

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ В БЕЛОРУССКИХ ИКОНАХ XVIII–XIX ВЕКОВ МЕТОДАМИ АТОМНОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е. В. Шабуня-Клячковская^{1*}, А. Г. Мицкевич², М. В. Бельков³, К. Ю. Кацалап³,
А. С. Мацукович³, С. П. Витязь², Н. П. Мельников², А. В. Медведь¹

УДК 543.42;535.375.5

¹ Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь;

e-mail: elena.shabunya@gmail.com

² Центр исследований белорусской культуры, языка и литературы НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 31 мая 2023)

Обобщены результаты комплексного аналитического исследования произведений белорусской иконописи XVIII–XIX веков, на основе которых идентифицированы минеральные пигменты, использовавшиеся при создании этих икон, и выявлены некоторые закономерности в их применении.

Ключевые слова: пигменты, лазерный микроанализ, гигантское комбинационное рассеяние, инфракрасная Фурье-спектроскопия, иконопись.

This paper summarizes the results of the multi-analytical study of Belarusian icons of 18th–19th centuries. The mineral pigments used for their creation had been identified. Some patterns of their use were revealed based on the results obtained.

Keywords: pigments, laser microanalysis, surface enhanced Raman scattering, Fourier spectroscopy, iconography.

Введение. Белорусская иконопись — одна из уникальных составляющих мировой художественной культуры. Систематическое изучение техники живописи датированных произведений белорусской иконописи позволяет проследить изменения в использовании художественных материалов и выявить закономерности между технологиями, традициями и временем их создания. В силу сложной многослойной структуры произведений иконописи [1] идентификация художественных материалов, использовавшихся при их создании, часто является нетривиальной задачей для аналитического исследования. Один из наиболее распространенных методов элементного анализа вещества, который широко применяется для изучения состава художественных пигментов в физико-химических лабораториях музеев мира, — лазерная эмиссионная спектроскопия на ее современном научно-методическом уровне [2–4]. Она позволяет одновременно идентифицировать большое количество химических элементов в режиме *in situ*, обеспечивая при этом высокую локальность анализа [5]. Как показано в [6–8], использование такого подхода позволяет оценить неоднородность элементного состава по глубине образца и проводить анализ и идентификацию неорганических пигментов в каждом структурном слое произведения (грунты, красочные слои).

Поскольку одни и те же химические элементы могут входить в состав разных пигментов, определить один из них на фоне другого с помощью только элементного анализа не всегда возможно. Например, выявить синий пигмент берлинскую лазурь ($\text{Fe}[\text{Fe}_3+\text{Fe}_2+(\text{CN})_6]_3$) в смеси с красными или

IDENTIFICATION OF MINERAL PIGMENTS IN BELARUSIAN ICONS OF THE XVIII–XIX CENTURIES USING ATOMIC AND MOLECULAR SPECTROSCOPY

E. V. Shabunya-Klyachkovskaya^{1*}, A. G. Mitskevich², M. V. Belkov³, K. Yu. Katsalap³, A. S. Matsukovich³, S. P. Vitsiaz², N. P. Melnikau², A. V. Medved¹ (¹ Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus; e-mail: elena.shabunya@gmail.com; ² The Center for the Belarusian Culture, Language and Literature researches of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ³ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

желтыми охрами ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + глинистые минералы) невозможно, поскольку в состав обоих пигментов входит железо. Также на фоне охры сложно определять пигменты, содержащие алюмосиликатные фракции, такие как лазурит ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) и глауконит ($\text{K}[(\text{Al}, \text{FeIII}), (\text{FeII}, \text{Mg}) (\text{AlSi}_3, \text{Si}_4) \text{O}_{10}(\text{OH})_2]$). Поэтому для однозначной идентификации всех компонентов красочных паст необходимо использовать методы молекулярного анализа, в частности ИК-Фурье-спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света (КР) [9, 10]. ИК- и КР-спектры специфичны для каждого вещества, т. е. являются своего рода “отпечатками пальцев” химических соединений. Так, сравнивая полученные ИК- и КР-спектры с имеющимися в базах данных [11—13], можно идентифицировать вещества как с четко выраженной, так и с аморфной или слабо выраженной кристаллической структурой.

Метод ИК-Фурье-спектроскопии доказал свою эффективность при исследовании процессов старения художественных материалов [14], идентификации различных видов природных земляных пигментов [15], содержащих одни и те же химические элементы, а также при исследовании чернил в исторических манускриптах [16]. Современные Фурье-спектрометры, оснащенные ИК-микроскопами, позволяют получать ИК-спектры высокого качества без трудоемкой подготовки исследуемых образцов, причем размеры последних могут быть менее 10×10 мкм [17—19].

Спектроскопия КР применялась при исследовании исторических манускриптов, текстильных изделий и живописных произведений [20, 21]. Использование приборов, которые сочетают лазер с микроскопом, позволяют получать КР-спектры от объектов размером ~ 1 мкм [17, 18, 22—24]. Отметим, при исследовании красочных слоев комбинационное рассеяние часто маскируется люминесцентным фоном, возникающим из-за наличия в красках связующего. Открытие эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света [25], благодаря которому стало возможным детектировать даже единичные молекулы [26, 27], позволяет существенно повысить чувствительность метода, сократить время и стоимость анализа. На сегодняшний день разработаны десятки методик по его применению для решения задач искусствоведческой экспертизы [28]. Нами накоплен большой опыт исследования минеральных пигментов методом ГКР [8, 28—37].

