

Научно-методическое обеспечение
реставрационной отрасли

С.А. Писарева

**Методика
идентификации материалов
грунта и пигментов
произведений живописи**



В.В. Баранов

**Технология поздней русской
иконописи**

Научно-методическое обеспечение реставрационной отрасли

ГОСНИИР
1957

Проект
«Научно-методическое обеспечение реставрационной отрасли»

Министерство культуры Российской Федерации
Государственный научно-исследовательский институт реставрации

С. А. Писарева

МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ГРУНТА И ПИГМЕНТОВ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ЖИВОПИСИ

Серия № 1.

Издания, посвященные 65-летнему юбилею
Государственного научно-исследовательского
института реставрации

В. В. Баранов

**ВЦНИЛКР
ВНИИР 1957
ГОСНИИР 2022 65**

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЗДНЕЙ РУССКОЙ ИКОНОПИСИ



МОСКВА «ИНДРИК» 2022

УДК 73/76
П 34

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

Редактор: И. В. Лебедева

**Писарева С. А. Методика идентификации материалов грунта
и пигментов произведений живописи; Баранов В. В. Технология
поздней русской иконописи: Научное издание. – 2-е изд. –
М.: Индрик, 2022. – 88 с.**

ISBN 978-5-91674-684-6

Книга состоит из двух частей. В первой части представлена Методика, разработанная в Лаборатории физико-химических исследований ГОСНИИР. На протяжении более сорока лет она используется для аналитического определения состава художественных материалов – пигментов и наполнителей грунтов. Ключевой момент методики – использование комплекса методов физико-химического анализа, что является непременным условием получения достоверного результата при определении химического состава материалов в произведениях искусства. В таблицах представлены данные о начале производства и использования в живописи всех известных на сегодняшний день пигментов. Во второй части публикуется статья, в которой содержатся сведения о технологии произведений поздней русской иконописи.

ISBN 978-5-91674-684-6
© ФГБНИУ «ГОСНИИР», 2022
© Писарева С. А., Баранов В.В., 2022
© Издательство «Индрик», 2022

Содержание

Вступительное слово	7
<i>С. А. Писарева</i> МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ГРУНТА И ПИГМЕНТОВ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ЖИВОПИСИ	9
Предисловие	11
Пигменты	13
Белые пигменты	13
Красные и оранжевые пигменты	20
Жёлтые пигменты	26
Зелёные пигменты	34
Синие пигменты	41
Фиолетовые пигменты	48
Коричневые пигменты	51
Чёрные пигменты	53
Металлические пигменты	55
Список литературы	57
Приложение Таблицы открытия и производства художественных пигментов	58
<i>В. В. Баранов</i> ТЕХНОЛОГИЯ ПОЗДНЕЙ РУССКОЙ ИКОНОПИСИ	77
Список сокращений	86
Литература	87

Дорогие друзья!

Данная книга подготовлена и издана в рамках проекта «Научно-методическое обеспечение реставрационной отрасли» и является одной из серии изданий, посвящённых 65-летию Государственного научно-исследовательского института реставрации.

Подготовленное специалистами ГОСНИИР второе издание рассказывает об исследованиях пигментов произведений живописи на основе уникальной комплексной методики физико-химического анализа, разработанной специалистами ГОСНИИР. Что крайне важно, эта технология позволяет получать наиболее точный результат для определения времени и места создания художественного произведения, и даже принадлежности неизвестных работ тому или иному мастеру или, напротив, оспорить такое авторство.

Книга, несомненно, будет интересна и полезна реставраторам, музейным хранителям, историкам искусства, художникам, студентам профильных художественных вузов, исследователям, изучающим живописные материалы и технологии.

Директор ГОСНИИР



Д.Б. Антонов

С. А. Писарева

**МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ
МАТЕРИАЛОВ ГРУНТА И ПИГМЕНТОВ
ПРОИЗВЕДЕНИЙ ЖИВОПИСИ**

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методика лабораторного анализа материалов грунта и пигментов красочного слоя произведений живописи разработана в Лаборатории физико-химических исследований ГосНИИР в результате многолетней практики исследования художественных произведений разного времени.

Химический состав грунта различен в произведениях разных художественных школ и на разных этапах исторического развития станковой живописи. И поскольку определение его состава может объективно свидетельствовать о времени и месте создания произведения, его исследование – неперемное условие и один из главных моментов технологического изучения произведения.

Важнейший этап исследования, в котором наиболее полно выражена специфика выбора материалов и технических приёмов живописи, присущих определённым эпохам, художественным школам и отдельным мастерам, – определение пигментного состава красочного слоя.

В наши дни были установлены определённые закономерности в составе и использовании материалов живописи, обладающих *датирующими признаками*, что дало возможность говорить не только о том, когда и где было создано исследуемое произведение, но и высказать предположение о принадлежности неизвестных работ тому или иному мастеру или, напротив, отрицать такую возможность.

Настоящая методика предусматривает проведение исследования комплексом методов физико-химического анализа в следующей последовательности.

1. Исследование целесообразно начать с рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) поверхности картины, позволяющего судить о присутствии в ней тех или иных химических элементов и *предварительно* о пигментном составе анализируемого участка красочного слоя. При этом надо учитывать, что в рентгеновском спектре исследуемого участка могут присутствовать элементы нижних красочных слоев и грунта.

2. Отбор проб грунта и красочного слоя для последующего исследования проводят под бинокулярным микроскопом с помощью препаровальной иглы в отражённом свете при увеличении 25х. Величина пробы должна быть достаточной, чтобы определить её состав, а количество проб определяется разнообразием цветных участков.

3. Под микроскопом в отражённом свете определяют стратиграфию пробы, подготавливают её к исследованию в поляризационном микроскопе и, при необходимости, к исследованию другими методами анализа; проводят микрохимический анализ.

4. Ключевым моментом идентификации состава материала служит исследование в поляризационном микроскопе. Этот метод позволяет

увидеть все компоненты, составляющие пробу, отличить неорганические пигменты от органических, оценить класс минералов (силикаты, сульфаты, карбонаты); сравнивая частицы пробы с эталонами, определить ряд минералов и отличить природные минералы от их искусственных аналогов.

5. В случаях, когда исследование в поляризованном свете из-за схожих оптических характеристик не позволяет определить пигменты однозначно, применяют такие аналитические методы, как качественный микрохимический анализ, элементный или структурный анализы.

Микрохимические тесты определения пигментов описаны ниже. А элементный (эмиссионный и микрорентгеноспектральный), структурный (рентгеновская дифракция) и молекулярный спектральный (ИК-спектроскопия) анализы проводят по стандартным методикам, сравнивая полученный результат с соответствующими таблицами эталонов.

ПИГМЕНТЫ

Белые пигменты

Свинцовые белила. Цинковые белила. Титановые белила. Баритовые белила. Литопон. Сульфатные белила. Сурьмяные белила. Оловянные белила. Мел. Кальцит. Гипс. Каолин

Свинцовые белила – гидроцеруссит $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ и церуссит PbCO_3 .

РФА. Обнаружение Pb.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. В поляризованном свете в зависимости от способа получения – точечные светящиеся частицы, мелкие игольчатые кристаллы (призмы с пирамидами на концах), крупные монокристаллы (призмы с пирамидами на концах и бипирамиды), либо тонкодисперсный порошок.

Микрохимический тест. Со вспениванием растворяются в минеральной кислоте, выделяя углекислый газ CO_2 . В раствор переходит ион Pb^{2+} .

Обнаружение Pb^{2+} . Обычная реакция с 3% раствором йодистого калия KJ, в результате которой выпадают ярко-жёлтые блестящие кристаллы йодида свинца PbJ_2 , недостаточно чувствительна (предел обнаружения 0,2 мкг). Поэтому её следует проводить в уксуснокислой среде (применение азотной кислоты может привести к выделению кристаллического йода, что затруднит анализ, а также понизит чувствительность реакции). Если проба очень мала, проводят высокочувствительную реакцию образования сернокислого свинца PbSO_4 . На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, рядом – маленькую каплю концентрированной серной кислоты H_2SO_4 , затем капли соединяют стеклянной палочкой. Каплю упаривают до начала выделения белых паров и оставляют для охлаждения на 10–15 минут. Сульфат свинца выделяется в виде мелких призм ромбической формы. При значительном содержании свинца получают сложные ветвистые кристаллы крестообразной формы.

Предел обнаружения 0,04 мкг Pb^{2+} . Предельное разбавление 1:25 000.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Pb (определение Zn и Pb и их соотношения – в красках произведений XX в.).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 310°C церуссит, а при t 800–1 000°C гидроцеруссит переходят в жёлтый оксид свинца PbO – **массикот**.

Структурный анализ. Позволяет отличить гидроцеруссит от церуссита и определить их смесь.

Цинковые белила – оксид цинка ZnO.

РФА. Обнаружение Zn.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсный порошок; низкая интерференционная окраска; в скрещенных николях – скопления мельчайших частиц, дающих опаловую (непрозрачную белую) окраску.

Микрохимический тест. Хорошо растворяются в азотной кислоте при нагревании, медленно – без нагревания, частицы как бы тают, растворяясь от краёв к центру.

Обнаружение Zn²⁺. К капле азотнокислого раствора прибавляют каплю 0,1% раствора сульфата меди и каплю тетрароданомеркуриата аммония NH₄[Hg(CNS)₄]. (Для приготовления реактива растворяют 2,7 г хлористой ртути HgCl₂ и 3 г роданида аммония NH₄CNS в 100 мл воды). Образуется фиолетовый осадок двойной соли тетрароданомеркуриата меди и цинка Cu[Hg(CNS)₄]·Zn[Hg(CNS)₄].

Предел обнаружения 0,1 мкг Zn²⁺. Предельное разбавление 1:10 000.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Zn (определение Ti – в красках произведений XX в.).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняются.

Элементный анализ. Определение Zn.

Структурный анализ.

Титановые белила – диоксид титана TiO₂ (анатаз или рутил).

РФА. Обнаружение Ti, если TiO₂ присутствует в достаточно толстом слое краски. Из-за наложения на основные линии титана линий бария, как правило, обязательна проверка присутствия Ti методами элементного анализа.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. TiO₂ – трудно диагностируемое в проходящем свете вещество, позволяющее только предполагать присутствие титана. В скрещенных николях – тонкодисперсное вещество, из-за высокого показателя преломления частицы выглядят тёмными, непрозрачными. Обязательно подтверждение методами элементного анализа.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Ti, если использован чистый диоксид титана, а также Ba, Ca, Zn в различных композитных титановых белилах – в смеси TiO₂ с сульфатом бария или кальция, или оксидом цинка.

Структурный анализ.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняются.

Микрохимический тест. Химически инертны, не растворяются в воде, в органических и большинстве неорганических кислот. Отличаются стойкостью к действию диоксида серы SO₂ и сероводорода H₂S. С концентрированной серной и плавиковой кислотами диоксид титана образует сульфаты и фториды титана.

Обнаружение Ti (IV). К капле сернокислого раствора добавляют каплю 3% раствора перекиси водорода H₂O₂. В зависимости от концентрации титана раствор окрашивается в более или менее интенсивный жёлтый цвет.

Предел обнаружения 2 мкг Ti (IV). Предельное разбавление 1:5 000 000.

Баритовые белила, бланфикс – сульфат бария BaSO₄.

Природный минерал – барит и искусственный аналог – бланфикс.

РФА. Обнаружение Ba. Обязательна проверка на присутствие Ti методами элементного анализа из-за наложения основных линий. Часто, как природная примесь, присутствует Sr.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Крупные кристаллы, часто в виде осколков прямоугольной или неопределённой формы; интерференционная окраска – от белой до серой.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Ba и Sr.

Дополнительные методы.

Термический тест. При прокаливании не меняются.

Микрохимический тест. Не растворяются в воде, неорганических кислотах и щелочах. Для перевода в раствор частицу пигмента сплавляют в небольшом тигле с пятикратным количеством углекислого натрия Na₂CO₃. После охлаждения плав несколько раз промывают водой, затем растворяют в соляной кислоте HCl (в отношении 1:2). В растворе проводят обнаружение иона Ba²⁺.

Обнаружение Ba²⁺. Каплю солянокислого раствора выпаривают досуха, смачивают каплей уксусной кислоты; рядом помещают каплю раствора бихромата калия. Капли соединяют стеклянной палочкой. При этом образуются светло-жёлтые кристаллы хромата бария в виде кубиков, квадратных и прямоугольных пластинок.

Предел обнаружения 0,08 мкг Ba²⁺. Предельное разбавление 1:12 500.

Структурный анализ.

Литопон – механическая смесь сульфата бария $BaSO_4$ и сульфида цинка ZnS .

РФА. Обнаружение **Ba, Zn**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсный порошок, по оптическим характеристикам схож с титановыми белилами.

Микрохимический тест. Не подвержен действию щёлочи. Под действием неорганических кислот происходит разложение сульфида цинка с выделением сероводорода H_2S , который можно обнаружить по запаху, а также с помощью реакции на сульфид-ион с нитратом серебра $AgNO_3$. В отличие от титановых белил, литопон под действием $AgNO_3$ становится коричневым (титановые белила остаются белыми). После растворения пробы в кислоте проводят обнаружение иона Zn^{2+} (см. *Цинковые белила*); нерастворимый остаток исследуют так же, как в случае баритовых белил (см. *Баритовые белила*).

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение **Ba, Zn и S**.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ C$ не меняется.

Структурный анализ.

Сульфатные белила – основной сульфат свинца $PbO \cdot 2PbSO_4$, нейтральный сульфат $PbSO_4$, основной сульфит $3PbSO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

РФА. Обнаружение **Pb**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсные порошки; в скрещенных николях интерференционная окраска существенно ниже, чем у обычных свинцовых белил – основного карбоната свинца.

Микрохимический тест. Растворяются в минеральных кислотах без выделения пузырьков газа, что отличает их от обычных свинцовых белил. В растворе проводят обнаружение иона Pb^{2+} (см. *Свинцовые белила*).

Рентгеновская дифракция. Для надёжной идентификации и установления точной химической формулы.

Дополнительные методы.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение **Pb, S**.

Сурьмяные белила – оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 .

РФА. Обнаружение **Sb**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Дисперсный пигмент; в проходящем свете – непрозрачные тёмные комки; в скрещенных николях – низкая интерференционная окраска.

Микрохимический тест. Плохо растворяются в минеральных кислотах. После растворения пробы в соляной кислоте HCl (в отношении 1:1) проводят обнаружение сурьмы.

Обнаружение Sb (III). В каплю исследуемого раствора вводят кристаллик йодистого калия KJ , а через некоторое время – кристаллик хлористого цезия $CsCl$. В присутствии сурьмы образуются оранжево-красные кристаллы иодида цезия и сурьмы Cs_2SbJ .

Предел обнаружения $0,01$ мкг Sb (III). Предельное разбавление 1:100 000.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ C$ не меняются.

Элементный анализ. Определение **Sb**.

Структурный анализ.

Оловянные белила – оксид олова SnO_2 .

РФА. Обнаружение **Sn**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Дисперсный пигмент; в проходящем свете – непрозрачные тёмные комки; в скрещенных николях – низкая интерференционная окраска.

Микрохимический тест. Растворяются в минеральных кислотах при нагревании.

Обнаружение Sn (IV). Для обнаружения олова частицу пигмента растворяют в капле концентрированной азотной кислоты при нагревании и выпаривают досуха. Затем добавляют каплю царской водки (смесь одного объёма концентрированной азотной кислоты HNO_3 с тремя объёмами концентрированной соляной кислоты HCl) и медленно нагревают до сухого состояния. Операцию повторяют трижды. Заключительную обработку проводят концентрированной соляной кислотой. В каплю полученного раствора вносят кристаллик хлористого рубидия $RbCl$ или хлористого цезия $CsCl$. В присутствии олова вокруг кристаллика появляется облачко осадка трудно растворимой соли $Rb_2[SnO_6]$ или соли $Cs_2[SnO_6]$, кристаллы которых имеют вид мелких октаэдров.

Предел обнаружения $0,05$ мкг Sn (IV). Предельное разбавление 1:20 000.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ C$ не меняются.

Элементный анализ. Определение **Sn**.

Структурный анализ. Определение SnO_2 .

Мел и кальцит – карбонат кальция CaCO_3 .
РФА. Обнаружение Ca.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Определение в пробе различных природных и искусственных форм кальцита.

Карбонат кальция природного происхождения (кальцит, известняк, мрамор). В проходящем поляризованном свете – осколки бесцветных кристаллов с острыми краями; в скрещенных николях – высокая радужная интерференционная окраска.

