой камеди с маслом и бальзамами);
- клеевая темпера. Например, связующим византийской живописи была эмульсия, приготовленная из кожного клея и воска. Некоторые технологи считают, что венецианские живописцы эпохи барокко подмалевывали свои картины клеевой темперой.

³⁹ Эмульгатор — поверхностно активное вещество, предотвращающее разделение эмульсии на отдельные фракции. Например, если рассмотреть эмульсию масла в воде, то одна часть молекул эмульгатора имеет сродство к воде, другая — к маслу. Поэтому молекулы эмульгатора концентрируются на границе вокруг частиц эмульсии, не давая капелькам масла слиться друг с другом.

Идентификация вида темпера осуществляется преимущественно методом газовой хроматографии (хроматомасспектрометрии). При определении темпера изучается набор аминокислот, из которых состоят все белки. Изучая соотношение концентраций 20 известных аминокислот, можно определить вид конкретного белка. Современные статистические методы также позволяют определить, из каких именно белков состоит данное вещество, если речь идет о смесях.

Масла

Масла, используемые в качестве связующих для живописи, представляют собой соединения (эфиры) глицерина (трехатомного спирта $C_3H_5(OH)_3$) и некоторых жирных кислот, молекулы которых содержат 18 атомов углерода (за исключением пальмитиновой кислоты, содержащей 16 атомов углерода). Жирные кислоты имеют цепочечную структуру и бывают предельные (молекулы не содержат двойных связей) и непредельные (молекулы содержат от одной до трех двойных связей). К предельным кислотам, составляющим масел, относятся пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты, к непредельным — олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ (одна двойная связь), линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ и элеостеариновая (две двойные связи), линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ (три двойные связи).

Поскольку одна молекула глицерина, имеющая три группы $-OH$, вступает в реакцию с тремя молекулами жирных кислот, то образуются либо простые триглицериды, в которых все молекулы кислот одинаковы, либо сложные, где молекулы кислот разные. Например, в льняном масле присутствуют:

— дилинолео-линолеин (две молекулы линолевой кислоты и одна линоленовой присоединены к молекуле глицерина);

— олео-линолео-линолеин (одна молекула олеиновой кислоты, одна молекула линолевой кислоты и одна молекула линоленовой кислоты присоединены к молекуле глицерина).

Простые триглицериды в льняном масле фактически отсутствуют.

В целом масла характеризуются следующими параметрами:

— плотность;

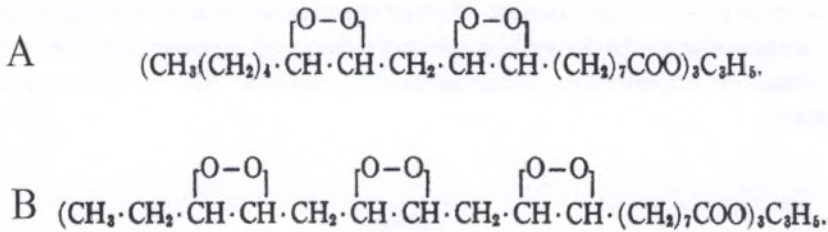
— показатель преломления;

— йодное число. Одна молекула непредельной жирной кислоты может присоединить 2, 4 или 6 атомов йода в зависимости от числа двойных связей — 1, 2 или 3. Йодное число показывает процент йода, который может быть присоединен данным маслом и является характеристикой количества двойных связей в молекулах непредельных кислот;

— кислотное число. Мера наличия свободных кислот в масле. Понимается как количество мг щелочи КОН на 1 г масла, необходимое для того, чтобы сделать масло нейтральным (получить нормальный $pH = 7$);

— число сапонификации. Это мера количества триглицеридов показывает количество мг щелочи на 1 г масла, необходимое для расщепления всех содержащихся в нем триглицеридов. Так, триглицериды, например, под действием едкого калия дают калиевую соль соответствующей жирной кислоты и глицерин.

Процесс высыхания (затвердения) масла изучен плохо. Не подлежит сомнению, однако, что первоначально при старении на воздухе идет процесс образования пероксидов, т. е. двойные связи, присутствующие в непредельных жирных кислотах (или триглицеридах на их основе) раскрываются, и к ним присоединяются цепочки из двух атомов кислорода (ил. 54).



Ил. 54. А – трилинолеин пероксид, В – трилиноленеин пероксид

Затем, по-видимому, происходит процесс полимеризации (трехмерной сшивки и ориентации) молекул. Являются ли пероксиды лишь катализатором полимеризации или же при полимеризации происходит перестройка пероксидных групп, не ясно.

Существуют некоторые добавки, называемые сиккативами, способствующие более скорому высыханию масла. Сиккативными свойствами обладают, например, соединения свинца, кобальта и марганца, цинка и др. Эти соединения растворяются в масле при температуре около 250°C, так что масла, варенные с ними, — так называемые олифы — обладают коричневым цветом. В настоящее время трудно реагирующие с маслом соединения указанных металлов заменяются на их резинаты (абиетинаты), линолеаты и нафтанаты (резинаты получают сплавлением канифоли с окислами металлов; линолеаты — соединением окислов и солей тех же металлов с кислотами льняного масла; нафтанаты — сплавлением окислов металлов с нафтеновыми кислотами, получаемыми при перегонке нефти).

Растительные масла в зависимости от источника бывают многих видов.

Идентификация масел осуществляется в лабораториях посредством метода хроматографии (хроматомасспектрометрии). Метод позволяет измерить соотношения количеств различных предельных и непредельных кислот (стеариновой, пальмитиновой, олеиновой) и тем самым определить тип масла, например, льняное, ореховое, маковое и т. п. Например, отношение концентраций пальмитиновой и стеариновой кислот составляет в среднем 1,4–2,4, 2,0–4,5, 3,0–8,0 для льняного, орехового и макового масел соответственно. Для масла, входящего в состав яичного желтка, данное соотношение составляет 2,5–3,5, что позволяет перепутать желток с ореховым маслом. Поэтому для идентификации желтка используют другой параметр — соотношение содержания азелаиновой и пальмитиновой кислот. Так, для яйца данное соотношение менее 0,3, а для масла — более 1,0. Промежуточные значения с соотношением азелаиновой и пальмитиновой кислот в интервале 0,3–1,0 свидетельствуют об использовании смешанного tempero-масляного связующего (так называемой «жирной температуры»).

О возрасте масла с целью экспертизы судят по отношению олеиновой и стеариновой кислот. В процессе старения масла олеиновая кислота, являющаяся непредельной, подвергается окислению, и поэтому ее содержание падает по мере старения масла. Стеариновая кислота, напротив, является предельной, и ее концентрация при старении масла не меняется. Поэтому в целом отношение концентраций олеиновой и стеариновой кислот при старении масла падает. Например, для старого масла (более 100 лет)

величина данного отношения составляет 0,1–0,2, а для свежего масла оно оказывается в несколько раз выше.

Еще одним способом качественного датирования масла является определение концентрации изотопов цезия-137 и стронция-90. Начиная с 1945 г., в результате ядерных испытаний и техногенных катастроф, содержание этих изотопов в живых организмах, являющихся своего рода их концентраторами, оказывается повышенным. Таким концентратором, например, является лен. Поэтому в льняном масле, выпущенном после 1945 г., по сравнению с более ранним маслом содержание цезия-137 может оказаться значительно выше, что и является критерием выявления современных подделок. В частности, этот метод в настоящее время используется для аутентификации работ художников русского авангарда.

Наиболее употребительными в живописи являются следующие масла:

— льняное масло — наиболее важное из всех масел в смысле применения в живописи. Извлекается из семян льна холодной или горячей выжимкой. Масло очищается разными методами: химическим (кислотой, щелочью, рассолом), отстаиванием, водой и солнцем.

По химическому составу льняное масло представляет собой в основном смесь триглицеридов линоленовой, линолевой, олеиновой и стеариновой кислот с небольшим содержанием других кислот, по большей части пальмитиновой. Пропорции четырех главных кислот в сильной мере зависят от условий произрастания и происхождения исходного льна. Типичное йодное число льняного масла — 160, благодаря чему оно относится к высыхающим маслам;

— маковое масло. Извлекается из семян опиумного мака. Известно с давних пор, но в живописи, по крайней мере в Голландии, вошло в употребление только с XVII в. Йодное число порядка 150, в основном благодаря высокому содержанию линолевой кислоты. Поэтому маковое масло относится к сохнущим маслам. Однако из-за отсутствия линолевой кислоты пленка высохшего макового масла менее прочна и плавится при более низкой температуре, чем пленка льняного масла. Масляная пленка имеет тенденцию к образованию кракелюра;

— ореховое масло. Извлекается из грецких орехов холодной или горячей выжимкой.

Леонардо да Винчи рекомендовал извлекать это масло кипячением орехов в воде. Имеет йодное число 140–150 и сохнет хуже льняного масла. Высохшая пленка орехового масла менее подвержена образованию кракелюра, чем у льняного или макового масел. Ореховое масло рекомендуется в качестве связующего во многих трактатах по живописи — Леонардо, Вазари, Боргини, Арменини, Вольпато и др. От начала эпохи Возрождения и до конца XVIII в. оставалось основным маслом для живописи.

Невысыхающие масла имеют йодное число порядка 80–100 и фактически не содержат глицеридов непредельных кислот с числом двойных связей больше 1. Эти масла густеют при повышенной температуре, но не образуют твердой пленки даже в течение очень долгого времени. К невысыхающим маслам относятся горчичное масло, миндальное и арахисовое масла, рисовое, оливковое, касторовое, рапсовое и некоторые другие.

Необходимо отметить, что чистые масла в связующих пигментов встречаются относительно нечасто, что в первую очередь связано с их медленным высыханием. На практике большинство масел модифицированы тем или иным способом, представляя собой скорее олифы. Так, в старой живописи часто встречаются масла с добавлением некоторых смол, например мастикса (о смолах см. в разделе о покровных лаках), канифоли или воска.

Начиная с конца 1940-х гг. за границей (а в России на 10–15 лет позднее) масляные краски стали модифицировать глифталевыми или пентафталевыми смолами. Присутствие

последних свидетельствует об относительно позднем происхождении, что часто помогает, например, в определении более или менее современных подделок под работы русского авангарда.

ИК-спектроскопия в предварительной классификации связующих

Анализ связующих и других органических компонентов живописи представляет собой довольно сложную задачу даже при современном оснащении лаборатории.

Тем не менее на стадии предварительного исследования рекомендуется получить ИК-спектры изучаемого вещества, благодаря чему можно определить класс, к которому оно принадлежит.

В табл. 18а приведены основные полосы ИК-поглощения, характерные для встречающихся классов органических веществ. Уточняющие данные по материалам животного происхождения см. табл. 18б.

Таблица 18а

Характерные полосы поглощения в ИК-спектрах некоторых классов натуральных органических материалов (см⁻¹)

Материал	Смолы: древесные	Смолы: насекомые	Масла	Воски	Гумми	Белки животные*
Представитель	Терпеноиды: сандарак	Полигидрокси- кислоты: шеллак	Триглицериды: льняное масло	Гидрокарбо- ны с длин- ной цепью: пчелиный воск	Полисахариды: гумми- арабик	Яичный белок, желатин, живот- ный клей
Сильные полосы (в порядке убывания интенсивности)	2930–2958 1695–1715 2865–2875	2920–2934 1716–1722 1730–1738	2926– 2928 1740– 1747 2855– 2857	2918–2920 2849–2851 2955–2957	1068–1078	1647–1661 (Амид I)
Полосы средней интенсивности	1448–1467 1382–1387 1178–1184 1078–1092 1028–1038 887–897	1466 1414–1416 1377–1381 1251–1254 1161–1176 1112–1113 945 928–932	1462– 1464 1238– 1244 1159– 1167 1097– 1099 721–727	1472–1475 1464–1466 729–731 (1736–1742)* (1171– 1184)**	2926–2936 1616–1645 1423–1440 1385 1220–1240	1526–1543 (Амид II)

* Присутствуют только в этерифицированных восках, таких как пчелиный воск.

**Положение полос может сильно зависеть от относительной влажности воздуха и от присутствия в белковом материале нек. пигментов, в частности, свинцовых белил.

Положение полос поглощения Амид I и Амид II в ИК-спектрах для различных материалов животного происхождения (при 20 °С и относительной влажности воздуха 55%) (см⁻¹)

Материал	Амид I	Амид II
Желатин	1647	1543
Желатин со свинцовыми белилами	1656	1526
Белок яичный	1654	1544
Белок яичный со свинцовыми белилами	1660	1526
Кроличий клей	1652	1541
Кроличий клей со свинцовыми белилами	1654	1534
Столярный клей (из костей)	1651	1546
Столярный клей со свинцовыми белилами	1655	1527

После того, как класс вещества установлен, для более точного определения обычно применяется газовая хромато-масспектрометрия (для смол, масел) и высокоэффективная жидкостная масспектрометрия (для белков, органических красителей).

Оба хроматографических метода (газовый и жидкостный) сочетают собственно хроматограф, разделяющий разные молекулы по времени выхода из хроматографической колонки, и масспектрометр, с помощью которого определяется молекулярная масса ионизированных молекул анализируемых веществ или их производных. Отличием их является носитель исследуемого вещества (т. н. элюент), в первом случае это газ (например, гелий, аргон, азот), во втором — растворитель (ацетонитрил, метанол, хлороформ, вода и др.).

Следует отметить, что в использовании хроматографических методов основополагающую роль, значительно большую, чем в других аналитических методах, используемых в музейной экспертизе, играют отработанные методики, без которых проведение анализа вообще невозможно или приводит к ошибкам. Однако в рамках данного курса можно ограничиться лишь самым общим представлением о сути метода хроматографии.

ЭКСПЕРТИЗА ПРОИЗВЕДЕНИЙ ПРИКЛАДНОГО ИСКУССТВА

3.1. Некоторые аспекты экспертизы исторического металла

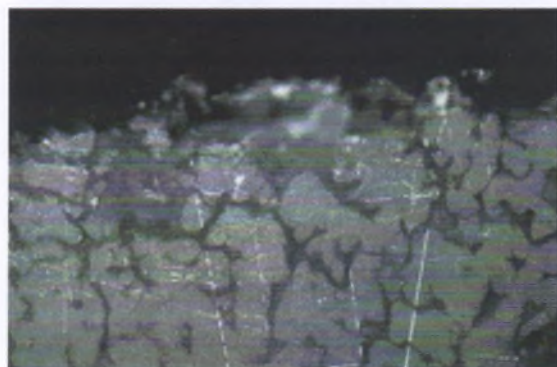
В данном разделе кратко освещены основные аналитические подходы к проблеме определения подлинности музейных памятников из металла. Приводятся главные критерии аутентичности для основных исторических типов сплавов: золота/электра, серебра, меди/бронзы и латуни, платины. Типичные химические составы и микропримеси, металлургические особенности, техника изготовления и характерные патины рассмотрены в качестве информационных признаков, на выявление которых ориентировано лабораторное оборудование при экспертизе.

Большинство опубликованных в нашей стране работ по технико- и технологической экспертизе произведений искусства посвящено картинам. Вместе с тем такая ситуация абсолютно не соответствует современной мировой практике. Напротив, основные дебаты возникают относительно произведений прикладного искусства, в частности, древних металлических предметов, фальсификация которых является «чумой» мирового художественного рынка. Это и не удивительно, поскольку металлы, за исключением археологического золота, пока в отличие от органических материалов и керамики не допускают прямого абсолютного датирования техническими методами. В данной главе мы постараемся суммировать основные критерии технических экспертных оценок, основанных на анализе состава/структуры древних цветных металлов, и некоторых технологических моментах.

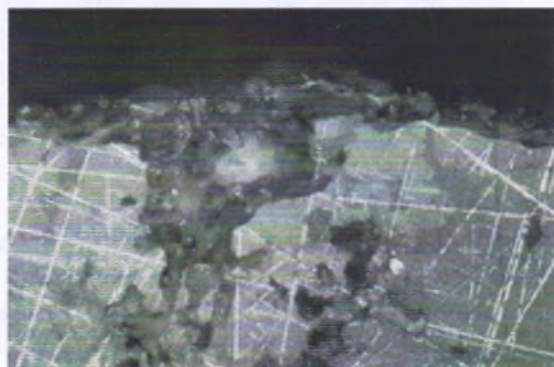
Техническая экспертиза металлических изделий в современном музее базируется, с одной стороны, на сравнении состава металла, включая микропримеси, с известными образцами, принятыми за эталонные для данного времени и места производства, и, с другой стороны, на соответствии метода изготовления исследуемого предмета эталонной исторической технологии. В большинстве случаев, однако, эталон как таковой может физически отсутствовать в лаборатории, и тогда возможно ограничиться нашими представлениями об исторической технологии, характерной для данной культуры и времени изготовления, либо может оказаться достаточным использовать опубликованные результаты исследования аналогичных вещей. Последний подход оказывается незаменимым в случаях, когда исследуемый предмет уникален, т. е. в доступных коллекциях прямые эталоны для сравнения отсутствуют.

Существующий в антикварной практике метод определения «древности» предмета, базирующийся лишь на составе и типе патины, во многих случаях не работает ввиду многообразия и изощренности методов искусственного патинирования. Вместе с тем знание основных типов и структуры естественной патины, образующейся на металлах разного

состава, является полезным дополнительным признаком в экспертизе. На ил. 55, например, приведены фото двух микрошлифов приповерхностных проб металла китайских бронзовых сосудов – *Хи* и *Дзюе*, предположительно относящихся к династии Шан и датированных 1300–1100 гг. до н. э. На левом фото (*Хи*) видна картина нормальной естественной коррозии, все межкристаллитные промежутки заполнены продуктами коррозии меди и олова (о коррозии оловянистых бронз см. ниже). На правом фото (сосуд *Дзюе*) виден в основном «здоровый» металл, подвергшийся лишь поверхностной искусственной коррозии, вызванной, по-видимому, травлением кислотой (Meyers, *Authenticity Studies of Asian Metal Artifacts*). Данный результат определенно свидетельствует, что сосуд *Дзюе* — поздняя имитация, подвергшаяся искусственному патинированию.

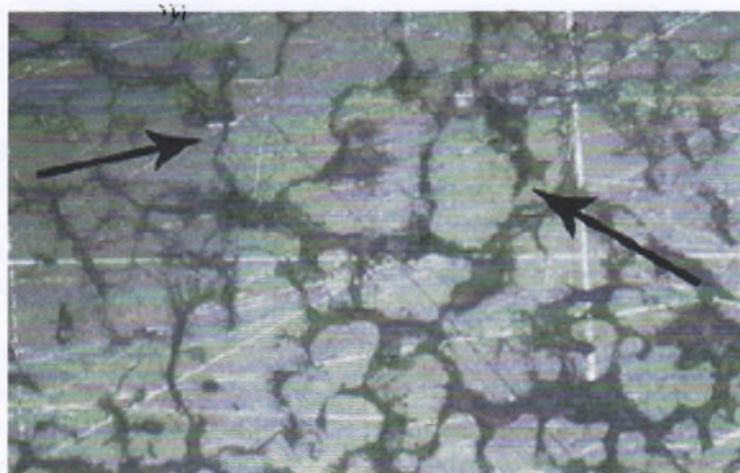


а



б

Ил. 55. Фото двух микрошлифов приповерхностных проб металла китайских бронзовых сосудов: а – естественная коррозия бронзового сосуда *Хи*, б – искусственная патина бронзового сосуда *Дзюе*, (увеличение 40^x). (цветное воспроизведение см. на с. VI цветной вклейки)



Ил. 56. Включения рекристаллизованной меди, заметные при увеличении левого микрошлифа на ил. 48 до 100^x (цветное воспроизведение см. на с. VII цветной вклейки)

Другим признаком естественного патинирования свинецсодержащей бронзы может служить присутствие рекристаллизованной из продуктов коррозии меди, залегающей обычно в местах первоначального присутствия свинцовых глобул, вытравленных коррозией и представляющих собой полые поры. На ил. 49 показаны включения рекристаллизованной меди, заметные при увеличении левого микрошлифа на ил. 55 до 100^x.

1. Золото и электр (электрон, электрум)

Наиболее сложными для технической экспертизы оказываются золотые предметы. В данном случае идентификация подделок базируется на присутствии/отсутствии в металле таких примесей, как кадмий, цинк и иногда олово. Кадмий, в частности, может присутствовать в минеральных породах, вмещающих золото, в концентрациях до 300 ppm⁴⁰, но в самом золоте старых изделий не встречается в концентрациях выше 1–3 ppm. Вместе с тем использование с середины XIX в. кадмийсодержащих ювелирных припоев для пайки золота приводит к увеличению концентрации этого металла в подделках, изготовленных из золотого лома позднего происхождения, до 10 ppm и более.

Помимо анализа на микропримеси целесообразно анализировать золото на содержание основных примесей — серебра и меди. В древнем золоте проба обычно не ниже 900–950 и главной примесью является серебро, а не медь или латунь. Разумеется, здесь речь идет именно о золоте, а не об электре — природном сплаве золота и серебра. Присутствие сильной примеси меди, по величине близкой или превосходящей примесь серебра, в древнем золоте является, вообще говоря, «нехорошим» признаком, поскольку в древности в большинстве регионов легирование золота чистой медью не практиковалось (за исключением, конечно, известной практики порчи монеты имитентами, практикой, напрямую связанной с экономикой государства). В принципе, нужно считать, что в античном золоте концентрация серебра может варьироваться в пределах 2–15 %, в то время как концентрация меди не превосходит 2 %.