В ходе планомерной работы по изучению белорусского иконописного наследия методами лазерной эмиссионной, ИК-Фурье-спектроскопии, а также методом ГКР были изучены около 400 образцов живописи, отобранных с 40 произведений иконописи XVIII—XIX вв. из фондов Музея древнебелорусской культуры (МДБК) и Национального художественного музея Республики Беларусь (НХМ). Идентифицированы живописные пигменты, а также выявлены некоторые особенности их применения в различных регионах Беларуси. Полученные результаты дополнили и расширили имеющуюся у нас базу данных художественных материалов, применявшихся иконописцами на территории Беларуси. В дальнейшем они могут быть использованы при атрибуции икон.

Эксперимент. В табл. 1 представлен список исследованных икон XVIII—XIX вв. из фондов МДБК и НХМ. С каждого произведения взяты микропробы для приготовления образцов.

Изготовление шлифов. Для изучения стратиграфии отобранных проб живописи изготавливались микрошлифы, которые исследовались с помощью бинокулярного микроскопа Stemi-2000C (Carl Zeiss, Германия) при увеличении $50\times$. Для изготовления микрошлифов отобранные образцы помещались в эпоксидную смолу и выдерживались в ней в течение 48 ч до полной полимеризации смолы, после чего торцевые грани шлифовались с помощью наждачной бумаги разной степени зернистости.

Лазерная эмиссионная спектроскопия. Элементный анализ красочных паст проводился без отбора проб в режиме *in situ* с помощью мобильного лазерного эмиссионного спектрометра (Институт физики, Беларусь). Для обеспечения абляции вещества использовался АИГ: Nd^{3+} -лазер с диодной накачкой (Институт физики, Беларусь), генерирующий излучение на длине волны 1064 нм. Генерация лазерного излучения осуществлялась в двухимпульсном режиме с задержкой между импульсами 10 мкс, что позволяло на порядок увеличить интегральную интенсивность спектральных линий [38] и регистрировать эмиссионные спектры после каждого пакета импульсов, реализуя таким образом послойный анализ красочных слоев. Энергия каждого импульса 20—30 мДж, частота следования пакетов сдвоенных импульсов 10 Гц.

Эмиссионные спектры регистрировались в диапазоне 280—400 нм с разрешением 0.12—0.15 нм с помощью полихроматора MS2004i (Solar ТП, Беларусь), оснащенного дифракционной решеткой 1200 штр./мм, и оптического многоканального анализатора (“Орминс”, Беларусь) на основе ПЗС-линейки Toshiba1205D. Экспозиция ПЗС-линейки 4 мс.

Т а б л и ц а 1. Список исследованных икон

| № | Название | Автор | Инвентарные номера/фонд | Год создания | Размер, см | Основа, Техника | Местность |
|----|---|-----------------------------|-------------------------|--------------|---------------|------------------|---|
| 1 | Никола | | Ж-121/МДБК | 1720 | 128.0×98.0 | Доска темпера | д. Волчин, Каменецкий р-н, Брестская обл. |
| 2 | Ян Непомук | | Ж-84/МДБК | 1732 | 93.0×76.0 | Холст масло | д. Трабы, Ивьевский р-н, Гродненская обл. |
| 3 | Апостол Павел | | Ж-211/МДБК | 1732 | 93.0×75.0 | Холст масло | д. Трабы, Ивьевский р-н, Гродненская обл. |
| 4 | Спас | | Ж-6/МДБК | 1736 | 55.0×45.0 | Холст темпера | д. Будча, Ганцевичский р-н, Брестская обл. |
| 5 | Богоматерь Будславская | | Ж-198/ МДБК | 1738 | 50.0×41.5 | Холст масло | г. Глубокое, Витебская обл. |
| 6 | Спас | | Ж-319/МДБК | 1739 | 142.0×71.0 | Доска темпера | д. Мохро, Ивановский р-н, Брестская обл. |
| 7 | Рождество Христово | | ДБЖ-61/НХМ | 1746 | 89.0×64.0 | Доска темпера | д. Латыгово, Бешенковичский р-н, Витебская обл. |
| 8 | Богоматерь Жировичская | | Ж-236/МДБК | 1754 | 80.0×53.0×4.0 | Доска темпера | г. Дивин, Кобринский р-н, Брестская обл. |
| 9 | София и Павел (Мария Египет- ская и Зосима) | Павлов- ский Бенедикт | Ж-112/МДБК | 1779 | 77.0×60.0 | Холст масло | д. Аркадия, Брестский р-н, Брестская обл. |
| 10 | Богоматерь с младенцем | | ДБЖ-338/НХМ | 1790 | 116.5×77.5 | Доска масло | г. Березино, Минская обл. |
| 11 | Троица Новозаветная | | Ж-056/МДБК | 1790 | 115.0×82.0 | Доска темпера | аг. Черняны, Малоритский р- н, Брестская обл. |
| 12 | Богоматерь Почаевская | | Ж-414/МДБК | 1791 | 128.0×75.0 | Доска темпера | д. Мисятчи, Пинский р-н, Брестская обл. |
| 13 | Анна и Мария | Кранц Юстин | Ж-120/МДБК | 1797 | 53.0×46.0 | Холст масло | д. Коматово, Гродненский р- н, Гродненская обл. |
| 14 | Михаил | | Ж-182/МДБК | 1801 | 174.0×130.0 | Холст масло | д. Долгиново, Вилейский р-н, Минская обл. |
| 15 | Архангел Михаил | | Ж-170/МДБК | 1803 | 180.0×98.0 | Холст масло | аг. Парохонск, Пинский р-н, Брестская обл. |
| 16 | Вознесение | | Ж-127/МДБК | 1805 | 121.0×83.0 | Доска темпера | Малорита, Брестская обл. |
| 17 | Евангелист Иоанн | | Ж-18/МДБК | 1805 | 122.0×74.0 | Холст масло | д. Стригинь, Березовский р-н, Брестская обл. |
| 18 | Варвара | Ян Васи- левский | Ж-208/МДБК | 1805 | 120.0×67.0 | Доска темпера | д. Домачево, Брестский р-н, Брестская обл. |
| 19 | Богоматерь Непорочное Зачатие | | Ж-430/МДБК | 1807 | 61.0×47.0 | Холст масло | д. Ворониловичи, Пружанский р-н, Брестская обл. |
| 20 | Иосиф с младенцем | | | | | | |
| 21 | Богоматерь с младенцем | | Ж-325/МДБК | 1807 | 61.0×47.0 | Доска темпера | д. Ворониловичи, Пружанский р-н, Брестская обл. |
| 22 | Чудо Георгия о змие | | | | | | |
| 23 | Богоматерь с младенцем | Каминский Иосиф | Ж-295/МДБК | 1836 | 69.0×53.0 | Холст масло | д. Ляховичи, Дрогичинский р- н, Брестская обл. |
| 24 | Библейский сюжет | | ДБЖ453/НХМ | 1836 | 61.4×36.5 | Доска масло | г. Петриков, Гомельская обл. |
| 25 | Богоявление | | ДБЖ454/НХМ | 1836 | 61.5×40.0 | Доска масло | г. Петриков, Гомельская обл. |
| 26 | Тайная вечеря | | ДБЖ457/НХМ | 1838 | 38.0×71.5×2.0 | Доска масло | г. Петриков, Гомельская обл. |
| 27 | Гавриил | Яков Лит- винович | Ж-387/МДБК | 1841 | 137.0×66.0 | Холст Масло | д. Черневичи, Глубокский р-н, Витебская обл. |