Мел. Отличается от других видов кальцита присутствием в пробе фрагментов скелетов одноклеточных водорослей – кокколитов, имеющих характерную форму, позволяющую диагностировать его только с помощью поляризационного микроскопа, не требуя дополнительных исследований.

Известковые белила. Отличаются от других минералов кальцита характерной морфологией частиц, несколько напоминающих мел, но не являющихся кокколитами, а также имеющих низкую интерференционную окраску, не свойственную природным карбонатам кальция. Поляризационная микроскопия – достаточный метод идентификации известковых белил, изредка встречающихся в грунтах картин.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 800–1 000°C CaCO_3 переходит в CaO , не меняя цвета.

Микрохимический тест. Все формы кальцита со вспениванием растворяются в кислотах с бурным выделением углекислого газа CO_2 . В растворе присутствуют ионы Ca^{2+} .

Обнаружение Ca^{2+} . Одна из наиболее чувствительных и характерных реакций на кальций – реакция образования кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и отдельно – каплю 2 н раствора кислоты H_2SO_4 . Капли соединяют при помощи капли воды. Через несколько минут в водной зоне выпадают кристаллы гипса, имеющие вид игл и розеток.

Предел обнаружения 0,04 мкг иона Ca^{2+} . Предельное разбавление 1:25 000.

Элементный анализ. Определение Ca.

Структурный анализ. Определение во всех разновидностях карбоната кальция CaCO_3 – кальцита или арагонита.

Гипс дигидрат – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **полуводный гипс** – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **ангидрит** – CaSO_4 .

РФА. Обнаружение Ca, S.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Кристаллы гипса имеют низкий показатель преломления (практически сливаются в проходящем поляризованном свете с канадским бальзамом), характерную форму в виде плоских столбчатых частиц или игл (в случае ангидрита) и низкую серую интерференционную окраску.

Микрохимический тест. В отличие от мела и свинцовых белил, гипс растворяется в концентрированной азотной кислоте только при нагревании и без выделения газа. В растворе присутствуют ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} .

Обнаружение Ca^{2+} . По краям капли через некоторое время образуются характерные игольчатые кристаллы гипса. Это одна из самых характерных реакций на гипс.

Предел обнаружения 0,04 мкг Ca^{2+} . Предельное разбавление 1:25 000.

Обнаружение SO_4^{2-} . Если к капле исследуемого раствора прибавить каплю 1% раствора ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 5% уксусной кислоте CH_3COOH , то выпадает осадок сернокислого свинца PbSO_4 , кристаллы которого имеют форму дендритов и ромбов.

Предел обнаружения 0,02 мкг SO_4^{2-} . Предельное разбавление 1:50 000.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Ca и S.

Дополнительные методы.

Структурный анализ. Определение $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 – в случае, когда установление точной формулы сульфата кальция имеет принципиальное значение (например, при исследовании средневековой живописи).

Термический тест. При t более 100°C гипс дигидрат превращается в полуводный гипс, а при t 300–400°C, как и полуводный гипс, переходит в ангидрит; ангидрит при прокаливании не меняется. Все формы сульфата кальция не меняют окраску при прокаливании.

Каолин (белая глина) – алюмосиликат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, основной компонент – минерал каолинит.

Редко встречающийся в живописи материал. Использовался в качестве добавок в грунты картин XVII в., а также для фабричных грунтов XIX–XX вв.

РФА. Обнаружение Al и Si.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные частицы неопределённой формы; низкая интерференционная окраска.

Рентгенофазовый анализ. Определение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ цвет не меняется.

Микрохимический тест. Не растворяется в кислотах. Поэтому сухую крупинку пигмента сплавляют со смесью безводных карбонатов натрия Na_2CO_3 и калия K_2CO_3 для получения растворимых алюмината натрия NaAlO_2 и силиката натрия Na_2SiO_3 . Полученную массу растворяют в горячей воде. В растворе проводят обнаружение алюминия и кремния.

Обнаружение Si (IV). К капле раствора, перенесённой на фильтр, добавляют каплю раствора молибдата аммония, получаемого путём прибавления к $0,05$ г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 35 мл азотной кислоты и 100 мл воды. После высушивания над электрической плиткой прибавляют каплю насыщенного раствора бензидина в 30% уксусной кислоте. Полученное пятно обрабатывают в парах аммиака. Посинение указывает на присутствие в пробе кремния.

Предел обнаружения $0,1$ мкг Si (IV). Предельное разбавление $1:500\ 000$.

Обнаружение Al^{3+} . К капле раствора прибавляют каплю разбавленной соляной кислоты HCl , наносят на фильтр, высушивают пятно и обрабатывают спиртовым раствором кварцетина. В УФ-лучах наблюдается характерное свечение лимонного цвета.

Предел обнаружения $0,005$ мкг Al^{3+} . Предельное разбавление $1:1\ 000\ 000$.

Элементный анализ. Определение Al и Si.

Красные и оранжевые пигменты

Свинцовый сурик. Киноварь. Реальгар. Красная охра. Кадмий красный и оранжевый (сульфид). Кадмий красный и оранжевый (сульфид-селенид). Кадмиевая киноварь красная и оранжевая. Оранжевый хром. Красные органические пигменты

Свинцовый сурик – двойной оксид свинца Pb (II) и Pb (IV) состава $2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$.

РФА. Обнаружение Pb.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Оранжевые кристаллы без определённой формы; в скрещенных николях – голубая интерференционная окраска, не свойственная другим красным и оранжевым пигментам.

Термический тест. При t 600°C сурик переходит в жёлтый оксид свинца PbO – **массикот**.

Микрохимический тест. Хорошо растворяется в минеральных кислотах при нагревании. При взаимодействии с соляной кислотой образуется белый творожистый осадок хлористого свинца PbCl_2 . Определение сурика заключается в обнаружении в растворе пигмента иона Pb^{2+} (см. *Свинцовые белила*).

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Pb.

Структурный анализ.

Киноварь – сульфид ртути HgS .

Природный минерал – цинабарит и искусственный аналог.

РФА. Обнаружение Hg.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Крупные прозрачные тёмно-красные кристаллы – для пигмента из природного минерала и тонкодисперсный порошок – для искусственного аналога; в скрещенных николях прозрачность сохраняется, цвет становится более ярким. По оптическим характеристикам искусственный пигмент схож с красным сульфид-селенидом кадмия, но частицы красного кадмия в скрещенных николях непрозрачны.

Термический тест. При t 659°C возгоняется (исчезает).

Микрохимический тест. Стойка по отношению к кислотам и щелочам, растворяется только в царской водке. Будучи сульфидом, киноварь под действием кислот выделяет сероводород H_2S , который можно обнаружить по запаху, а также с помощью микрохимических реакций (см. *Ультрамарин*).

Обнаружение Hg (II). К капле раствора, содержащего ртуть, прибавляют каплю смеси концентрированных растворов роданида аммония NH_4CNS и нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. При этом образуются тёмно-синие кристаллы тетрароданомеркуриата кобальта $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде игл, призм, сростков. Так как обычно приходится работать с малыми количествами вещества, каплю раствора выпаривают досуха, затем смачивают реагентом.

Предел обнаружения $0,04$ мкг Hg (II). Предельное разбавление $1:25\ 000$.

Дополнительные методы.

Структурный анализ.

Реальгар – сульфид мышьяка As_4S_4 .

Природный минерал.

РФА. Обнаружение As.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные оранжевые частицы без определённых форм; в скрещенных николях основная масса – непрозрачные оранжевые частицы, но в отдельных кристаллах центр чёрный.

Термический тест. При t 534°C возгоняется (исчезает).
Микрорентгеноспектральный анализ. Определение As, S.

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Плохо растворяется в концентрированных кислотах и щелочах. Будучи сульфидом, реальгар под действием кислот выделяет сероводород H_2S , который можно обнаружить по запаху, а также с помощью микрохимических реакций (см. *Ультрамарин*). Для идентификации реальгар растворяют в концентрированной азотной кислоте.

Обнаружение As (V). К капле раствора, содержащего мышьяк, добавляют каплю азотной кислоты и крупинку молибдата аммония. При этом образуется жёлтый кристаллический осадок молибдата-арсената аммония $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3$ в виде мелких кубов и октаэдров.

Предел обнаружения 0,2 мкг As (V). Предельное разбавление 1:15 000.

Элементный анализ. Определение As.

Структурный анализ.

Красная охра – природный пигмент: Fe_2O_3 + глинистые минералы, или карбонатная охра: $Fe_2O_3 + CaCO_3$.

Красные железистоокисные пигменты получают также прокаливанием жёлтых охр (**охра жжёная**) при высоких температурах.

РФА. Обнаружение Fe, Si, Al+Ca – в случае карбонатной охры.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Дисперсные частицы разных оттенков – от красного до красно-коричневого и бурого, бесцветные силикаты и кварц, или агломерат с карбонатным минералом (кальцитом) – карбонатная охра; либо тёмно-красные кристаллы – гематит.

Микрохимический тест. Плохо растворяется в кислотах. Для растворения частицу пигмента нагревают в концентрированной соляной кислоте. В растворе проводят обнаружение иона Fe^{3+} (см. *Берлинская лазурь*).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется.

Элементный анализ. Определение Fe, Fe+ алюмосиликатный набор элементов Fe и Ca.

Кадмий красный и оранжевый – сульфид кадмия CdS.

РФА. Обнаружение Cd.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсный порошок красного

цвета, не такой тёмный, как сульфид-селенид кадмия, и более дисперсный; при рабочем увеличении 360х невозможно увидеть форму кристаллов.

Термический тест. При t 980°C переходит в CdO и коричневеет.

Микрохимический тест. Не растворяется в щелочах и разбавленных соляной и серной кислотах. В концентрированных кислотах и разбавленной азотной кислоте растворяется с выделением сероводорода H_2S , который можно обнаружить по запаху. В растворе определяют ион S^{2-} . Сухую частицу испытывают на S^{2-} . В растворе проводят обнаружение иона Cd^{2+} .

Обнаружение S^{2-} . К частице пигмента добавляют каплю разбавленной азотной кислоты HNO_3 (в отношении 1:2) и кристаллик нитрата серебра $AgNO_3$. При этом образуется сульфид серебра, и частица становится чёрной.

Обнаружение Cd^{2+} . В каплю нейтрального раствора помещают крупинку щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ или оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. В присутствии кадмия образуется бесцветный кристаллический осадок оксалата кадмия $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ в виде призм и ромбов.

Предел обнаружения 0,35 мкг Cd^{2+} . Предельное разбавление 1:3 000.

Микрорентгеноспектральный анализ. Cd, S.

Дополнительные методы.

Структурный анализ.

Кадмий красный и оранжевый – сульфид-селенид кадмия $CdS \cdot nCdSe$.

Чем больше в пигменте содержится селена, тем более красный оттенок он имеет. В состав красок входит нейтральный наполнитель – бланфикс $BaSO_4$.

Красный кадмий получают также в виде **красного кадмопона** $CdS \cdot nCdSe + BaSO_4$.

РФА. Обнаружение Cd, Se, Ba.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Мелкие прозрачные тёмно-красные кристаллы; в скрещенных николях – также тёмно-красные, но непрозрачные. Красный кадмий сульфид-селенид похож на тонкодисперсную киноварь, частицы которой прозрачны в скрещенных николях.

Термический тест. При t 980°C переходит в CdO и коричневеет.

Микрохимический тест. Не растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах. Концентрированные кислоты растворяют пигмент с выделением сероводорода и селеноводорода. Сухую частицу испытывают на S^{2-} . В растворе проводят обнаружение ионов Cd^{2+} и Se (II).

Обнаружение S^{2-} (см. Кадмий красный и оранжевый, сульфид).

Обнаружение Se (II). На фильтровальную бумагу помещают немного порошка тиомочевины, затем – каплю исследуемого раствора. При этом образуется оранжево-красный элементарный селен. Реакции мешают нитраты. Предел обнаружения 0,05 мкг Se (II). Предельное разбавление 1:1 000 000.

Дополнительные методы.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Cd, Se, S, Ba.
Структурный анализ.

Кадмиевая киноварь красная и оранжевая – сульфид ртути и кадмия $CdS \cdot nHgS$.

Цвет и оттенки пигмента зависят от соотношения Cd и Hg.
РФА. Обнаружение Cd, Hg.

Необходимые и достаточные методы.

Микрохимический тест. В разбавленных неорганических кислотах не растворяются (см. Киноварь и Красный кадмий).

Дополнительные методы.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Cd, Hg, S.
Структурный анализ.

Оранжевый хром – основной хромат свинца $PbCrO_4 \cdot PbO$.

Природный минерал – крокоит и искусственный аналог. Пигмент от светло-оранжевого до красного цвета в зависимости от дисперсности частиц: чем больше размер частиц, тем он темнее.

РФА. Обнаружение Pb, Cr.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Оранжевые кристаллы, как правило, столбчатой формы; в скрещенных николях – высокая интерференционная окраска.

Термический тест. При t более $600^\circ C$ разлагается до PbO и CrO_3 и чернеет.

Микрохимический тест. В неорганических кислотах и концентрированных щелочах растворяется полностью, к действию разбавленных щелочей стоек. После растворения в кислоте проводят обнаружение иона Pb^{2+} (см. Свинцовые белила) и бихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$.

Обнаружение $Cr_2O_7^{2-}$. Частицу пигмента растворяют в 30% уксусной кислоте. В полученный раствор вводят кристалл нитрата серебра $AgNO_3$, в результате чего образуются красно-оранжевые кристаллы бихромата серебра $Ag_2Cr_2O_7$. Реакции мешают большие количества хлоридов.

Предел обнаружения 0,025 мкг $Cr_2O_7^{2-}$. Предельное разбавление 1:80 000.

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Pb, Cr.
Структурный анализ.

Красные органические пигменты¹

Существует целая группа красящих веществ, использовавшихся для крашения текстильных волокон. Многие из этих красителей нашли применение и как пигменты в живописи. Красящее вещество получали экстракцией из различных растений или из высушенных телец насекомых. Существовал и иной способ приготовления красных органических пигментов – краситель извлекали из уже окрашенных тканей. В этом случае при исследовании пигмента обнаруживают остатки окрашенных текстильных волокон. Ниже приводятся наиболее распространенные в живописи красные органические пигменты.

Античный пурпур – красно-фиолетовый пигмент. Источник получения: железы морских моллюсков из родов *Murex* и *Purpura*.

Краплак – красно-вишнёвый пигмент. Источник получения: корни марены красильной *Rubia tinctoria*.

Искусственный краплак – ализарин, синтезированный в 1868 г., более светостойкий и дешёвый.

Кошениль – красно-вишнёвый пигмент. Источник получения: кошениль («канцелярское семя») – самки насекомых, живущих на некоторых видах кактусов в Центральной Америке.

Кермес – красно-вишнёвый пигмент. Источник получения: кермес (червец) – самки насекомых, живущих на корнях некоторых растений: на дубах в Южной Европе и Северной Африке, на различных травах в Армении и Персии, на клубнике и ежевике в Центральной России и др.

Красное дерево, или бразильское дерево – красно-коричневый пигмент. Источник получения: сок деревьев вида *Caesalpinia* (Ямайка, Бразилия, Азия, Филиппины).

РФА. При идентификации органических пигментов не применяют.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Будучи изотропными, отличаются от минеральных пигментов тем, что в скрещенных николях становятся чёрными, то есть сливаются с канадским бальзамом.

Методы хроматографического анализа, ИК- и УФ-спектроскопия. Для индивидуальной идентификации красных органических пигментов.

¹ Сведения о красных органических пигментах взяты из работы В. П. Голикова [1].

Жёлтые пигменты

Жёлтая охра. Сиена. Аурипигмент. Свинцово-оловянистая жёлтая. Неаполитанская жёлтая. Массикот. Жёлтый кадмий. Жёлтый хром. Цинковая жёлтая. Стронциановая жёлтая. Баритовая жёлтая. Жёлтый ультрамарин. Йодистая жёлтая. Индийская жёлтая. Кобальт жёлтый. Римская жёлтая. Патентованная жёлтая

Жёлтая охра и сиена.

Охра – гидроксид железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ + глинистые минералы.

Природный пигмент и искусственный аналог. Окраска пигмента обусловлена присутствием минералов Fe (III).

Сиена – природный земляной пигмент, отличающийся от охры присутствием небольшого количества соединений марганца.

РФА. Обнаружение Fe, Al, Si – для природного пигмента; Fe – для искусственного пигмента; еще и Mn – для сиены.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Дисперсные пигменты, отдельные частицы иногда различимы. Для природных пигментов характерно присутствие глинистых минералов – прозрачных бесцветных частиц с низкой серой интерференционной окраской и кварца. Искусственно получаемые охры (**марсы**) представлены прозрачными жёлто-бурыми частицами с округлыми краями, сохраняющими в скрещенных николях прозрачность и цвет.