В начале 1990-х гг. появились геологические работы, представляющие собой попытку абсолютно датировать минеральное золото по радиоактивным примесям благородных газов, в частности, гелия. Метод основан на свойстве золота прочно удерживать альфа-частицы (гелий), продуцируемые при радиоактивном распаде урана и тория, обычно присутствующих в золоте в качестве микропримесей в количестве 10–15 ppm.

Важно уточнить, что обычно радиоактивные элементы в золоте распределены не равномерно, но концентрируются в локальных включениях частиц некоторых минералов-концентраторов, особенно важным из которых является, например, циркон, концентрация урана в котором может достигать до нескольких сотен ppm. По этой причине важно измерять концентрацию радиоактивных элементов именно в той пробе, из которой подсчитывается выход гелия.

Накопленный гелий может покинуть золото только при сильном нагреве, например, в процессе плавки металла. Таким образом, время последнего нагрева является моментом, начиная с которого идет накопление гелия в решетке металла. Независимые измерения концентрации гелия и урана+тория в золоте с учетом времени соответствующего полураспада этих радиоактивных элементов позволяют определить возраст изделия (т. е. время,

⁴⁰ 1 ppm — одна частица на миллион, т. е. концентрация примеси, соответствующая 0,0001%.

1 ppv — одна частица на миллиард, т. е. концентрация примеси, соответствующая 0,0000001%.

прошедшее с последнего сильного нагрева данного металла, поскольку радиационный гелий покидает металл лишь при температурах ~ 700°C и выше).

В настоящее время в Эрмитаже существует сверхвысокочувствительный гелиевый масс-анализатор, построенный по нашему техническому заданию фирмой Спектрон-Аналит, СП, при финансовой поддержке общества Шинджи Шумейкай, Япония. Прибор имеет чувствительность порядка 50-70 тыс. атомов гелия, что позволяет работать с пробами археологического золота весом в несколько миллиграмм. В данном приборе в сверхвысоком вакууме осуществляется нагрев исследуемой пробы золота и измеряется число атомов гелия, покинувшего данную пробу. Например, на ил. 57 приведена фотография золотой бляшки (Иран, IV–III вв. до н. э.), подлинность которой была проверена и подтверждена высоким содержанием гелия в золоте — около $5 \cdot 10^5$ атомов гелия на 1 мг золота.



Ил. 57. Десорбция гелия при нагревании пробы золота Ахеменидской бляшки (цветное воспроизведение см. на с. VII цветной вклейки)

Ввиду практического отсутствия растворимости гелия в золоте, ввести этот газ в металл обычными методами невозможно и, следовательно, «подделать» возраст также нельзя.

Патина на золоте выражена обычно довольно слабо и связана исключительно с выходом на поверхность металла продуктов коррозии менее благородных компонентов сплава (обычно меди). Патина имеет весьма слабую связь с металлом, и поэтому дополнительным обстоятельством, затрудняющим определение патины, также является то, что археологическое золото, как правило, чистится уже в полевых условиях вскоре после извлечения из земли, и поступает в коллекции уже «чистым».

На изделиях из электра во многих случаях присутствуют характерные красные или черные патины, представляющие собой, по данным рентгеноструктурного анализа, минералы петровскаит или ойтенобогардит — совместные сульфиды золота и серебра (сульфид золота сам по себе нестабилен и в природе не встречается). В принципе, сульфидные патины могут формироваться и искусственным образом и поэтому изредка встречаются и на подделках, т. е. их наличие само по себе хотя и является «хорошим» признаком, не является 100%-ной гарантией аутентичности. Процесс формирования и равновесного существования красных и черных патин на золоте в естественных условиях практически не изучен.

В экспертизе античных ювелирных изделий о подлинности часто судят по присутствию так называемой античной зерни (или грануляции) — мелких золотых шариков, используемых в качестве элемента декора — и особого типа филиграни — напаянных тонко скрученных проволочек, обычно не подделываемых фальсификаторами.

Античная зернь укреплялась на основе особым образом — восстановлением до металлической меди куприта (окиси меди) или малахита (основная углекислая медь), вводившихся в смеси с углем на клею под шарик, после чего изделие нагревалось, и восстановленная углеродом медь работала как припой. Фальсификаторы данным приемом не владеют, и в подделках мы обычно встречаем укрепление шариков с помощью стандартных ювелирных припоев, причем одна бляшка припоя может охватывать сразу несколько шариков, а кроме того, состав припоев может быть современным сам по себе и т. п.

Древняя филигрань изготавливалась из проволочек, свитых из тонких резаных плоских полосок металла, поскольку проволока стала изготавливаться протяжкой через фильеры только в IX–X вв. Для изучения техники грануляции и филиграни эксперту обычно достаточно бинокулярной или даже обычной сильной лупы.

Полезным может оказаться также исследование под микроскопом поверхности предметов. При этом следует обратить внимание на царапины, повреждения, чинки, наличие инородных материалов (остатки почвы, полировочных материалов и др.), происхождение которых может быть связано как с условиями захоронения для вещей предположительно археологического происхождения, так и с процессом естественного износа предметов в процессе их бытования.

2. Серебро

Состав серебра часто является достаточно информативным. Заключение о древности часто может базироваться на присутствии в серебре примесей золота (до 1 %) и висмута (до 0,5 %). В производстве современного серебра из галеновых и других сульфидных руд эти примеси извлекаются отдельно. Для серебра, выплавленного из галеновых руд после середины XIX в., также характерны небольшие примеси цинка (2–2,5 %), входящие в металл, как следствие металлургического процесса Паркеса⁴¹, основанного на извлечении серебра из черногого свинца с помощью цинковой пены. При оценке величины примеси цинка в серебре, однако, следует проявлять известную осторожность, чтобы не спутать цинк, могущий присутствовать в качестве примеси в медной лигатуре серебра, с цинком, внесенным при паркессировании.

⁴¹В процессе Паркеса на поверхность расплавленного серебросодержащего свинца наливают расплавленный цинк. Цинк практически не смешивается со свинцом и находится на поверхности из-за меньшей плотности. Поскольку растворимость серебра в цинке почти в 3000 раз больше, чем в свинце, все серебро из свинца постепенно переходит в цинк. Далее цинк сливается и нагревается выше точки его испарения (906 °C), после которого остается серебро.

Во многих подделках используется современное техническое серебро с чистотой (пробой) 99–999, т. е. фальсификаторы пользуются рафинированным металлом. Подобные случаи следует отличать от естественного обогащения поверхности изделия серебром (а в случае тонких изделий — всего объема металла) в процессе коррозии. Действительно, при нормальной коррозии серебра менее благородные компоненты сплава, в первую очередь, медь и цинк, выходят на поверхность, образуя коррозионные наслоения, удаляемые в процессе консервации. Поэтому, например, археологическое серебро оказывается, во-первых, пористым и очень хрупким, а во-вторых, поверхностная проба может оказаться очень высокой из-за отсутствия неблагородных примесей. Развитая внутренняя коррозия (окисление) в археологическом серебре обычно хорошо прослеживается и на металлографических шлифах в виде залегающих по границам зерен окислов меди, что позволяет технически отличить чистое серебро от металла, подвергшегося внутреннему окислению в процессе коррозии.

Коррозия серебряных сплавов, проходящая по типу окисления медных лигатур с диффузией продуктов коррозии на поверхность, изучена достаточно хорошо в многочисленных технических работах по внутреннему окислению серебра. Что касается часто наблюдаемой на археологических предметах коррозии галоидного типа, идущей с образованием хлоридов/бромидов серебра, то этот вид коррозии представляет множество загадок и требует систематического исследования. Мы, в частности, полагаем, что присутствие хлоридов и в особенности бромидов чаще всего есть следствие захоронения предметов в сильно засоленных почвах и является «хорошим», в смысле аутентичности, диагностическим признаком.

Ранее многие специалисты считали, что наблюдаемая на металлографических шлифах пилообразная диффузия меди (интергранулярная диффузия), направленная обычно по нормали к границам зерен и обусловленная неравновесными при комнатной температуре локальными концентрациями меди, является достоверным признаком древности металла. В настоящее время в связи с обнаружением указанного эффекта в некоторых подделках можно уверенно считать, что пилообразная диффузия может развиваться и в процессе охлаждения металла, и поэтому данный эффект к возрасту предмета, вообще говоря, может не иметь никакого отношения.

Золочение

Весьма распространенное золочение серебра для старых вещей выступает преимущественно в виде «огневого» золочения, т. е. использовалась ртутно-золотая амальгама. В анализе «огневой» позолоты всегда присутствует сильная примесь ртути, благодаря чему идентификация данного типа золочения с помощью РФА тривиальна.

В редких случаях (особенно характерных для более древнего времени, скажем, в Иране — до IV в., в Европе — до XIV в., а на Руси — до середины – второй половины XVI в.) золочение серебра осуществлялось с помощью сусального золота, причем толщина листа древней золотой фольги из-за более примитивной золотобойной техники обычно составляла не менее нескольких микрон в отличие от современного сусального золота с толщиной листа значительно менее 1 микрона.

Изредка встречается золочение с помощью золотого припоя — лужение золотом. Этот способ обычно не дает хорошей гладкой поверхности позолоты за исключением техники, когда припой (тонкая дисперсия сплава золота) наносится в специальном связующем — флюсе

на поверхность предмета (чаще всего чисто медного), подлежащего золочению, а затем предмет нагревается до расплавления припоя. В этом способе важно выбрать сплав для золочения так, чтобы точка его плавления была много ниже точки плавления основы предмета, на который наносится позолота, и именно по этой причине таким способом в основном золотилась чистая медь.

Иные способы золочения старых изделий не применялись по нашим сведениям нигде, возможно, за исключением доколумбовых цивилизаций в Америке.

С изобретением электричества постепенно внедрялись новые электролитические способы золочения, но эти способы не использовались ранее последней четверти XIX в.

Бронза и латунь

Экспертиза бронзовых и латунных предметов основана на наличии в примесях необходимых концентраций олова, мышьяка, сурьмы, цинка, кадмия, висмута, свинца, серебра и золота. Также необходимо обращать внимание на соответствие технологии изготовления предмета (способ литья, прокатка, штамповка, волочение, чеканка, гравировка и т. п.) времени создания. В качестве простого примера несоответствия технологии изготовления (в данном случае литья) времени и месту производства можно привести следующий — Мейерс. На ил. 58 приведены фотография и рентгеновский снимок статуэтки, приобретенной Лос-Анджелесским музеем искусства в 1976 г. в качестве кхмерской работы XII в.

Рентгеновский снимок выявляет метод изготовления — литье по утраченной восковой модели. Однако присутствие овальных линий и форм на стыках в области колен, плеч, шеи указывает, что литейная форма была сделана из отдельных частей, также соединенных с применением горячего воска «на выплеск». Такой метод более характерен для тиражной продукции и в XII в. в Камбодже определенно не использовался, что выдает подделку.

Цинк в древние⁴² латуни (сплавы меди с цинком) до середины XVIII в. в Европе⁴³ и до середины XV в. на Востоке вводился не в виде металла, а в результате совместных плавок руд меди и цинка (например, карбоната цинка — каламина). Этот процесс в музейной литературе условно называют цементацией цинка медью. Название связано с тем, что точка кипения цинка лежит ниже температуры восстановления цинка из руды, и поэтому цинк образуется в виде пара. Если восстановление цинка проходит в плавильной реторте (часто использовались нагреваемые до 1000–1300 °С керамические реторты — сосуды, в которые загружалась цинковая руда, уголь и медная руда), пары цинка частично растворяются («цементируется») в меди, благодаря чему получается латунь.

Считается установленным, что в процессе цементации концентрация цинка в латуни не может превышать 28 %, но эта цифра является, скорее всего, неким предельным значением — итогом цементации, проведенной несколько раз. Представляется, что в результате однократной цементации концентрация цинка в меди в зависимости от температуры плавки находится в интервале 5–14 %.

Экспериментально доказано, что цинк в ранние периоды его производства считался редким и дорогим металлом и мог вполне заменять в изделиях серебро. На ил. 59, например, изображен турецкий цинковый тазик XV в. из Галереи драгоценностей Эрмитажа.

⁴² Древние сплавы меди с цинком встречаются по крайней мере с X в. до н. э.

⁴³ Согласно литературным источникам с 1605 г. небольшие количества цинка ввозились Восточно-Индийской компанией в Европу из Китая.



Ил. 58. Апсарас, бронза, предположительно Камбоджа, XII в. Фото и рентгеноснимок
(цветное воспроизведение см. на с. VIII цветной вклейки)



Ил. 59. Турецкий цинковый тазик XV в., декорированный золотом, рубинами и бирюзой
(цветное воспроизведение см. на с. VIII цветной вклейки)

Тазик богато украшен золотом и драгоценными камнями — рубинами и бирюзой, что должно свидетельствовать об особой ценности цинка в это время.

Полезным критерием определения древности латуни является концентрация кадмия. Установлено, например, что в китайских латунях концентрация кадмия ниже 10 ppm, характерной для цементации, использовавшейся там до середины XVII в., а более высокие концентрации присутствуют при добавке в медь металлического цинка, полученного дистилляцией⁴⁴ в XVII–XIX вв. В современных латунях кадмий вообще должен отсутствовать, он сосредоточен при дистилляции в так называемой цинковой пыли, а не в металлическом цинке.

Мышьяк. Присутствие мышьяка в медных сплавах в концентрациях 0,1 % и более является «хорошим» диагностическим признаком. Наличие этого элемента свидетельствует об использовании нестандартной в современном значении слова, так называемой черновой меди, более характерной для древности. В том же смысле должно трактоваться и присутствие сурьмы, серебра и золота. Так, в некоторых древних бронзах встречается до 1 % серебра и до 0,1 % золота.

Следует особо подчеркнуть, что древние восстановительные плавки приводили к получению так называемой мышьяковистой бронзы — металла, с которого собственно начинается металлургическая история, — век древней бронзы (здесь мы не имеем в виду самородные металлы: золото, серебро, медь, которые использовались и обрабатывались ковкой еще до появления каких-либо металлургических металлоплавильных процессов). Строго говоря, «медный век» в металлургической истории человечества следует не до, а после бронзового именно по той причине, что выплавка бронзы из руды осуществляется гораздо проще, чем выплавка меди. Бронзы могут быть выплавлены при более низкой температуре, так как большинство примесей (мышьяк, сурьма, олово) понижают температуру плавления сплава.

Например, бронза с 20 % мышьяка имеет точку плавления почти на 400 °C ниже точки плавления чистой меди, а процесс собственно восстановления металлов из окисей на угле/окиси углерода может идти и при температурах ниже точки плавления меди. Экспериментальные плавки медно-мышьяковистой руды с имитацией примитивной древней технологии (на угле/окиси углерода), проведенные во ВНИИ реставрации, хорошо подтвердили данный тезис: из руды в металл выходил весь мышьяк, но не вся медь, а лишь часть ее, определяемая температурой печи (т. е. получался сплав того состава, точка плавления которого близка к температуре печи).

По вышеуказанной причине существует и группа медных сплавов, представляющая собой высокомышьяковистые и реже встречаемые высокосурьмянистые медные сплавы (бронзы), содержащие более 8–10 % (As+Sb), причем концентрация мышьяка может в предельных случаях достигать даже 30 %.

С учетом сказанного выше и вопреки все еще бытующему среди археологов представлению о непосредственном легировании меди этими элементами, реальность, конечно, состояла в получении сплавов непосредственно в результате низкотемпературных плавков соответствующих руд, богатых мышьяком и/или сурьмой. Нет абсолютно никаких археологических данных о том, что мышьяк или сурьма выплавливались в эпоху ранней бронзы в виде отдельных металлов и использовались в металлическом виде для легирования меди.

⁴⁴ Дистилляция — процесс извлечения металлического цинка из руды. Поскольку восстановление цинка происходит при температуре выше точки кипения данного металла (925 °C), то цинк образуется в виде пара, который специально улавливается в конденсаторах.

В структурном анализе древние мышьяковистые бронзы обычно показывают присутствие двух фаз: твердого альфа-раствора мышьяка в меди (6–7% мышьяка) с кубической решеткой, имеющей несколько увеличенные межплоскостные расстояния по сравнению с чистой медью, и интерметаллида с гексагональной решеткой состава Cu_8As . С точки зрения фазовой диаграммы для равновесия в данной системе фаза Cu_8As при температуре ниже $380^\circ C$ должна распадаться на твердый раствор и интерметаллид состава Cu_3As (при концентрации мышьяка 7–13%), но практически, при существующих скоростях естественного остывания сплава, указанный распад не успевает произойти.

Нормально встречаемыми примесями в древних бронзах являются никель, кобальт, серебро, цинк, железо, и аутентификация таких сплавов обычно затруднений не вызывает.

В эпоху развитой бронзы стали выплавлять еще один металл — олово и, соответственно, появились оловянистые бронзы. Концентрация олова в сплаве может варьироваться в широких пределах, но принято считать, что бронза, содержащая более 1% олова, является искусственно полученным сплавом, поскольку олово и медь в природе, как правило, не ассоциированы. Последнее, впрочем, не совсем верно, так как в природе встречаются, хотя и весьма редко, медно-оловянные минералы. Оловянистые бронзы, в отличие от мышьяковистых, используются в машиностроении и литейном производстве и в наши дни.

В зависимости от концентрации олова фазовый состав оловянистых бронз подобен вышеупомянутому составу для мышьяковистых бронз: твердый альфа-раствор олова в меди с кубической решеткой и интерметаллид состава $Cu_{31}Sn_8$. Здесь также при реальных больших скоростях охлаждения отливок, содержащих 7–22% олова, распад $Cu_{31}Sn_8$ на твердый альфа-раствор олова в меди и фазу Cu_3Sn , имеющий место согласно диаграмме состояний при температуре около $350^\circ C$, не происходит. Фаза Cu_3Sn присутствует в качестве третьей фазы лишь в некоторых высокооловянистых бронзах, содержащих более 22–25% олова (например, в некоторых иранских зеркалах X–XII вв.). Еще более богатые оловом фазы можно встретить, пожалуй, лишь на китайских орнаментах на меди, выполненных с использованием олова или оловянной амальгамы.

Помимо упомянутых выше примесей, оловянистые бронзы, особенно восточного происхождения, могут содержать легирующий свинец в высоких концентрациях, доходивших, например, для некоторых китайских отливок до 30–33%.

Декор, отличающийся по цвету от основного металла, на старых бронзовых изделиях мог наноситься следующими способами:

- вбивание золота или серебра в гравированный на поверхности орнамент;
- техника ниелло — стеклообразный декор черного металлического цвета, полученный нагреванием смеси серебра/меди, свинца и серы;
- декор серого цвета, известный преимущественно в Китае, наносившийся ртутно-оловянной амальгамой с последующим сильным нагреванием. В результате после испарения ртути образуется декор серого цвета, состоящий из высокооловянистых медных интерметаллидов. Данная техника широко известна по письменным источникам, но в лабораторных условиях впервые установлена лишь в 1994 г. при случайной экспертизе бронзового декорированного кинжала Периода Воюющих Государств.

Как отмечено выше, **патины** на металлах не всегда являются признаком их древности. Тем не менее структуры натуральных патин хорошо изучены, и по этому признаку можно судить об аутентичности изучаемых предметов.

Устойчивые («благородные»), сравнительно медленно растущие на бронзах патины имеют обычно несколько слоев:

— первый слой, примыкающий к металлу, представляет собой окисел меди – куприт;
 — в следующем слое (слоях) чаще всего основная углекислая медь (малахит и азурит), но встречается и присутствие гидратированных сульфатов меди (брошантит), а в предметах, происходящих из районов массовых человеческих захоронений или найденных на сельскохозяйственных полях, удобрявшихся в течение долгого времени фосфатами, часто обнаруживаются гидратированные фосфаты меди.

В оловянистых бронзах в патину также входит двуокись олова (касситерит), а при наличии примеси свинца — окислы свинца (массикотглет, изредка платнерит). С точки зрения структурных изменений в бронзах, коррозии в первую очередь подвергается твердый раствор олова в меди и до тех пор, пока весь раствор не прокорродировал, интерметаллиды коррозией почти не затрагиваются и присутствуют в патинах в виде отдельной фазы.

Неустойчивые и быстро растущие («дикие») патины, как правило, включают в себя хлориды меди (атакамит, паратакамит) и бромиды. Присутствие последних, между прочим, особенно «хороший» признак в смысле аутентичности, поскольку поддельщики для патинирования соединений брома обычно не используют.

В очень редких случаях помимо бронз и латуней в числе древних металлов встречаются медные сплавы типа мельхиора и нейзильбера, содержащие, помимо меди, никель или никель и цинк. Напомним, что никель, как металл, был открыт лишь в середине XVIII в. Впервые, вероятно, такие сплавы, т. е. медь, содержащая 8–12 % никеля, была использована в монетах двух бактрийских царей — Эвтидема и Агафокла, живших во II в. до н. э. Металл, разумеется, выплавлялся из медно-никелевой руды соответствующего состава сразу как «готовый» нейзильбер⁴⁵. Мельхиор, выплавленный из руды, можно, например, встретить на японских, так называемых «дворцовых» монетах уже в XV в. Отличие этих сплавов от аналогичных современных, конечно, отмечается лишь на уровне величин примесей мышьяка, серебра, золота.