Продолжение табл. 1

| № | Название | Автор | Инвентарные номера/ фонд | Год создания | Размер, см | Основа, Техника | Местность |
|----|--------------------------|------------------|--------------------------|--------------|-------------|-----------------|---|
| 28 | Богоматерь Умиление | | Ж-140/МДБК | 1844 | 67.0×48.0 | Холст масло | г. Кобрин, Брестская обл. |
| 29 | Неизвестный архиепископ | | | | | | |
| 30 | Иосиф с Христом | | Ж-199/МДБК | 1847 | 60.0×46.0 | Холст масло | д. Мыщицы, Жабинковский р-н, Брестская обл. |
| 31 | Тайная Вечеря | | НВ-1257/МДБК | 1851 | 60.0×95.5 | Холст масло | д. Жировичи Слонимский р-н, Гродненская обл. |
| 32 | Богоматерь Леснянская | | Ж-37/МДБК | 1852 | 68.0×58.0 | Холст масло | Лесная, Брестская обл. |
| 33 | Тайная вечеря | Александр Михнов | Ж-408/МДБК | 1853 | 51.0×130.0 | Холст масло | д. Сейловичи, Несвижский р-н, Минская обл. |
| 34 | Голова Иоанна Крестителя | Павел Нецкович | НВ-317/МДБК | 1853 | 54.0×41.0 | Холст масло | г. Каменец, Брестская обл. |
| 35 | Тайная вечеря | Александр Михнов | Ж-82/МДБК | 1857 | 63.0×127.0 | Холст масло | г. Свислочь, Гродненская обл. |
| 36 | Покров Богородицы | | Ж-411/МДБК | 1857 | 90.0×56.0 | Доска масло | д. Вуйвичи, Пинский р-н, Брестская обл. |
| 37 | Воскресение | | НВ-1362/МДБК | 1863 г. | 49.5×39.5 | Доска масло | Мисятичи Пинский, Брестская обл. |
| 38 | Александр Невский | | Ж-450/МДБК | 1863 | 100.0×73.0 | Холст масло | д. Черневичи, Глубокский р-н, Витебская обл. |
| 39 | “Троица Новозаветная” | | НВ-1258/МДБК | 1864 | 156.0×113.0 | Холст масло | д. Жировичи, Слонимский р-н, Гродненская обл. |
| 40 | Онуфрий | | Ж-449/МДБК | 1868 | 110.0×90.0 | Холст масло | г. Каменец, Брестская обл. |
| 41 | Моление о чаше | Шорохов Ж.Е. | НВ-902/МДБК | 1882 | 111.0×58.0 | Холст масло | д. Жировичи, Слонимский р-н, Гродненская обл. |

Микро-ИК-Фурье-спектроскопия. Для регистрации ИК-спектров поглощения структурные элементы пробы предварительно отделялись друг от друга под микроскопом и затем использовались для формирования тонких слоев на поверхности алюминиевой фольги. ИК-спектры поглощения регистрировались в диапазоне $4000\text{—}650\text{ см}^{-1}$ с оптическим разрешением 4 см^{-1} с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nexus (Thermo Nicolet, США), оснащенного ИК-микроскопом Continuum (Thermo Electron, США). Интерпретация спектров проводилась с помощью баз данных [12, 13].

Гигантское комбинационное рассеяние. Ранее [39] отмечалось, что на поверхности фольги имеются шероховатости размером $\sim 150\text{—}200\text{ нм}$, а ее спектр отражения характеризуется максимумами вблизи 615 и 670 нм. Появление плазмонов обуславливает возможность использования фольги в качестве подложки для многократного усиления КР-сигнала без использования наноструктур золота и серебра [39]. Поэтому в данной работе образцы, приготовленные на фольге для исследования с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, использовались и для исследования методом ГКР.