Микрохимический тест. Растворяются в кислотах. В растворе проводят обнаружение иона Fe^{3+} (см. Берлинская лазурь).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 250–300°C переходит в Fe_2O_3 и становится красно-коричневым.

Обнаружение Mn (IV) (для сиены). На фильтровальную бумагу помещают каплю аммиачного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, а затем – каплю анализируемого раствора. В присутствии марганца появляется тёмное пятно, которое при нагревании становится более отчётливым. (Для приготовления реактива к насыщенному раствору нитрата серебра добавляют концентрированный аммиак до растворения первоначально выпавшего осадка; затем добавляют такой же объём аммиака.)

Предел обнаружения 0,05 мкг Mn (IV). Предельное разбавление 1:1 000 000.

Элементный анализ. Определение Fe, Al, Si; Fe, Al, Si, Mn – для сиены.

Структурный анализ.

Аурипигмент – сернистый мышьяк As_2S_3 .

Природный минерал.

РФА. Обнаружение As.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные кристаллы, таблитчатые, короткопризматические, слоистые; в скрещенных николях – высокая интерференционная окраска.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t более 500°C возгоняется (исчезает).

Микрохимический тест. Разлагается под действием концентрированной азотной кислоты с выделением сероводорода H_2S . В растворе проводят обнаружение ионов S^{2-} (см. Жёлтый кадмий) и As (V) (см. Реальгар).

Элементный анализ. Определение As.

Структурный анализ.

Свинцово-оловянистая жёлтая – станнат свинца: тип I – Pb_2SnO_4 и тип II – $PbSn_2SiO_7$.

Искусственный пигмент.

РФА. Обнаружение Pb, Sn – для пигмента I типа; Pb, Sn, Si – для пигмента II типа. Единственные бледно-жёлтые пигменты, содержащие в своём составе Pb и Sn.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсные пигменты; в проходящем свете – непрозрачные тёмные скопления частиц, не различимых по цвету и форме; в скрещенных николях – молочно-желтоватая окраска комков. Наличие Pb и Sn и поляризационная микроскопия позволяют определить свинцово-оловянистую жёлтую I типа. Так как наличие кремния, в силу его распространённости, не является достаточным для подтверждения свинцово-оловянистой жёлтой II типа, необходим структурный анализ.

Рентгеновская дифракция. Определение Pb_2SnO_4 и $PbSn_2SiO_7$.

Термический тест. При t 900°C переходят в $SnO_2 + PbO$, не меняя цвета.

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Определяет присутствие свинца и олова. Оба типа пигмента не растворяются в разбавленных минеральных кислотах. При нагревании с концентрированной кислотой растворяются, но очень медленно.

Обнаружение Sn (IV) (см. Оловянные белила).

Обнаружение Pb²⁺. Каплю раствора, полученного многократным растворением частицы пигмента в кислотах, выпаривают досуха и обрабатывают каплей разбавленной уксусной кислоты. В растворе проводят обнаружение иона свинца (см. *Свинцовые белила*).

Неаполитанская жёлтая – свинцовая соль сурьмяной кислоты непостоянного состава. В общем виде может быть представлена формулой: $Pb_ySb_{2-x}O_7(2 < y < 3; 0 < x < 1)$.

Искусственный пигмент. Природный минерал – биндгеймит в живописи, по-видимому, не использовался.

РФА. Обнаружение **Pb, Sb**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсные пигменты; в проходящем свете – непрозрачные тёмные скопления частиц, не различимых по цвету и форме; в скрещенных николях – молочно-желтоватая окраска комков.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется.

Микрохимический тест. Растворяется в царской водке при нагревании. В растворе проводят обнаружение ионов Pb^{2+} (см. *Свинцовые белила*) и Sb (III).

Обнаружение Sb (III). В каплю исследуемого раствора вводят кристаллик йодистого калия KJ, а через некоторое время – кристаллик хлористого цезия CsCl. В присутствии сурьмы образуются оранжево-красные кристаллы Cs_2SbJ .

Предел обнаружения 0,01 мкг Sb (III). Предельное разбавление 1:100 000.

Дополнительные методы.

Рентгеновская дифракция.

Массикот – оксид свинца PbO .

(См. *Свинцовый сурик*).

Жёлтый кадмий – сульфид кадмия CdS .

Природный минерал – гринокит CdS в живописи не применялся. Искусственный пигмент использовали как в виде сульфида кадмия, так и в различных соединениях: $CdS \cdot nZnO$, $CdS \cdot nZnS$, $CdS \cdot nCdSe$. В состав современных красок входит нейтральный наполнитель – бланфикс $BaSO_4$.

При исследовании картин XIX в. в составе жёлтого кадмия встречается Cl , который не содержится в этом пигменте в произведениях XX века.

Жёлтый кадмий получают также в виде жёлтого кадмопона – $CdS + nBaSO_4$.

РФА. Обнаружение **Cd** и **S** – для пигмента XIX в.; **Cd, S, Zn; Cd, S, Se; Cd, S, Ba** – в красках произведений XX в.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсный пигмент; скопления мельчайших частиц, непрозрачная масса которых имеет тёмно-жёлтый цвет; в скрещенных николях цвет более светлый, но также не видно отдельных частиц и нет прозрачности. В произведениях XIX в. иногда имеет вид прозрачных смолоподобных осколков, сохраняющих цвет и прозрачность в скрещенных николях.

Микрохимический тест. Растворяется в разбавленной азотной кислоте с выделением сероводорода H_2S , который можно обнаружить по запаху. В растворе проводят обнаружение иона S^{2-} .

Обнаружение S^{2-} . К частице пигмента добавляют каплю разбавленной азотной кислоты и кристаллик нитрата серебра $AgNO_3$. Частица сульфида кадмия становится чёрной. Ни один другой жёлтый пигмент не даёт подобной реакции, что позволяет однозначно определить жёлтый кадмий CdS .

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение **Cd, S, Zn, Se, Ba**. Жёлтый кадмий в картинах XIX в. содержит Cl .

Рентгеновская дифракция. Для произведений XX в. – определение CdS , $CdS \cdot ZnO$, $CdS \cdot ZnS$, $CdS \cdot CdSe$, $CdS + nBaSO_4$ и отличие механической смеси $CdS + ZnO$ от химических соединений $CdS \cdot nZnS$ и $CdS \cdot nZnO$.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 980°C переходит в CdO и коричневет.

Жёлтый хром – хромат свинца $PbCrO_4$ или хромат-сульфат свинца $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$.

РФА. Обнаружение **Pb, Cr**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Преимущественно мелкие игольчатые кристаллы; в скрещенных николях – радужная интерференционная окраска (см. Табл. 1).

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах. Раствор даёт положительную реакцию на ион Pb^{2+} (см. *Свинцовые белила*) и бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ (см. *Оранжевый хром*).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 160°C переходит в $PbO \cdot Cr_2O_3 + PbO_2$ и темнеет.

Элементный анализ. Определение **Pb, Cr**.

Структурный анализ.

Цинковая жёлтая – хромат цинка $ZnCrO_4$.
РФА. Обнаружение **Zn, Cr**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Округлые прозрачные кристаллы, бледно-жёлтого цвета, по размерам сопоставимые с кокколитами мела, и имеющие в скрещенных николях внутреннюю структуру, похожую на меловую, что характерно только для этого пигмента (см. Табл. 1).

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах. Раствор даёт положительную реакцию на ион Zn^{2+} (см. *Цинковые белила*) и бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ (см. *Оранжевый хром*).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 280–300°C разлагается на ZnO и Cr_2O_3 и чернеет.

Элементный анализ. Определение **Zn, Cr**.

Структурный анализ.

Стронциановая жёлтая – хромат стронция $SrCrO_4$.

Искусственный пигмент. Природный минерал целестин в живописи не используется.

РФА. Обнаружение **Sr, Cr**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Иголки, щепковидные и столбчатые прозрачные кристаллы лимонно-жёлтого цвета; в скрещенных николях интерференционная окраска – от серой до белой (см. Табл. 1).

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах. Раствор окрашивается в жёлтый цвет, что характерно только для этого жёлтого пигмента, и даёт положительную реакцию на ион Sr^{2+} и бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ (см. *Оранжевый хром*).

Обнаружение Sr^{2+} . На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора, а через некоторое время – каплю 0,2% раствора родизоната натрия в воде. Окрашивание пятен в красно-коричневый цвет указывает на присутствие в растворе Sr^{2+} .

Предел обнаружения 3,9 мкг Sr^{2+} . Предельное разбавление 1:12 800.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 1 000°C не меняется.

Элементный анализ. Определение **Sr, Cr**.

Структурный анализ.

Баритовая жёлтая – хромат бария $BaCrO_4$.
РФА. Обнаружение **Ba, Cr**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Мелкие прозрачные бледно-жёлтые кристаллы; в скрещенных николях – серо-голубая интерференционная окраска (см. Табл. 1).

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах. Раствор даёт положительную реакцию на ион Ba^{2+} (см. *Баритовые белила*) и бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ (см. *Оранжевый хром*).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется.

Элементный анализ. Определение **Ba, Cr**.

Структурный анализ.

Жёлтый ультрамарин – смесь $BaCrO_4$ и $SrCrO_4$.
(См. *Баритовая жёлтая* и *Стронциановая жёлтая*).
РФА. Обнаружение **Ba, Sr**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия.

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах. В растворе проводят обнаружение ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и бихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$ (см. *Оранжевый хром*).

Обнаружение Ba^{2+} и Sr^{2+} при их совместном присутствии. Чтобы обнаружить Sr^{2+} в присутствии Ba^{2+} , его необходимо маскировать каким-либо нерастворимым реагентом, например, хроматом бария $BaCrO_4$. На фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором бихромата калия K_2CrO_4 , наносят каплю анализируемого раствора и проводят обнаружение Sr^{2+} (см. *Стронциановая жёлтая*). Если после обнаружения Sr^{2+} на пятно нанести каплю раствора солянокислого диметиламина, то красно-коричневая окраска изменится на фиолетово-голубую; осадок бариевого соединения в этом случае окрашивается в ярко-красный цвет.

Предел обнаружения 3,9 мкг Sr^{2+} . Предельное разбавление 1:12 800.

Таблица 1. Оптические характеристики жёлтых хромовых пигментов

	$PbCrO_4$	$ZnCrO_4$	$SrCrO_4$	$BaCrO_4$
Форма кристаллов	Иголки и столбчатые кристаллы	Округлые частицы	Иголки, щепковидные и столбчатые кристаллы	Таблитчатые кристаллы
Размер частиц	1–5 мкм	5 мкм	От 5 до 10 мкм	1–5 мкм

Цвет кристаллов	Тёплый жёлтый	Бледно-жёлтый	Лимонно-жёлтый	Бледно-жёлтый
Прозрачность	Прозрачные	Прозрачные	Прозрачные	Прозрачные
Цвет поляризации	Высокая радужная интерференционная окраска	Серая, белая; рисунок внутри частиц похож на мел	Белая	Серо-голубая

Йодистая жёлтая – иодид свинца PbJ_2 .
РФА. Обнаружение **Pb, J**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные тёмно-жёлтые кристаллы; высокая интерференционная окраска.

Микрохимический тест. Хорошо растворяется в кислоте. В растворе проводят обнаружение иона Pb^{2+} (см. *Свинцовые белила*).

Элементный анализ. Определение **Pb, J**.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ C$ цвет не меняется.

Структурный анализ.

Индийская жёлтая – Mg- и Ca-соли эксантиновой кислоты (эмпирическая формула: $C_{19}H_{16}O_{11}Mg \cdot 5H_2O$).

Органический пигмент.

РФА. Практически не информативен.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Характерная форма частиц, цвет и интерференционная окраска которых не свойственны другим жёлтым пигментам. Форма частиц может быть различной. В проходящем свете – игольчатые, либо призматические кристаллы интенсивного жёлтого цвета; в скрещенных николях – голубовато-зелёная интерференционная окраска. Частицы в виде жёлтого органического лака, осаждённого на мел (на кокколитах), хорошо обнаруживаемые в скрещенных николях. Частицы в виде жёлтого изотропного (аморфного) вещества, не имеющего чётких, определённых очертаний.

Микрохимический тест. Хорошо растворяется в минеральных кислотах; частицы, сохраняя форму, становятся белыми.

Термический тест. Сгорает при t 200–300°C.

Элементный анализ. Определение **Mg, Ca**.

ИК-спектроскопия. Считается предпочтительным методом идентификации индийской жёлтой.

Кобальт жёлтый (ауреолин) – нитрит кобальта и калия $K_3[Co(NO_2)_6]$.
РФА. Обнаружение **Co**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. При увеличении $360\times$ нельзя увидеть истинную форму кристаллов (хорошо сформированные ромбы) – округлые прозрачные жёлтые частицы, изотропные из-за кубической сингонии, чёрные в скрещенных николях. Данные РФА, цвет и форма частиц достаточно индивидуальны, что позволяет идентифицировать пигмент. Если частицы очень малы, необходимо использовать методы структурного анализа.

Микрохимический тест. Разлагается под действием концентрированной азотной кислоты, щелочей. При нагревании с разбавленной азотной или соляной кислотой происходит окрашивание раствора в розовый цвет.

Элементный анализ. Определение **Co, K**.

Структурный анализ.

Римская жёлтая – тройной оксид свинца, олова и сурьмы переменного состава $Pb_2SnSbO_{6,5}$.

РФА. Обнаружение **Pb, Sn, Sb**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Отдельные мелкие кристаллы или их скопления могут быть прозрачными; в скрещенных николях – молочно-желтоватая окраска.

Структурный анализ.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ C$ не меняется.

Микрохимический тест. Растворяется в царской водке при нагревании. В растворе проводят обнаружение ионов Pb^{2+} (см. *Свинцовые белила*), **Sn (IV)** (см. *Свинцово-оловянистая жёлтая*) и **Sb (III)** (см. *Неаполитанская жёлтая*).

Элементный анализ. Определение **Pb, Sn, Sb**.

Патентованная жёлтая – оксихлорид свинца $PbCl_2 \cdot 5-7PbO$.

РФА. Обнаружение **Pb**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные бледно-жёлтые кристаллы, в тонких частицах – плоской формы; в скрещенных николях – чёрная окраска по краям частиц, прозрачная жёлтая – в центре.

Микрохимический тест. Растворяется в разбавленной азотной кислоте; при введении кристалла AgNO_3 образуется аморфный белый осадок AgCl .

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется.

Элементный анализ. Определение Pb , Cl .

Структурный анализ.

Зелёные пигменты

Глауконит. Волконскоит. Ярь-медянка. Медный резинат.

Малахит. Познякит. Атакамит. Паратакамит. Псевдомалахит.

Хальконантронит. Калюметит. Антлерит. Боталлокит. Герхардит.

Изумрудная зелёная. Хромовая зелёная. Зелёная Шееле.

Швейнфуртская зелёная. Зелёный кобальт. Пигмент зелёный Б.

Зелёный фталоцианиновый пигмент

Глауконит – силикат $\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Природный минерал. В зависимости от месторождения его цвет колеблется от светло-жёлтого до тёмно-зеленого.

РФА. Обнаружение Fe , Al , Si , Mg .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные зелёные частицы, разного оттенка – от изумрудно-зелёного, оливково-зелёного до бледно-зелёного, в виде округлых зёрен или тонких пластин; в скрещенных николях – серая интерференционная окраска, в отдельных разновидностях минерала в толстых частицах бывает радужной и полосчато-лучистой.

Глауконит достаточно характерно выглядит в поляризационном микроскопе, отличаясь от других зелёных минеральных пигментов, но для более надёжной идентификации необходим тест на ион Fe^{3+} , либо термический тест.

Термический тест. При t $780\text{--}800^\circ\text{C}$ переходит в гематит Fe_2O_3 и принимает красно-бурую окраску.

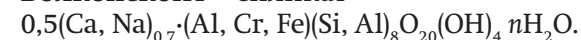
Микрохимический тест. Растворяется в концентрированной соляной кислоте только при нагревании. В растворе проводят обнаружение иона Fe^{3+} (см. Берлинская лазурь).

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Fe , Al , Si , Mg , K .

Структурный анализ.

Волконскоит – силикат



Природный минерал.

РФА. Обнаружение Cr , Al , Si .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные серо-зелёные частицы преимущественно округлой формы; в скрещенных николях – серая интерференционная окраска. Имеет схожие кристаллооптические характеристики с глауконитом. Для надёжной идентификации необходимо применение методов элементного или структурного анализа.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Cr , Al , Si , Fe .