Металлы платиновой группы, имеющие древнее происхождение, встречаются в музейных коллекциях довольно редко. Автору известен лишь один опубликованный случай применения самородной платины в Старом Свете — прокованная полоска, использованная в декоре на бронзовой коробочке из города Фивы (Египет).

Относительно древней является история использования платины в Южной Америке, в частности в доколумбово время. Большинство известных платиновых вещей происходят из Колумбии и Эквадора. Это, как правило, мелкие изделия, изготовленные горячей ковкой из самородной платины с примесью нескольких процентов железа, но чаще — изделия из золота с высоким содержанием платины — до 20 %.

Можно указать, что впервые платиновые монеты достоинством в 3, 6 и 12 рублей чеканились в России в 1828–1845 гг. На этих монетах указывалось их происхождение «из чистой уральской платины» (ил. 60).

Богатейшие месторождения платины были обнаружены в России еще в 1819 г., однако собственно проблемы чеканки платины из-за ее тугоплавкости оказались непростыми. Из русской платины в первой половине XIX в. чеканились также многие медали во Франции. Любопытным является тот факт, что русская чеканка платиновой монеты была прекращена из-за усиленного тазаврирования и экспорта монеты — ее реальная стоимость оказалась значительно выше, чем номинал.

⁴⁵ Сплав этого типа, выплавляемый до настоящего времени из медно-никелевых сульфидных руд в провинции Онтарио в Канаде, часто называют монель-металл.



Ил. 60. Русская платиновая монета, 12 рублей. 1841 г.

Палладий использовался в чистом виде довольно редко, в основном в поздних медалях. В качестве лигатуры золота, однако, он получил распространение — с его помощью производилось и производится белое золото.

Интересным моментом является наличие в древнем золоте, происходящем из некоторых минеральных источников, мелких нерастворимых в золоте включений на основе других металлов платиновой группы — рутения, осмия и иридия. На поверхности некоторых древних золотых изделий под лупой эти включения хорошо отличимы по цвету от золота — они серебристо-серые. Включения на соответствующих вещах являются «хорошим» признаком аутентичности. Они также указывают на то, что золото имеет алювиальное происхождение, т. е. получено при промывке золотоносного речного песка, поскольку в жильном золоте платиноиды фактически не встречаются.

Маркировка изделий из драгоценных металлов

Марки на изделиях из драгоценных металлов весьма разнообразны.

Обычно марки включают:

— содержание драгоценного металла (пробу). Пробы бывают золотниковыми, каратными, метрическими.

Проба может наноситься не только в виде цифр, но и в виде соответствующих изображений, что характерно для французских и английских клейм. Так, лев с поднятой лапой на английском серебре (Лондон) означает 925 метрическую пробу, фигура сидящей Британии с трезубцем — 958 метрическую пробу, изображение головы Минервы (с 1838 г.) в восьмиугольном щитке означает 950 пробу, а в четырехугольном щитке с овальными боковыми сторонами — 850 пробу и т. п. В некоторых странах (например, в Швейцарии, за исключением корпусов часов) пробирные клейма на драгметаллы не наносились. По клеймению драгметаллов существует обширная справочная литература. В данном параграфе основное внимание однако уделено русским клеймам второй половины XIX – начала XX в., поскольку большая часть подделок, имеющих в настоящее время на антикварном рынке, имитирует работы русских ювелиров именно данного периода. Желаящие ознакомиться с зарубежными системами клеймения и марками более подробно могут найти полезные сведения на интернет-сайте www.925-1000.com.

Золотниковая проба указывается из расчета числа золотников драгоценного металла в фунте металла изделия. При этом чистому драгметаллу соответствует проба 96. Например, если проставлена проба 84, то это означает содержание драгметалла $84/96 = 0,875$, т. е. изделие содержит 87,5 % драгметалла; если проставлена проба 56, то содержание драгметалла $56/96 = 0,583$, т. е. содержание драгметалла 58,3 % и т. д. Золотниковая проба использовалась в России до 1927 г.

Лотовая проба основана на том, что лот является 1/16 частью марки. Проба 16 лотов соответствует чистому драгметаллу, проба 12 лотов — содержанию металла $12/16 = 0,750 = 75\%$, проба 9,5 лотов — $9,5/16 = 0,594 = 59,4\%$ и т. д. Лотовые пробирные знаки типичны для старых немецких изделий и изделиях стран Германской орбиты.

Каратная проба основана на 24-х каратной шкале. При этом чистому драгметаллу соответствует проба 24. Соответственно, каратная проба 14 означает содержание драгметалла в изделии $14/24 = 0,583$, т. е. содержание драгметалла 58,3 %; каратная проба 18 означает содержание драгметалла $18/24 = 0,750$, т. е. содержание драгметалла 75 % и т. д. Используется по настоящее время в США, хотя и не является обязательным требованием государства.

Метрическая проба обычно с точностью до третьего знака определяет количество долей чистого драгметалла, исходя из того, что чистый металл имеет пробу 1000. Например, проба 900 означает содержание драгметалла $900/1000$, т. е. 90,0 %, 750 — 75,0 % и т. д.

Пробирные знаки могут включать:

— городские клейма — места пробирования. Например, на русских клеймах возможно наличие части городского герба — скрещенные якоря для Санкт-Петербурга, Георгий Победоносец, поражающий змея, для Москвы и др.;

— клеймо пробирного мастера может включать инициалы пробирного мастера или альдермена по качеству, год клеймения, иногда признак места клеймения — пробирного управления. Примерно с середины XIX в. имя пробирного мастера, год, значение пробы и городской герб наносились в одном клейме, так называемом «тройнике». Например, клеймо на ил. 61: в верхней части слева помещены инициалы пробирного мастера Л·О (Олекс, Лев Федорович, пробирный мастер в Москве в 1890–1896 гг.), в центре — золотниковая проба для серебра — 84, справа — герб Москвы — Св. Георгий Победоносец, поражающий змея.

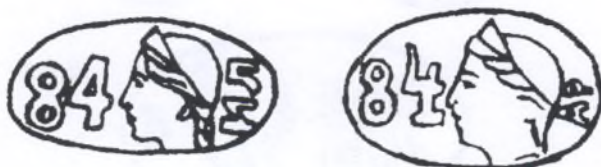


Ил. 61. Клеймо (тройник) пробирного мастера Л. Ф. Олекса.
В данном случае в матрице установлены 4 пуансона

Все клейма пробирных инспекций России изготавливались на Монетном дворе в Санкт-Петербурге и рассылались по принадлежности. Монетный двор должен был изготавливать пробирные клейма только следующих размеров: тройники 16×5,5 мм, 12×4 мм, 8,5×3 мм. Под каждое клеймо на Монетном дворе изготавливалась матрица, в которую вдавливались стальные закаленные пуансоны, каждый из которых нес отдельную смысловую часть клейма. Каждое клеймо могло выдержать до трех тысяч ударов, после чего заменялось. По этой

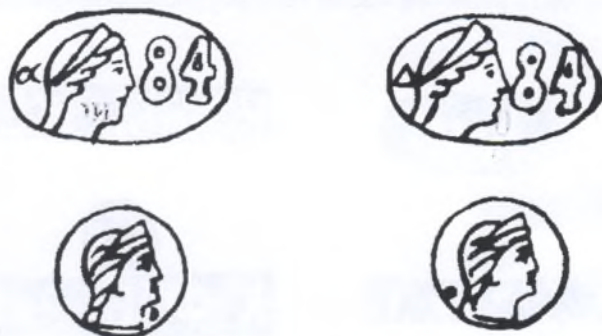
причине подлинное пробирное клеймо на изделии не может иметь заметных дефектов пуансона. Сбитое пробирное клеймо (не путать дефекты собственно клейма и потертости клейма на изделии, возникшие в результате его бытования!) может вызывать сомнения относительно его подлинности.

В 1899–1908 гг. в качестве пробирного клейма использовалось изображение женской головы в кокошнике, повернутой влево, слева от головы в том же овальном щитке — золотниковая проба, справа — инициалы пробирного мастера (ил. 62).



Ил. 62. Русские пробирные клейма, тип 1899–1908 гг.
 Слева – пробирный мастер – ИЛ
 (Иван Лебедкин, мастер с 1899 г., Московское пробирное управление),
 справа – пробирный мастер АР (Александр Романов, управляющий
 пробирным округом с 1904 г., Петербургское пробирное управление)

В 1908–1926 гг. женская голова в кокошнике в клеймах была повернута вправо. Каждый пробирный округ к клейму в овальном щитке добавлял справа золотниковую пробу, а слева — греческую букву — код пробирной инспекции. На вспомогательные части пробируемого изделия ставилась женская голова в круглом щитке с набором точек и черточек, присвоенных в качестве кода данной пробирной инспекции (см. ил. 63).



Ил. 63. Русские пробирные клейма 1908-1926 гг.
 Слева, сверху в овальном (шифр α слева от головы) и снизу – в круглом щитке
 (одна точка внизу под подбородком справа) – Петербургское пробирное управление.
 Справа, сверху в овальном (шифр Δ слева от головы), снизу – в круглом щитке
 (одна точка внизу слева) – Московское пробирное управление)

В 1927–1946 гг. — в овальном щитке голова рабочего в кепке, повернутая вправо, молоток под ней, слева от головы — метрическая проба, справа — греческая буква — шифр округа, α — Санкт-Петербург, Δ — Москва, v — Киев и др. На вспомогательные части

пробируемого изделия ставилась голова рабочего в круглом щитке с набором точек и черточек, присвоенных в качестве кода данной пробирной инспекции (см. ил. 64).



Ил. 64. Клеймо РСФСР 1927–1946 гг. Слева в овальном щитке – клеймо Московского пробирного управления. Справа в круглых щитках – шифры Московского пробирного управления в виде греческой буквы Δ и в виде одной точки под молотком

Клейма на изделиях из драгметаллов помимо пробирного клейма также обычно включают *название фирмы* (см., например, ил. 65) и *именник мастера*, изготовившего предмет. Например, обозначение «К. ФАБЕРЖЕ» «А·Н» означает, что вещь изготовлена фирмой Фаберже мастером Августом Холмингом, а инициалы М. П. вместе с клеймом Фаберже означают мастера Михаила Перхина. Поскольку оба мастера работали в Петербурге, то на их изделиях следует ожидать наличия клейм Петербургского пробирного управления.



Ил. 65. Различные варианты клейма Фаберже

С точки зрения экспертизы важно подчеркнуть два момента.

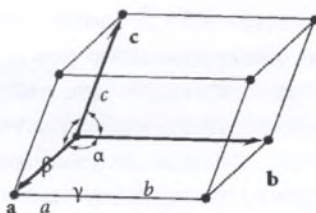
Во-первых, аналитически измеренная проба металла в экспертируемом изделии должна быть равной пробе, обозначенной в клейме. Во-вторых, все клейма на изделии должны быть совершенно идентичны аналогичным клеймам, известным по справочной литературе. Вопрос о наличии у некоторых поддельщиков подлинных клейм фирм, мастеров и пробиреров остается открытым.

3.2. Экспертиза изделий из камня и из обожженной глины, термолюминесцентное датирование. Драгоценные камни

Мрамор и рентгеноструктурный анализ

Мрамор в силу своих художественных свойств является одним из самых распространенных материалов каменной скульптуры. С минералогической точки зрения мрамор — это минерал кальцит, природная кристаллическая модификация карбоната кальция CaCO_3 , содержащая также многочисленные примеси других карбонатов (магния, стронция, марганца и пр.)

Кристаллическое строение вещества означает, что атомы, входящие в его состав, располагаются пространственно упорядочено, т. е. существует некоторая элементарная шестигранная ячейка, и все тело кристалла может быть построено трансляцией данной ячейки вдоль любой из трех осей на расстояния, равные целому числу периодов, характерных для каждой из осей. Элементарная ячейка (называемая также единичной) с периодами a , b , c изображена в общем виде на ил. 66.



Ил. 66. Элементарная кристаллическая ячейка с периодами a , b , c соответственно вдоль осей a , b , c . Оси составляют друг с другом углы α , β , γ

Конкретная форма элементарной ячейки определяет так называемую кристаллическую сингонию, характерную для данного вещества. Кальцит, например, закристаллизован в тригональной сингонии и имеет следующие признаки элементарной кристаллической ячейки:

$$a = b = 4,90 \text{ \AA}, c = 17,06 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

Наиболее употребительным методом исследования кристаллической структуры является рентгеноструктурный анализ (РСА) — метод, основанный на наблюдении дифракционной картины при облучении кристаллов монохроматическим рентгеновским излучением. Сама возможность дифракции в данном случае обусловлена соизмеримостью длин волн характеристического рентгеновского излучения химических элементов и межатомных расстояний в кристаллах. Для регистрации дифракции используются приборы, называемые рентгеновскими дифрактометрами.

Дифрактометры имеют в составе:

- источник монохроматического рентгеновского излучения;
- электронную систему регистрации дифракции;

— гониометрический столик для установки образца, позволяющий осуществлять независимые вращения или качания образца;

— программное обеспечение для обработки результатов измерения.

Как указывалось выше (см. разделы о рентгенографии и рентгенофлюоресцентном анализе), в рентгеновской трубке помимо рентгеновского излучения, возникающего при торможении ускоренных электрическим полем электронов при ударе о мишень (анод трубки), также возникает монохроматическое (характеристическое⁴⁶) излучение с длиной волны, определяемой исключительно возбуждаемыми в материале электронными переходами между глубокими электронными уровнями.

Например, если в качестве анода используется медь, длина волны наиболее сильной линии равна 1,54 Å, для железа — 1,93 Å, для хрома — 2,29 Å, для молибдена — 0,71 Å и т. д. Для выделения монохроматического характеристического излучения материала анода трубки используются специальные кристаллы-монохроматоры, «отражающие» под данным углом только характеристическое излучение анода. Дополнительная селекция характеристического излучения производится и на самом детекторе рентгеновского излучения с помощью выделения электрических импульсов определенной амплитуды, импульсов, возбуждаемых падающими квантами излучения, имеющими энергию, соответствующую энергии квантов характеристического излучения. Например, длина волны излучения меди 1,54 Å соответствует энергии кванта этого излучения ~ 8,86 кэВ. Соответственно, дискриминатор рентгеновского детектора устанавливают так, чтобы он пропускал только электрические импульсы (величина возникающего в детекторе при поглощении кванта рентгеновского излучения обычно пропорциональна энергии падающего кванта), соответствующие по величине квантам данной энергии.

При падении параллельного пучка монохроматического рентгеновского излучения на монокристалл при условии, что одна из систем параллельных кристаллических плоскостей этого кристалла образует определенный угол с направления излучения, в результате дифракции имеет место сильное «зеркальное» отражение, т. е. монокристалл работает подобно обычному зеркалу, но лишь при определенном угле падению излучения. При других углах падения «зеркало» не отражает. Необходимый угол падения-отражения однозначно определяется величиной межплоскостного расстояния отражающей системы параллельных кристаллических плоскостей и длиной волны падающего излучения. Эти параметры связаны одним из важнейших соотношений в теории рентгеноструктурного анализа — уравнением Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin(\alpha/2) = \lambda n, \quad (3.1)$$

где λ — длина волны падающего излучения, n — целое число, d — величина межплоскостного расстояния для данной системы параллельных кристаллических плоскостей, α — угол между направлением падающего и дифрагированного излучения.

Вращая кристалл в рентгеновском пучке около разных осей, можно последовательно вывести в отражающие положения все имеющиеся системы параллельных плоскостей и тем самым, пользуясь (3.1) определить все межплоскостные расстояния. Тем самым вид

⁴⁶ В спектре излучения рентгеновской трубки на фоне тормозного излучения присутствуют линии характеристического излучения материала анода при условии, что анодное напряжение на трубке превышает потенциал возбуждения этих линий. На практике величину анодного напряжения выбирают в 2–3 раза выше потенциала возбуждения данной линии характеристического излучения.

кристалла определяется однозначно и легко идентифицируется по рентгеноструктурным справочникам минералов.

В практике музейных лабораторий монокристаллами являются только драгоценные камни, а в большинстве случаев приходится работать с поликристаллическими веществами (например, пробы краски или грунта картин, патины, мрамор и т. п.), представляющими собой набор мелких произвольно ориентированных монокристаллов. По этой причине рентгеноструктурный анализ поликристаллического вещества, вообще говоря, не требует вращения образца как в случае монокристалла, поскольку из-за произвольной хаотической ориентации микроскопических монокристаллов в отражающем положении всегда найдется соответствующая система кристаллических плоскостей. В остальном так же, как и для монокристалла, измеряется набор углов α , под которыми относительно падающего узкого пучка монохроматического излучения направлено дифрагированное излучение, и, соответственно, определяется набор величин d . Зная этот набор, по справочникам или с помощью данных программного обеспечения прибора определяют изучаемое вещество.

В качестве примера в табл. 19 приведен набор основных межплоскостных расстояний d для кальцита.

Таблица 19

Основные межплоскостные расстояния для кальцита CaCO_3

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Межплоскостное расстояние, d/n , Å	3,340	3,029	2,490	2,277	2,088	1,912	1,869	1,601
Относительная интенсивность линии	4	10	5	6	7	8	9	6

В табл. 19 относительные интенсивности дифракционных линий даны по десятибалльной шкале. Самой сильной является линия с интенсивностью 10, соответствующая межплоскостному расстоянию 3,029 Å, отражаемая в соответствии с (3.1) под углом $26,64^\circ$ к направлению падающего рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 1,5393$ Å (K_α — линия характеристического рентгеновского излучения меди).

В природных мраморах часть атомов кальция в решетке кальцита обычно замещена атомами других химических элементов, прежде всего магния, стронция, марганца, железа. Примеси в кристаллической решетке кальцита приводят к изменению значений межплоскостных расстояний, характерных для чистого кальцита. Например, в предельном случае, когда половина атомов кальцита замещена магнием (такой минерал имеет формулу $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, называется доломитом, и цвет его, в отличие от мрамора, серый), размеры элементарной ячейки и, соответственно, межплоскостные расстояния сильно изменяются, в частности, линия с интенсивностью 10 имеет соответствующее межплоскостное расстояние 2,883 Å (ср. 3,029 Å для кальцита!). Поскольку состав мрамора, соответствующий данному месторождению, более или менее постоянен, набор межплоскостных расстояний также является весьма индивидуальным признаком. Это свойство, вообще говоря, дает возможность при сравнении двух мраморов судить о том, происходят ли они из одного и того же месторождения.

Экспертиза подлинности мраморной скульптуры является сложной задачей, поскольку не существует никаких научных методов абсолютного датирования, позволяющих объективно установить возраст памятника.

Существуют, однако, методы, позволяющие судить о возрасте скульптуры по косвенным признакам. Такими методами являются видимая люминесценция под действием ультрафиолетового излучения и рентгеноструктурный (рентгенофазовый анализ). Видимая люминесценция, как уже указывалось в главе 1, позволяет судить о наличии патины на поверхности. Так, если свежеобработанный мрамор имеет розоватый цвет люминесценции, то при наличии патины цвет люминесценции становится молочно-белым. Причиной изменения цвета является образование на поверхности скульптуры соответствующей патины, представляющей собой либо водный сульфат кальция, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующийся из-за присутствия в атмосфере соединений серы и воды, либо оксалаты⁴⁷ кальция (минерал вэвеллит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или вэдделлит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), образующиеся в результате жизнедеятельности лишайников или водорослей.

Нужно заметить, однако, что гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чаще образуется при хранении на открытом воздухе, в то время как оксалаты более типичны для захоронения в земле. Понятно также, что в зависимости от специфических условий захоронения изредка могут возникать и другие типы патины, например, фосфаты кальция характерны для кладбищ, где земля обогащена фосфором.

Минералы, присутствующие в патине, определяются наиболее надежно с помощью рентгеноструктурного анализа — метода, описанного выше. В табл. 20, например, даны типы кристаллических решеток, параметры элементарной кристаллической ячейки и набор межплоскостных расстояний для минералов — типичных составляющих патин на старом мраморе (углы α , β , γ представляют собой соответственно углы между ребрами ячейки (B, C), (A, C), (A, B). В последнем столбце приведены основные линии Рамановского рассеяния с указанием источника возбуждения).

Довольно часто составляющие минералы патины определяются не с помощью рентгеновской дифракции, а по спектрам рамановского рассеяния или по инфракрасным спектрам поглощения по характерным для вышеуказанных минералов частотам колебательно-вращательных полос.

Выбор метода анализа, однако, скорее относится к предпочтениям эксперта или обусловлен возможностью выбора того или иного оборудования в данной лаборатории.

Характерным признаком старого мрамора является также наличие желто-коричневых пятен, представляющих собой мрамор, окрашенный соединениями железа. Образование пятен обусловлено циркуляцией омывавшей скульптуру воды, несущей ионы железа. Поэтому пятна особенно характерны для скульптуры, являвшейся украшением фонтанов, для скульптуры, извлеченной из очень сырой почвы, а также для скульптуры, имевшей внутренние авторские или реставрационные железные детали — штыри, пероны и т. п.

Для старых изделий из камня и мрамора также важным являются следы бытования (царапины, сколы, раковины) и следы предыдущих реставраций. Последние обычно связаны с замещением утраченных фрагментов (особенно выступающих) или, в крайних случаях, соединением подлинных фрагментов в единое целое с замещением недостающих частей новыми. Наиболее надежным методом для выявления следов реставрации и/или реконструкции является рентгенография или радиография, благодаря которой становятся видны все отдельные фрагменты, стыки, соединения и укрепляющие элементы.