КР возбуждалось аргоновым лазером, генерирующим излучение с длиной волны 488 нм. КР-спектрометр Nanoflex (Solar TP, Беларусь) оснащен дифракционной решеткой 1200 штр./мм, что обеспечивает регистрацию КР-спектров в диапазоне $100\text{—}900\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} , время накопления 20 с. Для интерпретации спектров использована база данных [11].

Результаты и их обсуждение. На примере исследования красного красочного слоя иконы “Архангел Михаил” 1801 г. Ж-182 из д. Долгиново Вилейского р-на Минской обл. (рис. 1, а) представлены возможности применения лазерной эмиссионной спектроскопии для послойного определения химического состава красочных паст. Сопоставляя результаты лазерного эмиссионного анализа (рис. 1, в) и стратиграфии (рис. 1, б), можно заключить, что верхний красный красочный слой (рис. 1, в, импульс 1) содержит киноварь (HgS). В эмиссионном спектре также обнаружены линии свинца, железа, кремния, кальция и алюминия из нижележащих красочных слоев. По мере проникновения лазерного излучения вглубь образца интенсивность линий ртути уменьшается, а линий свинца увеличивается, что согласуется с результатами исследования стратиграфии (рис. 1, б): под красным красочным

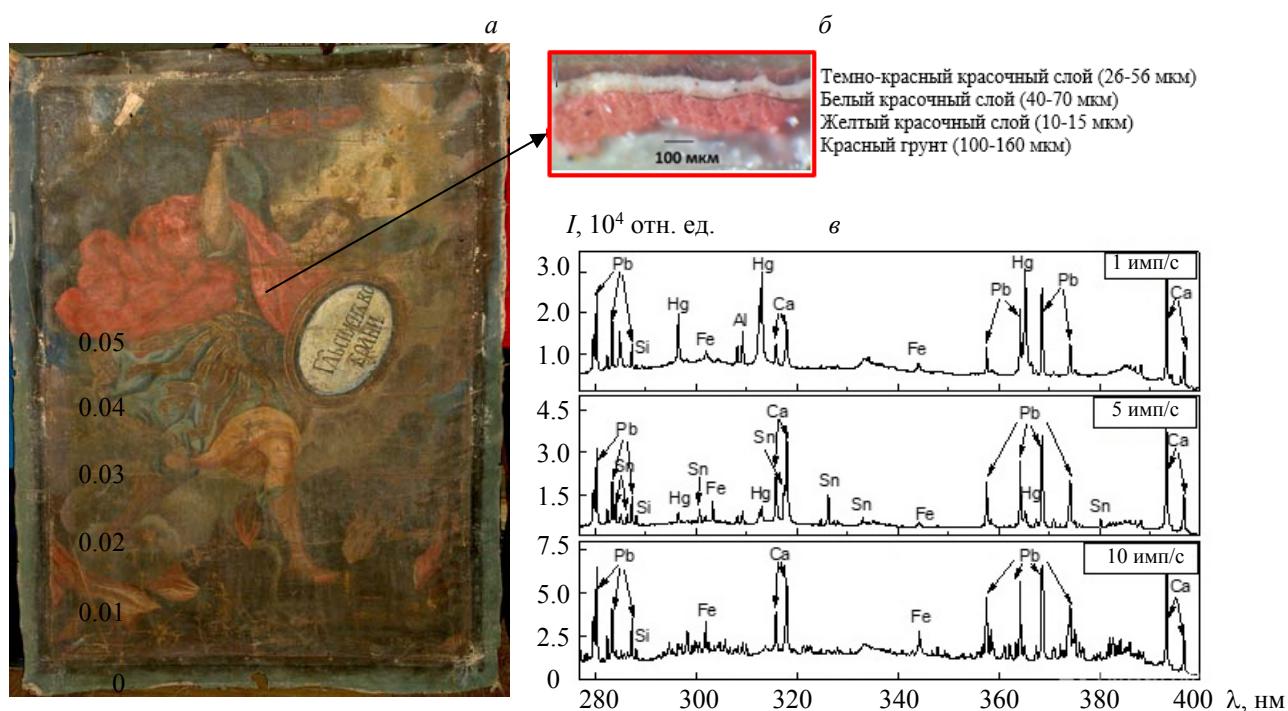


Рис. 1. Репродукция иконы “Архангел Михаил” 1801 г. Ж-182 из д. Долгиново Вилейского р-на Минской обл. с указанием области проведения атомного спектрального анализа (красная ткань) (а), результаты исследования стратиграфии (б) и эмиссионные спектры (в)

