

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

КР-спектроскопия компонент иконописного изображения XVIII векаН. Н. Брандт^{1,а}, Н. Л. Ребрикова², А. Ю. Чикишев³¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.²Государственный научно-исследовательский институт реставрации. Россия, 107014, Москва, ул. Гастелло, д. 44.³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Международный учебно-научный лазерный центр. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.E-mail: ^аbrandt-nn@yandex.ru

Статья поступила 29.06.2009, подписана в печать 24.07.2009

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) применен для анализа свинецсодержащих пигментов, использовавшихся в древнерусской живописи, и продуктов их перерождения, а также мела и олифы. Измерены КР-спектры свинцовых белил и смеси желтой окиси свинца, свинцового сурика и двуокиси свинца и проведены тестовые измерения КР-спектров различных участков красочного слоя иконы XVIII в. «Евангелист Марк» из Кирилло-Белозерского историко-архитектурного и художественного музея-заповедника. Оценена степень разрушающего воздействия лазерного излучения на различные пигменты при измерении их КР-спектров.

Ключевые слова: древнерусская темперная живопись, неразрушающие аналитические методы, КР-спектроскопия.

УДК: 535.33, 7.02. PACS: 82.80.Gk, 87.64.Je.

Введение

Потемнение свинцовых белил и свинцового сурика в красочном слое настенной живописи, а также свинцовых белил в книжной миниатюре и графических произведениях описано в литературе (см., напр., [1–7]). Изменение цвета связывается либо с окислением свинецсодержащих пигментов до двуокиси свинца, либо с образованием сульфида свинца. Перерождение свинцовых белил и свинцового сурика в красочном слое станковой темперной и масляной живописи — это редко встречающееся явление. Высыхающие масла и желтковая темпера защищают свинецсодержащие пигменты от действия влаги, кислорода и других агрессивных факторов. Один из примеров изменения свинцового сурика в станковой живописи эпохи Возрождения представлен в работе специалистов Национальной галереи в Лондоне [8]. Перерождение оранжево-красного свинцового сурика в белый карбонат свинца наблюдался в шлифе красочного слоя картины Леонардо Бассано «Вавилонская башня», сделанного с участка одежды одной из фигур, написанной свинцовым суриком. Подобный эффект наблюдался также в пробах, отобранных с одежды красно-розового цвета на картине Веронезе «Похищение Европы».

В красочных слоях настенной живописи, которая в неотпливаемых помещениях подвергается увлажнению и хорошо освещена, происходит потемнение (окисление) свинецсодержащих пигментов. На окислительно-восстановительные реакции большое влияние оказывает рН среды. В случае настенной живописи при слабощелочных значениях рН происходит окисление пигментов на основе свинца под воздействием перекисных соединений.

В процессе реставрации иконы XVI в. «Неопалимая Купина» из Кирилло-Белозерского музея-заповедника в отделе реставрации темперной живописи Государственного научно-исследовательского института реставрации было обнаружено потемнение свинцовых белил в тонких слоях пробелов. Изменение наблюдалось на темно-зеленых участках красочного слоя, написанных смесью азурита и аурипигмента. Ранее при исследовании красочного слоя древнерусских миниатюр на пергаменте наблюдалась трансформация свинцовых белил в PbO_2 в местах контакта участков красочного слоя одной миниатюры, выполненного свинцовыми белилами или их смесью с другими пигментами при преобладании белил, с зелеными участками красочного слоя другой миниатюры (например, заставки с растительным орнаментом). Образующиеся темные пятна в ряде случаев очень похожи на микробную пигментацию [9]. В качестве зеленого пигмента в рукописях с признаками перерождения свинцовых белил использовалась смесь индиго и аурипигмента (As_2S_3). Исследование потемневших участков свинцовых белил не выявило образования PbS , несмотря на контакт с серосодержащим пигментом. Была обнаружена только темно-коричневая двуокись свинца. По-видимому, аурипигмент играет лишь роль катализатора при окислении свинцовых белил.