⁴⁷ Оксалатами называются соли щавелевой кислоты, имеющей структурную формулу $\text{HO}-\text{OC}-\text{CO}-\text{OH}$.

Типы кристаллических решеток и параметры элементарной кристаллической ячейки для минералов — составляющих патин на старом мраморе

Минерал	Кристаллическая сингония	a , Å α , град.	b , Å β , град.	c , Å γ , град.	d/n , Å (в скобках дана относительная интенсивность данного дифракционного отражения)	Основные линии Рамановского рассеяния по убыванию интенсивности, см ⁻¹
Вэвеллит CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	Моноклинная ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$)	9,976 90	7,294 107,05	6,291 90	5,95(10), 3,652(9), 2,971(5), 2,906(1), 2,842(1), 2,497(2), 2,357(8), 2,262(2)	Лазер 785 нм, 532 нм 896, 250, 223, 504, 524, 521, 595
Вэдделлит CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Тетрагональная ($a = b \neq c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$)	12,40 90	12,40 90	7,37 90	6,17(9), 4,40(6), 2,773(10), 2,235(7), 2,118(5), 1,956(6), 1,895(7), 1,835(6)	Лазер 785 нм 910, 470, 592, 237 Лазер 532 нм 502, 912
Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O	Моноклинная ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$)	5,68 90	15,18 113,4	6,29 90	4,29(10), 3,06(6), 2,87(7), 2,68(6), 2,07(6), 1,79(5), 1,62(4), 1,435(4), 1,240(4)	Лазер 532 нм 1007, 11,32, 414, 493, 670

Во многих случаях пользу может принести анализ мрамора на микропримеси различных химических элементов с целью географической локализации источника минерала (каменоломни).

В частности, в литературе имеются данные по микропримесям в Каррарских мраморах и некоторых греческих каменоломнях, использовавшихся в античное время.

Экспертиза изделий из обожженной глины (керамики) является относительно простой задачей для лаборатории, оснащенной системой так называемого **термолюминесцентного датирования** (ТЛД). Следует отдельно подчеркнуть, что метод ТЛД часто **равным образом применим для скульптуры из металла**, поскольку обычно из внутренних пустот и полостей металлической отливки можно извлечь остатки глиняной формы, подвергшейся обжигу в момент выливания в форму расплавленного металла и датированной подобно обычной керамике.

ТЛД позволяет непосредственно определить время, прошедшее после последнего сильного нагрева (обжига, в частности) предмета с точностью обычно не хуже 10%. Изложим вкратце основы метода ТЛД.

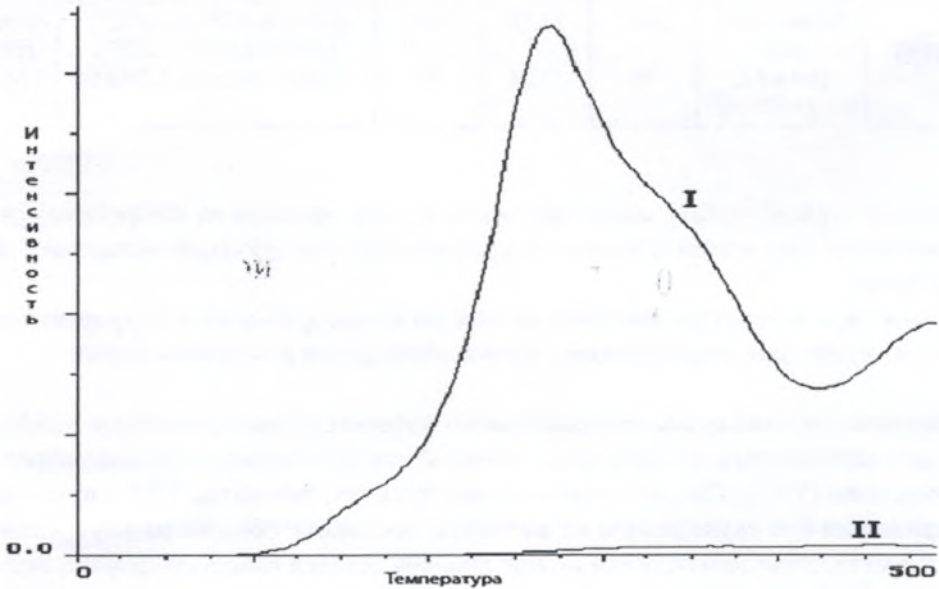
В состав формовочной массы, используемой для изготовления керамических изделий, входят, как правило, глина (алюмосиликаты слоистого строения, например, каолинит Al₂[OH]₄{Si₂O₃} и песок (минерал кварц SiO₂). В составе глины обычно имеются примеси

урана, тория и радиоактивного изотопа калия ^{40}K . В частности, содержание урана и тория может составлять несколько ppm (частиц на миллион).

Под влиянием альфа-, бета- и гамма-лучей, испускаемых в результате распада радиоактивных примесей глины, в кварце происходит заполнение электронами так называемых ловушек (разрешенных энергетических уровней), образующихся в местах, соответствующих дефектам кристаллической решетки. Вероятность самопроизвольного выхода электрона из ловушки при комнатной температуре ничтожно мала, поэтому количество запасенных электронов оказывается пропорциональным времени облучения и концентрации радиоактивных примесей.

При сильном нагреве (выше 275°C для кварца) электроны покидают ловушки и мигрируют на определенное расстояние внутри кристалла кварца. Мигрирующий электрон может встретиться с так называемой «дыркой», представляющей собой дефект с избытком положительного заряда, равного по абсолютной величине заряду электрона. В результате взаимодействия электрона с «дыркой» происходит так называемая рекомбинация — электрон связывается и при этом излучается квант видимого света. Этот эффект и называется термолюминесценцией, т. е. свечением, возникающим при нагревании.

На ил. 67 приведены термолюминесцентные кривые (зависимость числа высвеченных пробой керамики квантов света от температуры) для античного изделия (I) и для современной керамики (II). По кривым видно, что современная керамика, фактически, не имеет термолюминесцентного запаса, в то время как античная керамика имеет достаточно большой запас и испускает много световых квантов при нагревании.



Ил. 67. Термолюминесцентные кривые керамики: I – кривая для античной керамики, II – кривая для современной подделки

На бытовом уровне методом термолюминесценции для определения подлинности античных керамических изделий, между прочим, пользовались еще старые антиквары. Испытуемая вещь нагревалась в темноте. Если наблюдалась вспышка синего света, исходившая

из вещи при достижении некоторой температуры, то вещь определялась как подлинная. Соответственно, если свечения не наблюдалось, вещь считалась подделкой. Такой метод, конечно, хотя и позволял сделать качественное заключение о древности предмета, делал невозможным и его количественное датирование, и дальнейшее использование его материала для датировки, поскольку предмет нагревался целиком.

При обжиге изделия в процессе его изготовления все ловушки, естественно, опустошаются, и затем в процессе бытования керамического предмета под действием внутреннего облучения снова происходит накопление электронов в ловушках.

Количество электронов, запасенных в ловушках за время бытования предмета, соответственно, пропорционально внутренней активности, определяемой концентрации радиоактивных примесей и времени бытования предмета, что эквивалентно в данном случае времени внутреннего облучения.

Таким образом, если взять пробу керамики, нагреть ее и измерить количество испускаемых квантов света, то полученная величина N выражается формулой

$$N = KIT, \quad (3.2)$$

где I — внутренняя активность (число распадов на единицу массы пробы за единицу времени, помноженная на величину массы пробы), определяемая концентрацией радиоактивных примесей в данном материале, T — время, прошедшее после последнего сильного нагрева объекта (например, обжига, пожара), K — коэффициент, определяющий свойства данного материала, т. е. количество квантов, испускаемых при нагревании после поглощения единичной дозы. Величина (IT) фактически представляет собой внутреннюю дозу $D = IT$, полученную материалом образца за время бытования.

Коэффициент пропорциональности K , т. е. термолюминесцентный отклик данной керамики на радиоактивное облучение единичной дозой (радиационная чувствительность), может быть вычислен путем облучения пробы данной керамики дозой известной величины. Зная отклик на известную дозу и сравнив его с откликом на дозу, измеренную для данной керамики, можно определить, какую внутреннюю дозу получила данная керамика в процессе бытования. Далее, определив независимым образом концентрацию радиоактивных изотопов в данной керамике, можно установить, за какое время такая измеренная доза была получена, т. е. определить возраст керамики.

Например, если был измерен выход естественной люминесценции с данной пробы N_1 квантов, а после облучения этой же пробы дозой D_2 был измерен выход N_2 квантов, то можно считать, что внутренняя доза D_1 , полученная за время бытования изделия, составляет:

$$D_1 = D_2 \cdot N_1 / N_2. \quad (3.3)$$

Далее, измерив активность образца (скажем, она составляет P рад/год), получим возраст керамики T_0 , равный

$$T_0 = D_1 / P \text{ (лет)}. \quad (3.4)$$

Обычные дозы внутреннего облучения для керамики составляют порядка 0,3–0,7 рад/год. Поэтому античные керамики, имеющие возраст около 2000 лет, в среднем получают внутреннюю дозу порядка 600–1400 рад (!). (Для сравнения, смертельная доза облучения для человека составляет в среднем 500–600 рад.) Следовательно, для искусственной имитации «возраста» методом внешнего облучения новой керамики требуется дать керамике

за относительно короткое время дозу 600–1400 рад, что в свою очередь требует наличия слишком мощных источников излучения в распоряжении поддельщика, делая саму подделку малореальной.

Иногда для получения лучшей точности при ТЛД, что особенно важно при датировании относительно «молодой» керамики, используется несколько иной метод измерения, называемый методом предозы. Этот метод основан на том, что чувствительность к облучению (радиационная чувствительность) у термoluminesцентного пика кварца, находящегося около 110°, зависит от дозы, которую данный кварц получил за время бытования изделия. Установлено, например, что для кварца радиационная чувствительность растет примерно на 5% на каждый рад полученной этим кварцем дозы. При этом следует иметь в виду, что сам по себе 110° пик на ТЛ кривой является короткоживущим и присутствует лишь в течение нескольких часов (при комнатной температуре) после облучения. После этого он исчезает, поскольку ловушка, соответствующая пику 110°, неглубокая, и вероятность выхода из нее электрона при комнатной температуре довольно велика. Тем не менее память о дозе облучения у ловушек, находящихся на ТЛ кривой у 110°, сохраняется и «отпирается» нагреванием до 500°.

Эффект «памяти», соответственно, сводится к тому, что чем больше была получена доза, тем выше радиационная чувствительность данного ТЛ пика при последующем облучении.

Предполагая, что радиационная чувствительность пика 110°С растет прямо пропорционально дозе, измерение возраста методом предозы производится следующим образом:

а) образец керамики облучают небольшой пробной дозой ξ порядка нескольких рад. После этого снимают обычную ТЛ кривую с нагревом до 500°, и измеряют величину пика кварца S_0 (световых единиц) при 110°. Радиационная чувствительность, соответственно, будет составлять S_0 / ξ (световых единиц на рад);

б) тот же образец снова облучают той же самой пробной дозой ξ и снова снимают ТЛ кривую. На этот раз, однако, интенсивность пика S_D при 110° оказывается много больше, поскольку предыдущее нагревание до 500° «активирует память» ловушек о внутреннем облучении в процессе бытования. Радиационная чувствительность составляет в этом опыте S_D / ξ (световых единиц на рад);

в) тот же образец облучают большой дозой d (порядка нескольких сотен рад) и снова нагревают его до 500°. После этого снова дают пробную дозу ξ и измеряют ТЛ выход S_{D+d} на 110°. На сей раз он оказывается больше, чем в опыте б), поскольку «память» теперь содержит сведения об облучении дозой, накопленной в процессе бытования, плюс дозой d . Радиационная чувствительность теперь составляет S_{D+d} / ξ (световых единиц на рад);

Дозу D , полученную керамикой в процессе бытования находят из соотношения

$$D = d (S_D / \xi - S_0 / \xi) / (S_{D+d} / \xi - S_D / \xi) = d (S_D - S_0) / (S_{D+d} - S_D) \quad (3.5)$$

Зная дозу D_1 и измерив содержание радиоактивных примесей, можно определить время бытования данной керамики, пользуясь соотношением (3.4).

Мы не рассматриваем здесь вопрос, в чем именно причина наличия памяти об облучении для радиационной чувствительности пика 110°. Укажем лишь, что возрастание радиационной чувствительности обусловлено пропорциональным полученной дозе увеличением числа соответствующих ловушек, причем это возрастание реализуется лишь после нагревания керамики до 500°.

Поделочные и драгоценные камни представляют собой различные минералы или минеральные смеси, имеющие определенные признаки, делающие их применимыми в художественном промысле. Мы, в первую очередь, сосредоточим внимание на чисто естественно-научных аспектах экспертизы драгоценных камней, поскольку музеи редко имеют в штате ювелиров-геммологов, и по этой причине музейные заключения обычно ограничиваются определением самих камней, не затрагивая такие признаки, как качество камня, связанная с ним стоимость, географическое происхождение камня, его естественная или искусственная природа. Поэтому в данном курсе мы остановимся лишь на самых общих характеристиках камней и методах их определения.

К общим признакам, характеризующим камень, относятся твердость, спайность, прозрачность и цвет, плеохроизм, светопреломление и дисперсия, блеск, люминесценция, плотность. Поскольку на практике все камни в художественных музеях встречаются в ювелирных изделиях в оправленном виде, многие из указанных общих признаков определены быть не могут. Остановимся лишь на тех, определение которых обычно возможно.

Твердость. Установлен следующий ряд, по которому подразделяется твердость минералов. По твердости минералы располагаются от самого мягкого минерала — талька с твердостью, принятой за 1, до самого твердого — алмаза с твердостью 10, в соответствующий ряд: тальк (1) – гипс (2) – кальцит (3) – флюорит (4) – апатит (5) – ортоклаз (6) – кварц (7) – топаз (8) – корунд (9) – алмаз (10). Более твердые минералы оставляют царапины на более мягких. Например, алмаз (твердость 10) оставляет царапины на всех минералах, а сам при этом не царапается; корунд (твердость 9) царапает все минералы, кроме алмаза и т. д. Царапанье на практике проводят под микроскопом с помощью «карандашей» с наконечниками из соответствующих минералов, начиная с самого мягкого.

В лабораторных условиях твердость в случаях, когда исследуются отдельные камни, измеряется по разным шкалам, в зависимости от размера дефекта, наносимого при вдавливании в испытуемый материал алмазного конуса (шкала Роквелла), шарика (шкала Бринеля), алмазной пирамиды (шкала Виккерса). При работе с оправленными камнями, однако, эти способы малопригодны.

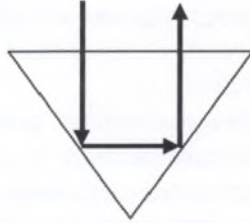
Прозрачность. Определяется поглощением камнем проходящего света. С этим признаком тесно связан и другой — **цвет** камня, связанный с избирательным поглощением для разных частей спектра видимого излучения. Например, красные камни сильно поглощают сине-зеленую часть спектра, а синие, наоборот, поглощают красную и желтую его части.

Плеохроизм — свойство камня иметь различную окраску в связи с различным поглощением при распространении света вдоль различных кристаллографических направлений. У некоторых камней, например, у турмалина, австралийских сапфиров, плеохроизм можно наблюдать, поворачивая камень и рассматривая его со всех сторон. В большинстве случаев плеохроизм наблюдают с помощью микроскопов или специальных приборов — дихроскопов.

Светопреломление — при переходе из воздуха в минерал на границе сред световые лучи преломляются. Отношение синуса угла падения света к синусу угла преломления называется показателем преломления. Величина показателя преломления зависит от длины волны падающего света, причем показатель преломления минералов и стекол для красных лучей обычно меньше, чем для синих и фиолетовых.

От величины показателя преломления также зависит коэффициент отражения падающего света. Чем выше показатель преломления, тем выше коэффициент отражения, тем сильнее блеск камня. Дополнительный блеск камню может придавать эффект полного

внутреннего отражения света, характерный, например, для ограненных специальным образом алмазов — бриллиантов. Для бриллиантов падающий на коронку (верхнюю часть камня) свет проходит внутрь камня и, испытывая два отражения от нижней части камня, павильона, выходит через коронку наружу (см. ил. 68). Это свойство придает бриллиантам особенное сверкание.



Ил. 68. Полное внутреннее отражение падающего света внутри бриллианта

Зависимость показателя преломления от длины волны называется дисперсией показателя преломления и определяет «игру» камня. Чем выше дисперсия, тем лучше игра. Самая высокая дисперсия среди минералов у алмаза — разность между показателями преломления для фиолетовых лучей и для красных составляет 0,044.

Характер прохождения света через кристалл зависит от симметрии кристалла. В кристаллах высшей кубической сингонии $a = b = c$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ и в аморфных веществах скорость распространения света и, соответственно, показатели преломления одинаковы для всех направлений. Такие вещества называются оптически изотропными. Среди ювелирных камней изотропными являются, например, алмаз, шпинель, фианиты, иттрий-алюминевые гранаты, янтарь, стекла и пр. В кристаллах с более низкой симметрией имеет место эффект двулучепреломления, т. е. падающий луч распадается на два преломленных луча (называемые, соответственно, обыкновенный и необыкновенный), показатели преломления для которых отличаются. Преломленные лучи в кристалле плоскополяризованы⁴⁸, и плоскости колебаний напряженностей электромагнитных полей ориентированы в обыкновенном и необыкновенном лучах взаимно перпендикулярно.

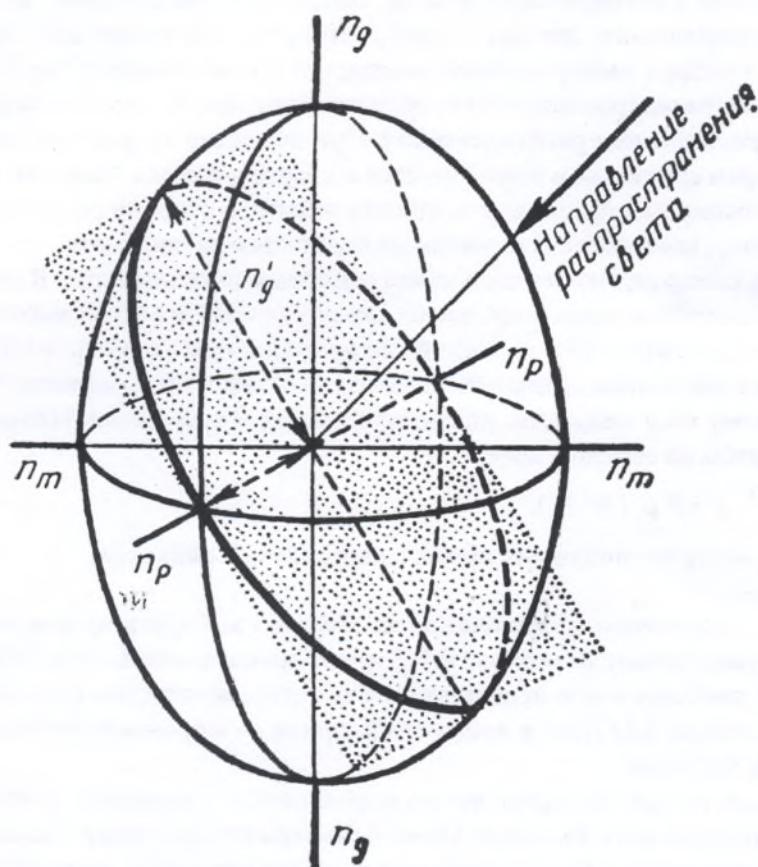
В курсе кристаллооптики показывается, что с точки зрения показателя преломления любой кристалл характеризуется оптической индикатриссой — воображаемой фигурой, которая строится на величинах показателей преломления, отложенных в направлении колебаний электрического вектора соответствующей световой волны, перпендикулярном направлению распространения этой волны.

В общем случае оптическая индикатрисса представляется трехосным эллипсоидом (см. ил. 69). Если провести сечение оптической индикатриссы (сечение эллипсоида) плоскостью, проходящей через центр эллипсоида перпендикулярно к направлению распространению света, то в общем случае это сечение представляет собой эллипс. Его полуоси будут равны, соответственно, показателям преломления для световых волн, поляризованных в направлении этих осей (на ил. 69 обозначены как n_g и n_p). Таким образом, при распространении в данном направлении возникнет два преломленных луча, поляризованных

⁴⁸ Электромагнитное излучение называется плоскополяризованным, если электрический вектор — вектор напряженности электрического поля (всегда перпендикулярный направлению распространения волны) — не меняет своего направления при распространении волны.

взаимно перпендикулярно с показателями преломления, равными соответствующим полуосям эллиптического сечения оптической индикатриссы.

В случае, когда два основных показателя преломления равны $n_m = n_p$, оптическая индикатрисса представляет собой эллипсоид вращения. При распространении света параллельно оптической оси n_g сечение индикатриссы представляет собой не эллипс, а окружность, и, соответственно, двойного лучепреломления не возникает. Поскольку такое направление только одно, кристалл называют одноосным. При распространении света перпендикулярно оптической оси n_g в сечении получается эллипс с максимальной разницей в длине полуосей и, соответственно, разницей между показателями преломления наибольшая. Для одноосных кристаллов главные показатели преломления (при распространении света перпендикулярно и вдоль оптической оси) обозначают n_o и n_e .