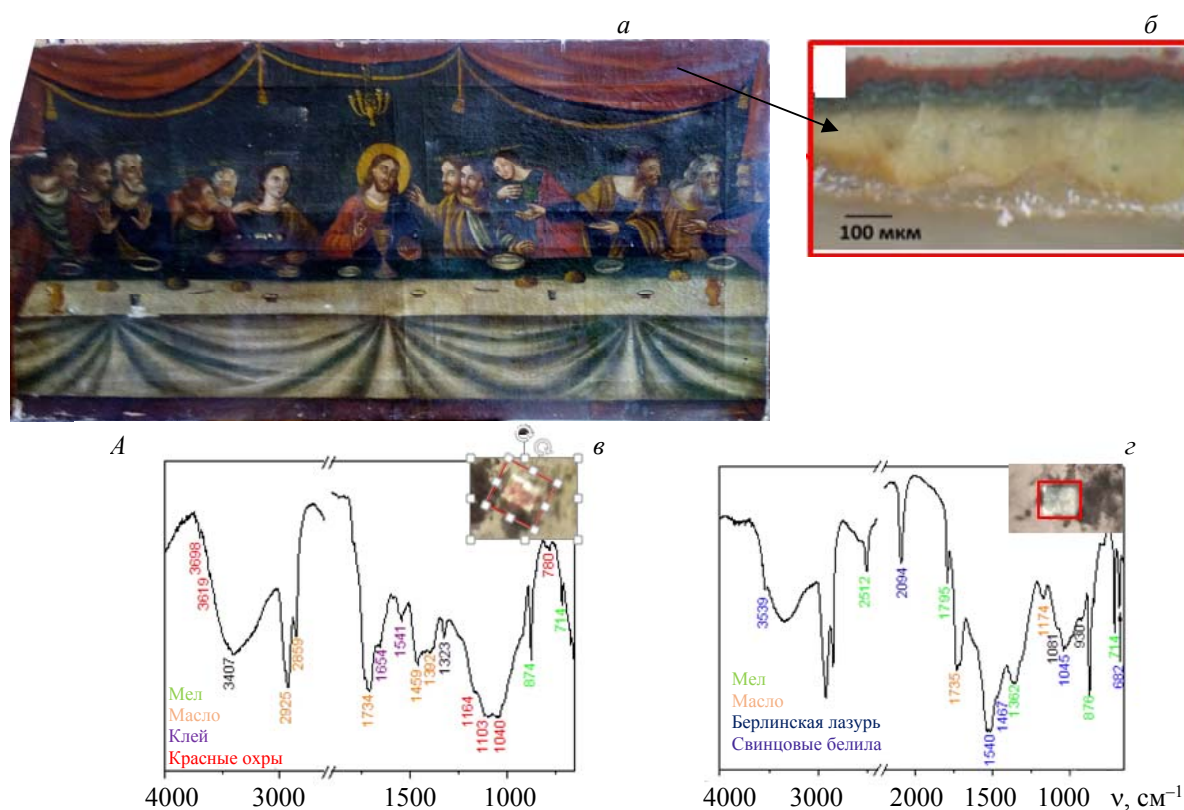


Рис. 2. Репродукция иконы “Тайная вечеря” 1853 г. Ж-408 из д. Сейловичи Несвижского р-на Минской обл. с указанием области отбора пробы (красная занавесь) (а), результаты исследования стратиграфии, ИК-спектры поглощения (б) красного (в) и синего (г) красочных слоев

слоем находится белый, состоящий из свинцовых белил ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Кроме того, в спектре появляются линии олова (рис. 1, в, импульс 5), что позволяет идентифицировать свинцово-оловянистую (Pb_2SnO_4) желтую краску в желтом красочном слое, лежащем, согласно результатам исследования стратиграфической структуры, под белым красочным слоем (рис. 1, б). Наполнителем красного грунта являются красные охры и свинцовые белила (рис. 1, в, импульс 10).

На рис. 2 представлен пример идентификации художественных материалов в разных фрагментах одного и того же образца живописи, отобранного с иконы “Тайная вечеря” 1853 г. Ж-408 из д. Сейловичи Несвижского р-на Минской обл. (рис. 2, а). В ИК-спектрах, зарегистрированных с фрагментов красного и синего красочных слоев (рис. 2, б), обнаружены полосы, соответствующие красной охре в красном красочном слое (рис. 2, в) и берлинской лазури в синем слое (рис. 2, г). Также обнаружены полосы, идентифицирующие свинцовые белила, мел, который входил в состав наполнителя грунта, и масло, являющееся связующим живописи.

На рис. 3 представлены КР-спектры пигментов с образцов разных иконописных произведений.

В табл. 2 представлены результаты комплексного аналитического исследования состава художественных материалов в красочных пастах рассматриваемых икон.

Сравнение живописной палитры XVIII и XIX вв. показывает, что наиболее существенные изменения происходили в применении желтых, синих и зеленых пигментов. В XIX в. в Европе происходили открытия и синтез большого количества новых пигментов, изменялась технология производства старых. Это находило отражение и в палитре белорусских иконописцев того времени, где наряду со старыми пигментами использовалось все большее количество новых. Так, берлинская лазурь, открытая в 1704 г. Дисбахом, была идентифицирована в иконе “Богоматерь Будславская” 1738 г. Ж-198 из г. Глубокое Витебской области. К концу XVIII в. она становится наиболее распространенной синей краской, а в XIX в. этот пигмент обнаруживается почти в каждом произведении. Реже встречается искусственный ультрамарин (промышленное производство с 1827 г.), который пришел на смену очень дорогому пигменту лазуриту (натуральному ультрамарину). Азурит, часто обнаруживаемый в иконописи XVI–XVIII вв., не был идентифицирован ни в одном исследуемом произведении XIX в. и, вероятно, не применялся в XIX в.