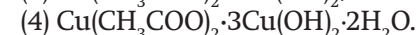
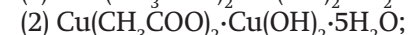
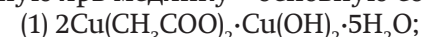
Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется, в отличие от глауконита, который становится красно-коричневым.

Структурный анализ.

Ярь-медянка – ацетат меди различного химического состава.

Искусственное соединение, в природе не существует.

Пигменты разных оттенков – зелёного, зелёно-синего, голубого. Ярь-медянка голубого цвета – нейтральная (средняя) соль $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – редко встречается в качестве пигмента. Из этого пигмента получали зелёную ярь-медянку – основную соль составов:



РФА. Обнаружение Cu .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Нейтральная ярь-медянка – тонкие прозрачные голубые пластинки с ярко-жёлтой интерференционной окраской. Основная ярь-медянка – тонкие прозрачные зелёные кристаллы с полосчатой структурой и серой интерференционной окраской.

Ярь-медянка не похожа по своим кристаллооптическим характеристикам ни на один зелёный пигмент, являющийся соединением меди, но в тех случаях, когда есть сомнение в достоверности результата, следует прибегнуть к методам структурного анализа.

Микрохимический тест. Хорошо растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Щелочи взаимодействуют с ярь-медянкой, образуя гидроксид меди синего цвета. После растворения в кислоте проводят обнаружение иона Cu^{2+} .

Обнаружение Cu^{2+} . К капле слабоуксуснокислого раствора добавляют каплю раствора тетрароданомеркуриата аммония $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, в результате чего выпадают жёлтые кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Предел обнаружения 0,1 мкг Cu^{2+} . Предельное разбавление 1:10 000.
Структурный анализ.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 240–250°C переходит в тенорит CuO чёрного цвета. Если образец краски состоит практически из одного пигмента (определяется с помощью поляризационной микроскопии), термический тест может заменить микрохимический тест.

Элементный анализ. Определение Cu .

Медный резинат – точная формула не установлена. Продукт взаимодействия ярь-медянки со смолой.

РФА. Обнаружение Cu .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные зелёные частицы или лаковые плёнки; изотропные, чёрные в скрещенных николях. Дальнейший ход идентификации (см. *Ярь-медянка*).

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Cu .

ИК-спектроскопия.

Малахит – основной карбонат меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Природный минерал и искусственный аналог.

РФА. Обнаружение Cu .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Это единственный метод, позволяющий отличить пигменты из природного минерала от пигментов, полученных синтетическим путем. Оба пигмента имеют характерные, не похожие на другие зелёные пигменты, кристаллооптические свойства. Природный минерал – прозрачные частицы с острыми краями, с полосчатой структурой в проходящем свете; в скрещенных николях – высокая радужная интерференционная окраска. Искусственный малахит – шарообразные частицы (сферолиты), имеющие радиально лучистую структуру; в скрещенных николях – пересечены крестом.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 280–420°C переходят в тенорит CuO чёрного цвета.

Микрохимический тест. Единственный зелёный пигмент, растворяющийся в минеральных кислотах со вспениванием. В растворе проводят обнаружение иона Cu^{2+} (см. *Ярь-медянка*).

Элементный анализ. Определение Cu .

Структурный анализ.

Медные соединения, которые использовались в качестве зелёных пигментов.

Познякит – основной сульфат меди $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Атакамит – основной хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Паратакамит – основной хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Псевдомалахит – основной фосфат меди $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_4$.

Хальконантронит – карбонат меди и натрия $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Калюметит – основной хлорид меди $\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Антлерит – основной сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Боталлокит – основной хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Герхардит – основной нитрат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Зелёные, сине-зелёные и голубые минералы меди природного происхождения и искусственно получаемые пигменты.

РФА. Обнаружение Cu .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Необходимо сопоставление кристаллооптических характеристик с эталонными образцами предполагаемых минералов.

Термический тест. При t 200–300°C переходят в тенорит CuO чёрного цвета.

Микрохимический тест. Под действием минеральных кислот все перечисленные пигменты, являющиеся соединениями меди, в отличие от малахита, растворяются без выделения пузырьков газа. Далее проводятся микрохимические реакции на ионы Cu^{2+} (см. *Ярь-медянка*), Cl^- , PO_4^{3-} (см. *Кобальт фиолетовый светлый*) и SO_4^{2-} (см. *Гипс*).

Обнаружение Cl^- . К капле азотнокислого раствора анализируемого пигмента добавляют кристалл нитрата серебра AgNO_3 . В присутствии хлорид-иона выпадает белый аморфный осадок хлорида серебра AgCl .

Структурный анализ.

Изумрудная зелёная – гидратированный оксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
РФА. Обнаружение Cr.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные изумрудно-зелёные кристаллы, сохраняющие свой цвет в скрещенных николях. В проходящем свете пигмент может быть принят за разновидность глауконита, который является соединением Fe, а не Cr (см. *Глауконит*).

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется.

Микрохимический тест. Плохо растворяется в кислотах. После переведения в раствор (см. *Хромовая зелёная*) проводят обнаружение бихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (см. *Оранжевый хром*).

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Cr.

Структурный анализ.

Хромовая зелёная – оксид хрома Cr_2O_3 .
РФА. Обнаружение Cr.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Плоские, с острыми краями травянисто-зелёные частицы, чёрные в скрещенных николях. Однако, как правило, пигмент представлен тонкодисперсной тёмной массой, что не позволяет при увеличении $360\times$ увидеть цвет частиц. Если удаётся найти достаточно крупные кристаллы и увидеть их характерный цвет и форму, то анализ на этом этапе может быть закончен, так как другого зелёного хромсодержащего пигмента с подобными кристаллами нет.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется.

Микрохимический тест. Плохо растворяется во всех кислотах и щелочах. Для растворения пробу сначала сплавляют с безводными K_2CO_3 , Na_2CO_3 и Na_2O_2 . Плав представляет собой смесь хроматов Na_2CrO_4 и K_2CrO_4 , которую обрабатывают раствором 2н уксусной кислоты. В полученном растворе проводят обнаружение бихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (см. *Оранжевый хром*).

Элементный анализ. Определение Cr.

Структурный анализ.

Зелёная Шееле – основной метаарсенит меди $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_3 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 2, 3$, а содержание воды – переменное в определённых пределах.

РФА. Обнаружение Cu, As.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Мелкие бледно-зелёные кристаллы; в скрещенных николях – серая интерференционная окраска.

Микрохимический тест. Легко растворяется в кислотах и щелочах. Раствор даёт положительную реакцию на ионы Cu^{2+} (см. *Ярь-медянка*) и мышьяка (см. *Реальгар*).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t $200\text{--}300^\circ\text{C}$ переходит в тенорит CuO чёрного цвета.

Элементный анализ. Определение Cu, As.

Структурный анализ.

Швейнфуртская зелёная – ацетат-арсенат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

РФА. Обнаружение Cu, As.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Зелёные шарообразные частицы – сферолиты. Похожи на искусственный малахит, но отсутствует крест, пересекающий сферолиты.

Микрохимический тест. Легко растворяется в кислотах и щелочах. Раствор даёт положительную реакцию на ионы Cu^{2+} (см. *Ярь-медянка*) и мышьяка (см. *Реальгар*). Существенное отличие от искусственного малахита – швейнфуртская зелёная растворяется в кислоте без образования пузырьков углекислого газа.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t $200\text{--}300^\circ\text{C}$ переходит в тенорит CuO чёрного цвета.

Элементный анализ. Определение Cu, As.

Структурный анализ.

Зелёный кобальт – оксид кобальта и цинка $\text{ZnO} \cdot \text{CoO}$.

Цвет пигмента зависит от соотношения входящих в его состав элементов: чем больше CoO , тем он темнее.

Кобальт зелёный светлый – $\text{CoO} \cdot 50\text{ZnO} \cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3$.

Кобальт зелёный тёмный – $\text{CoO} \cdot 15\text{ZnO} \cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,26\text{MgO}$.

Кобальт светло-зелёный с холодным оттенком – $0,5\text{--}0,55\text{CoO} \cdot 15\text{ZnO} \cdot 1,3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$.

РФА. Обнаружение Co, Zn и Mg.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Округлой формы прозрачные зелёные кристаллы, тёмные – для кобальта зелёного тёмного и бледно-окрашенные, почти бесцветные – для кобальта светло-зелёного и кобальта светло-зелёного с холодным оттенком; в скрещенных николях ведут себя как изотропные вещества, становятся чёрными, так как относятся к пигментам шпинельного типа, имеющим кубическую сингонию. Характерный вид кристаллов, не свойственный другим зелёным пигментам, позволяет ограничиться этим методом и обнаружением Co, Zn и Mg.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется.

Микрохимический тест. Хорошо растворяется в горячих серной и соляной кислотах. Определение пигмента заключается в обнаружении ионов Co^{2+} (см. Смальта), Zn^{2+} (см. Цинковые белила) и Mg^{2+} (см. Чёрные пигменты).

Элементный анализ. Определение Co, Zn, Al и Mg.

Структурный анализ.

Пигмент зелёный Б – $C_{20}H_{12}N_2O_4Fe$.

Органический пигмент.

РФА. Не применим к органическим пигментам.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тёмно-зелёные частицы с округлыми краями; изотропные, чёрные в скрещенных николях.

Микрохимический тест. Реакция водной вытяжки пигмента на лакмус – слабощелочная. Не растворяется в воде и обычных органических растворителях. В этиловом спирте (96°) растворяется 9%, спирт окрашивается в тёмно-зелёный цвет. Бензол при t 20°C не растворяет. Соляная кислота (химически чистая, плотность 1,19) не разрушает пигмент. Азотная кислота (химически чистая, плотность 1,4) разрушает пигмент и окрашивает раствор в тёмно-коричневый цвет. Едкий натр (10% водный раствор) не растворяет и не изменяет цвет.

Дополнительные методы.

ИК-спектроскопия.

Зелёный фталоцианиновый пигмент – $C_{32}HCl_{15}N_8Cu$.

Органический пигмент.

РФА. Для пастозных красочных слоёв, содержащих большое количество пигмента. В других случаях чувствительности этого метода недостаточно, чтобы определить присутствие Cu.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Изотропен, в скрещенных николях – частицы чёрные; в проходящем свете характеризуется ярко-зелёной окраской, не свойственной другим органическим зелёным пигментам (см. Медный резинат и Пигмент зелёный Б). У кристаллических форм в скрещенных николях – ярко-зелёная интерференционная окраска.

Микрохимический тест. Не растворяется в кислотах и щелочах; в концентрированной серной кислоте становится грязно-зелёным, а при добавлении воды происходит восстановление окраски.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 200–300°C сгорает, как все органические соединения.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Cu, Cl.

ИК-спектроскопия.

Синие пигменты

Александрийская лазурь. Ультрамарин. Индиго. Вивианит.

Азурит. Смальта. Берлинская лазурь. Синий кобальт.

Церулеум. Хром-кобальт сине-зелёный и зелёно-голубой.

Марганцевая голубая. Кобальт синий спектральный. Синий фталоцианиновый пигмент

Александрийская лазурь (египетская синяя) – силикат кальция и меди $CaCuSi_4O_{10}$.

Искусственный пигмент. Природный минерал купрореваит в живописи не использовался.

РФА. Обнаружение Cu, Ca, Si.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Бледно-голубые частицы в виде стекловидных осколков; в скрещенных николях – высокая интерференционная окраска. В проходящем свете пигмент имеет некоторое сходство с природным азуритом.

Микрохимический тест. В отличие от азурита, александрийская лазурь не растворяется в кислоте. Пигмент переводят в раствор, сплавляя с фтористым натрием NaF. Полученную массу растворяют в воде. В растворе проводят обнаружение иона Cu^{2+} (см. Ярь-медянка).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется (азурит чернеет).

Элементный анализ. Определение Cu, Si, Ca.

Структурный анализ.

Ультрамарин – алюмосиликат натрия и серы $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{24}$.
Природный минерал – лазурит и искусственный аналог.
РФА. Обнаружение Al, Si, S.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Это единственный метод, позволяющий отличить природный минерал от искусственного аналога. Натуральный ультрамарин – стекловидные осколки с острыми краями, разного размера, от тёмно-синего до бледно-голубого цвета в тонких частицах, часто с примесью бесцветных силикатов. Искусственный ультрамарин – мелкие, аморфного вида частицы со скруглёнными краями, равномерно окрашенные в тёмно-синий цвет, примесные минералы отсутствуют. Природные и искусственные пигменты, относящиеся к кубической сингонии, в скрещенных николях становятся чёрными, сливаясь с аморфным канадским бальзамом.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ цвет не меняется.

Микрохимический тест. Разлагается под действием минеральных кислот с выделением сероводорода H_2S , при этом происходит обесцвечивание пигмента. Среди множества синих пигментов только ультрамарин имеет в своём составе сульфид-ион, поэтому результат взаимодействия с кислотой и положительный тест на S^{2-} являются достаточными для его идентификации.

Обнаружение S^{2-} . Присутствие сероводорода можно обнаружить по запаху (если проба не очень мала), а также по почернению бумажки, пропитанной ацетатом свинца или плюмбатом натрия и погружённой в каплю исследуемого раствора. Во избежание утечки сероводорода реакцию следует проводить в часовом стекле, накрытом таким же стеклом.

Одна из самых распространённых реакций на S^{2-} – реакция с йодазидным раствором. На сухую частицу пигмента наносят каплю реактива. Бурное выделение газа указывает на присутствие сульфид-иона. Этой реакции мешают элементарная сера, сульфиты и сульфаты. (Для приготовления реактива растворяют 1 г азиды натрия NaN_3 , 1 кристаллик йода I_2 и 1 г йодида калия KJ в 50 мл воды).

Предел обнаружения 0,3 мкг S^{2-} . Предельное разбавление 1:166 000.

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Al, Si, Na, S.

Структурный анализ.

Индиго – $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2$.

Органический пигмент растительного происхождения и искусственный аналог.

РФА. Не применим к органическим пигментам.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Аморфные тёмно-синие частицы, чёрные в скрещенных николях. Индиго и берлинская лазурь очень похожи при наблюдении в поляризационном микроскопе, но индиго имеет более тёмную окраску. Для их отличия необходимо подействовать раствором щелочи NaOH или KOH : при этом берлинская лазурь теряет цвет, а индиго не меняется. Отличить натуральный пигмент от синтетического продукта невозможно.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 180°C плавится и возгоняется (исчезает).

Микрохимический тест. Образец смешивают в микропробирке с несколькими каплями раствора, для приготовления которого растворяют 50 г NaOH и 50 г сульфита натрия NaHSO_3 в 1 мл воды. При этом и образец, и жидкость приобретают жёлтую окраску. К раствору добавляют несколько капель этилацетата и взбалтывают. Индиго экстрагируется этилацетатом, окрашивая его в ярко-голубой цвет. Чувствительность реакции 5 мкг.

Вивианит – октагидрат фосфата железа (II) $2[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$.

Натуральный пигмент.

РФА. Обнаружение Fe.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные тускло-синие кристаллы, преимущественно столбчатые, иногда без определённых очертаний, обладают чётко выраженным плеохроизмом – от синего до бесцветного. Подобные кристаллооптические свойства очень индивидуальны, вивианит не похож на другие синие пигменты, и его определение может быть закончено на этом этапе.

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах. В растворе проводят обнаружение иона Fe^{3+} (см. Берлинская лазурь).

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Fe, P.

Термический тест. При прокаливании до t $1\ 000^\circ\text{C}$ образуется красно-коричневый оксид Fe_3O_4 .

Структурный анализ.

Азурит – основной карбонат меди $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Природный минерал – азурит и искусственный аналог.

РФА. Обнаружение Cu.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Единственный метод, позволяющий отличить природный азурит от искусственного аналога. Частицы природного азурита в постоянном препарате представлены стекловидными осколками голубого цвета, в скрещенных николях имеют яркую интерференционную окраску, свойственную карбонатам; иногда в качестве примеси присутствуют зелёные частицы малахита. Искусственный азурит представляет собой сферолиты – шарообразные частицы регулярного размера.

Микрохимический тест. Растворяется в минеральных кислотах с бурным выделением углекислого газа, что является одним из его характерных признаков, так как среди синих пигментов это единственная углекислая соль. В растворе проводят обнаружение иона Cu^{2+} .

Обнаружение Cu^{2+} – см.: Ярь-медянка.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 300–500°C переходит в тенорит CuO чёрного цвета.

Элементный анализ. Определение Cu .