Ил. 69. Оптическая индикатрисса кристалла.

Главные оси эллипсоида соответствуют показателям преломления n_g, n_m, n_p

Когда $n_m \neq n_p$, у трехосного эллипсоида существуют два круговых сечения, проходящих через центр, и две оси — два направления, при распространении света вдоль которых не возникает двойного лучепреломления. Такие кристаллы называют двухосными. Двухосные кристаллы обладают более низкой симметрией по сравнению с одноосными.

На поляризации света кристаллами основан простой метод отличия кристалла от стекла, поскольку последнее, будучи аморфным веществом, не поляризует свет. Простейшим прибором, предназначенным для этой цели, является полярископ. Полярископ состоит из источника света, помещенного под двумя николями⁴⁹. Верхний николю поворачивают относительно нижнего николя на 90° так, что свет его пройти не может, и верхний николю выглядит темным. Если между николями поместить кристалл, вращающий плоскость поляризации, верхний николю становится светлым, поскольку вектор поляризации света, проходящего двулучепреломляющий кристалл, поворачивается на некоторый угол и уже не составляет 90° с плоскостью поляризации верхнего николя. Сходным образом можно использовать и поляризационный микроскоп для того, чтобы отличить кристалл от стекла.

Определение показателя преломления есть один из наиболее часто используемых ювелирами способов идентификации камня. Показатель преломления камней определяют с помощью специального прибора — рефрактометра или с помощью поляризационного микроскопа и набора иммерсионных жидкостей с известными показателями преломления. При работе на микроскопе используют так называемую полосу Бекке, возникающую на границе кристалла при расфокусировке. При поднятии тубуса микроскопа полоска отделяется от края кристалла и перемещается в сторону среды с большим показателем преломления. Поэтому иммерсионные жидкости меняют в сторону роста показателя преломления до тех пор, пока полоска не начинает сдвигаться на жидкость.

Плотность камня является одной из его основных характеристик. В случае, если камень существует в изолированном виде, плотность определяется с помощью гидростатического взвешивания. Суть этого метода состоит во взвешивании камня на воздухе и в какой-либо жидкости с известным удельным весом ρ_0 . Разница в весе, согласно закону Архимеда, равна удельному весу жидкости, помноженному на объем камня. Плотность камня ρ находится при этом из соотношения:

$$\rho = P \rho_0 / (P - P_{\text{ж}}), \quad (3.6)$$

где P и $P_{\text{ж}}$, соответственно, вес камня на воздухе и в жидкости.

Для гидростатического взвешивания желательно выбирать жидкость с высокой плотностью, что увеличивает величину $(P - P_{\text{ж}})$ и тем самым уменьшает ошибку в определении плотности. К наиболее часто используемым тяжелым жидкостям относятся иодистый метилен с плотностью 3,32 г/см³ и жидкость Клеричи — муравьиномалоновоокислый таллий с плотностью 4,27 г/см³.

Состав и структура минерала точно определяется с помощью рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов. Однако рентгеноструктурный анализ, дающий точное определение параметров кристаллической решетки минерала, затруднен в случаях, когда камень не изолирован, а, скажем, помещен в оправу.

При применении рентгеноспектрального анализа, дающего химический состав минерала, технических трудностей обычно не возникает, но анализ желательно проводить в вакууме (скажем, на электронном микроскопе с рентгенофлуоресцентным анализатором), что

⁴⁹ Николю, или призмой Николя, называют две склеенные особым образом призмы из исландского шпата. Когда обычный свет падает на николю, он распадается на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях. Один из этих лучей испытывает внутри николя полное внутреннее отражение и направляется на зачерненную поверхность так, что наружу он не выходит. Поэтому из николя выходит лишь один луч поляризованного света.

дает возможность анализировать содержание легких химических элементов, линии рентгеновского спектра флуоресценции, для которых сильно поглощаются на воздухе.

В табл. 21 приведены основные характеристики наиболее дорогих (1-я ценовая категория) и часто используемых ювелирных драгоценных камней.

Таблица 21

Основные характеристики драгоценных камней 1-й категории

Название	Цвет	Состав	Кристалл-сингония, осьность	Показатель преломления			Твердость	Плотность, г/см ³
				n_g (n_o)	n_m (n)	n_p (n_e)		
Алмаз	Бесцветный, но может иметь нацвет от желтого до черного	C Главная примесь — N	Кубическая $a = 5,42 \text{ \AA}$ изотропный		2,417		10	3,51
Сапфир (корунд благородный)	Синий с разными разновидностями оттенков вплоть до бесцветного. Реже — зеленый, желтый, оранжевый	Al_2O_3 Синий цвет обусловлен переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	Тригональная $a = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 12,99 \text{ \AA}$ одноосный	1,765– 1,778		1,757– 1,768	9	3,99– 4,10
Рубин (корунд благородный)	Красный с разными разновидностями оттенков	Al_2O_3 Красный цвет обусловлен присутствием ионов Cr^{3+}	Тригональная $a = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 12,99 \text{ \AA}$ одноосный	1,765– 1,778		1,757– 1,768	9	3,99– 4,10
Изумруд (берилл благородный)	Зеленый различной интенсивности с разными оттенками (бывает желтоватый или голубоватый)	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ цвет обусловлен ионами Cr^{3+} , изоморфно замещающими ионы Al^{3+}	Гексагональная $a = 9,19 \text{ \AA}$, $c = 9,19 \text{ \AA}$ одноосный	1,572– 1,600		1,566– 1,593	7,5– 8	2,68– 2,78

Вес драгоценных камней принято выражать в каратах, причем 1 карат = 0,2 г.

Редкость и прямо связанная с ней ценность камней определяется, помимо веса, качеством камня — чистотой, оттенком, наличием включения и т. п. В настоящем курсе эти вопросы не рассматриваются.

Люминесценция под действием УФ-лучей. При облучении ультрафиолетовыми лучами многие драгоценные камни имеют характерный цвет люминесценции.

Цвет люминесценции является вспомогательным признаком при определении камней, но тем не менее во многих случаях этот признак весьма полезен. Основные драгоценные камни показывают следующие цвета люминесценции:

— алмаз имеет в УФ-лучах (365 нм) характерное голубое свечение. Реже наблюдается желтая, зеленая и другого цвета люминесценция;

— синий сапфир чаще всего в УФ-лучах инертен (т. е. вообще не люминесцирует и выглядит черным), но иногда наблюдается слабо зеленовато-белое, красное (камни из Шри-Ланки) или оранжевое свечение; желтые сапфиры дают желто-оранжевый цвет свечения, фиолетовые и александритоподобные сапфиры — красный, лейкосапфиры (так называют бесцветные камни) — красно-оранжевый;

— рубин имеет красный цвет люминесценции;

— изумруд инертен, редко — зеленый или желто-зеленый.

Методы определения драгоценных камней

В практической работе музейной лаборатории фактически приходится иметь дело с ювелирными изделиями, включающими драгоценные камни, а не с изолированными камнями. Это обстоятельство создает большие неудобства как в применении стандартных методов ювелиров, основанных на определении оптических параметров камня в оптическом диапазоне, так и в применении рентгеноструктурного анализа.

В музейных лабораториях предпочтительным методом определения камня в силу неразрушающего характера является рентгенофлуоресцентный анализ, позволяющий определить набор химических элементов камня. Вместе с тем, поскольку наиболее дорогие камни (алмазы, сапфиры, рубины, изумруды) в основе имеют легкие химические элементы (углерод, алюминий, бериллий), характеристические рентгеновские линии которых очень сильно поглощаются воздухом, стандартный РФА на воздухе оказывается практически бесполезным. Поэтому наиболее удобным обычно оказывается метод Рамановского рассеяния, поскольку разместить изделие на столике Рамановского микроскопа так, чтобы видеть в окуляр поверхность камня, обычно довольно легко.

В табл. 22 приведены характерные частоты Рамановского рассеяния для часто встречающихся в ювелирных изделиях драгоценных камней.

Таблица 22

Рамановское рассеяние некоторых драгоценных камней

Название	Основная формула	Частоты Рамановского рассеяния, см ⁻¹	Длина волны излучения лазера, нм
Берилл (изумруд)	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	247w, 323m, 398m, 524w, 686vs, 1008w, 1067vs, 1131vw	532
Корунд (рубин, сапфир)	Al_2O_3	376m, 415vs, 644s, 749m	532
Алмаз	C	1332vs	785

ЭКСПЕРТИЗА ПРОИЗВЕДЕНИЙ ПРИКЛАДНОГО ИСКУССТВА

Шпинель	$MgAl_2O_4$ (Mg,Fe)(Cr,Al,Fe) ₂ O ₄	312w, 406vs, 666m, 766m	785
Топаз	$Al_2SiO_4F_2$	154w, 238s, 266vs, 285vs, 403m, 455m, 520w, 561m, 644w, 855w, 938s, 985w, 1124w, 1460w	785
Гранат (альмандин)	$R^{2+}_3 R^{3+}_2 [SiO_4]_3$, где R ²⁺ — Mg, Fe, Mn, Ca; R ³⁺ — Al, Fe, Cr	169m, 212m, 315m, 340s, 367m, 446m(br), 475w, 500m, 558m, 631w, 861w, 917vs, 1037w	785
Гранат зеленый, демантоид (андроидит)	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ Может иметь очень сильную примесь Cr	133w, 148w, 171m, 232m, 262w, 312m, 323w, 353s, 370vs, 451w, 491w, 516s, 550w, 819m, 841m, 875s, 933w	785

Рекомендованная литература

1. Косолапов А. И. Физические методы изучения произведений искусства. М., 1985.
2. *Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи* / под ред. Ю. И. Гренберга. М., 1987.
3. Гренберг Ю. И. *Технология станковой живописи*. М., 1982.
4. Гренберг Ю. И. *От фаюмского портрета до постимпрессионизма. История технологии станковой живописи*. М., 2004.
5. Гренберг Ю., Писарева С. *Масляные краски XX века и экспертиза произведений живописи*. М., 2010.
6. Сланский Б. *Техника живописи*. М., 1962.
7. М. М. *Постникова-Лосева и др. Золотое и серебряное дело XV–XX веков*. М., 1995.
8. Иванов А. Н. *Мастера золотого и серебряного дела в России (1600–1926). Руководство для экспертов-искусствоведов в 2-х томах*. М., 2002.
9. Marijnissen R. H. *Paintings. Genuine-Fraud-Fake*. Elsevier Brussels, 1985.
10. Arturo Gilardoni et al. *X-Rays in Art*. Gilardoni SpA, Mandelo Lario (Lecco)-Italy, 1994.
11. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*. VV. 1–4, Vol. 1. ed R. Feller, Nat. Gallery, Washington, 1986, Vol. 2 ed. Ashok Roy, Nat. Gallery Washington by Oxford University Press, 1993. Vol. 3 ed. Elisabeth FitzHugh Nat. Gallery Washington by Oxford University Press, 1997. Vol. 4, ed. Barbara Berrie, Nat Gallery of Art, Washington, Archetype Publ. London, 2007.
12. Rutherford J. *Gettens, George L. Stout. Painting Materials. Short Encyclopedia* Dover Publ. New York, 1966.
13. Pinna Daniela, Monica Galeotti, Rocco Mazzeo. *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservator-restorers*, Firenze, 2009.
14. Craddock Paul. *Scientific Envestigation of Copies, fakes and fargeries*. Elsevier, 2009.
15. Андерсон Б. У. *Определение драгоценных камней*. М., 1996.



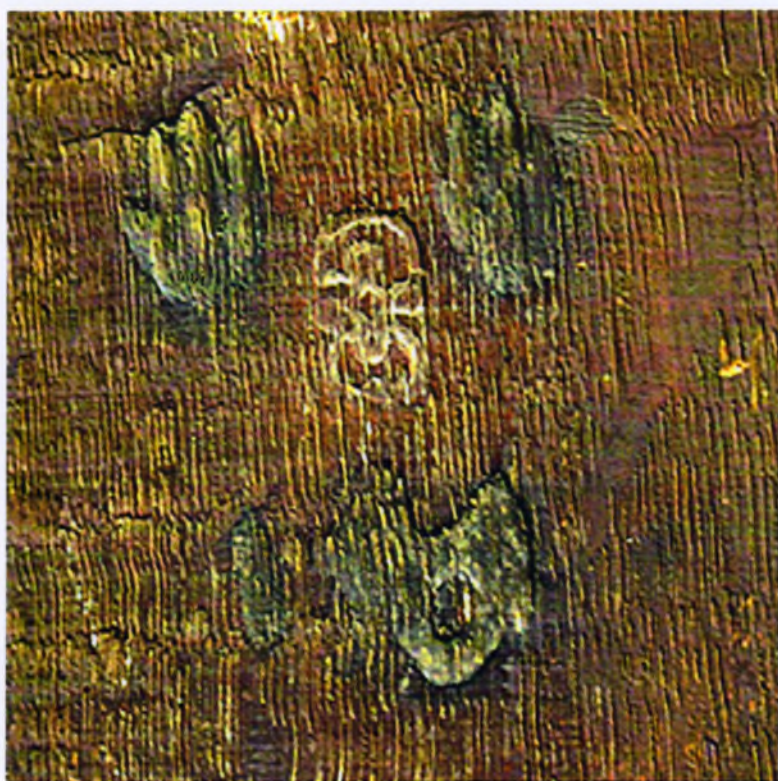
Ил. 66



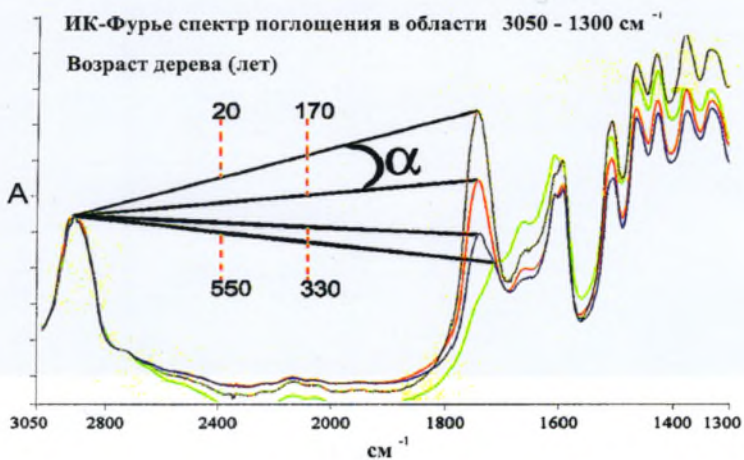
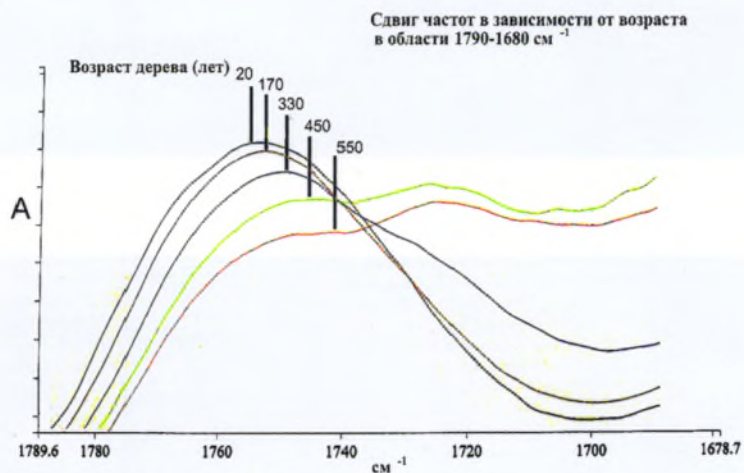
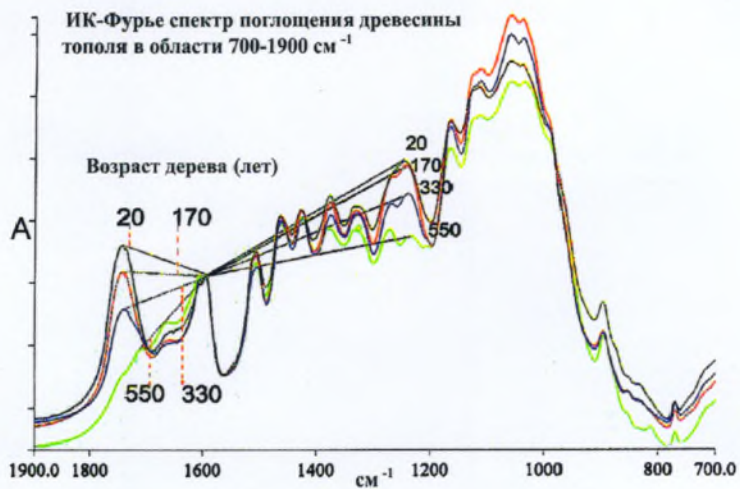
Ил. 6а