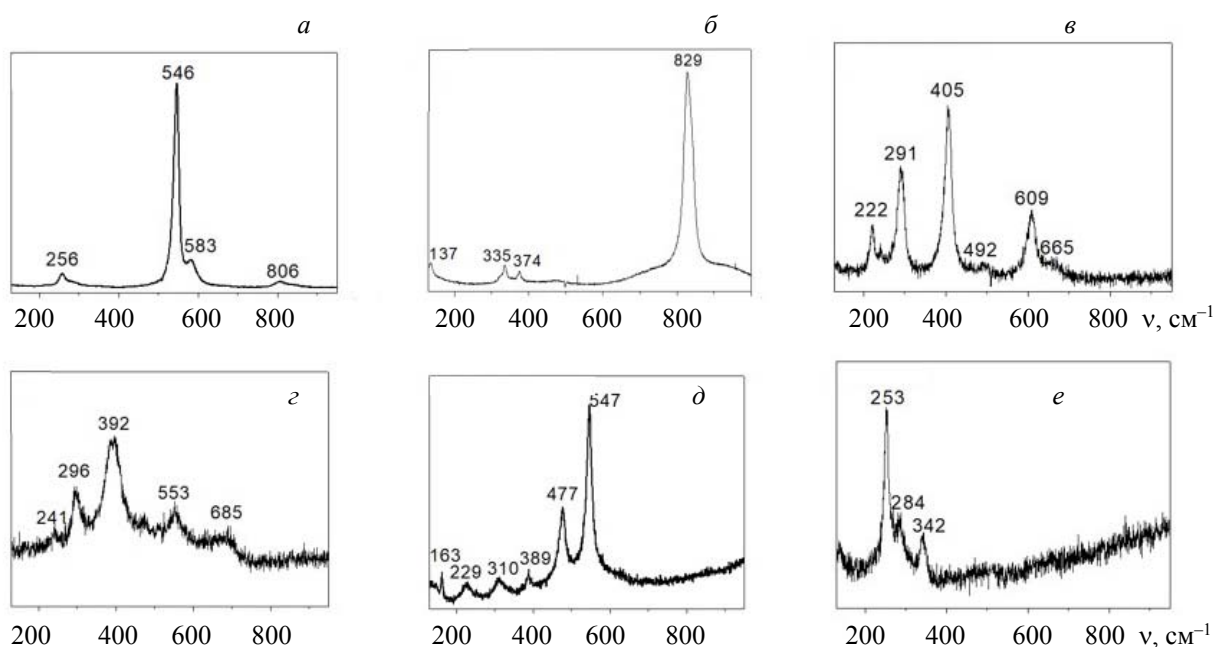


Рис. 3. ГР-спектры ультрамарина (“Никола” 1720 г. Ж-121) (а), желтого хрома (“Тайная вечеря” 1853 г. Ж-408) (б), красной охры (гематита) (“Тайная вечеря” 1853 г. Ж-408) (в), желтой охры (гетита) (“Троица Новозаветная” 1790 г. Ж-56) (г), свинцового сурика (“Библейский сюжет” 1836 г. ДБЖ-453) (д) и киновари (“Спас” 1736 г. Ж-6) (е)

Основным желтым пигментом в изученных образцах живописи являются желтые охры. Открытый Н. Вокеленом в 1816 г. желтый хромовый пигмент получает свое распространение с 1840-х гг. Он идентифицирован в ряде икон этого и более позднего времени.

Зеленые пигменты в иконах XVIII в. встретились лишь в нескольких произведениях. В трех из них (“Ян Непомук” Ж-84, “Апостол Павел” Ж-211 и “Мария Египетская и Зосима” Ж-112) использовался зеленый пигмент на основе меди, но точный состав его применяемыми методами определить не удалось. В четвертом образце (“Богоматерь Будславская” Ж-198) зеленая краска составлялась на основе берлинской лазури и желтых охр. Использование смеси берлинской лазури и желтой охры для получения зеленого цвета продолжалось и в XIX в. Кроме того, идентифицированы глауконит (икона “Варвара” Ж-208, феретрон “Богоматерь с младенцем”/“Чудо Георгия о змие” Ж-325) и ярь-медянка (феретрон “Богоматерь Умиление”/“Неизвестный архиепископ” Ж-140). С конца 1840-х гг. в качестве зеленой краски стали также использовать смесь берлинской лазури и хромовой желтой.

В 1849—1850 гг. началось производство белой масляной краски на основе цинковых белил (ZnO), которые не уступали по свойствам свинцовым белилам, но отличались нетоксичностью и дешевизной при производстве. В исследуемых образцах цинковые белила не обнаружены.

Т а б л и ц а 2. Художественные пигменты, идентифицированные в иконах XVIII и XIX веков