Структурный анализ.

Смальта – измельчённое стекло – силикат кобальта и калия $\text{CoO} \cdot n\text{K}_2\text{SiO}_3$. РФА. Обнаружение Co , Si .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Стекловидные частицы, от голубого до бледно-голубого цвета, в скрещенных николях проявляют себя как аморфное вещество, становятся чёрными и сливаются с канадским бальзамом. В поляризационном микроскопе пигмент может быть принят за натуральный ультрамарин, либо за разновидность синего кобальта (под микроскопом – тонкие бледно-окрашенные частицы). Однако пигменты по-разному ведут себя в кислоте: ультрамарин обесцвечивается, смальта и синий кобальт не меняются. Далее необходим элементный анализ.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Co , Si и K ; Co и Al для отличия смальты от синего кобальта.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется.

Микрохимический тест. Пигмент переводят в раствор для обнаружения иона Co^{2+} .

Обнаружение Co^{2+} . Каплю нейтрального или уксуснокислого раствора упаривают на предметном стекле. К сухому остатку добавляют каплю тетраданомеркуриата аммония. Образуются синие кристаллы тетраданомеркуриата кобальта $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде треугольников, пирамид и призм.

Предел обнаружения 0,2 мкг Co^{2+} . Предельное разбавление 1:5 000.

Берлинская лазурь – ферроцианид железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. РФА. Обнаружение Fe .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тёмно-синие аморфные частицы, не имеющие определённой формы, чёрные в скрещенных николях.

Микрохимический тест. Под действием щелочи пигмент обесцвечивается, что является отличительной чертой берлинской лазури, не свойственной похожим на неё синим органическим пигментам, таким как индиго и синий фталоцианиновый пигмент. Для перевода в раствор пробу нагревают в концентрированной соляной кислоте. В растворе проводят обнаружение иона Fe^{3+} .

Обнаружение Fe^{3+} . К капле солянокислого раствора добавляют каплю роданида аммония NH_4CNS . Раствор окрашивается в розовый или кроваво-красный цвет в зависимости от содержания железа. При небольших пробах каплю раствора рекомендуется выпарить почти досуха, а затем смочить роданидом аммония.

Предел обнаружения 0,002 мкг Fe^{3+} . Предельное разбавление 1:500 000.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t 280°C переходит в гематит Fe_2O_3 и краснеет.

Элементный анализ. Определение Fe .

Синий кобальт – алюминат кобальта $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. РФА. Обнаружение Co , Al .

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Частицы пигмента имеют скруглённые края, либо округлую форму, или представлены тонкими пластинками, от насыщенного синего до бледно-голубого цвета, в скрещенных николях – чёрные (кубическая сингония). Пигмент имеет характерные кристаллооптические свойства и, как правило, хорошо диагностируется в поляризационном микроскопе. В тех случаях, когда есть сомнения из-за схожести с другими синими пигментами (смальтой и ультрамарином) (см. *Смальта*), применяют методы элементного анализа.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Co , Al .

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Не растворяется в кислотах. Для перевода в растворимое состояние пигмент сплавляют в платиновом микротигле со смесью карбоната натрия и пероксидом натрия. Плав обрабатывают разбавленной азотной кислотой. В растворе проводят обнаружение иона Co^{2+} (см. *Смальта*).

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется.
Структурные методы.

Церулеум – станнат кобальта (II) $2\text{CoO}\cdot n\text{SnO}_2$.
РФА. Обнаружение **Co, Sn**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Частицы круглой формы, ярко-голубого цвета, в скрещенных николях – чёрные, или центр частиц прозрачный, бледно-голубой, а края чёрные. Единственный пигмент ярко-голубого цвета, имеющий характерную круглую форму частиц, а в составе – кобальт и олово. Поэтому поляризационной микроскопии и методов элементного анализа достаточно для его идентификации.

Элементный анализ. Определение **Co, Sn**.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется.

Микрохимический тест. Щёлочестоек, кислотостоек только без нагревания. Растворяется в концентрированной азотной кислоте при нагревании. В растворе проводят обнаружение **Co(II)** (см. *Смальта*) и **Sn(IV)**.

Обнаружение Sn (IV). К капле полученного раствора добавляют бромную воду (раствор брома в воде) до устойчивой жёлтой окраски. Раствор нагревают для удаления избытка брома, прибавляют каплю концентрированной соляной кислоты и вносят кристаллик хлористого рубидия RbCl . При этом выпадают блестящие кристаллы $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ в виде октаэдров.

Предел обнаружения $0,2$ мкг **Sn (IV)**. Предельное разбавление $1:5\ 000$.
Структурный анализ. Определение $\text{CoO}\cdot n\text{SnO}_2$.

Хром-кобальт сине-зелёный и зелёно-голубой – алюминато-хромит кобальта $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

При более высоком содержании хрома пигмент имеет зелёный оттенок.
РФА. Обнаружение **Cr, Co, Al**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Ярко-синие частицы, не имеющие определённых очертаний и острых краёв, чёрные в скрещенных николях.

Микрохимический тест. Не растворяется в кислотах.

Элементный анализ. Определение **Cr, Co, Al**.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется.

Структурный анализ.

Марганцевая голубая – изоморфная смесь гипоманганата бария и сульфата бария $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2\cdot n\text{BaSO}_4\cdot m\text{BaO}$.
РФА. Обнаружение **Ba, Mn, S**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные ярко-голубые частицы, как правило, вытянутой и округлой формы, имеющие розовую интерференционную окраску в скрещенных николях. Цвет, форма и интерференционная окраска кристаллов специфичны и не имеют аналогов среди других пигментов. В совокупности с РФА этот метод позволяет идентифицировать пигмент.

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Стойка к действию воды, щелочей, органических растворителей, не стойка к действию кислот и водного раствора сульфата натрия; концентрированная соляная кислота ее не разлагает.

Элементный анализ. Определение **Ba, Mn, S**.

Термический тест. При t до 400°C не меняется.

Структурный анализ.

Кобальт синий спектральный – силикат кобальта и цинка CoZnSiO_4 .

РФА. Обнаружение **Co, Zn, Si**.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. В проходящем свете – кристаллы насыщенного синего цвета; в скрещенных николях имеют высокую интерференционную окраску – до розовой, чем существенно отличаются от частиц синего кобальта (чёрные в скрещенных николях). Метод не только достаточен для надежной идентификации пигмента, но и обязателен, так как наличие **Co** и **Zn** при проведении элементного анализа может быть интерпретировано как смесь синего кобальта и цинковых белил.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ не меняется.

Микрохимический тест. Под действием разбавленной азотной кислоты обесцвечивается.

Обнаружение Co^{2+} (см. *Смальта*).

Элементный анализ. Определение **Co, Zn, Si**.

Структурный анализ.

Синий фталоцианиновый пигмент – $C_{32}H_{16}N_8Cu$ (или без Cu).

Органический пигмент.

РФА. Для пастозных красочных слоёв, содержащих большое количество пигмента. В других случаях чувствительности этого метода недостаточно, чтобы определить присутствие Cu.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Ярко-синие частицы, не имеющие чётких очертаний, чёрные в скрещенных николях у аморфных форм. Кристаллические модификации в скрещенных николях имеют яркую интерференционную окраску – от синей до розовой.

Микрохимический тест. Не растворяется в кислотах и щелочах, кроме концентрированной серной кислоты.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определяется Cu. Если Cu отсутствует, основываются на результатах поляризационной микроскопии и микрохимического теста.

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до $1\ 000^\circ\text{C}$ сгорает.

Рентгеновская дифракция. Для кристаллического пигмента.

ИК-спектроскопия. Для любых модификаций.

Фиолетовые пигменты

Фиолетовые соединения кобальта. Марганцовая фиолетовая

Фиолетовые пигменты, являющиеся соединениями кобальта.

Для идентификации фиолетовых пигментов этой группы достаточно применения методов РФА и поляризационной микроскопии. Если кристаллооптические свойства пигмента не ярко выражены, следует применять микрорентгеноспектральный анализ, а при подозрении на литий-кобальт фосфат – метод масс-спектрометрии.

Кобальт фиолетовый тёмный – безводный фосфат кобальта (III) $Co_3(PO_4)_2$.
РФА. Обнаружение Co, P.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Зелёная интерференционная окраска отличает этот пигмент от других фиолетовых соединений кобальта (см. Табл. 2).

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах, разлагается под действием щелочей. После растворения частицы пигмента в азотной кислоте проводят обнаружение Co^{2+} (см. Смальта) и PO_4^{3-} .

Обнаружение PO_4^{3-} . На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого раствора, затем каплю 5% раствора молибдата аммония и каплю соляной кислоты. В центр пятна помещают каплю 0,05% раствора ацетата натрия $NaCH_3COO$, в результате чего появляется синее пятно.

Предел обнаружения $0,05\ \mu\text{кг}\ PO_4^{3-}$. Предельное разбавление 1:1 000 000.

Элементный анализ. Определение Co, P.

Структурный анализ.

Кобальт фиолетовый светлый – гидрат ортофосфата аммония-кобальта (II) $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

РФА. Определение Co, P.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Не имеет плеохроизма и аномальной интерференционной окраски; бледный цвет и форма кристаллов отличают его от других фиолетовых соединений кобальта (см. Табл. 2).

Дополнительные методы.

(См. Кобальт фиолетовый тёмный).

Кобальт фиолетовый – арсенат магния-кобальта $Mg_2Co(AsO_4)_2$.

РФА. Обнаружение Mg, Co, As.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Оранжевая интерференционная окраска отличает этот пигмент от других фиолетовых соединений кобальта (см. Табл. 2).

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Растворяется в кислотах, разлагается под действием щелочей. После растворения частицы пигмента в азотной кислоте проводят обнаружение Co^{2+} (см. Смальта) и As (V).

Обнаружение As (V) (см. Реальгар).

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение Mg, Co, As.

Структурный анализ.

Кобальт фиолетовый – октагидрат ортофосфата кобальта (II) $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

РФА. Обнаружение Co, P.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Аномальная интерференционная окраска отсутствует, что отличает этот пигмент от других фиолетовых соединений кобальта (см. Табл. 2).

Дополнительные методы.

(См. Кобальт фиолетовый тёмный).

Кобальт фиолетовый – ортофосфат лития-кобальта (II) LiCoPO_4 .
РФА. Обнаружение Co, P.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тонкодисперсный пигмент, что отличает его от всех других фиолетовых соединений кобальта (см. Табл. 2).

Масс-спектрометрия. Определение Li.

Дополнительные методы.

(См. Кобальт фиолетовый тёмный).

Таблица 2. Оптические характеристики фиолетовых кобальтовых пигментов

	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2$	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	LiCoPO_4
Форма кристаллов	Пластинки и их фрагменты	Смесь квадратных пластинок и иголок, иногда собранных в розетки и пучки	Округлые частицы	Округлые частицы	Округлые частицы
Размер	1–100 мкм	1–100 мкм	1–15 мкм	1–15 мкм	Менее 5 мкм
Прозрачность	Прозрачные	Прозрачные	Прозрачные	Прозрачные	Прозрачные
Плеохроизм	Розовый, фиолетовый	–	Розовый, фиолетовый	Розовый, фиолетовый	–
Показатель преломления	≤ 1.66	≤ 1.66	≤ 1.66	≤ 1.66	≤ 1.66
Погасание	Полное	Параллельное	Полное	Полное	Полное
Аномальные цвета поляризации	Зелёный	–	Оранжевый	–	–

Марганцовая фиолетовая (перманентная) – двойная соль пирофосфата марганца (III) и аммония $\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с содержанием воды 0,5 молей.
РФА. Обнаружение Mn, P.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Мелкие прозрачные тёмно-фиолетовые частицы с округлыми краями, в виде скоплений, без плеохроизма, в скрещенных николях имеющие фиолетовый цвет. По микроскопиче-

ским свойствам пигмент похож на кобальт фиолетовый – октагидрат фосфата кобальта, но имеет другой элементный состав по РФА – Mn и P. В случае анализа тонкого красочного слоя, когда чувствительности РФА недостаточно, следует провести элементный анализ.

Дополнительные методы.

Микрохимический тест. Незначительно разлагается под действием разбавленных кислот при комнатной температуре, а при нагревании – полностью. В растворе проводят обнаружение ионов марганца (см. Сиена).

Элементный анализ. Определение Mn, P.

Структурный анализ.

Коричневые пигменты

Умбра натуральная. Сиена жжёная. Умбра жжёная.

Коричневая Ван-Дейка. Битум. Марганцовая коричневая

Умбра натуральная – смесь минералов $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 20\% \text{Mn}^{4+}$ + глинистые минералы.

Натуральный земляной пигмент, по составу близкий к сиене, но отличающийся присутствием значительного количества соединений марганца, придающего ей оливково-зелёный цвет с коричневым оттенком. Чем больше марганца, тем темнее цвет пигмента.

Сиена жжёная и умбра жжёная – Fe_2O_3 .

Природные пигменты, подвергнутые термической обработке (при t 400–600°C). В процессе прокалывания соединения железа и марганца, входящие в состав исходных пигментов, обезвоживаются и приобретают окраску тёмно-коричневого цвета.

РФА. Обнаружение Fe, Mn, Al, Si.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Тёмно-коричневые дисперсные пигменты с примесями глинистых минералов и кварца.

Микрохимический тест. Растворяются в концентрированной соляной кислоте при нагревании. В растворе проводят обнаружение ионов Fe^{3+} (см. Красная охра) и Mn (IV) (см. Сиена).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t до 1 000°C умбра натуральная темнеет, а сиена и умбра жжёные не меняются.

Элементный анализ. Определение Fe, Mn, Si, Al.

Коричневая Ван-Дейка (кассельская коричневая) – смесь органических веществ почвенного происхождения (гумусовых веществ), минералов Fe^{3+} и глинистых минералов.

РФА. Обнаружение Fe, Si, Al.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные тёмно-коричневые частицы со скруглёнными краями, изотропные, чёрные в скрещенных николях, а также минеральные природные компоненты – оксиды железа, глинистые минералы и др.

Микрохимический тест. Плохо растворяется в кислотах, но хорошо – в щелочах. Дает положительную реакцию на Fe^{3+} (см. Красная охра).

Термический тест. При t до $1\ 000^{\circ}C$ сгорают органические вещества, а остаток приобретает красно-бурый цвет.

Элементный анализ. Определение Fe, Si, Al.

ИК-спектроскопия.

Битум (асфальт) – смесь углеводородов природного происхождения, в которых иногда присутствуют в значительном количестве различные минералы – силикаты, кварц.

РФА. Незначительное содержание Fe, Si, Al практически не обнаруживается.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Прозрачные тёмно-коричневые частицы, похожие на лак, изотропные, чёрные в скрещенных николях.

Термический тест. До t $300\text{--}700^{\circ}C$ сгорает без остатка, или остаётся незначительный минеральный остаток.

Дополнительные методы.

Микрохимические тесты. Характерна хорошая растворимость во многих органических растворителях: трихлорэтилене, тетрахлорэтилене, уайт-спирите, керосине и т. д. Концентрированная азотная кислота частично растворяет битум с образованием красно-коричневого раствора. В едком натре NaOH пигмент растворяется, образуя оранжево-коричневый раствор. Остаток после прокалывания даёт положительную реакцию на Fe^{3+} (см. Красная охра).

ИК-спектроскопия.

Марганцовая коричневая – руда $MnO_2 \cdot nH_2O$, содержащая 10–20% оксидов марганца (в пересчёте на MnO_2).

В зависимости от соотношения соединений марганца – MnO_2 , $Mn(OH)_3$ и $MnO \cdot OH$, входящих в состав пигмента, цвет его колеблется от светло-коричневого до чёрного.

РФА. Обнаружение Mn.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Непрозрачные тёмно-коричневые частицы без определённой формы, чёрные в скрещенных николях.

Микрохимический тест. Растворяется в минеральных кислотах, устойчив к действию щелочей. После растворения частицы пигмента в кислоте проводят обнаружение марганца (см. Сиена).

Дополнительные методы.

Термический тест. При t $100\text{--}200^{\circ}C$ переходит в MnO_2 и чернеет.

Элементный анализ. Определение Mn.

Структурный анализ.

Чёрные пигменты

Чёрная угольная. Ламповая копоть. Виноградная чёрная.

Персиковая чёрная. Слоновая кость. Жжёная кость

Чёрная угольная – углерод C (95%).

Пигмент, получаемый перетиранием древесного угля.

Ламповая копоть (сажа) – углерод C (95–98%).

Пигмент, получаемый перетиранием сажи, образующейся при неполном сгорании органических продуктов.