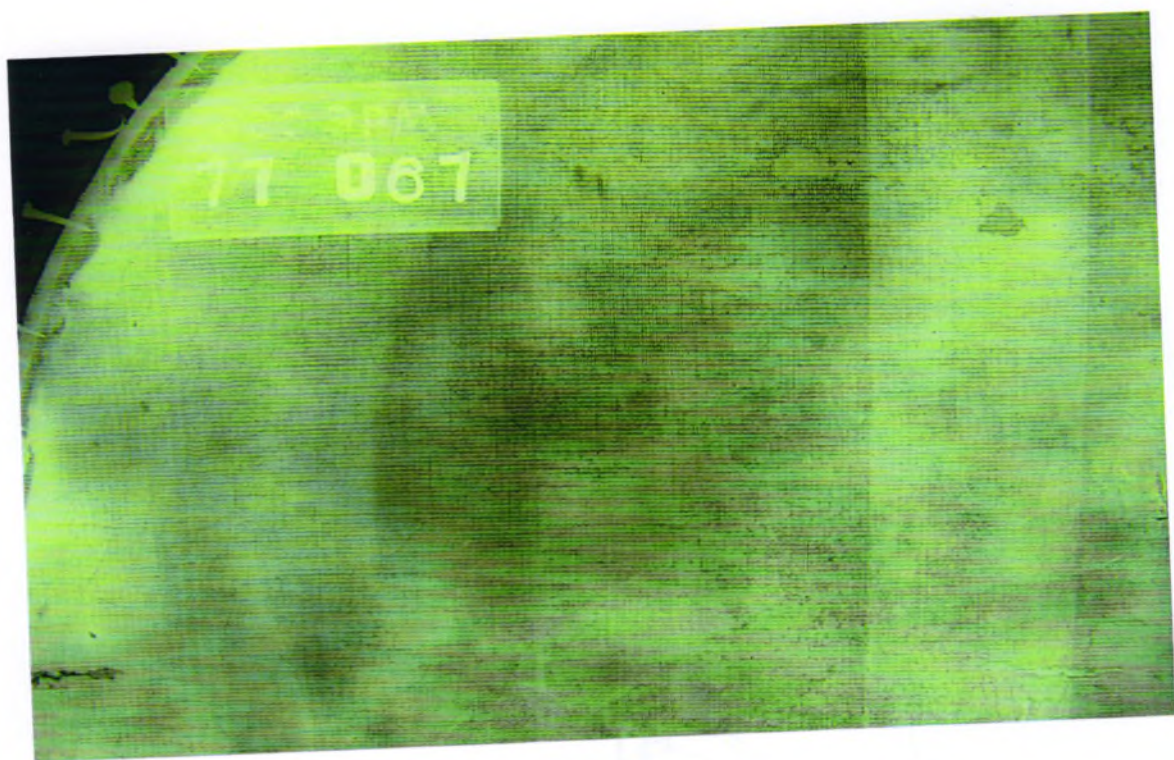
Ил. 27



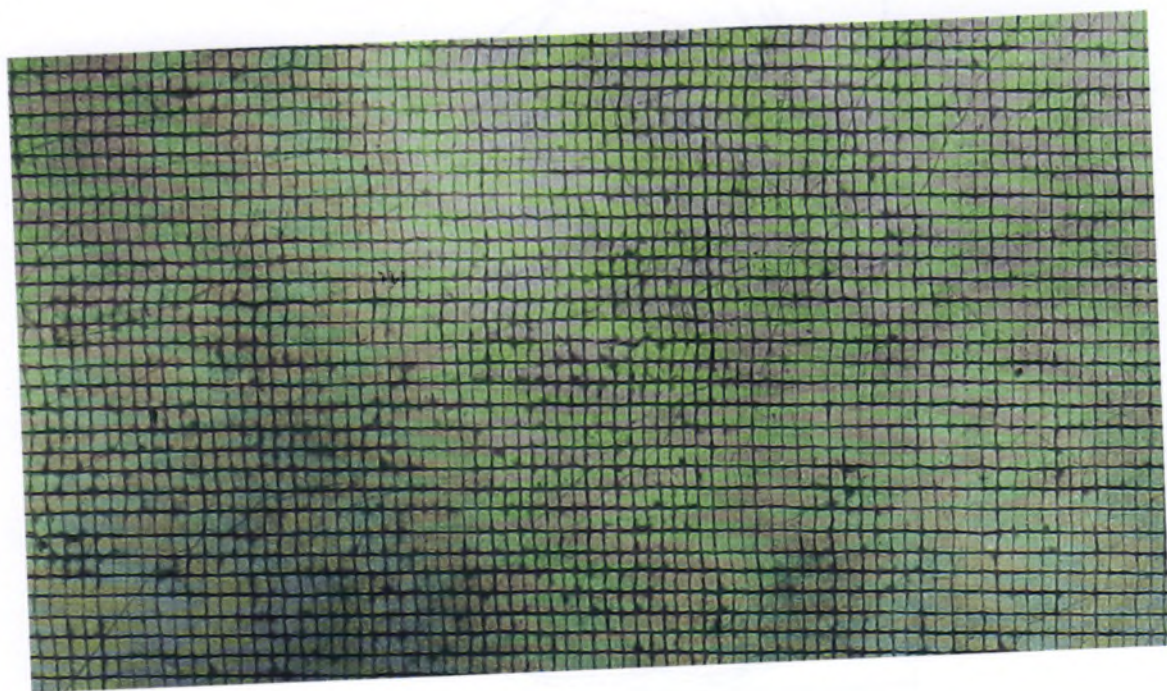
Ил. 28



Ил. 31



а

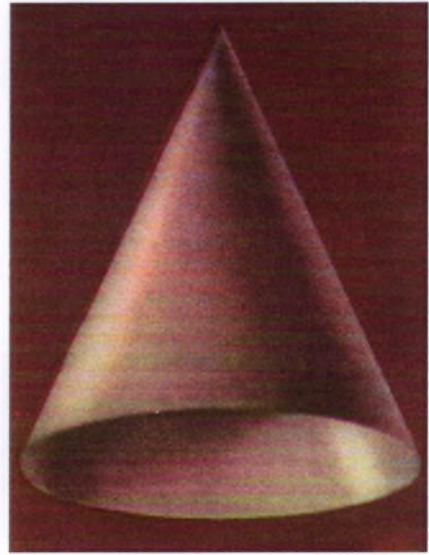


б

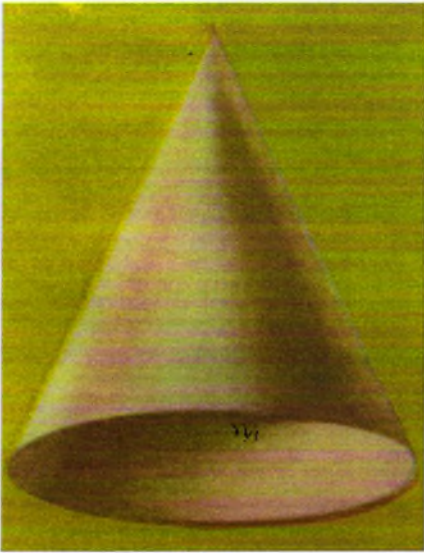
Ил. 33



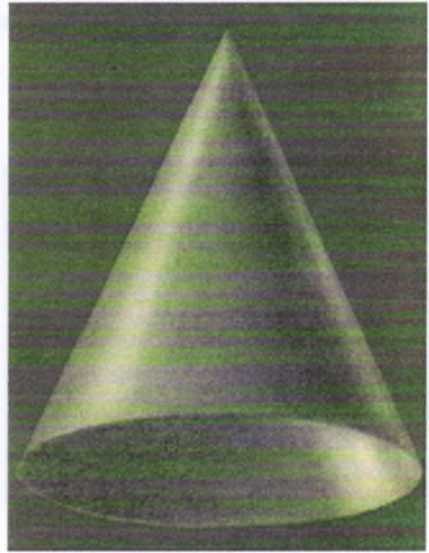
1



2



3

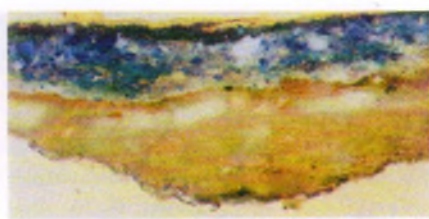


4

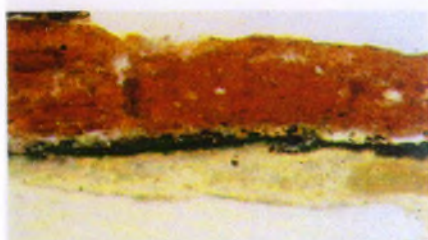
Ил. 39



1



2

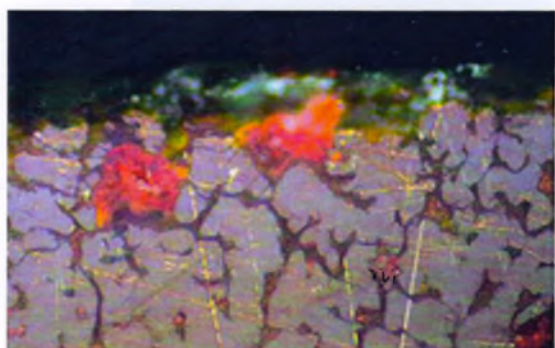


3

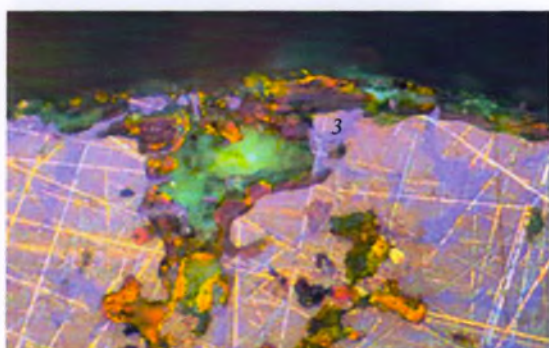


4

Ил. 40

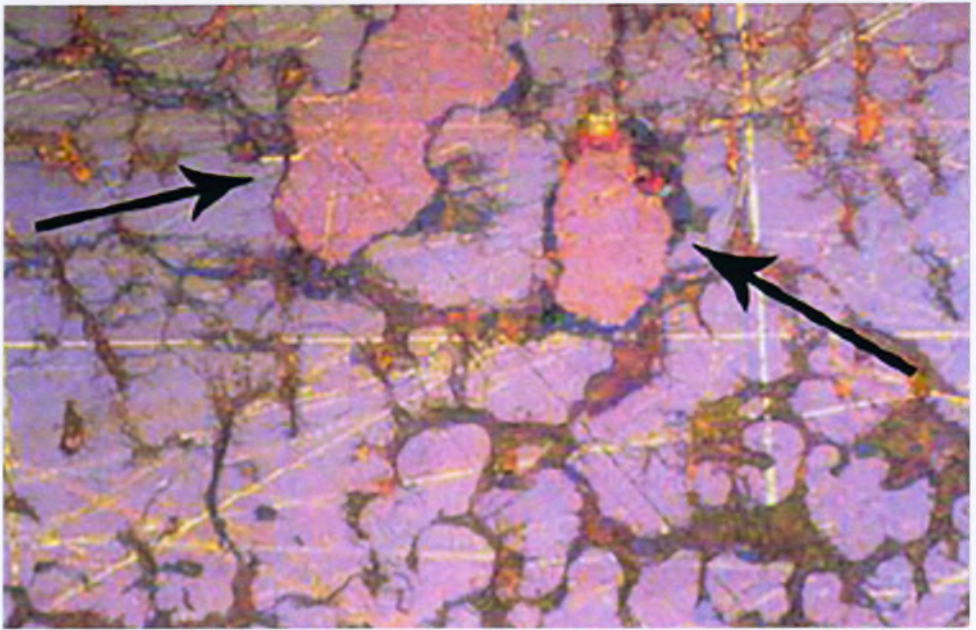


а



б

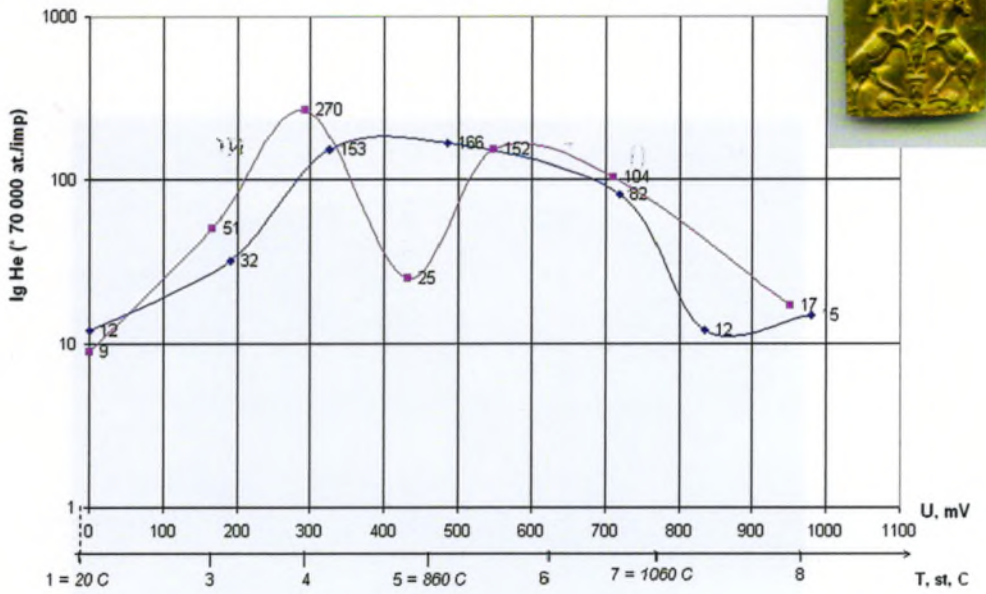
Ил. 55



Ил. 56

РФА:
 Au ~ 90 %
 Cu ~ 6 %
 Ag ~ 5 %

Древо Жизни. Иран, Ахемениды
Выделение гелия из пробы при нагреве.



Ил. 57



Ил. 58



Ил. 59

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Основные художественные пигменты и наполнители

СИНИЕ ПИГМЕНТЫ

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Ультрамарин натуральный (лазурит) $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S, Cl})_2$	Древний	В масле не кроет	Абсолютно стоек на свету и воздухе. Чувствителен к действию кислот. В проходящем свете имеет пурпурный оттенок. $n = 1,5$ (изотропный)
Ультрамарин искусственный (содержит силикат натрия, кремнекислый алюминий) $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{S}_3$	Открыт в 1824–1827 гг. (несколько независимых открытий)	В масле не кроет	Стоек, обладает хорошей укрывистостью. Зерна мелкие, круглые. $n = 1,5$ зелен (изотроп.) $n = 1,63$ красн (изотроп.) $n = 1,55$ фиолет (изотроп.)
Азурит минеральный $[\text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2]$	Использовали старые мастера. С середины XVII в. редко встречается в европейской живописи	С течением времени во фреске переходит в малахит	Оттенки зависят от величины зерна. В проходящем свете имеет зеленоватый оттенок. Сильное двойное лучепреломление. Моноклинная сингония $\alpha = 1,73; \beta = 1,758; \gamma = 1,838$
Горная лазурь (искусственный лазурит) $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	С XVII в.	Используется во фресках, театральных декорациях	Светостойка, от H_2S темнеет. С маслом зеленеет. Не совместима со свинцовыми и кадмиевыми пигментами. $\alpha = 1,72; \gamma = 1,74$
Смальта (синька, силикат кобальта-калия). Порошок измельченного калийного стекла	С XVI в. по начало XIX в. Старая смальта обычно имеет примеси As и/или Ni	Часто в смеси с более дорогими синими пигментами	Стойка на свету и на воздухе, в кислой и щелочной средах. Красящая способность и укрывистость незначительна. С маслом буреет.
Индиго $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Древний. С 1900 г. — синтетический	На старых картинах, в русских иконах, акварелях, красильной промышленности	Стоек в рассеянном свете, на солнце выцветает. Не растворяется в воде, спирте, HCl . В масле стоек.

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Берлинская лазурь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Открыта в 1704 г., до 1724 — засекречена, с 1724 г. — производство. С марта 1750 г. — в продаже. Распространение в Англии к 1750-м гг., в Европе после 1750-х	Применяется в масляной живописи	Устойчива к свету, укрывиста. Чрезвычайно интенсивный пигмент. $n = 1,56$
Кобальт $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (синяя Тенара, кобальтовая синька)	Открыт в 1802 г. Ранние случаи использования — вскоре после открытия.	Применяется во всех техниках	$n = 1,74$ (изотроп.) Наиболее прочная синяя краска.
Целиновая синяя (церулеум) $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$ Имеет зеленоватый оттенок	Известна с начала XIX в. Открыт в 1800 г. Получил распространение с 1860-х гг.	Применяется во всех техниках	Светоустойчива, стойкая в смесях с другими пигментами. Более укрывиста, чем кобальт. $n = 1,84$ (изотроп.)
Кобальт синий спектральный CoZnSiO_4	С начала 1960-х гг.	Применяется в масляной живописи	$\alpha = 1,71; \beta = 1,71; \gamma = 1,73$
Марганцевая синяя $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$	С 1935 г.	Применяется в масляной живописи	$n = 1,65$
Египетская синяя $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2; \text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	Древняя краска. Использовалась в античное время	Часто встречается на саркофагах и др. античных расписных деревянных изделиях	$\varepsilon = 1,605; \omega = 1,635$
Синее медное индиго CuS	—	—	$n = 1,45$
Известковая или нейвидерская синь	—	—	Приготовление — осаждением раствора медного купороса и нашатыря известк. молок.
Фталоцианин синий $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$	Получена в 1935 г.	Применяется во всех техниках	Очень стабильная краска. При обычных условиях устойчива к действию кислот и щелочей.

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
<p>Ярь-медянка голубая $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>Древняя (получают действием уксуса или кислого молока на медные пластины). С XIX в. не применяется</p>	<p>Применяется в масляной живописи или в энкаустике</p>	<p>Нестойкая в смеси с пигментами, содержащими Pb и S. Со щелочами и H_2S чернеет. Является сиккативом. $\alpha = 1,53$; $\gamma = 1,56$</p>

ФИОЛЕТОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

<p>Ультрамарин фиолетовый искусственный (получают нагреванием синего ультра-марина с нашатырем)</p>	<p>Впервые получен в 1870–1880 гг. в Германии</p>	<p>В масле не кроет</p>	<p>Стоек, обладает хорошей укрывистостью. Зерна мелкие, круглые. $n = 1,55$ фиолет. (изотроп.)</p>
<p>Кобальт фиолетовый, темный $[\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$ $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$</p>	<p>В литературе впервые упоминается в 1857 г.</p>	<p>Используется во фресках и др. техниках</p>	<p>Светоустойчив, стоек в смеси с др. пигментами $\varepsilon = 1,65\text{--}1,79$; $\omega = 1,68\text{--}1,81$</p>
<p>$\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>Не ранее середины 1940-х гг.</p>		<p>Менее 1,66 (точных данных нет)</p>
<p>Кобальт фиолетовый светлый $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Mg}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2$</p>	<p>С 1960-х гг. С 1960-х гг.</p>	<p>Применяется в масляной живописи</p>	<p>Менее 1,66 (точных данных нет)</p>
<p>Хинакридон фиолетовый $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (beta)</p>	<p>XX в.</p>	<p>—</p>	<p>$n = 2,02$</p>
<p>Марганцевая фиолетовая $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$</p>	<p>Получена в 1868 г. Выпускалась с 1890 г.</p>	<p>—</p>	<p>$\alpha = 1,67$; $\beta = 1,72$; $\gamma = 1,75$</p>

ЗЕЛЕННЫЕ ПИГМЕНТЫ

<p>Зеленая земля (глины веронская и чешская) — селадонит и глауконит Fe, Mg, Al, K — гидросиликаты</p>	<p>Древняя</p>	<p>Применяется во всех техниках</p>	<p>Стойкая на воздухе и на свету, в смесях с другими пигментами. Плохо кроет, имеет склонность к побурению. $n = 1,62$</p>
---	----------------	-------------------------------------	--

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Малахит минеральный $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Древний. В XIX в. уже фактически не употреблялся.	Применяется в масляной и темперной живописи	Светоустойчив. Стоек к воздействию щелочей. Чувствителен к кислотам. В проходящем свете бледно-зеленый (мелкие частицы почти б/цв), но четкий рельеф и темные края. Волокнистый характер некоторых крупных частиц. Кристаллы обладают плеохроизмом. Сильное двойное лучепреломление. Есть двойники. Моноклинная сингония $\alpha = 1,655; \beta = 1,875; \gamma = 1,909$
Ярь-медянка зеленая $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Древняя (получают действием уксуса или кислого молока на медные пластины). С XIX в. не применяется	Применяется в масляной и темперной живописи	Не стойкая в смеси с пигментами, содержащими Pb и S. Со щелочами и H_2S чернеет. Является сиккативом. $\alpha = 1,53; \gamma = 1,56$
Хризоколла $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, минерал	Древняя	—	В природе — спутник малахита. $\alpha = 1,575; \beta = 1,597; \gamma = 1,598$
Волконскоит, минерал $(\text{Cr, Fe, Al}) \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) [\text{OH}]_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Назван в честь князя Волконского. В России Пермское месторождение разрабатывалось с 1830-х гг., но мог употребляться и ранее. Существует мнение, что в качестве краски в масляной живописи стал употребляться в России с 1930-х гг.	По данным некоторых авторов использовался на русских иконах. В Зап. Европе об использовании известно мало	$n = 1,62$
Хром зеленый	Составная зеленая — смесь желтого хрома и берлинской лазури	—	—
Хром зеленый непрозрачный Cr_2O_3	Открыт в 1793 г. Применяют с 1862 г.	Применяется во всех техниках	Стоек на свету, на воздухе, в смесях с др. пигментами. Прекрасно кроет. $n = 2,5$

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Хром зеленый прозрачный (виридиан, зеленая Гинье) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Открыт в 1797 г. Производился с 1838 г. только Панетье в Париже. В 1859 г. запатентован Гинье и началось заметное использование	Применяется во всех техниках	Малоукрывистый, стоек в смесях, обладает хорошими лессировочными свойствами. $\alpha = \beta = 1,82; \gamma = 2,12$
Зеленая Шееле $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2; \text{CuHAsO}_3$	Открыта К. Шееле в Швеции в 1775 г. Обладает плохими пигментными свойствами и поэтому с 1814 г. заменяется швейнфуртской зеленью	Применяется в масляной живописи	Цвет варьируется в зависимости от содержания основной углекислой меди
Парижская зелень, изумрудная зеленая, швейнфуртская зелень $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Открыта в 1800 г. С 1814 — производство. В наст. время не применяется (ядовита)	Применяется в масляной и темперной живописи	Разлагается при нагревании. Стойка на свету. Хорошо кроет. При H_2S чернеет. Достоверных данных о показателе преломления в литературе нет.
Кобальт зеленый (зеленая Ринмана) $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$	Открыт в 1780 г. С серед. XIX в. — самый распространенный зеленый пигмент	Применяется во всех техниках	Слабая укрывистость
Ультрамарин зеленый	Открыт в 1824–1825 гг.	—	Получают сплавлением каолина и кварца с сернокислым натрием, серой и древесным углем. $n = 1,5$ (изотроп.)
Фталоцианиновая зеленая $\text{C}_{32}\text{HCl}_{13}\text{N}_8\text{Cu}$	Стала доступна в конце 1930-х гг.	Применяется во всех техниках	Очень стабильная краска. Получают хлорированием фталоцианиновой синей.

КОРИЧНЕВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Коричневая земля, коричневая Ван Дейка (измельченный бурый уголь или глины, содержит до 90% органических материалов, немного окислов железа кремния и алюминия)	Очевидно со второй половины XVII – начала XVIII в.	Передача светотени. Применяется в масле, в акварели	С маслом дает лессировочную краску. Можно смешивать с любыми красками. Быстро выцветает. Аморфный. $n = 1,62-1,69$
Сирийский асфальт	С XVI в.	Применяется в масляной живописи	Состав: 1 часть сирийского асфальта, 2 части терпентинного масла, 0,5 части ксилола.