Для решения задач идентификации пигментов и продуктов их перерождения может быть применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), что значительно расширяет возможности анализа живописных материалов неразрушающими методами, которые недостаточно развиты в отечественной музейной и реставрационной практике. В то же время неразрушающие методы исследования живописи бурно

развиваются за рубежом (см., напр., [10]). Использование неразрушающих методов исследования позволяет получить информацию о технике и материалах древних уникальных иконописных памятников. КР-спектроскопия предоставляет уникальную информацию о колебательной структуре молекул исследуемых веществ. Как правило, ИК- и КР-спектры вещества представляют собой наборы большого количества спектральных линий, каждая из которых расположена на частоте, соответствующей определенному колебательному движению молекул (или групп молекул) вещества. На сегодняшний день существует большое количество баз данных, в которых приведены теоретические и экспериментальные результаты, соотносящие заданное колебательное движение групп атомов определенной частоте. В случае исследования пигментов и красителей ИК- и КР-линии достаточно узкие, так что для данного пигмента с высокой вероятностью можно выделить ряд характерных только для него спектральных компонент [11]. Современные методы КР-спектроскопии позволяют с высокой точностью идентифицировать некоторые пигменты и красители, используемые в живописных произведениях.

К сожалению, в существующей литературе практически не уделяется внимания конкретной проблеме спектроскопического исследования перерождения свинцовых белил в результате воздействия неблагоприятных внешних условий.

В настоящей работе начато исследование свинцовых белил и продуктов их перерождения методом КР-спектроскопии, который при определенных условиях позволяет проводить анализ вещественного состава памятника без отбора проб. Мотивацией для этой работы послужили все более жесткие ограничения, накладываемые на отбор проб с уникальных памятников.

Длительное воздействие внешней среды на живописное произведение существенно затрудняет его спектроскопический анализ. Это связано не только с химическим преобразованием использовавшихся пигментов, но и с наличием разнообразных загрязнений. Необходимо также отметить, что практически все живописные произведения покрывались защитными слоями (лаки, масла). Очевидно, что компоненты этих слоев, а также продукты их перерождения способны вносить существенный вклад в измеряемые КР-спектры. Кажущаяся тривиальной задача спектроскопического определения пигмента с сильными КР-линиями становится трудно разрешимой при наличии значительных фоновых сигналов, связанных с загрязнениями и защитными слоями.

В работе проведены тестовые измерения свинец-содержащих пигментов, мела и олифы, используемых в иконописи, а также выполнены измерения КР-спектров фрагментов иконы XVIII в. «Евангелист Марк». Эксперименты по КР-спектроскопии иконы проводились без взятия проб и без очистки измеряемых областей.

1. Методика проведения эксперимента

Для измерения КР-спектров пигментов из них путем прессования были изготовлены таблетки. В качестве исходного пигмента был выбран белый пигмент — свинцовые белила $2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$. Кроме того, были

измерены спектры вещества, получаемого путем обработки свинцовых белил раствором NaOH . В результате взаимодействия со щелочью образовывался пигмент желто-оранжевого цвета, представляющий собой смесь желтой окиси свинца, свинцового сурика и двуокиси свинца (орторомбического $\text{PbO}(\text{II})$, Pb_3O_4 и PbO_2). Были также измерены КР-спектры обычного мела для письма и олифы. Эксперименты по КР-спектроскопии проводились на многоцелевом лазерном спектрометре [12]. В качестве источника возбуждения КР-спектров использовался аргоновый лазер фирмы Spectra Physics с длиной волны 488 нм. Для подавления слабого паразитного излучения лазерной плазмы лазерное излучение пропускать через интерференционный фильтр с полосой пропускания 2 нм и затем фокусировалось на исследуемый образец. Мощность лазерного излучения варьировалась в диапазоне 1–100 мВт в зависимости от образца. Рассеянный свет после голографического фильтра, обеспечивающего подавление возбуждающего излучения на четыре порядка, фокусировался на щель полихроматора. Сигнал регистрировался при помощи многоканального детектора Princeton Instruments LN/CCD-512TK/S. Сигнал с детектора поступал на контроллер Princeton Instruments ST-130, а затем на компьютер, где обрабатывался с помощью программного продукта WinSpec. Спектральное разрешение системы составляло 3 см^{-1} . Измерения КР-спектров проводились в диапазоне $50\text{--}2000\text{ см}^{-1}$.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры свинцовых белил $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ и желто-оранжевого пигмента, полученного в результате их взаимодействия со щелочью NaOH . Измеренные спектры содержат ряд КР-линий, положение и относительные интенсивности которых хорошо согласуются с литературными данными [13, 14]. Так, например, спектр свинцовых белил содержит КР-линии на следующих частотах (в см^{-1}): 667 (оч. слаб.), 675 (оч. слаб.), 687 (оч. слаб.), 829 (оч. слаб.) и 1050 (оч. сильн.). Видно, что все эти линии присутствуют в измеренном спектре. На основании литературных данных можно заключить, что основным продуктом реакции является желтая окись свинца (массикот), так как это вещество имеет КР-линии 143 (оч. сильн.), 289 (сильн.) и 385 см^{-1} (слаб.), и именно эти линии наблюдаются в представленном спектре. Отметим также, что помимо известных из литературы линий измеренный спектр содержит узкую полосу на частоте 88 см^{-1} , также, по всей видимости, относящуюся к массикоту.