Виноградная чёрная, персиковая чёрная – углерод C + минеральные примеси.

Пигменты, получаемые пережиганием различных частей некоторых растений.

Слоновая кость – смесь C + $CaCO_3$ + $Ca_3(PO_4)_2$ + $Mg_3(PO_4)_2$.

Пигмент, получаемый пережиганием слоновых бивней.

Жжёная кость – смесь C + $CaCO_3$ + $Ca_3(PO_4)_2$ + $Mg_3(PO_4)_2$.

Пигмент, получаемый пережиганием костей животных.

Необходимые и достаточные методы.

Поляризационная микроскопия. Частицы древесного угля можно отличить по характерной перфорированной структуре. Все остальные пигменты – частицы разной степени дисперсности, чёрные или тёмно-коричневые в проходящем свете.

Термический анализ. Пигменты из древесного сырья сгорают практически без остатка. Пигменты, полученные из животных костей, содержат лишь около 10% углерода, основная их часть – фосфат магния $Mg_3(PO_4)_2$ и карбонат кальция $CaCO_3$. Поэтому, если после прокалывания пробы остается минеральный остаток, его анализируют на присутствие ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} .

Микрохимические тесты.

Обнаружение Ca^{2+} (см. Мел и Кальцит).

Обнаружение Mg^{2+} . На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, обрабатывают парами аммиака и вносят кристаллик гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , выпадают кристаллы в виде звёздочек и пирамид. Реакции мешают ионы Ca^{2+} , которые удаляют с помощью раствора углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$.

Предел обнаружения 0,012 мкг Mg^{2+} . Предельное разбавление 1:80 000.

Обнаружение PO_4^{3-} . Остаток, полученный после прокаливания, растворяют в разбавленной азотной кислоте (Cl должен отсутствовать). К капле полученного раствора добавляют каплю реактива и слегка нагревают. (Для приготовления реактива 1 г $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в 12 мл азотной кислоты HNO_3 , удельный вес 1,18). Выпадает жёлтый осадок аммонийной соли фосформолибденовой кислоты $(NH_4)_3H_4[PMo_2O_7]_6$. Осадок растворяется в избытке фосфата, поэтому реактив необходимо прибавлять в большом избытке. Чувствительность реакции повышается при добавлении твёрдого нитрата аммония NH_4NO_3 .

Предел обнаружения 0,05 мкг PO_4^{3-} . Предельное разбавление 1:20 000.

Микрорентгеноспектральный анализ. Определение С – для ламповой копоти, пигментов из древесного материала (древесный уголь, виноградная лоза, персиковые косточки и т. д.); С, Р, Mg, Са – для пигментов из кости.

Металлические пигменты

Золото. Серебро. Медь и её сплавы. Олово. Алюминий.

Цинковая пыль

Золото – Au.

Порошкообразное (творёное) и листовое (сусальное) золото.

РФА. Обнаружение Au.

Необходимые и достаточные методы.

Микрохимический тест. Не растворяется ни в одной кислоте, за исключением царской водки.

Обнаружение Au (III). Частицу пигмента дважды обрабатывают царской водкой, выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют каплю 2 н соляной кислоты. На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и каплю бензидина (0,05% раствор бензидина в 10% уксусной кислоте). В присутствии золота бумага окрашивается в синий цвет.

Предел обнаружения 0,02 мкг Au (III). Предельное разбавление 1:50 000.

Реакции мешают большие количества тяжелых металлов, а также окислители, которые взаимодействуют с бензидином.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется.

Элементный анализ. Определение Au.

Серебро – Ag.

Порошкообразное (творёное) и листовое (сусальное) серебро.

РФА. Обнаружение Ag.

Необходимые и достаточные методы.

Микрохимический тест. Легко растворяется в азотной и серной кислотах при нагревании. В растворе проводят обнаружение иона Ag^+ . Отличается от других металлических пигментов серебристого цвета наличием тёмно-коричневой, практически чёрной пленки сульфида серебра Ag_2S , образующейся в местах трещин и утрат покровного лака в результате воздействия сероводорода атмосферы. Отличить сульфид серебра от поверхностных загрязнений и от пигментов чёрного цвета можно с помощью прокаливания – Ag_2S восстанавливается до серебра, а органические загрязнения сгорают.

Обнаружение Ag^+ . Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 2 н уксусной кислоте. В каплю полученного раствора помещают кристаллик бихромата калия $K_2Cr_2O_7$, в результате чего из раствора выпадают красно-оранжевые кристаллы бихромата серебра $Ag_2Cr_2O_7$. Однако не следует слишком подкислять раствор, так как $Ag_2Cr_2O_7$ растворяется в концентрированных кислотах.

Предел обнаружения 0,15 мкг Ag^+ . Предельное разбавление 1:7 000.

Термический тест. При t до 1 000°C не меняется; чёрный налет сульфида серебра исчезает, остается белый металл – серебро.

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Ag и Cu как примеси.

Медь (Cu) и её сплавы – бронза (Cu-Sn), латунь (Cu-Zn) и другие.

РФА. Обнаружение Cu, Cu и Sn, Cu и Zn.

Необходимые и достаточные методы.

Микрохимический тест. Хорошо растворяются в азотной кислоте при нагревании. В растворе проводят обнаружение ионов Cu^{2+} (см. Азурит), Zn^{2+} (см. Цинковые белила) и Sn (IV) (см. Свинцово-оловянистая жёлтая).

Термический тест. При прокаливании чернеют.

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Cu; Cu, Sn; Cu, Zn.

Олово – Sn.

Оловянная фольга и творёное олово.
РФА. Обнаружение Sn.

Необходимые и достаточные методы.

Микрохимический тест. Вступает в реакции с минеральными кислотами, горячими концентрированными щелочами. Кусочек оловянной фольги или пигмент растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании. В растворе проводят обнаружение иона Sn (IV) (см. *Свинцово-оловянистая жёлтая*).

Элементный анализ. Определение Sn.

Алюминий – Al.

Алюминиевая фольга и пудра.
РФА. Обнаружение Al.

Необходимые и достаточные методы.

Микрохимический тест. Не растворяется в холодной азотной кислоте, так как при этом образуется пассивирующий защитный слой, трудно растворимый в избытке реактива, но хорошо растворимый в соляной кислоте. В растворе проводят обнаружение иона Al³⁺.

Обнаружение Al³⁺. На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора и обрабатывают парами аммиака. Затем на это пятно наносят каплю спиртового раствора ализарина, снова обрабатывают парами аммиака и нагревают. В результате взаимодействия гидроксида алюминия с ализарином образуется красный лак. Реакции мешают свободные минеральные кислоты.

Предел обнаружения 0,006 мкг Al³⁺. Предельное разбавление 1:330 000.
Элементный анализ. Определение Al.

Цинковая пыль – Zn.

РФА. Обнаружение Zn.

Необходимые и достаточные методы.

Микрохимический тест. Растворяется в концентрированной соляной кислоте. В растворе проводят обнаружение иона Zn²⁺ (см. *Цинковые белила*).

Дополнительные методы.

Элементный анализ. Определение Zn.

Список литературы

1. Голиков В. П. Природные органические красители музейных текстильных изделий // Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. Экспресс-информ. М., 1981. Вып. 1.
2. Гренберг Ю. И. От фаюмского портрета до постимпрессионизма: История технологии станковой живописи. М., 2003.
3. Гренберг Ю., Писарева С. Масляные краски XX века и экспертиза произведений живописи. Состав, открытие, коммерческое производство и исследование красок. М., 2010.
4. Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. N. Y.; Oxford, 1986–2007. Vol. 1–4.
5. Kühn H. Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel // Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken. Stuttgart, 1998. Bd. 1–3.

Таблицы открытия и производства художественных пигментов²

Таблица 1.
Пигменты, полученные до конца XVII века

Название пигмента	Химическая формула (класс)	Время открытия и применения
Белые пигменты		
Мел	CaCO ₃	Писчий мел – отложение окаменевших остатков известковых морских микроорганизмов. Натуральный пигмент, известный со времён Древнего Египта. Основной, наряду с гипсом, наполнитель грунтов живописи на досках; применялся позже и в живописи на холсте. Иногда использовался как примесь к другим пигментам. В начале XX в. применялся художниками русского авангарда для ручной грунтовки холстов.
Известняк	CaCO ₃	Известняк – кристаллический кальцит. Обнаружен в грунтах живописи египетских саркофагов. Встречается как один из компонентов цветных и белых грунтов в произведениях станковой живописи. Иногда использовался в качестве примеси к другим пигментам.
Гипс дигидрат	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Природный минерал, известный со времён Древнего Египта. Основной, наряду с мелом, наполнитель грунтов, используемый в чистом виде или в смеси с ангидритом в живописи на досках. Позже применялся и в грунтах живописи на холсте.
Гипс ангидрит	CaSO ₄	Природный минерал и может быть получен из гипса дигидрата. Использовался в живописи со времён Древнего Египта в чистом виде или в смеси с гипсом дигидратом в живописи на досках.
Гипс полугидрат (алебастр)	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	Продукт, получаемый обжигом гипса дигидрата, известный со времён Древнего Египта. В грунтах станковой живописи в чистом виде встречается крайне редко.
Каолин (белая глина)	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·H ₂ O	Природный материал, основной компонент которого – минерал каолинит. Обнаружен в качестве наполнителя грунта в нескольких картинах Рембрандта и других голландских художников XVII в.

² Подробнее об открытии и времени применения в живописи пигментов, полученных до конца XIX в., см.: [2, с. 74–97; 118–225]. Сведения о пигментах, приведённые в *Хронологической таблице*, составленной С. А. Писаревой [2, с. 255–266], в настоящем издании уточнены, дополнены, а частично сокращены.

Свинцовые белила	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ ; возможна примесь церуссита PbCO ₃	Искусственный пигмент – основной карбонат свинца, известный с античных времён. Описан Теофрастом (IV–III вв. до н.э.) и Плинием (I в. н.э.). До появления цинковых белил – единственный белый пигмент станковой живописи. Природный аналог – редкий минерал гидроцеруссит в живописи, по-видимому, не использовался. В составе пигментов последней трети или четверти XX в. и позже – с крупными монокристаллами церуссита.
Церуссит	PbCO ₃	Карбонат свинца. Природный минерал и может быть получен искусственным путём (побочный продукт, образующийся в процессе производства свинцовых белил). Встречается в отдельных случаях при исследовании старой живописи как примесь к основному карбонату свинца. Иногда использовался как белый пигмент, в частности, обнаружен в картинах немецкого художника XVIII в. Х. Дитриха. В последней трети или четверти XX в. и позже – в виде крупных (до 5–10 мкм) монокристаллов церуссита в составе свинцовых белил.
Красные пигменты		
Красная охра (Красная земля)	Смесь Fe ₂ O ₃ + глинистые минералы	Натуральный пигмент различных оттенков – от розового до красно-фиолетового, широко используемый со времён пещерных росписей.
Киноварь	HgS	Природный минерал – цинабарит и искусственно получаемый сульфид ртути аналогичного состава. Натуральный пигмент известен с античных времён, описан Теофрастом и Плинием. Искусственная киноварь впервые упоминается в европейских источниках VIII в. Промышленное производство началось в Европе с 1778 г.
Охра жжёная	Смесь Fe ₂ O ₃ + глинистые минералы	Красный пигмент, получаемый прокаливанием жёлтой охры. Описан Теофрастом и Плинием.
Свинцовый сурик	Pb ₃ O ₄	Искусственный пигмент, известный с античных времён. Описан Витрувием (I в. до н.э.). Широко использовался в живописи средневековья и позже; особенно часто – в живописи книжных миниатюр, реже – в станковой живописи 1300–1900-х гг. Обнаружен в работе О. Ренуара 1876 г., найден в трёх коллекциях красок XIX в., в картинах художников русского авангарда.
Пурпур (Античный пурпур)	Индигоид	Натуральный органический пигмент; источник получения: железы морских моллюсков из родов Murex и Purpura. Известен задолго до н.э., описан Плинием. В живописи использовался, по-видимому, до XV–XVI вв.

Краплак	Ализарин, пурпурин	Натуральный органический краситель; источник получения: корни марены красильной <i>Rubia tinctoria</i> . Описан Витрувием и Плинием. В 1868 г. Грэбе и Либерман синтезировали ализарин – один из красящих компонентов краплака, и с конца XIX в. натуральный краплак был вытеснен ализариновым пигментом.
Кермес (червец дубовый)	Кермесовая кислота, карминовая кислота	Натуральный органический краситель; источник получения: самки насекомых из рода <i>Coccus</i> , живущих на корнях некоторых растений. Описан Плинием. Использовался в живописи с античных времён до начала XVI в., когда его вытеснила кошениль.
Кармин (кошениль)	Карминовая кислота	Натуральный органический краситель; источник получения: самки насекомых <i>Dactylopius cacti</i> , живущих на некоторых видах кактусов в Центральной Америке. В Европе стал известен после открытия Америки, с начала XVI в. С конца XIX в. готовится из синтетических аналогов.
Драконова кровь	Химический состав точно не установлен	Натуральный органический краситель – смола Драконова дерева. Описан Плинием и Ченнино Ченнини (~1400).
Бразильский лак	Бразилеин, санталин, гематеин	Группа красных натуральных органических красителей, извлекаемых из древесины сандала, фернамбука, кампешевого и некоторых других деревьев. Существовал и иной способ приготовления пигментов – краситель извлекали из уже окрашенных тканей, например, вывариванием алого сукна. Пигменты широко использовались в европейской и русской средневековой живописи.
Жёлтые и оранжевые пигменты		
Жёлтая охра	Смесь $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ + глинистые минералы	Натуральный пигмент от жёлтого до коричневатого цвета. Широко используется со времён пещерных росписей.
Сиена	Смесь $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ + глинистые минералы	Натуральный пигмент жёлтого цвета (см. Жёлтая охра).
Аурипигмент	As_2S_3	Природный минерал, известный с древнейших времён. Обнаружен в росписях египетских саркофагов и масок (VII в. до н.э.). Описан Теофрастом и Плинием. Использовался в европейской и древнерусской живописи, начиная с IX в. до позднего XIX в., включая живопись постимпрессионистов.
Реальгар	As_4S_4	Натуральный пигмент, известный с античных времён, но редко идентифицируется в живописи. Обнаружен в смеси с аурипигментом в росписях египетских саркофагов, в образцах красок древнерусского художника XII в. Часто встречается при исследовании западноевропейской живописи XVIII в.

Свинцовая жёлтая (массикот)	PbO	Жёлтый оксид свинца. Описан Теофрастом и Плинием. Назван Теофилом (нач. XII в.) в числе пигментов, входящих в состав красочного слоя инкарната. Но в живописи, по-видимому, практически не использовался. Неоднократно упоминается под названием Блягиль (искажён. нем. <i>Bleigelb</i>) в русских перечнях красок XVII–XVIII вв. Обнаружен в инкарнате росписи XII в. Софийского собора в Новгороде.
Свинцово-оловянистая жёлтая (тип I)	Pb_2SnO_4	Искусственный пигмент, известный, по итальянским источникам, с конца XIV в. под названием Джаллорино. Исследование большого количества произведений живописи позволило определить временной интервал использования пигмента – 1300–1750-е гг. Наиболее часто применялся в живописи XV–XVII вв., в 1-й пол. XVIII в. встречается редко. Дважды идентифицирован в русских иконах XVI в.
Свинцово-оловянистая жёлтая (тип II)	$PbSn_2SiO_7$	Встречается реже, чем тип I, и, по-видимому, только в итальянской (венецианской и болонской) живописи. Идентифицирован в картинах XIV–XV вв. Обнаружен в миниатюрах рукописи «Изборник Святослава» XI в.
Неаполитанская жёлтая	$Pb_ySb_{2-x}O_7 (2 < y < 3; 0 < x < 1)$	Известен минерал того же состава – биндгеймит, но считается, что в живописи использовали только искусственный пигмент. Наиболее ранние случаи обнаружения – фрески школы Рафаэля 1510-х гг. (Рим, вилла Farnesina) и картина ломбардской школы 1558 г. Чаще всего он встречается при исследовании живописи XVII–XVIII вв. Его применяли и в XIX – начале XX в. Пигмент идентифицирован в картинах В. Кандинского 1909 г. В настоящее время выпускается зарубежными фирмами.
Римская жёлтая	$Pb_2SnSbO_{6,5}$ (состав переменный)	Искусственный пигмент – тройной оксид свинца, олова и сурьмы в матрице свинцово-кальциевого силиката. Идентифицирован в римских работах Н. Пуссена, в картине «Благовещение» XVI в. (Италия, ГМИИ им. А. С. Пушкина). Два типа этого пигмента, отличающиеся разным соотношением сурьмы и олова, обнаружены во фресках школы Рафаэля 1510-х гг. (Рим, вилла Farnesina). Использование пигмента становится частым с 1630 г.
Патентованная жёлтая	$PbCl_2 \cdot 5-7PbO$	Искусственный пигмент, известный, по мнению некоторых исследователей, на протяжении нескольких столетий, но применявшийся реже, чем свинцово-оловянистая и неаполитанская жёлтая. Другие относят его открытие к 1770 г. Обнаружен в голландских картинах XVII в., в картине 1776 г. немецкого художника Гарнера, в картине XVIII в. неизвестного русского мастера и в иконе XIX в.