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Асфальт, битум. Природная смесь кислород-серу-азот содержащих гидрокарбонатов	—	—	С маслом не высыхает. Применяется как лессировочная краска. Аморфный. $n = 1,64-1,66$
Сепия. Сложное органическое азотсодержащее вещество на основе секрета, выделяемого из чернильной сумки каракатицы и нек. др. головоногих	Со второй половины XVII в. Для чернил — с древности	Применяется в акварели, в масляной живописи чрезвычайно редко	Нестойка на свету
Бистр. Органический пигмент, извлекаемый из золы смолистых пород деревьев	Известен в средние века, в XV в. широко применяется в Италии	Применяется для книжных иллюстраций, рисунков и т. п.	Совершенно не стоек на свету. Применялся для лессировок и для заливки рисунков.
Умбра жженая	Древняя	Применяется во всех техниках	$n = 2,25$
Сиена жженая	Древняя	Применяется во всех техниках	$n = 1,85$
Марс коричневый	XIX в.	Применяется во всех техниках	—
Коричневая прусская (получают прокаливанием берлинской лазури в присутствии воздуха)	Не ранее 1704 г.	Применяется во всех техниках, кроме фрески	Прочная

ЧЕРНЫЕ ПИГМЕНТЫ

Слоновая чернь (получается сжиганием обрезков слоновой кости) $15\% \text{C}, 85\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2,$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	Древняя	Применяется во всех техниках	—
Угольная черная — продукт пережигания дерева без доступа воздуха. Содержит около 95% С	Древняя	Применяется во всех техниках	Серо-черная, интенсивность окраски невелика
Марганцевая черная $\text{Mn}_2\text{O}_3; \text{Mn}_3\text{O}_4; \text{MnO}_2$	Древняя	Используется во фресках и др. техниках	Стойкий интенсивный пигмент

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Костяная чернь (жженная кость) 10% С, 84% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 6% CaCO_3	Древняя	Применяется в масле, акварели. Если применяют во фресках, то удаляют фосфаты Mg и Ca	Прочная, стойкая. Служит для отбеливания масел и лаков. С маслом плохо сохнет. $n = 1,65-1,70$
Ламповая сажа 99% С	Древняя	Используется в приготовлении туши, черных типографских красок и акварелей	Чрезвычайно малые частицы (0,1-0,4 мкм)
Черный марс Черная окись Fe Fe_3O_4	С середины XIX в.	Используется для подмалевка в масляной живописи	Прочный пигмент

БЕЛЫЕ ПИГМЕНТЫ и НАПОЛНИТЕЛИ

Свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Известен с античного времени	Применяется во всех техниках, кроме фрески	Тригональная сингония $\varepsilon = 1,94; \omega = 2,09$
Мел (венские белила, клеевая краска) CaCO_3	Древняя	Применяется для грунтов, белила — в настенной живописи и гуаши	Тригональная сингония $\varepsilon = 1,51; \omega = 1,645$
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ангидрит CaSO_4	Древняя	Применяется для изготовления грунтов	Моноклиная сингония $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\alpha = 1,52; \beta = 1,523; \gamma = 1,53$ CaSO_4 $\alpha = 1,57; \beta = 1,575;$ $\gamma = 1,614$
Каолин (белый болос, китайская глина) $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{SiO}_5\}$	Древний	Применяется для изготовления ультрамарина. Основной компонент фарфора.	Также используется в качестве добавки к различным пигментам Моноклиная сингония $\alpha = 1,558; \beta = 1,564;$ $\gamma = 1,565$

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
<p>Тальк $Mg_3[OH]_2\{Si_4O_{10}\}$ или $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$</p>	<p>—</p>	<p>Добавляется в масляные краски, чтобы они оставались в суспензии дольше</p>	<p>Моноклинная сингония $\alpha = 1,559; \beta = 1,585;$ $\gamma = 1,589$</p>
<p>Цинковые белила ZnO (с 1854 г. технологическая примесь Mn)</p>	<p>Впервые — 1770 г., патент — 1796 г. Отдельные партии с 1830 г. (1834 — в акварели). Промышленное производство с 1849 г. В масляной живописи с 1890-х гг. В США с добавкой 35% свинцовых белил</p>	<p>—</p>	<p>Гексогональная сингония $\varepsilon = 2,02; \omega = 2,00$ Оптимальная дисперсность 0,4–0,6 мкм. Форма частиц игольчатая.</p>
<p>Титановые белила TiO_2 (состав TiO_2 92–97%, примеси ZnO, Al_2O_3, SiO_2 и др.)</p>	<p>Производство с 1916 г. (Норвегия). В Европе до 1925 г. доступна только окись титана на основе сульфата бария. В России — с 1950–1960-х гг.</p>	<p>Применяется во всех техниках. До начала 1940-х гг. выпускали кристаллическую модификацию анатаз, а позднее в связи с изменением способа производства — рутил</p>	<p>Температура плавления 1840 °С. Тетрагональная сингония. Анатаз — ε и $\omega = 2,5$ Рутил — $\varepsilon = 2,9$ и $\omega = 2,6$ Высокая кроющая и разбеливающая способность.</p>
<p>Литопон — смесь (преципитат) ZnS — 30%, $BaSO_4$ — 70%</p>	<p>С 1874 г., в России с конца XIX в.</p>	<p>Использовался для грунтов</p>	<p>Размер частиц — 0,5–1 мкм $n = 2,3$ (ZnS) и 1,64 ($BaSO_4$)</p>

ПРИЛОЖЕНИЯ

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Бланфикс (баритовые белила, искусственно приготовленный барит $BaSO_4$)	Открыт в 1830 г. Кульманом	Обнаружены в грунте картины, датированной 1817 г. С 1830-х гг. постоянно встречается в грунтах картин в чистом виде и в смеси со свинцовыми белилами и мелом	Чистые $BaSO_4$ с маслом НЕ стираются, только с клеем. Ромбическая сингония $\alpha = 1,636; \beta = 1,62-1,64; \gamma = 1,648$
Природный «тяжелый» шпат (барит) $BaSO_4$	С 1780-х гг.	Применяется в грунтах	—
Венецианские белила	Смесь Рb-белил (50 %) и $BaSO_4$ (50 %)	—	—
Гамбургские белила	Смесь Рb-белил (44 %) и $BaSO_4$ (66 %)	—	—
Голландские белила	Смесь Рb-белил (25 %) и $BaSO_4$ (75 %)	—	—
Сурьмяные белила Sb_2O_3 и Sb_2O_4 , также известны $SbOCl$	Официально известны с 1843 г. (возможно и раньше). Распространения не получили (желтеют и ядовиты)	Получают обжигом сурьмяного блеска SbS	Хорошая укрывистость, недостаточная светостойкость. Sb_2O_3 — ромбическая сингония, Sb_2O_4 — кубическая сингония
Свинцовые белила Паттинсона $PbCl_2 \cdot PbO_4$	С 1906 г.	—	Хорошо кроют, имеют буроватый оттенок
Алюминат цинка $ZnO \cdot Al_2O_3$	—	—	Высокий коэффициент отражения (0,97). Хорошая укрывистость. Кубическая сингония $n = 1,806$
Фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	—	Антикоррозийный пигмент	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — ромбическая сингония
Висмутовые или испанские белила $Bi(OH)_2NO_3$	Новый	Употребляют в косметике	Хорошая светостойкость. Нерастворима в воде, низкая термостойкость.

ЖЕЛТЫЕ ПИГМЕНТЫ

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Охра $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + каолинит + силикаты + гипс + органические соединения	Древняя	Применяется во всех техниках	$n = 2,00$ (isot part) $\alpha = 2,05-2,31$ $\gamma = 2,08-2,40$
Умбра (бурый железняк + $\text{Mn}(\text{OH})_2$ + глина + силикаты)	Хим. состав: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , H_2O	Применяется в нежирной темпере, акварели, гуаши, пастели, настенной живописи	$n = 1,87-2,17$
Массикот PbO (серо-желтый оттенок)	Употреблялся старыми мастерами. Часто использовали до 1830-х гг. (затем вытеснена хромгельбом)	Применяется в масляной живописи, в росписи металлических предметов	Сильно кроет, быстро сохнет, стоек на свету, чернеет от H_2S . Не переносит щелочной среды. Ромбическая сингония $\alpha = 2,51$; $\beta = 2,61$; $\gamma = 2,71$
Аурипигмент (минерал) As_2S_3	Древний	Заменял письмо золотом	Моноклинная сингония $\alpha = 2,4$; $\beta = 2,81$; $\gamma = 3,02$
Сиена природная $\text{Fe } 50-70\% + \text{Si} + 1\% \text{Mg}$	Древняя	Применяется как лессировочная. Жженая – во всех техниках	$n = 2,00$
Свинцово-оловянная желтая PbSnO_3 или $\text{Pb}(\text{Sn}, \text{Si})\text{O}_3$	Применялась до 1750 г. Вторично открыта ок. 1940 г.	Применяется в темпере и в масле	Высокая кроющая способность в масле. При высыхании образует соли Pb и жирных кислот. PbSnO_3 — тетрагональная сингония, $\text{Pb}(\text{Sn}, \text{Si})\text{O}_3$ — кубич., пирохлорного типа $n > 2,00$
Шафрановая желтая (из цветов шафрана)	Впервые упоминается в XII в.	Смешивается с яичным белком и используется для имитации Au на оловянных и серебряных фольгах (до наст. врем.)	—

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
<p>Свинцово-оловянно-сурьмяная желтая $Pb_2SnSbO_{6,5}$</p>	<p>Использовалась преимущественно в XVII в. в Италии. Встречается также в работах голландской школы второй половины-конца XVII в.</p>	<p>Применяется в масле</p>	<p>Похожа на свинцово-оловянную желтую</p>
<p>Арцику (экстрагировали из резеды)</p>	<p>Известна в средние века,</p>	<p>Применяют в наст. время для окраски шелка</p>	<p>—</p>
<p>Гуммигут (вытекает из поврежденной коры деревьев, растущих в Индии)</p>	<p>Употреблялась голландскими мастерами в XV–XVI вв.</p>	<p>Приготавливают желтые спиртовые лаки и акварельные краски. Использовалась для лессировок.</p>	<p>Не очень светостоек. В смеси с индиго и берлинской лазурью дает зелень Гука.</p>
<p>Неаполитанская желтая $Pb_3(SbO_4)_2$; $Pb_2Sb_2O_7$; $Sb_2O_5 \cdot 2PbO$</p>	<p>Начиная с середины XVII в. заменяет Pb-Sn-желтую</p>	<p>Применяется во всех техниках</p>	<p>Чернеет при воздействии H_2S. Кубическая сингония $n = 2,01-2,28$</p>
<p>Стиль де грэн (шатгель) (получают из перезрелых ягод)</p>	<p>Известна в Италии в средние века, во Франции и Англии в XVIII в.</p>	<p>Используют в масляной живописи. До наст. врем. в акварели</p>	<p>Не очень светостойкая. С индиго дает насыщенную «сочную зелень».</p>
<p>Индийская желтая $C_{15}H_{18}O_{11}Mg \cdot 5H_2O$</p>	<p>До 1820 г. в Европе мало известна. В 1908 г. власти Индии запретили про- во. В наст. вр. ее имитируют каменноугольными красителями или более стойкой индантреновой желтой</p>	<p>Использовалась как лессировочная краска. Применение: масляная живопись, акварель, темпера</p>	<p>Светостойкая. В более толстом слое имеет желто-коричневый оттенок. $n = 1,67$</p>

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Кадмий желтый CdS (CdS*0,4 ZnS — лимонный; CdS*0,2 ZnS — св.-желтый)	Открыт в 1817 г. Известен с 1829 г. Выпускается с 1846 г.	Применяется во всех техниках	Стойкий на свету и на воздухе. Хорошо кроет. α — CdS — гексагональная сингония, β — CdS — кубическая сингония $n = 2,35-2,48$
Кадмопон желтый CdS*BaSO ₄	Выпускается с 1927 г. Продукт осаждения раствора сульфата кадмия сульфидом бария	—	—
Ауреолин (кобальтовая желтая) [Co(NO ₂) ₂ *6H ₂ O] + KNO ₃ или CoK ₃ (NO ₂) ₆ *H ₂ O K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Открыт в 1848 г. Применение с 1860-х — 1880-х гг.	Применяется во всех техниках. Светло-желтая и оранжевая	Светоустойчив. Способствует обесцвечиванию органических красителей. Нельзя смешивать с ультрамарином.
Баритовая желтая BaCrO ₄	Предложена в 1809 г. Применяется со вт. четв. XIX в.	Применяется в акварели	Малая кроющая способность. $n = 1,94-1,98$
Стронциановая желтая SrCrO ₄	Предложена в 1809 г. Применяется со вт. четв. XIX в.	—	При воздействии прямых солнечных лучей зеленеет. $\alpha, \beta = 1,92, \gamma = 2,01$
Желтый ультрамарин	Подразумевается баритовый и стронциевый крон или их смесь		
Цинковая желтая ZnCr ₂ O ₄	Предложена в 1809 г. Применяется со 2-й четв. XIX в.	—	Быстро меняет свой тон на серо-зеленый
Хромовые желтые (кроны свинцовые) PbCrO ₄	Предложена в 1809 г. Применяется с 1818 г.	Применение: фреска, казеиновая (щелочная) темпера	Под воздействием H ₂ S чернеет. Под воздействием SO ₂ образуют PbSO ₄ — белая и Cr ₂ SO ₄ — зеленая. Хорошо кроют. Не стойки к свету. Моноклинная сингония

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Кроны свинцовые $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$	Применяется с 1820-х гг.	—	Цвет зависит от % $PbCrO_4$ — чем больше, тем темнее
Крон оранжевый $PbCrO_4 \cdot PbO$	См. хром желтый	—	Чем крупнее частицы, тем темнее цвет
Кроны цинковые $nZnO \cdot CrO_3 \cdot mH_2O$ (грунтовочный) $4ZnO \cdot xCr_3 \cdot x/4K_2O \cdot 3H_2O$	Впервые — нач. XIX в. Коммерческое использование — после 1850 г.	—	$n = 1,84-1,9$
Марсы — искусственные охры $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + Si +$ глинозем + гипс + известь	XIX в. Получают осаждением извешью из р-ров солей железа	Применяется во всех техниках	Стойкие, интенсивные, хорошо кроют. При обжиге переходят в красные окиси Fe.
Муссивное золото SnS_2	—	Дешевый заменитель сусального золота	—
Молибденовая оранжевая $7PbCrO_4 \cdot 2PbSO_4 \cdot PbMoO_4$	С 1935 г.	—	—
Сурьмяная желтая (смесь неаполитанской желтой с хлористым Pb и Bi)	—	—	Желтое неаполитанской
Цианид свинца $PbCN_2$	Лимонно-желтый	Применение: масло, темпера, антикоррозийные покрытия	—
Желтый кобальт $K_2Co(NO_2)_6 \cdot nH_2O$ $KNaCo(NO_2)_6 \cdot nH_2O$	Впервые в 1901 г.	—	—

КРАСНЫЕ ПИГМЕНТЫ

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Охра Натуральные красные глины, гематит (содержат оксиды Fe с алюмосиликатными примесями)	Древняя	Применяется во всех техниках	Вполне стойкая на свету. Хорошо кроет. Интенсивность цвета можно увеличить обжигом.
Поццуола (глина вулканического происхождения с лазурным оттенком)	—	Применяется во всех техниках	Во фреске дает прочную связь с известью
Красный болюс (разновидность гематита с примесью глины и известняка)	Известна с нач. XIV в. (Италия). В XVII–XVIII вв. в других странах	Почти незаменим в приготовлении «полимента» под золочение	—
Киноварь (цинобер) HgS (натуральная и искусственная)	Натуральная — древняя, искусственная — с XV в. в Европе, а на Востоке — древняя	Применяется в темперной и масляной живописи	Под прямыми солнечными лучами сереет и чернеет. Растворяется только в царской водке. Не ядовита. Тригональная сингония. $\epsilon = 3,146$; $\omega = 2,819$
Сурик свинцовый $2PbO \cdot PbO_2$ Яркий красно-оранжевый цвет	Со средних веков	Применяется в цветных миниатюрах, масляной живописи	Хорошо кроет. Чернеет от H_2S . Тетрагональная сингония $Pb^{4+}Pb_2^{2+}O_4$ $n = 2,42$
Краплак Мареновый лак Madder	Древний. Наиболее широкое применение в XVII–XIX вв.	Состоит из двух красящих веществ — ализарина и пурпурина	Пурпурин не стоек на свету
Карминовый лак (добывают из насекомых, паразитов кактуса) $C_{22}H_{20}O_{13}$	В Европе с 1549 г.	С маслом более стоек, чем в акварели	Не светостоек
Драконова кровь (темно-красная смола)	Древняя	—	—
Реальгар, минерал AsS	Древний	—	Моноклинная сингония $\alpha = 2,46$; $\beta = 2,59$; $\gamma = 2,6$

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕЧАНИЯ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Красные глины искусственные	Получают обжигом охр $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Остальные компоненты те же, что у охр.	—	—
Красные железные искусственные	Получают обжигом солей Fe. Почти чистый оксид Fe	—	Хорошая кроющая способность. На воздухе и в смеси с другими пигментами стойки.
Венецианская и английская красная	Содержит большой % гипса и мела и 25–40% оксидов Fe	—	Хорошая кроющая способность
Индийская красная (90–99 % оксидов Fe)	—	Слабый фиолетовый оттенок	Обладает наибольшей укрывистостью и значительной интенсивностью
Марс оранжевый и красный (получают обжигом желтого)	—	—	До 50 % гипса и других белых пигментов. Качество ухудшается по мере разбавления.
Кадмий красный $\text{CdS}^* \text{и} \text{CdSe}$ (от темно-оранжевого до светло-пурпурного)	Впервые в 1910 г. Темного оттенка в 1920 г.	Цвет зависит от содержания CdSe	Светопрочный, стоек на воздухе и в смесях с др. пигментами, за исключ. медных, с которыми чернеет $n = 2,64-2,77$

ПРИЛОЖЕНИЯ

НАЗВАНИЕ И СОСТАВ	ХРОНОЛОГИЯ	ПРИМЕНЕНИЕ	ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ
Кадмопон красный $\text{CdS(Se)} + \text{BaSO}_4$	Производится с 1926 г.	—	$n = 2,50-2,76$ в зависимости от содержания барита
Ртуть-кадмиевые краски: по сути красный кадмий, где часть (или весь) селена заменена на ртуть $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe} \cdot m\text{HgS}$ (различные оттенки от красно-коричневого до оранжевого)	С 1950-х гг. в США. В других странах — позднее	Цвет зависит от содержания Se и Hg	Светопрочный, стоек на воздухе и в смесях с др. пигментами, за исключ. медных с которыми чернеет $n = 2,64-2,77$. Показатель преломления возрастает с увеличением содержания Hg.
Ализариновый лак (образует с Al(OH)_3 нерастворимые лаки)	Получен в 1868 г. из антрацита	Много оттенков. Лессировочная краска	Светоустойчив только в рассеянном свете, на прямом солнечном выцветает. Обесцвечивается в смеси с белилами (Pb, Zn, Ti)
Молибденовая оранжевая $7\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$	Производится с 1935 г.	Хорошая кроющая способность и высокая интенсивность цвета. В живописи практически не используется	Тетрагональная сингония
Хромовая оранжевая $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Открыта в 1809 г.	—	Моноклинная или ромбическая сингония; $\alpha = 2,42; \beta = 2,55; 2,7;$ $\gamma = 2,7$
Сурьмяная киноварь Sb_2S_3	Сернистая сурьма, цветом похожа на киноварь, но гораздо менее прозрачная	—	—

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Основные межплоскостные расстояния пигментов и наполнителей
в рентгеноструктурном анализе.
Основные линии на ИК-спектрах поглощения

Название пигмента	Основные межплоскостные расстояния, d (Å) в порядке убывания интенсивности	Основные линии в ИК-спектрах поглощения (см ⁻¹)
БЕЛЫЕ и БЕСЦВЕТНЫЕ		
Свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	2,623, 3,29, 4,25, 4,47, 2,23	1040, 1045, 693–683
Цинковые белила ZnO	2,476, 2,816, 2,602, 1,626, 1,477	Нет полос в области длин волн короче 590 см ⁻¹
Титановые белила TiO ₂	Анализ: 3,52, 1,892, 2,378, 1,700, 1,667 Рутил: 3,25, 2,487, 1,687, 2,188, 1,624	Анализ: 690, 540 Рутил: 675, 550, 420
Баритовые белила BaSO ₄	3,442, 1,723, 1,474, 1,457, 1,726	1625, 1471, 1325, 1183, 1124, 1087, 984, 885, 784, 637
Литопон BaSO ₄ · ZnS	Присутствуют межплоскостные расстояния баритовых белил плюс межплоскостные расстояния сульфида цинка: 3,123, 1,912, 1,633	1470, 1180, 990, 890, 600, 500, 450, 410, 1625, 1471, 1325, 1183, 1124, 1087, 984, 885, 784, 637
Гипс CaSO ₄ · 2H ₂ O	4,29, 2,87, 3,06, 2,68, 2,07 или 3,074, 2,075, 1,890, 2,690, 4,350 (в зависимости от разновидности)	3508, 1625, 1325, 1147, 1115, 1094, 1008, 786, 645
Ангидрит CaSO ₄	3,49, 2,85, 1,64, 1,86, 2,20	1155, 1120, 676
Мел (кальцит) CaCO ₃	3,029, 1,869, 1,912, 2,088, 2,277	2488, 1792, 1439, 1425, 878, 847, 713
Каолинит Al ₂ [OH] ₄ {SiO ₅ }	7,14, 3,57, 1,487, 2,338, 2,489, 1,665	3663, 1630, 1325, 1120, 1036, 1010, 936, 913
Тальк Mg ₃ [OH] ₂ {Si ₄ O ₁₀ }	9,25, 3,104, 1,525, 4,64, 2,471	4330, 4200, 3670, 1018, 690, 670, 539, 467, 452, 426
Кварц SiO ₂	3,34, 1,813, 1,539, 1,372, 1,380	1961, 1859, 1681, 1613, 1163, 1087, 913, 799, 779, 693
СИНИЕ		
Азурит	3,52, 5,15–5,08, 3,67, 2,523–2,510, 2,503	1490, 1415, 1090, 837, 817, 3425, 952, 495, 455, 400
Ультрамарин нат.	3,74, 2,91, 2,65, 1,79, 6,49	1110–1088, 1016–1010
Берлинская лазурь	5,10, 2,55, 3,60, 2,28, 1,80	3377, 3256, 2083, 1686, 1611, 1414, 1111, 1047, 981, 835, 606, 495