На рис. 2 представлены КР-спектры участков иконы с краской белого цвета, а также спектр фрагмента оборотной стороны иконы (равномерно забеленное дерево). Заметим, что поскольку спектр побелки практически совпадает со спектрами, соответствующими лицевой стороне иконы (за исключением линии на частоте 1084 см^{-1}), то как на забеленной, так и на лицевой стороне присутствуют некоторые одинаковые компоненты, обладающие характерными спектральными резонансами. В частности, такими компонентами могут являться олифа или клей. Наблюдаемое сходство представленных спектров позволяет предположить, что

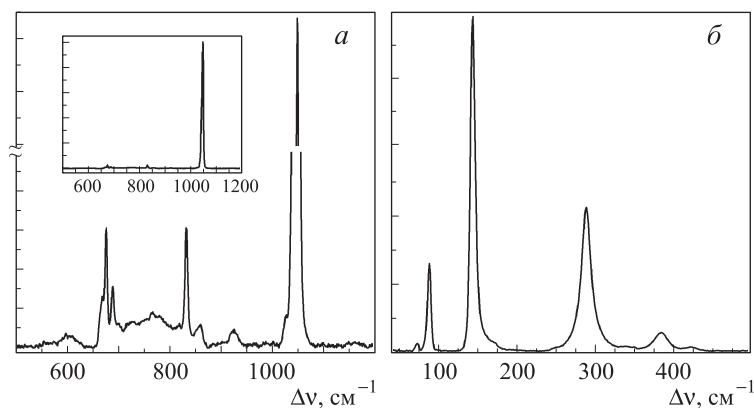


Рис. 1. КР-спектры свинцовых белил $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (а) и желто-оранжевого пигмента, полученного в результате их взаимодействия со щелочью NaOH (б)

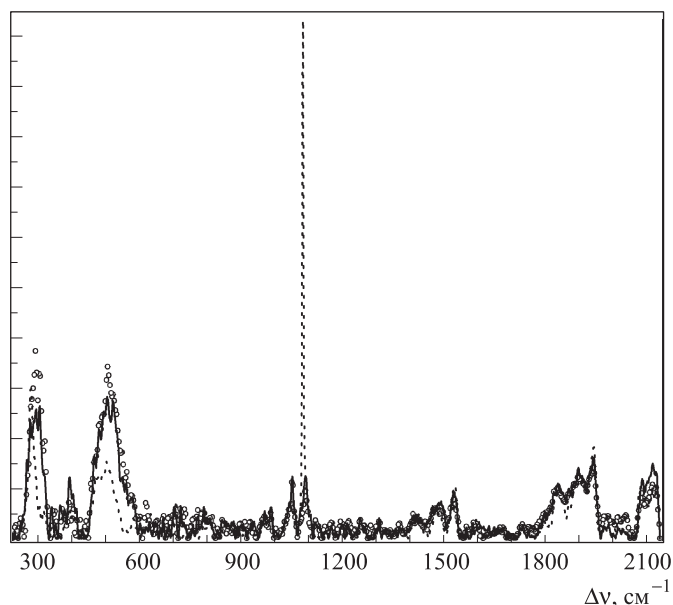


Рис. 2. КР-спектры участков иконы с краской белого цвета с изображениями страницы книги (точки) и пальца евангелиста (сплошная линия), а также фрагмента оборотной стороны иконы (пунктир)