Шафран	Кроцетин	Органический пигмент растительного происхождения, получали из высушенных тычинок цветов крокуса (<i>Crocus sativus</i>). Известен с античных времён, упоминается в средневековых письменных источниках и русских рукописях XVII в. Как правило, пигмент использовался в виде лака, которым лессировались жёлтые красочные слои, например, по слою из аурипигмента.
Зелёные пигменты		
Глауконит (Зелёная земля)	$K <_1 (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2,3} [Si_3(Si, Al)O_{10}] [OH]_2 \cdot nH_2O$	Минеральный пигмент, от светло-жёлтого до тёмно-зелёного цвета. Известен с античных времён. Очень часто использовался в различных живописных техниках и видах живописи. В русской иконе XII в. обнаружен зелёный силикат селадонит (разновидность глауконита).
Ярь-медянка	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ $2Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$	Искусственный пигмент, известный со времён Древнего Египта. Различают два вида пигмента – голубую нейтральную ярь-медянку и зелёную основную ярь-медянку. Использовали в живописи в XIII–XIX вв.; чаще всего в картинах XV–XVIII вв. как лессировочный пигмент для усиления зелёных тонов. До середины XVI в. широко применяли в смеси со свинцовыми белилами и свинцово-оловянистой жёлтой как кроющую краску. В картинах XVIII–XIX вв. встречается намного реже. В русской иконописи XVII–XVIII вв. использовали для лессировки по сусальному золоту и серебру.
Медный резинат	Точная формула не установлена	Искусственный органический пигмент. Получали, растворяя ярь-медянку в смолах. Использовали в лессировках по зелёным красочным слоям. Встречается в живописи книжных миниатюр средневековья. Широко применяли в живописи XV–XVI вв. В русской иконописи XVII в. использовали для лессировки по сусальному золоту и серебру.
Малахит	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Природный минерал. Обнаружен в произведениях Древнего Египта. Античные и средневековые источники о малахите не сообщают. Впервые назван в 1584 г., однако обнаружен в отдельных произведениях итальянской живописи, начиная с XIV в. и в древнерусских иконах.
Искусственный малахит	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Обнаружен в живописи книжных миниатюр XIV в. и на древнерусских иконах.
Псевдомалахит	$Cu_5(PO_4)_2 \cdot (OH)_4$	Природный минерал. Обнаружен в живописи книжных миниатюр XII–XVI вв. и в древнерусских иконах.
Познякит	$Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$	Природный минерал. Обнаружен в картине итальянского художника XVI в.
Искусственный познякит	$Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$	Искусственный пигмент. Обнаружен в средневековой полихромной скульптуре и в древнерусской настенной живописи начала XVI в.

Герхардит	$Cu_2(OH)_3NO_3$	Природный минерал. Обнаружен в отдельных произведениях живописи XIV–XVI вв.
Атакамит	$CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2$	Природный минерал. Обнаружен в средневековой полихромной скульптуре и в русских иконах XV–XVI вв.
Паратакамит	$CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2$	Природный минерал. Обнаружен в росписях египетских саркофагов, в средневековой полихромной скульптуре, в живописи книжных миниатюр XI–XV вв.
Хальконантронит	$Na_2Cu(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Природный минерал. Обнаружен в живописи книжных миниатюр XII–XVI вв.
Калюметит	$Cu(OH, Cl)_2 \cdot H_2O$	Природные минералы. Обнаружены в единичных случаях в произведениях средневековья.
Антлерит	$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$	
Боталлокит	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 3H_2O$	
Синие пигменты		
Египетская синяя (Александрийская лазурь, александрийская фритта)	$CaCuSi_4O_{10}$	Искусственный пигмент, известный со времён Древнего Египта. В природе существует редкий минерал аналогичного состава – купроревалит, но в живописи его не использовали. Описан Теофрастом и Плинием. Обнаружен в различных произведениях Древнего Египта – в росписях саркофагов, масок, в фаюмских портретах, настенных росписях гробниц; в настенных росписях скифских гробниц и саркофагов; в настенных росписях древнего царства Урарту (VII в. до н. э.), а также в синайских энкаустических иконах (VI–VIII вв.). Упоминается в каталоге фирмы Lefranc 1930 г.
Ультрамарин	$Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{24}$	Натуральный ультрамарин получают из природного минерала лазурита (или ляпис-лазури). Описан Теофрастом и Плинием. Не был распространён в Египте, не обнаружен в фаюмских портретах, но присутствует в синайских иконах VI–VII вв. В Европу его начали привозить в начале Средних веков. В XIII–XVI вв. ультрамарин был не только одной из самых любимых живописцами синих красок, но и самой дорогой. Особенно широко применялся в XIV и 1-й пол. XV в., причем в Италии чаще, чем на севере Европы. Английские фирмы выпускали натуральный ультрамарин до 1912 г., а некоторые – ещё в конце 1960-х гг. В начале 1830-х гг. был вытеснен искусственным ультрамарином. В качестве побочных продуктов при промышленном производстве искусственного ультрамарина получали зелёный, красный и фиолетовый ультрамарин. Однако для производства художественных красок их, по-видимому, использовали крайне редко.

Индиго	$(C_8H_5O)_2$	Натуральный органический пигмент, получаемый из индигоносных растений. Известен с античных времён, описан Витрувием, Теофрастом и Плинием. Широко использовался в станковой живописи и в живописи книжных миниатюр до XIX в. В 1880 г. Байер синтезировал искусственный пигмент, в 1900 г. вытеснивший натуральный. Обнаружен в некоторых картинах художников русского авангарда 1910–1920-х гг.
Азурит	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Природный минерал, известный со времён Древнего Египта. Описан Теофрастом и Плинием, но в классическом мире, по-видимому, не получил распространения. На основании исследований живописи считалось, что азурит ранее XIV в. не использовали, хотя он был обнаружен на синайской иконе VIII в. Широко применялся в станковой живописи вплоть до XVIII в.
Искусственный азурит	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Встречается во многих произведениях европейской и русской живописи, начиная с XVII в., широко использовался в XVIII в. Известен случай обнаружения пигмента в картине И. Айвазовского. В XIX в. натуральный азурит не использовался художниками, а искусственный азурит промышленно не производился.
Смальта	$CoO \cdot nK_2SiO_3$	Искусственный пигмент – порошок тонко или грубо измельчённого калийного стекла, окрашенного кобальтом в синий цвет. Наиболее ранние случаи идентификации – в настенной живописи среднеазиатских памятников XI–XIII вв., в Мавзолее султана Санджара XII в. в Туркмении, в иконах XV в. из иконостаса Успенского собора Кирилло-Белозёрского монастыря. В Венеции синее кобальтовое стекло известно с 1443 г. В Европе открытие смальты относят к середине XVI в. Она впервые упомянута Боргини в 1584 г. В XVI в. смальту производили в Германии и Нидерландах. Особенно широко применялась в станковой живописи во 2-й пол. XVI – XVIII в.
Вивианит	$2[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	Натуральный пигмент. Обнаружен в произведениях, написанных севернее Альп между 1150 и 1235 гг., а также в сербской иконе XIII в. Широко применяется российскими иконописцами с конца XX в.
Коричневые пигменты		
Умбра натуральная	Смесь минералов $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ + 20% Mn^{4+} + глинистые минералы	Натуральный земляной пигмент. Использовался со времён пещерных росписей. Применялся в различных техниках и видах живописи. Идентифицирован в живописи I–III вв. В 1550 г. Вазари впервые упоминает Умбрийскую землю. Возможно, до XVI в. в живописи не использовалась.

Умбра жжёная	Смесь безводных оксидов Fe^{3+} , Mn^{4+} и глинистых веществ	Природный пигмент, подвергнутый термической обработке. См. Умбра натуральная.
Сиена жжёная	Смесь Fe_2O_3 + глинистые минералы	Природный пигмент, подвергнутый термической обработке. См. Сиена.
Битум (Асфальт, мумия)	Смесь углеводородов с неорганическими примесями	Природный пигмент, известный в живописи с эпохи Возрождения. Асфальт впервые упомянут среди красок в 1584 г. В XVII в. часто применялся как лессировочная краска. В XIX в. некоторые художники использовали его в подмалёвках, что послужило причиной разрушений красочного слоя. Обнаружен в картине Аньоло ди Бронзино 1540 г. Использовался русскими живописцами XIX в.
Коричневая Ван-Дейка (Кассельская земля, Кёльнская земля)	90% органических веществ (гумусовая и гуминовая кислоты), оксиды железа, глина, песок	Природный пигмент, известный в живописи с XVI в. Кёльнская земля впервые упомянута Т. Т. де Майерном в XVII в. Обнаружена в картинах Г. Давида (1500–1511); Веласкеса, Рубенса, Рембрандта; в серии картин американской живописи (1800–1850), в двух картинах 1870-х гг.
Бистр	Углерод	Сажа, многократно отмученная до получения тёпло-коричневого тона. Бистр впервые упомянут в XVII в. Т. Т. де Майерном.
Чёрные пигменты		
Чёрная угольная	Углерод	Пигмент, получаемый перетиранием древесного угля. Использовался со времён пещерных росписей.
Сажа (Ламповая копоть; печная и газовая сажа)	Углерод	Пигмент, получаемый с античных времён перетиранием сажи, образующейся при неполном сгорании органических продуктов.
Виноградная чёрная, персиковая чёрная и др.	Углерод + минеральные примеси	Пигмент, получаемый пережиганием различных частей некоторых растений. Описан Плинием.
Слоновая кость	Смесь $C + CaCO_3 + Ca_3(PO_4)_2 + Mg_3(PO_4)_2$	Пигмент, получаемый пережиганием слоновых бивней. Описан Плинием.
Жжёная кость	Смесь $C + CaCO_3 + Ca_3(PO_4)_2 + Mg_3(PO_4)_2$	Пигмент, получаемый пережиганием костей животных.
Чёрная земля	Пирролизит MnO_2 , чёрные оксиды Fe – магнетит, маггемит	Группа природных земляных пигментов различного состава.

Таблица 2.
Пигменты, полученные в XVIII веке

Название пигмента	Химическая формула (класс)	Время открытия и применения
Синие пигменты		
Берлинская лазурь (Прусская синяя)	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Пигмент был получен в 1704 г. Дисбахом в Берлине, а в 1724 г. началось его промышленное производство и широкое применение в живописи. Описаны отдельные случаи его обнаружения в картинах 1710 г., но в 1-й четверти XVIII в. он встречается ещё относительно редко, а во 2-й четверти уже широко распространён. Применяется и в настоящее время.

Таблица 3.
Пигменты, полученные в XIX веке

Название пигмента	Химическая формула (класс)	Время открытия и применения
Белые пигменты		
Цинковые белила	ZnO	Искусственный пигмент. Партия цинковых белил для живописи (углекислый цинк ZnCO_3) была изготовлена в 1782 г. в Дижоне (Куртуа, Франция), однако эти белила не получили распространения. В 1796 г. Аткинсон (Англия) получил патент на приготовление оксида цинка ZnO, а в 1808 г. Молерат выпустил большую партию белил, изготовленных по способу Куртуа и Аткинсона. С 1834 г. фирма Winsor & Newton (Великобритания) выпускала эти белила как акварельную краску под названием Китайская белая. Производство Цинковых белил как масляной краски было начато в 1849–1850 гг. (Леклер, Англия). Наиболее часто этот пигмент встречается в живописи после 1850 г. Он обнаружен в картине 1797 г., а в смеси с мелом – в грунте картины 1837 г. В русской живописи – в смеси со свинцовыми белилами – встречается с 1865 г., а в чистом виде – с 1880 г. Использовался и в более раннее время как примесь к готовым фабричным краскам других цветов. Цинковые белила применяли не только как белую краску, но и в качестве наполнителей грунтов.
Свинцово-цинковые белила	Смесь $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$	Фабричная составная краска – смесь свинцовых и цинковых белил. В русской живописи встречается с середины 1860-х гг.

Баритовые белила (Бланфикс)	BaSO_4	Природный минерал – барит (или тяжёлый шпат) и искусственный аналог – бланфикс, о котором имеются многочисленные упоминания в литературе 1825–1827 гг. Считается, что Kuhlman, предложивший это название, начал промышленное производство бланфикса около 1830 г. С этого времени пигмент постоянно встречается в грунтах картин в чистом виде и в смеси со свинцовыми белилами или мелом. Баритовые белила обнаружены в грунте картины 1817 г. Бланфикс используют как нейтральный наполнитель при производстве некоторых красок.
Литопон	Смесь $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$	В 1847 (1853) г. пигмент выпущен под названием Металлическая белая. Предложение по применению сделано в 1871–1874 гг. Как художественная краска литопон редко применялся в позднем XIX в. Его использовали и используют как наполнитель грунта, в производстве дешёвых плакатных и акварельных красок, как пигмент для пастели, масляных красок и как наполнитель синтетических органических красок.
Сульфатные свинцовые белила	$\text{PbO} \cdot 2\text{PbSO}_4$	Пигмент получен в XIX в. Известны отдельные случаи его применения в качестве живописной краски. Идентифицирован в реставрационном грунте картины Аньоло ди Бронзино «Святое семейство» (XVI в., ГМИИ им. А. С. Пушкина), переведённой в XIX в. на новое основание.
Нейтральный сульфат свинца	PbSO_4	Пигменты, полученные в XIX в. Известны отдельные случаи их применения в живописи.
Fellsches, свинцовые белила	$3\text{PbSO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	
Pattisonweiss	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	
Висмутовые белила	$\text{BiO}(\text{NO}_3)$ или $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (\text{OH})(\text{NO}_3)$	
Жёлтые и оранжевые пигменты		
Жёлтый хром	В зависимости от способа получения – PbCrO_4 или $\text{PbCrO}_4 \cdot n \text{PbSO}_4$	Предложен в качестве пигмента в 1809 г. Вокеленом. Промышленное производство было начато в Германии с 1820 г. Широко применялся в XIX в. В 1915 г. Жёлтый хром назван одной из самых распространённых красок «современной живописи». Во 2-й пол. XX в. практически вышел из употребления.
Жёлтый хромат кальция	CaCrO_4	Получен в лабораторных условиях в начале XIX в. Упоминается в 1860 г. На сегодняшний день данных о его применении в живописи нет.
Йодистая жёлтая	PbI_2	Упоминается под названием Jodure de plomb в 1887 г. в перечне красок «нового времени» и в 1915 г. как Йодистый свинец.

Цинковая жёлтая	$ZnCrO_4$	Синтезирована около 1800 г., предложена в 1809 г., но не нашла применения. В качестве пигмента предложена в 1847 г. По другим данным, её производство относится к 1825 или 1829 г. Применялась с середины XIX в., но не была популярна так, как хромовая жёлтая. Чаще всего её использовали и используют в зелёных пигментных смесях. Краска была идентифицирована только в картинах, написанных после 1855 г. Обнаружена в произведениях художников русского авангарда. В конце 1930-х гг. выпускалась в СССР как художественная масляная краска.
Баритовая жёлтая	$BaCrO_4$	Предложена как пигмент в 1809 г. В 1860 г. сообщалось, что хромат бария не может иметь коммерческого применения как жёлтая краска и не может быть предпочтён жёлтому хрому. Обнаружен в нескольких картинах художников русского авангарда.
Стронциановая жёлтая	$SrCrO_4$	Искусственный пигмент, полученный в 1808 г. Широко применяется с середины XIX в.
Индийская жёлтая	Mg- и Ca-соли эксантинной (euxanthin) кислоты	Натуральный пигмент. Получали в Индии из мочи коров, которых кормили листьями манго. Промышленное производство прекратилось в 1920-х гг., с 1921 г. пигмент запрещён в мировой торговле. Его использовали в индийской живописи на бумаге в XV–XIX вв., крайне редко обнаруживают в станковой европейской живописи XIX в. Идентифицирован в картинах В. Борисова-Мусатова (из собрания ГТГ) и в произведениях художников русского авангарда начала XX в.
Жёлтый ультрамарин	Смесь $BaCrO_4 + SrCrO_4$	Фабричная составная краска – смесь баритовой жёлтой и стронциановой жёлтой.
Кобальт жёлтый (Ауреолин)	$K_3[Co(NO_2)_6]$	Синтезирован в 1831 г., часто называется Соль Фишера. В 1851 г. введён как пигмент. Использовался для акварельных красок, был популярен в живописи в позднем XIX в. Производится и сегодня, но имеет ограниченное применение в качестве художественных красок.
Жёлтый кадмий	CdS	Искусственный пигмент – сульфид кадмия – был открыт в 1817 г. С 1825 г. производился промышленно, но в 1830 г. ещё был редкостью во Франции. Широко используется с середины XIX в. Часто обнаруживается при исследовании картин XIX–XX вв. Пигмент производят разных оттенков – лимонный, жёлтый светлый, средний и тёмный кадмий.