| Цвет | XVIII в. | № в табл. 1 | XIX в | № в табл. 1 |
|------------|--|-------------------|--|--|
| Белый | свинцовые белила ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) | 1—13 | свинцовые белила ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) | 14—41 |
| Черный | жженная кость | 7 | железосодержащий черный пигмент ($(Fe^{3+}, Fe^{2+})Fe^{3+}_2O_4$) | 33 |
| Красный | красные охры (Fe_2O_3 + глинистые минералы) | 1—8, 10—13 | красные охры (Fe_2O_3 + глинистые минералы) | 14—23, 26—41 |
| | киноварь (HgS) | 1—6, 8, 10—13 | киноварь (HgS) | 14, 15, 17, 19—22, 25—30, 32, 33, 35, 36, 38 |
| | свинцовый сурик (Pb_3O_4) | 7 | свинцовый сурик (Pb_3O_4) | 24, 41 |
| Желтый | желтые охры ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ + глинистые минералы) | 1—4, 7—10, 12, 13 | желтые охры ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ + глинистые минералы) | 15, 19—39, 41 |
| | свинцово-оловянистая (Pb_2SnO_4) | 6, 11 | свинцово-оловянистая (Pb_2SnO_4) | 14, 27 |
| | | | желтый хромовый пигмент ($PbCrO_4$) | 28—37, 39, 41 |
| Коричневый | сиена | 5 | сиена | 14, 16, 39, 40 |
| | умбра ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) + $MnO_2 \cdot (nH_2O + Al_2O_3)$ | 6, 10, 11, 13 | умбра ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) + $MnO_2 \cdot (nH_2O + Al_2O_3)$ | 17, 18, 26, 31, 37 |
| Синий | лазурит ($Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$) | 8 | ультрамарин ($Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$) | 16, 36, 39, 41 |
| | азурит ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) | 7 | | |
| | берлинская лазурь ($Fe[Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6]_3$) | 5, 9, 10, 12, 13 | берлинская лазурь ($Fe[Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6]_3$) | 14, 15, 17, 19—26, 28—41 |
| | на основе меди | 1, 5 | на основе меди | 14, 38 |
| Зеленый | на основе меди | 2, 3, 9 | на основе меди | 26, 34 |
| | | | ярь-медянка $Cu(OH)_2 \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$ | 28, 29 |
| | | | глауконит $K[(Al, FeIII), (FeII, Mg)(AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2]$ | 18, 21, 22 |
| | смесь берлинской лазури с желтыми охрами | 5 | смесь берлинской лазури с желтыми охрами | 21—23, 27, 30, 35, 37 |
| | | | смесь берлинской лазури с желтым хромом | 30—32, 34, 36, 39, 41 |

Заключение. Выполненные исследования живописи с применением лазерного эмиссионного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и гигантского комбинационного рассеяния света в сочетании с микроскопическим изучением ее стратиграфии позволили определить пигменты красочных слоев и проследить некоторые закономерности их использования в белорусской иконописи. В XIX в. в связи с успехами химической науки в Европе происходили открытие и синтез большого количества новых пигментов, расширялась палитра и белорусских иконописцев. Основные изменения коснулись применения желтых, синих и зеленых пигментов. Так, основными синими пигментами в иконах первой половины XVIII в. являлись азурит и лазурит. Это дорогие пигменты, поэтому синий цвет на белорусских иконах того времени встречается редко. Во второй половине XVIII в. получает распространение открытая в 1704 г. берлинская лазурь, а в XIX в. этот пигмент обнаруживается почти в каждом произведении. Также в иконах XIX в. встречается, хотя и немного реже, искусственный ультрамарин (промышленное производство с 1827 г.), который пришел на смену лазуриту (натуральному ультрамарину). Азурит же, который часто обнаруживался в иконописи XVI–XVIII вв., не идентифицирован ни в одном исследуемом произведении XIX в. и, вероятно, не применялся в XIX в. Основным желтым пигментом в XVIII и XIX вв. являются желтые охры, использовалась также свинцово-оловянистая желтая краска, а с 1840-х гг. получает распространение желтый хромовый пигмент. Зеленые пигменты в иконах первой половины XVIII в. представляли собой пигмент на основе меди и идентифицировались лишь в нескольких произведениях. Во второй половине XVIII в. наряду с зеленым пигментом на основе меди стала применяться смесь берлинской лазури и желтых охр, которая использовалась и в XIX в. Кроме того, в некоторых произведениях идентифицированы глауконит и ярь-медянка. С конца 1840-х гг. в качестве зеленой краски также использовалась смесь берлинской лазури и хромовой желтой.

Полученные результаты могут быть интегрированы в базу данных материалов белорусской живописи XV–XX вв., постоянное наполнение которой является необходимым условием для успешной атрибуции произведений.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук доценту О. С. Кулакович и Н. М. Кожух за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках развития государственной системы научно-технической информации (ГСНТИ) (договор № 2016-2.5/2016-30-239 от 29.09.2016 г.).

- [1] Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи: уч. пособие для худ. вузов и учащихся худ. уч-щ, под ред. Ю. И. Гренберг, Москва, Изобр. искусство (1987)
- [2] D. Anglos. Appl. Spectrosc., **55**, N 6 (2001) 187A—205A
- [3] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos. Anal. Bioanal. Chem., **387** (2007) 749—760
- [4] Y. Zhang, D. Sun, Y. Yin, Z. Yu, B. Su, Ch. Dong, Maogen. Plasma Sci. Technol., **24** (2022) 084003
- [5] М. Л. Петух, А. А. Янковский. Лазерный спектральный анализ с применением прибора “КОРАЛЛ-1”, препринт Института физики АН БССР, № 119, Минск (1977) 71
- [6] Е. В. Клячковская, Н. М. Кожух, В. А. Розанцев, С. В. Гапоненко. Журн. прикл. спектр., **72**, №. 3 (2005) 371—375 [E. V. Klyachkovskaya, N. M. Kozhukh, V. A. Rozantsev, S. V. Gaponenko. J. Appl. Spectr., **72** (2005) 371—375]
- [7] V. Burakov, V. Kiris, A. Klyachkovskaya, N. Kozhukh, S. Raikov. Microchim. Acta, **156** (2006) 337—342
- [8] E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, O. S. Kulakovich, A. G. Mitskevich, Y. F. Moiseev, V. V. Kiris, A. S. Matsukovich, A. G. Karoza, L. L. Sysoeva, M. V. Belkov. J. Cult. Heritage, **28** (2017) 158—163
- [9] Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам. Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, **60** (1928) 355
- [10] C. V. Raman, K. S. Krishnan. Nature, **121** (1928) 501—502
- [11] I. M. Bell, R. J. H. Clark, P. J. Gibbs. Spectrochim. Acta A, **53** (1997) 2159—2179
- [12] K. Castro, M. Pérez-Alonso, M. D. Rodríguez-Laso, L. A. Fernández, J. M. Madariaga. Anal. Bioanal. Chem., **382** (2005) 248—258
- [13] Infrared and Raman Users Group Spectral Database, Eds. B. A. Price, P. Boris, S. Q. Lomax, **1-2**, IRUG, Philadelphia, PA, USA (2009)
- [14] R. J. Meilunas, J. G. Bentsen, A. Steinberg. Studies Cons., **35** (1990) 33—51
- [15] C. Genestar, C. Pons. Anal. Bioanal. Chem., **382** (2005) 269—274
- [16] J. Senvaitiene, A. Beganskiene, A. Kareiva. Vib. Spectrosc., **37** (2005) 61—67
- [17] M. Bouchard, R. Rachel, M. Carrie, T. Learner. e-PS, **6** (2009) 27—37