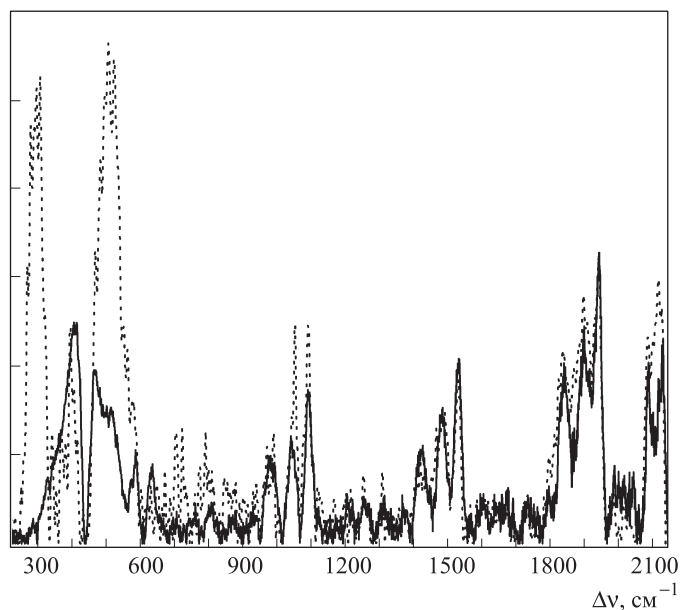


Рис. 3. КР-спектры частинок вещества, отделенного от поверхности иконы и не содержащего красящих веществ (сплошная линия), и участка иконы с краской белого цвета с изображением пальца евангелиста (пунктир)

основная часть КР-линий не связана непосредственно с красочным слоем. Для проверки этого предположения были дополнительно измерены КР-спектры частинок вещества, отделенного от поверхности иконы и не содержащего красящих веществ. По-видимому, основными компонентами в составе этих частинок являются составная олифа и поверхностные загрязнения. На рис. 3 проведено сравнение спектров таких частинок и спектра одного из участков красочного слоя белого цвета. Представленные спектры не совпадают, но имеют значительное количество общих линий, что подтверждает сделанное предположение. Несмотря на значительный спектральный вклад веществ, не имеющих отношения к красочному слою, можно выделить некоторые характерные линии. Так, например, на рис. 4, а представлены спектры свинцовых белил и участка красочного слоя иконы с краской белого цвета. Наличие характерной линии на частоте 1050 см^{-1} позволяет предположить использование свинцовых белил. В КР-спектре иконы присутствует также широкая полоса ($270\text{--}320 \text{ см}^{-1}$).

В этот диапазон попадает сильная линия массикота (289 см^{-1}). Однако отсутствие самой сильной линии массикота (143 см^{-1}) в спектрах белых участков иконы позволяет предположить отсутствие (или крайне незначительное количество) продукта окисления свинцовых белил в объекте исследования. На рис. 4, б представлены спектры фрагмента оборотной стороны иконы и мела. Наличие спектральных линий на частотах 282 (сильн.), 710 (слаб.), 1084 см^{-1} (оч. сильн.), характерных для CaCO_3 [15], позволяет утверждать, что для покрытия оборотной стороны иконы использовался мел.

В результате измерений КР-спектров пигментов на основе свинца было замечено, что при достаточно больших значениях мощности возбуждающего лазерного излучения КР-спектр образца начинает претерпевать изменения. Это обстоятельство указывает на деструктивное воздействие лазерного излучения на образец. Пороговое значение мощности возбуждающего излучения (при заданном диаметре лазерного пучка на

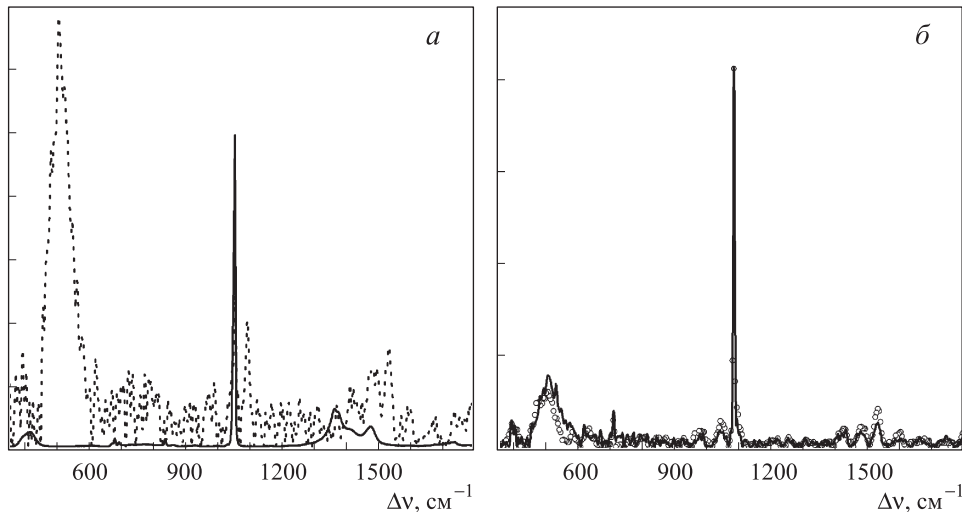


Рис. 4. КР-спектры свинцовых белил (сплошная линия) и участка иконы с краской белого цвета (пунктир) с изображением страницы книги (а) и мела для письма (сплошная линия) и оборотной стороны иконы (точки) (б)