ПРИЛОЖЕНИЯ

Название пигмента	Основные межплоскостные расстояния, d (Å) в порядке убывания интенсивности	Основные линии в ИК-спектрах поглощения (см ⁻¹)
Кобальт синий $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,444, 2,865, 1,433, 1,560, 2,026	806, 680, 560, 523, 237
Церулеум $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$	2,45, 3,40, 2,67, 1,77, 1,43	—

ЗЕЛЕННЫЕ

Малахит минеральный	2,86, 3,69, 5,05, 5,99, 2,52	1400, 1500, 3400, 1095, 1045, 875, 820, 748, 1800, 803, 710, 570-580, 505, 425
Хром зеленый прозрачный $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,00, 3,30, 2,70, 2,12, 1,95	—
Хром зеленый непрозрачный Cr_2O_3	1,67, 2,67, 2,47, 3,62, 1,81, 1,432	—
Ярь-медянка нейтр. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,91, 6,17, 5,87, 5,58, 5,75, 3,53	1610–1560, 2985, 2935, 1445, 1356, 1053
Швейнфуртская зелень $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	10,00, 2,68, 3,06, 4,55, 3,99	—
Зеленая Шееле $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	3,11, 2,49, 2,39, 4,61, 4,03	—
Хризоколл $\text{CuSiO}[\text{OH}]_4$	3,250, 1,810, 1,373, 1,536, 2,460	—

КРАСНЫЕ

Киноварь минеральная и искусств. HgS	3,370, 3,160, 2,869, 2,074, 1,980	1635, 1470, 1380, 1160, 980, 900, 760, 600, 505, 405
Реальгар минеральный As_4S_4	3,170, 2,930, 2,720, 2,478, 2,122	1650, 1450, 1400, 1180, 970, 900, 800, 490, 410

Название пигмента	Основные межплоскостные расстояния, d (Å) в порядке убывания интенсивности	Основные линии в ИК-спектрах поглощения (см ⁻¹)
Охра красная (натуральные красные глины, гематит)	3,670, 2,689, 2,508, 2,198, 1,833	1418, 980, 813, 754
Кадмий красный CdS+nCdSe	3,170, 3,590, 2,071, 1,900, 1,764 — 0% Se 3,240, 3,670, 2,130, 1,960, 1,816 — 100% Se (межплоскостные расстояния даны для граничных случаев, когда вся сера в CdS замещена селеном и когда имеется чистый CdS. Межплоскостные расстояния для всех промежуточных составов могут быть получены линейной интерполяцией)	—
Сурик свинцовый 2PbO*PbO ₂	3,280, 2,903, 2,787, 2,632, 1,755	530, 455, 380, 320, 282
ЖЕЛТЫЕ		
Свинцово-оловянная желтая Тип 1 PbSnO ₃	3,350, 1,726, 1,858, 1,803, 2,770	573, 495, 451, 421, 364
Тип 2 Pb(Sn,Si)O ₃	3,080, 1,891, 1,612, 2,660, 1,541	460, 430, 305
Свинцово-оловянно-сурьмяная желтая Pb ₂ SnSbO _{6,5}	3,07, 2,66, 1,87, 1,60, 1,21	—
Неаполитанская желтая Pb ₃ (SbO ₄) ₂	3,016, 2,617, 1,849, 1,578, 1,201	408, 666, 467, 355, 795
Аурипигмент минеральный As ₂ S ₃	4,85, 4,02, 2,47, 1,75, 3,22, 3,07	139, 183, 305, 348, 354, 361, 381, 393
Стронциановая желтая SrCrO ₄	3,26, 3,01, 1,97, 3,46, 2,06	905–925, 890, 875, 840–850

ПРИЛОЖЕНИЯ

Название пигмента	Основные межплоскостные расстояния, d (Å) в порядке убывания интенсивности	Основные линии в ИК-спектрах поглощения (см^{-1})
Хромовая желтая (крон свинцовый) PbCrO_4	3,28, 3,03, 3,48, 3,00, 4,96, 4,38	905, 860, 830
Баритовая желтая (крон бариевый) BaCrO_4	2,16, 3,19, 3,54, 2,90, 1,71	945, 900, 870
Цинковая желтая (крон цинковый) ZnCrO_4	2,609, 3,310, 7,020, 3,080, 2,896 (линии для $4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	955, 880, 815, 715
Кадмий желтый CdS	См. кадмий красный в случае отсутствия селена	—

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Линии Рамановского рассеяния художественных пигментов

Интенсивности полос в рамановском спектре обозначены: vs — очень сильная, s — сильная, m — средняя, w — слабая, Vw — очень слабая, br — широкая линия, sh — имеет плечо.

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
ЧЕРНЫЕ			
Жженая кость	Углерод + до 30 % CaCO ₃ + до 60 % CaPO ₄	961m, ~1325vs(br); ~1580vs(br)	632,8 nm 6 mW
Ламповая сажа	Углерод	~1325vs(br); ~1580vs(br)	632,8 nm 6 mW
СИНИЕ			
Азурит	Основной карбонат меди (II) 2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	145w; 180w; 250m; 284w; 335w; 403vs; 545w; 746w(sh); 767m; 839m; 940w; 1098m; 1432m; 1459w; 1580m; 1623vw	514,5 nm 2 mW
Церулеум (Целиновая синяя)	Станнат кобальта (II) CoO·nSnO ₂	495m(sh); 532s; 674vs	514,5 nm 4 mW
Синий кобальт	Алюминат кобальта (II), CoO·Al ₂ O ₃	203vs; 512vs	514,5 nm 4 mW
Египетская синяя (Александрийская лазурь)	Силикат кальция и меди (II), CaCuSi ₄ O ₁₀	114m; 137m; 200w; 230w; 358m; 377m; 430vs; 475m(sh); 571w; 597vw; 762w; 789w; 992w; 1012w; 1040w; 1086s	514,5 nm 4 mW
Лазурит	S ₃ ⁻ и S ₂ ⁻ в натрий алюмо-силикатной матрице Na ₈ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]Sn	258w; 548vs; 822w; 1096m	514,5 nm 4 mW

ПРИЛОЖЕНИЯ

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
Познякит	Основной сульфат меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	135vw; 208vw; 278vw; 327vw; 467w; 612w; 983vs; 1092vw; 1139vw	632,8 nm 3 mW
Берлинская лазурь	Фероцианид железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	282vw; 538vw; 2102m; 2154vs	514,5 nm 2 mW
Смальта	Силикат кобальта (II) $\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$	462vs; 917m	514,5 nm 2 mW
Индиго Индиго синтетический	Индиготин, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	269w; 549m; 576m; 616m; 672s; 771s; 1231m-br4 1298 137m; 253s; 545vs; 599m; 675w, 757m; 1016w; 1225m; 1249w; 1312m; 1462m; 1482w; 1574vs	632,8 nm 785 nm
Фталоцианиновая синяя	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$	237w; 484m; 592w; 678s; 750s; 1119s; 1523s681w4 1336w; 1447w; 1522s	632,8 nm 531,5mW

ЗЕЛЕНЫЕ

Атакамит	Гидроксихлорид меди (II), $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	122m; 149m; 360w; 513vs; 821m; 846s; 911s; 974s	514,5 nm 4 mW
Хром зеленый непрозрачный (оксид хрома)	Оксид хрома (III), Cr_2O_3	221vw; 308w; 349w; 552vs; 611w	514,5 nm 4 mW
Хром зеленый прозрачный (виридиан, зеленая Гинье)	Оксид хрома (III) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	266w; 487vs; 552m; 585vw	514,5 nm 4 mW

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
Эпидот (пистацит)	Сложный силикат кальция, алюминия и железа	281m; 429w; 452w; 562w; 599w; 710w; 909m; 1081vs	632,8 nm
Кобальт зеленый (зеленая Ринмана)	Тв. раствор окиси кобальта (II) в окиси цинка	328m(br); 434vs; 471m(sh); 555s(br)	514,5 nm 4 mW
	Cobalt (II) zincate CoO·nZnO	456m; 712s; 982m	632,8 nm
Швейнфуртская зелень (изумрудная зеленая)	Метаарсенит-ацетат меди арсенит-ацетат меди Cu[C ₂ H ₃ O ₂] ₂ ·3Cu[AsO ₂] ₂	122w; 154vs; 175vs; 217vs; 243vs; 242vs; 294m; 325m; 371m; 429m; 492m; 539m; 637vw; 685w; 760w; 835w; 951m; 1355vw; 1441m; 1558m; 2926s	514,5 nm 0,5 mW
Малахит	Основной карбонат меди (II) CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	155s; 178s; 217m; 268m; 354m; 433vs; 509m; 553s; 558w; 757vw; 1051m; 1085m; 1492vs	514,5 nm 1 mW
Зеленая Шееле	Основной метаарсенит меди(II) Cu(AsO ₂) ₂	136s; 201m(br); 236w; 275m; 370vs; 445w; 495m; 537vw; 657vw; 780s	514,5 nm 2 mW
Зеленая земля (Терра-верте)	Различного состава, эмпирическая формула: K[(Al ^{III} , Fe ^{III})(Fe ^{II} , Mg ^{II})] ₂ (AlSi ₃ ,Si ₄)O ₁₀ (OH) ₂	145vs; 399w; 510w; 636m; 685m; 820vw; 1007m; 1084m	514,5 nm 1 mW
Зеленые глины (Веронская)	Сложные соединения минералов глауконита и селадонита (гидроокиси железа и магния с силикатами калия)	433m; 833m; 916m; 1376m; 1582s	632,8 mW
Ярь-медянка	Ацетат меди (II) Cu(CH ₃ COO) ₂	126m; 180m; 233m; 322vs; 703m; 949s; 1360w; 1417w; 1441w; 2943m; 2990w; 3027w	514,5 nm 1 mW

ПРИЛОЖЕНИЯ

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
Ярь-медянка (тип 1)	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	139vw; 181w; 231w; 328w; 392w; 512w; 618w; 680w; 939s; 1351w; 1417m; 1441m; 1552w(br); 2937vs; 2988m; 3026w	514,5 nm 1 mW
Ярь-медянка (тип 2)	Основной ацетат меди (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	193s; 271vw; 321w; 371w; 526m; 619vw; 676w; 939s; 1351w; 1424m; 1524w; 2939vs; 3192m; 3476s; 3573s	514,5 nm 1 mW
Фталоцианиновая зеленая	$\text{C}_{32}\text{HCl}_{13}\text{N}_8\text{Cu}$	689m; 706w; 742w; 777w; 817w; 978w; 1080w; 1212s; 1292m; 1341m; 1393w; 1444m; 1538vs	—
Хризоколла	$(\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x)\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	684m; 2942w; 3624vs	—

ОРАНЖЕВЫЕ

Марс оранжевый	Синтетический оксид железа (III), Fe_2O_3	224vs; 291vs; 407m; 494w; 608m	632,8 nm 3 mW
Кадмий оранжевый	$\text{CdS}(\text{Se})$	303m; 599w 307w; 506	632,8 nm 532 nm
Титановая оранжевая		372wbr; 436s; 621m	632,8 nm

КРАСНЫЕ

Свинцовый глет	Тетрагональная модификация оксида свинца (II), PbO	145vs; 285vw; 336w	632,8 nm 6 mW
Марс красный	Синтетический оксид железа (III), Fe_2O_3	224vs; 291vs; 407m; 494w; 610m; 660w(sh)	632,8 nm 3 mW
Реальгар	Сульфид мышьяка (II), As_4S_4	142w; 164w; 171w; 182vs; 192s; 220s; 233m; 327vw; 342m; 354s; 367w; 375w	632,8 nm 0,6 mW

ПРИЛОЖЕНИЯ

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
Охра красная/ красный земляной пигмент	Хромофор — оксид железа (III) (Fe ₂ O ₃ + глина + силикаты)	220vs; 286vs; 402m; 491w; 601w	632,8 nm 3 mW
Сурик/Свинцовый сурик/минимум	Смешанный оксид свинца (II) и свинца (IV): 2PbO·PbO ₂	122vs; 149m; 223w; 313w; 340vw; 390w; 480vw; 548vs	632,8 nm 3 mW
Киноварь (цинобер)	Сульфид ртути (II), HgS	252vs; 282w(sh); 343m	632,8 nm 6 mW
Кадмий красный	CdS(Se)	294s; 585w	632,8 nm
Краплак (Мареновый лак)	Состоит из двух красящих веществ — ализарина и пурпурина	—	—
Ализарин	1,2-дигидроксиантрахи- нон C ₁₄ H ₈ O ₄	482w; 843w; 1190vw; 1291w; 1327m; 1357vw; 1481w-m	785 nm
Пурпурин	1,2,4-тригидроксиантра- хинон C ₁₄ H ₁₈ O ₅	953m; 1019w; 1049m; 1091w; 1138w; 1160vw; 1229vs; 1312s; 1334s(sh); 1394s; 1452vs	632,8 nm 1,5 mW
Капут муртуум	Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃ + алюмосиликаты	291s; 408m; 608m; 1085m	632,8 nm

БЕЛЫЕ

Баритовые белила	Сульфат бария, BaSO ₄	453m; 461w(sh); 616w; 647w; 988vs	514,5 nm 4 mW
Кость белая	Фосфат кальция, Ca ₃ (PO ₄) ₂	431w; 590w; 961vs; 1046w; 1071vw	514,5 nm 4 mW
Мел (карбонат кальция, кальцит)	Карбонат кальция, CaCO ₃	157vw; 282vw; 1088vs	514,5 nm 4 mW
Карбонат кальция, аргонит	Карбонат кальция, CaCO ₃	143vw; 273vw; 705v-m; 1084vs; 1462vw	488 nm 0,5 mW

ПРИЛОЖЕНИЯ

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
Гипс	Кальция сульфат дигидрат CaSO ₄ ·2H ₂ O	181w; 414m; 493w; 619vw; 670vw; 1007vs; 1132m; 140m; 181m; 493m; 619m; 1007s; 1132m	514,5 nm 4 mW 1064 nm
Ангидрит	CaSO ₄	124m; 415m; 496mw; 1015s; 1127m	1064 nm
Литопон	Смесь сульфата бария с сульфидом цинка, ZnS + BaSO ₄	216w; 276vw; 342m; 453m; 461w(sh); 616w; 647w; 988vs	514,5 nm 4 mW
Свинцовые белила	Основной карбонат свинца (II) 2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	667vw; 665vw; 687vw; 829vw; 1050vs	514,5 nm 4 mW
Цинковые белила	Оксид цинка, ZnO	331w; 383w; 438vs	514,5 nm 4 mW
Каолин (белый болус, китайская глина)	Каолинит Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	143m; 245w; 270m; 336m; 394w; 431m; 463m; 638m; 751w; 790w; 915w; 3620s; 3651w; 3669w; 3684s; 3695s	—
Титановые белила	Оксид титана TiO ₂	Анатаз: 143vs; 196vw; 395 w-m; 514w-m; 637w Рутил: 234w; 442w-m; 610vs	488 nm 0,2 mW
Тальк	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	194vs; 292w; 362m; 677vs; 1054w	514 nm

ЖЕЛТЫЕ

Баритовая желтая	Хромат бария BaCrO ₄	352m; 355m(sh); 403w; 427vw; 863vs; 901m	514,5 nm 4 mW
Берберин	Диизохинолиновый алкалоид [C ₂₀ H ₁₈ N ₁ O ₄] ⁺ + анион серы или хлора	1203m; 1235w; 1276m; 1342w; 1361w; 1397vs; 1424w; 1449m; 1501s; 1518vs; 1568w; 1626s	632,8 nm 3 mW

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
Желтый кадмий	Сульфид кадмия, CdS	304vs; 609s	514,5 nm 4 mW
Желтый хром	Хромат свинца (II) PbCrO ₄	338w; 360s; 372m; 403w; 841vs	632,8 nm 6 mW
Свинцовый крон	Оксихромат свинца (II) PbCrO ₄ ·PbO	336w; 358s; 374m; 401w; 838vs	632,8 nm 6 mW
Крон оранжевый	Оксихромат свинца (II) PbCrO ₄ ·PbO	149m; 346w(br); 828vs	632,8 nm 6 mW
Кобальтовая желтая (ауреолин)	Соль азотисто-кислых кобальта и калия K ₃ [Co(NO ₂) ₆]·xH ₂ O	179m; 274s; 304vs; 821vs; 836m; 1257w; 1326vs; 1398w	632,8 nm 6 mW
Гуммигут	Гамболовые кислоты C ₃₈ H ₄₄ O ₈ и C ₂₉ H ₃₆ O ₆	1215w; 1246.0m; 1265w; 1330w; 1433m; 1592s; 1633m	632,8 nm 3 mW
Индийская желтая	Органическая краска, магниевая соль эвксантиновой кислоты MgC ₁₉ H ₁₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	484w; 610w; 631w; 697w; 772vw; 811w; 877vw; 1009vw; 1047w; 1097w; 1127s; 1178m; 1218m; 1266vw; 1345s; 1414w; 1476s; 1503s; 1599vs	632,8 nm 1,5 mW
Свинцово-оловянная тип I	Станнат свинца (II) Pb ₂ SnO ₄	129vs; 196s; 275w(br); 291w; 303w; 379w; 457m; 525w	514,5 nm 4 mW
Свинцово-оловянная тип II	Станнат свинца (II), в котором часть атомов олова замещена кремнием: PbSn _{1-x} Si _x O ₃	138vs; 324m(br)	514,5 nm 4 mW
Свинцово-оловяно-сурьмяная	Станнат антимонат свинца Pb ₂ SnSbO _{6,5}	137vs, 334m, 505w, 721vw	632,8 nm 6 mW
Марс желтый	Синтетический гидроксид железа (III), Fe(OH) ₃	245w; 299m; 387s; 480w; 549w;	632,8 nm 1,5 mW

ПРИЛОЖЕНИЯ

Пигмент	Состав	Полосы поглощения, частота см ⁻¹	Длина волны и мощность лазера
Массикот	Орторомбическая модификация оксида свинца (II), PbO	143vs; 289s; 385w	632,8 nm 6 mW
Неаполитанская желтая	Антимонат свинца (II), Pb ₂ Sb ₂ O ₇	140vs; 329m(br); 448w(br)	632,8 nm 4 mW
Аурипигмент	Сульфид мышьяка (III), As ₂ S ₃	136w; 154s; 181vw; 202w; 220vw; 230vw; 292m; 309s; 353vs; 381w	632,8 nm 6 mW
Парареальгар	Сульфид мышьяка (II), As ₄ S ₄	141w; 152w; 157vw; 171w; 174w; 190w; 195w; 202w; 222vw; 229vs; 235s; 273w; 319w; 332m; 344m	632,8 nm 1,5 mW
Шафран	Кроцетин, каротиноид, дикарбоксиловая кислота C ₂₀ H ₂₄ O ₄	1165m; 1210w; 1282vw; 1536vs	514,5 nm 1 mW
Стронциановая желтая	Хромат стронция SrCrO ₄	339w; 348w; 374w; 431vw; 865vs; 893vs; 916m; 930w	514,5 nm 4 mW
Охра желтая	Гетит (Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O) + глина + силикаты	240w(sh); 246w; 300m; 387s; 416m; 482w; 551w; 1008s	632,8 nm 1,5 mW
Цинковая желтая	Хромат цинка ZnCrO ₄	343m; 357w(sh); 370w(sh); 409w; 772w; 872vs; 892m; 941m	632,8 nm 6 mW

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Фотооптические и рентгеновские методы неразрушающего исследования памятников	
1.1. Методы люминесцентной фотографии	8
1.2. Исследование произведений живописи в отраженном инфракрасном излучении	22
1.3. Рентгенография произведений искусства. Эмиссионная графия и методы получения изображений с использованием нейтронов	36
Глава 2. Научно-техническая экспертиза картин	
2.1. Основы картин из дерева	70
2.2. Основы картин: холст, металл, бумага	84
2.3. Состав и структура грунта картин. Подготовительный рисунок и подмалевки	94
2.4. Красочный слой	106
Белые пигменты	106
Красные пигменты	122
Синие пигменты	126
Зеленые пигменты	131
Желтые пигменты	134
Коричневые пигменты	139
Черные пигменты	141
Фиолетовые пигменты	142
Основные методы определения пигментов	143
2.5. Покровные лаки	149
2.6. Связующие живописи	155
Глава 3. Экспертиза произведений прикладного искусства	
3.1. Некоторые аспекты экспертизы исторического металла	162
3.2. Экспертиза изделий из камня и из обожженной глины, термолюминесцентное датирование. Драгоценные камни	177
Рекомендованная литература	192
Цветная вклейка	I-VIII
Приложение 1	193
Приложение 2	209
Приложение 3	213

Научно-методическое издание

Александр Иосифович КОСОЛАПОВ

**ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЕ МЕТОДЫ
В ЭКСПЕРТИЗЕ
ПРОИЗВЕДЕНИЙ ИСКУССТВА**

Редакторы

С. Б. Звягинцева, Л. А. Зорина

Корректор

А. С. Кутузова

Обработка иллюстраций

И. В. Бондарь

Макет и компьютерная верстка

А. С. Кутузова

Подписано в печать 29.10.15. Формат 84 × 108 1/16

Усл. печ. л. 23,73. Тираж 700 экз. Заказ 71

Издательство Государственного Эрмитажа
190000, С.-Петербург, Дворцовая наб., 34

Отпечатано в ПМК Государственного Эрмитажа
190000, С.-Петербург, Дворцовая наб., 34