- [18] M. L. Franquelo, A. Duran, L. Herrera, M. C. de Haro, J. Pérez-Rodríguez. *J. Mol. Struct.*, **924**, N 6 (2009) 404—412
- [19] A. Martins, A. C. Prud'hom, M. Duranton, A. Haddad, C. Daher, A. Genachte-Le Bail, T. Tang. *Heritage*, **4** (2021) 4205—4221
- [20] L. Burgio, D. A. Ciomartan, R. J. H. Clark. *J. Mol. Struct.*, **405** (1997) 1—11
- [21] R. J. H. Clark, L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, R. Withnall. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **16** (1995) 2577—2582
- [22] S. Bruni, F. Cariatì, F. Casadio, V. Guglielmi. *J. Cult. Herit.*, **4** (2001) 291—296
- [23] M. Bicchieri, M. Nardone, A. Sodo. *J. Cult. Herit.*, **1** (2000) 277—279
- [24] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuilaan. *Chem. Phys. Lett.*, **26** (1974) 163—166
- [25] J. Striova, C. Lofrumento, A. Zoppi, E. M. Castellucci. *J. Raman Spectrosc.*, **37** (2006) 1139—1145
- [26] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld. *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2957—2975
- [27] S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov. *Chem. Phys. Lett.*, **477** (2009) 411—414
- [28] E. Shabunya-Klyachkovskaya. In “Optical Nanospectroscopy. Vol. 3. Applications”, De Gruyter, Berlin (2022) 335—366
- [29] E. Klyachkovskaya, N. Strekal, I. Motevich, S. Vaschenko, A. Harbachova, M. Belkov, S. Gaponenko, Ch. Dais, H. Sigg, T. Stoica, D. Grutzmacher. *Plasmonics*, **6** (2011) 413—418
- [30] Е. В. Клячковская, Н. Д. Стрекаль, И. Г. Мотевич, С. В. Ващенко, М. Я. Валах, А. Н. Горбачева, М. В. Бельков, С. В. Гапоненко. *Опт. и спектр.*, **110** (2011) 53—59 [E. V. Klyachkovskaya, N. D. Strekal, I. G. Motevich, S. V. Vashchenko, M. Ya. Valakh, A. N. Gorbacheva, M. V. Belkov, S. V. Gaponenko. *Opt. Spectr.*, **110** (2011) 48—54]
- [31] E. V. Klyachkovskaya, D. V. Guzatov, N. D. Strekal, S. V. Vaschenko, A. N. Harbachova, M. V. Belkov, S. V. Gaponenko. *J. Raman Spectr.*, **43** (2012) 741—744
- [32] Е. В. Шабуня-Клячковская, С. В. Гапоненко, С. В. Ващенко, В. В. Станкевич, Н. П. Степина, А. С. Мацукович. *Журн. прикл. спектр.*, **81** (2014) 378—382 [E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, S. V. Gaponenko, S. V. Vaschenko, V. V. Stankevich, N. P. Stepina, A. S. Matsukovich. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 399—403]
- [33] E. Shabunya-Klyachkovskaya, O. Kulakovich, S. Vaschenko, D. Guzatov, S. Gaponenko. *Eur. J. Sci. Theol.*, **12**, N 3 (2016) 211—220
- [34] Е. В. Шабуня-Клячковская, Е. В. Корза, Л. Л. Троцюк, А. С. Мацукович, О. С. Кулакович. *Опт. и спектр.*, **122**, № 1 (2017) 66—70
- [35] E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, O. S. Kulakovich, S. V. Gaponenko. *Spectrochim. Acta A*, **222** (2019) 117235
- [36] O. Kulakovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya, L. Trotsiuk, A. Matsukovich, Y. Korza. *J. Raman Spectr.*, **50**, N 7 (2019) 936—944
- [37] С. В. Гапоненко, Е. В. Шабуня-Клячковская, М. В. Бельков. *Журн. прикл. спектр.*, **90**, № 2 (2023) 156—164 [S. V. Gaponenko, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, M. V. Belkov. *J. Appl. Spectr.*, **90**, N 2 (2023) 156—164]
- [38] М. Л. Петух, В. А. Розанцев, А. Д. Широканов, А. А. Янковский. *Журн. прикл. спектр.*, **67**, № 6 (2000) 798—801 [M. L. Petukh, V. A. Rozantsev, A. D. Shirokanov, A. A. Yankovskii. *J. Appl. Spectr.*, **67** (2000) 1097—1101]
- [39] Y. Korza, A. Matsukovich, E. Shabunya-Klyachkovskaya. *Abstr. 61th Int. Conf. Students of Physics and Natural Sciences*, 20—23 March 2018, Vilnius, Lithuania (2018) 232