образце) различно для различных пигментов. Так, для свинцовых белил при диаметре перетяжки лазерного пучка 30 мкм пороговое значение мощности составляет порядка 100 мВт. В то же время для желтой окиси свинца при том же диаметре перетяжки пороговая мощность уменьшается до 10 мВт. Таким образом, чем больше коэффициент поглощения пигмента на длине волны возбуждения КР-спектра, тем при меньших значениях мощности излучения начинается заметное деструктивное воздействие на образец, поскольку большая часть энергии переходит в тепло. Количественной характеристикой степени разрушающего воздействия лазерного излучения на пигмент может являться скорость изменения интенсивности спектральных компонент при измерении КР-спектра.

Заключение

Представленные результаты свидетельствуют о возможности регистрации КР-спектров иконописных изображений XVIII в. и определения свинцовых белил на таких иконах. Вместе с тем дальнейшие работы по определению степени модификации свинцовых белил в иконописных изображениях будут включать оптимизацию длины волны возбуждения спектрометра. Красочные слои практически всех старых икон лежат под слоями состаренного лака, олифы и загрязнений. Эти слои имеют, как правило, желто-коричневый цвет и, следовательно, хорошо поглощают излучение основных линий аргонового лазера. Таким образом, могут реализовываться условия для резонансного или пререзонансного усиления КР-линий веществ, не относящихся к красочным слоям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-06-00323).

Список литературы

1. *Matteini M., Moles A.* ICOM. Committee for Conservation 6 Triennial Meeting. Ottawa, 1981. 81/15/1.
2. *West Fitzhugh E.* In *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics* / Ed. by R. L. Feller. Vol. 1. National Gallery of Art. Washington, DC, 1986. P. 109.
3. *Giovannoni S., Matteini M., Moles A.* // *Studies in Conservation*. 1990. **35**. P. 21.
4. *Koller M., Leitner H., Paschinger H.* // *Studies in Conservation*. 1990. **35**. P. 15.
5. *Наумова М.М., Писарева С.А.* // *Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информация*. 1985. № 1. С. 8.
6. *Реставрация произведений графики. Методические рекомендации ВХНРЦ им. И. Э. Грабаря*. М., 1995.
7. *Ребрикова Н.Л.* // *Художественное наследие*. 2000. № 18. С. 80.
8. *Higgitt C., Spring M., Saunders D.* // *The National Gallery Technical Bull.* 2003. **24**, N 1. P. 75.
9. *Ребрикова Н.Л.* *Руководство по диагностике микробиологических повреждений памятников искусства и культуры*. ГосНИИР. М., 2008.
10. *Clark R.J.H.* // *C.R. Acad. Sci. Chemie*. 2002. **5**. P. 7.
11. *Burgio L., Clark R.J.H.* // *Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001. **57**, N 7. P. 1491.
12. *Brandt N.N., Chikishev A.Yu.* // *Laser Physics*. 2002. **12**, N 4. P. 647.
13. *Ciomartan D.A., Clark R.J.H., McDonald L.J., Odlyha M.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. **92**. P. 3639.
14. <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html#yellow>.
15. <http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin>.

Raman spectroscopy of the components of the XVIIIth century icon painting**N. N. Brandt**^{1,a}, **N. L. Rebrikova**², **A. Yu. Chikishev**³¹*Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia.*²*State Research Institute for Restoration, Moscow, 107014, Russia.*³*International Laser Center, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia.**E-mail: ^abrandt-nn@yandex.ru*

The Raman spectroscopy is employed in the analysis of lead-containing pigments in ancient Russian painting, transformed pigments, chalk, and varnish. The spectra of lead white and a mixture of yellow lead oxide, red lead, and lead dioxide are measured. The test Raman measurements of various fragments of the XVIIIth century Russian icon "Evangelist Mark" are performed. The destructive action of laser radiation on various pigments is evaluated for the Raman measurements.

Keywords: ancient Russian painting, nondestructive analytical methods, Raman spectroscopy.

PACS: 82.80.Gk, 87.64.Je.

Received 29 June 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2009).

Сведения об авторах

1. Брандт Николай Николаевич — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-11-06, e-mail: brandt-nn@yandex.ru.

2. Ребрикова Наталья Львовна — канд. биол. наук, зав. лабораторией; тел.: (499) 268-84-97, e-mail: nrebrikova@rambler.ru.

3. Чикишев Андрей Юрьевич — докт. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-11-06, e-mail: ach58@yandex.ru.