Оранжевый кадмий	CdS	См. Жёлтый кадмий. Наиболее ранние сведения об оранжевом сульфиде кадмия имеются в каталоге американской фирмы 1878 г. В 1890 и 1892 гг. масляная краска Оранжевый кадмий вошла в каталоги фирм Winsor & Newton и «Ровней» (Англия).
Оранжевый хром	$PbCrO_4 \cdot PbO$	Искусственный аналог природного минерала крокоита, от светло-оранжевого до красного цвета, предложенный как пигмент в 1809 г.
Зелёные пигменты		
Зелёная Шееле	$CuHAsO_3$	Искусственный пигмент. Получен в 1778 г., но применялся редко.
Швейнфуртская зелёная	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$	Искусственный пигмент, открытый в 1778 г. Прустом (Германия). В 1805 г. было осуществлено промышленное производство арсенит-ацетата меди. В 1814 г. в Швейнфурте начато фабричное производство пигмента. Использовался в XIX – раннем XX в. Из-за ядовитости с 1920 г. не производили. По другим данным, швейнфуртскую зелёную использовали в живописи до 1960-х гг. Обнаружена в картинах художников русского авангарда до 1920-х гг.
Зелёный кобальт (Зелёная Ринмана)	$CoO \cdot nZnO$	Искусственный пигмент. Открыт в 1780 г. Со 2-й пол. XIX в. – один из самых распространённых зелёных пигментов.
Изумрудная зелёная (Зелёная Гинье)	$Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$	В 1797 (1793) г. был получен зелёный оксид хрома, а в 1837 г. начали выпускать гидроксид хрома как зелёную краску – Изумрудная зелёная. Её стали широко использовать после того, как Гинье в 1859 г. получил патент на изготовление доступного по цене пигмента. Он идентифицирован в картинах Тёрнера ранее 1840 г. В каталоге фирмы Winsor & Newton пигмент предложен с 1849 г. Обнаружен в картинах импрессионистов с 1863 по 1919 г., в более чем 70 картинах художников русского авангарда 1907–1921 гг.
Перманентная зелёная	Смесь $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ и $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Фабричная составная краска, выпускавшаяся параллельно с изумрудной зелёной как её смесь со свинцовыми белилами.
Зелёный хром (оксид хрома)	Cr_2O_3	Оксид хрома, полученный в 1797 г. (см. Изумрудная зелёная). Как художественную кроющую краску стали применять с 1862 г. Однако оксид хрома был обнаружен в картинах с 1845 по 1875 гг.

Синие пигменты		
Синий кобальт (Синяя Тенара)	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Во 2-й пол. XVIII в. Leitner получил кобальт-содержащий синий пигмент, названный его именем, но не получивший распространения. В 1802 г. Шапгаль пытался создать пигмент, способный заменить дорогой ультрамарин, получаемый на Севрском фарфоровом заводе из лазурита. Проводившиеся исследования завершились в 1804 г., когда Thenard открыл способ фабричного производства синего кобальта. По другим источникам, его промышленное производство известно с 1795 г.
Церулеум	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	Впервые был получен в 1805 (1800) г. Промышленное производство начато с 1860 г. Как пигмент Церулеум поступил в продажу в 1868 г. Использовался относительно редко.
Хром-кобальт сине-зелёный	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Пигмент предложен в 1859 г. как дающий множество оттенков – от зелёного до зелёно-голубого и голубого. Впервые обнаружен на картине 1862 г., а также при исследовании картин В. Борисова-Мусатова.
Искусственный ультрамарин	$\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{24}$	Искусственный пигмент того же состава, что и природный минерал, но уступающий ему по цвету. Получен в 1827 г., способ получения опубликован в 1828 г., а промышленное производство начато в 1830 (1828) г. Повсеместное применение в живописи относится к середине XIX в. В качестве побочных продуктов при производстве искусственного ультрамарина получали зелёный, красный и фиолетовый ультрамарин. Для производства художественных красок эти пигменты, по-видимому, использовали редко. Хотя фиолетовый ультрамарин был обнаружен в нескольких картинах П. Кончаловского.
Фиолетовые пигменты		
Кобальт фиолетовый тёмный	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Искусственный пигмент, предложен Сальветатом в 1859 г. Широко используется в живописи до настоящего времени.
Марганцовая фиолетовая (марганцовая перманентная)	$\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Искусственный пигмент. Получен Leukauf в Нюрнберге в 1868 г. В 1890 г. предложен как пигмент фирмой Winsor & Newton. В 1930-х гг. выпускался фирмой «Лефран». Сведения о производстве минимальны.
Коричневые пигменты		
Марганцовая коричневая (минеральный бистр)	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Применялась с XIX в. Сегодня практически не используется.
Прусская коричневая	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	В XIX в. под этим названием выпускали синтетический пигмент для акварельных и масляных красок.

Таблица 4.
Пигменты картин русской масляной живописи XX века³

Название пигмента и краски на его основе	Химическая формула (класс) пигмента	Применение в живописи
Белые пигменты		
Цинковые белила	ZnO	В грунте и красочном слое многих картин 1-й трети XX в. с добавкой других белых пигментов или в смеси с ними.
Свинцовые белила (гидроцеруссит, часто с примесью церуссита)	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{PbCO}_3$	В картинах, выполненных до конца 1950-х гг., пигмент имеет вид тонких шестигранных пластинок гидроцеруссита размером ~
Свинцово-цинковые белила	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$	Заводская смесь свинцовых и цинковых белил в разных пропорциях (см. Свинцовые белила). В картинах 1-й трети XX в. иногда с добавкой других белых пигментов. С середины 1940-х гг. белила выпускали в СССР в отношении 1 : 1.
Церуссит	PbCO_3	См. Свинцовые белила.
Оловянные белила	SnO_2	Идентифицированы в смеси 1 : 1 и 1 : 2 с цинковыми белилами в красочном слое картин 1-й четверти XX в.
Литопон	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$	В 1-й трети XX в. использовали в качестве наполнителя масляного грунта, как в чистом виде, так и с добавкой других белых пигментов.
Мел	CaCO_3	Наполнитель грунта и добавка в свинцовых и цинковых белилах картин 1-й трети XX в.
Гипс (дигидрат, ангидрит)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4	См. Мел.
Баритовые белила	BaSO_4	Добавка в цинковых и свинцовых белилах грунта и красочного слоя картин 1-й четверти XX в. Нейтральный наполнитель при производстве некоторых хроматических красок.
Каолинит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Основной состав минерала – каолин. Идентифицирован в незначительных количествах в грунтах и белилах картин XIX–XX вв.

³ Подробнее о времени открытия пигментов, начале их производства и применения в живописи XX в. красок на их основе см.: [3].

Титановые белила	TiO_2	Краски выпущены в 1920 г. в США и в 1925 г. во Франции. В состав последних входили барит и кальцит. В СССР диоксид титана (анатаз) как художественную краску начали выпускать в 1972–1973 гг. с примесью 25% цинковых белил, а с 1980-х гг. выпускали в смеси с 50% цинковых белил. Самый ранний случай обнаружения в советской живописи – 1970 г.
Известковые белила	CaCO_3	Продукт перекристаллизации природных карбонатных пород – известняка, мела, мрамора. Встречается в грунте подделок картин художников русского авангарда.
Синие пигменты		
Искусственный ультрамарин	$\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$	Наиболее используемый в живописи синий пигмент. Как побочный продукт при его производстве получали редко применяемый в живописи фиолетовый ультрамарин. Идентифицирован в картинах Р. Фалька (1915) и П. Кончаловского (1921).
Берлинская лазурь	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Один из наиболее используемых в живописи синих пигментов.
Синий кобальт	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	См. Берлинская лазурь.
Церулеум	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	В СССР до начала 1940-х гг. краску выпускали на импортных пигментах. В 1-й трети XX в. встречается в картинах реже других синих пигментов. Отечественное производство – с начала 1960-х гг.
Индиго	$(\text{C}_8\text{H}_5\text{O})_2$	Искусственный органический пигмент, вытеснивший в 1900 г. натуральный краситель. Редко встречается в картинах 1-й трети XX в.
Хром-кобальт голубой	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	На русском рынке в 1-й трети XX в. была только импортная краска. Производство советских красок хром-кобальт сине-зелёный и зелёно-синий относится к началу 1960-х гг.
Марганцовая голубая	$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{BaSO}_4 \cdot m\text{BaO}$	Патент на производство пигмента получен в 1935 г. Широкое распространение краска получила только к середине века. В СССР её начали выпускать между 1948–1950 гг.
Фталоцианиновый синий	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$	Производство начато в Англии в 1935 г. В 1936 г. Синий фталоцианин поступил в продажу. Масляную краску Фталоцианиновая синяя выпустила в 1937 г. фирма Winsor & Newton, а в 1940 г. – фирма Talens. В СССР как масляная краска выпущена в 1966–1967 гг.

Кобальт синий спектральный	$\text{Co}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	Искусственный пигмент, полученный в СССР. В качестве художественной масляной краски выпускается с начала 1960-х гг.
Зелёные пигменты		
Изумрудная зелёная	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Один из наиболее используемых зелёных пигментов. В СССР в 1990-х гг. краску выпускали с примесью фталоцианинового зелёного пигмента.
Швейнфуртская зелёная	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Из-за ядовитости пигмента краску не производили с 1920 г. По другим данным, швейнфуртскую зелёную использовали в живописи до 1960-х гг.
Зелёный кобальт	$\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$ $\text{CoO} \cdot 15\text{ZnO} \cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,26\text{MgO}$ $\text{CoO} \cdot 50\text{ZnO} \cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3$ $0,5\text{--}0,55\text{CoO} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 1,3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$	Менее распространённая в 1-ой трети XX в. зелёная краска. В СССР с конца 1940-х гг. выпускали Кобальт зелёный тёмный, светлый и светлый с холодным оттенком, в состав которых входили магний и алюминий. В 1990-х гг. краску выпускали с примесью фталоцианинового зелёного пигмента.
Зелёная Шееле	CuHAsO_3	Крайне редко используемая краска в живописи 1-ой четверти XX в.
Зелёный хром (оксид хрома)	Cr_2O_3	См. Зелёная Шееле.
Глауконит (Зелёная земля)	$\text{K} < 1 (\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_2$ ${}_3[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Натуральный пигмент, от светло- до тёмно-зелёного цвета. Крайне редко использовали в живописи 1-й пол. XX в. Согласно документам, краску Зелёная земля советская промышленность выпускала с начала 1960-х гг.
Марганцово-кадмиевая зелёная	$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{BaSO}_4 \cdot m\text{BaO} + \text{CdS}$	Смесь пигментов марганцевой голубой и кадмия лимонного. Краску выпускали в СССР с 1955 г.
Волконскоит	$0,5(\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Природный уральский минерал. Первые образцы пигмента представлены около 1932 г. и вскоре была выпущена художественная масляная краска Волконскоит.
Виридоновая зелёная (пигмент Зелёный Б)	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Fe}$	Пигмент впервые выпущен фирмой BASF AG в 1921 г. для водорастворимых красок. В СССР с 1974 г. на основе зелёного Б производилась масляная краска Виридоновая зелёная. Сведений о зарубежном производстве масляных красок на основе этого пигмента нет.
Фталоцианиновый зелёный	$\text{C}_{32}\text{HCl}_{15}\text{N}_8\text{Cu}$	Начало коммерческого производства пигмента – 1938 г. Фирма Winsor & Newton выпустила масляную краску Фталоцианиновая зелёная в 1939 г., а фирма Talens – в 1940 г. В СССР как масляная краска выпущена в 1966–1967 гг.

Жёлтые и оранжевые пигменты		
Жёлтый кадмий	CdS CdS-nZnS или CdS-nZnO3CdS-nCdSe	Краска разных оттенков – лимонный, жёлтый светлый, средний и тёмный кадмий. На рубеже 1940–1950 гг. в СССР был выпущен Кадмий жёлтый с сернистым цинком и оксидом цинка, а между 1959–1964 гг. – Кадмий жёлтый тёмный – сульфид-селенид кадмия.
Охра	Смесь Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O + глинистые минералы	Натуральный пигмент. Широко используется в живописи жёлтая охра, реже – оранжевая и коричневая разных оттенков.
Жёлтый хром	В зависимости от способа получения – PbCrO ₄ или PbCrO ₄ ·nPbSO ₄	В 1915 г. назван как одна из самых распространённых красок «современной живописи».
Цинковая жёлтая	Zn ₂ CrO ₄	Краску чаще использовали в пигментных смесях. В СССР как художественную масляную краску выпускали с конца 1930-х гг.
Стронциановая жёлтая	SrCrO ₄	В 1-й трети XX в. использовали несколько реже других жёлтых красок.
Неаполитанская жёлтая	Pb _y Sb _{2-x} O ₇ (2<y<3; 0<x<1)	Краску редко использовали в начале XX в. В настоящее время пигмент выпускают некоторые зарубежные фирмы.
Индийская жёлтая	Mg- и Ca-соли эксантинной (euxanthin) кислоты	Промышленное производство пигмента прекращено в 1921 г., когда он был запрещён в мировой торговле.
Кобальт жёлтый (Ауреолин)	K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Крайне редко использовался в живописи.
Йодистая жёлтая	PbJ ₂	Краска упоминается под названием Jodure de plomb, а в русской публикации 1915 г. – как Йодистый свинец.
Жёлтый и оранжевый марс	Fe ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	Широко использовались в живописи.
Оранжевый хром	PbCrO ₄ ·PbO	Искусственный аналог природного минерала крокоита, от светло-оранжевого до красного цвета. Краску использовали в живописи 1-й трети XX в.
Оранжевый кадмий (сульфид)	CdS	Пигмент идентифицирован в нескольких картинах русских художников 1-й четверти XX в.
Оранжевый органический пигмент	Химический состав не идентифицирован	Обнаружен в двух поздних картинах К. Малевича.
Красные пигменты		
Краплак	Ализарин + пурпурин	Красный органический пигмент – синтетический ализарин, вытеснивший в конце XIX в. красные природные органические пигменты старой живописи.

Красная охра	Смесь Fe ₂ O ₃ + глинистые минералы	Натуральный пигмент различных оттенков – от розового до красно-фиолетового.
Киноварь	HgS	Натуральный и искусственный пигмент, наиболее часто используемый в живописи наряду с другими красными пигментами 1-й пол. XX в.
Свинцовый сурик	Pb ₃ O ₄	Искусственный пигмент. Краску редко использовали в живописи 1-й трети XX в.
Красный марс	Fe ₂ O ₃	См. Жёлтый марс.
Красный и оранжево-красный сульфид кадмия	CdS	Пигменты идентифицированы в нескольких картинах русских художников до 1912 г.
Красный и оранжевый сульфид-селенид кадмия	CdS·CdSe	Красный кадмий впервые произведён в 1910 г. В 1920 г. фирма Lefranc выпустила сульфид-селенид кадмия современной цветовой гаммы – Кадмий красный светлый, тёмный, пурпурный и оранжевый. В Москве эти краски европейских фирм появились около 1932 г. В 1936 г. в СССР выпустили Красный кадмий «цвета киноари». Вся группа красного и оранжевого кадмия вошла в перечень красок, выпускавшихся в СССР в 1948–1950 гг.
Фиолетовые пигменты		
Фиолетовый ультрамарин	Na ₈₋₁₀ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂₄	См. Искусственный ультрамарин.
Марганцовая фиолетовая (Марганцовая перманентная)	MnNH ₄ P ₂ O ₇	Предложена в 1890 г. В 1930-х гг. выпускалась фирмой Lefranc. Сведения о производстве минимальны. Использовалась крайне редко в 1-й трети XX в.
Кобальт фиолетовый тёмный	Co ₃ (PO ₄) ₂	Краска широко использовалась в живописи XX в., применяется и сегодня.
Кобальт фиолетовый светлый	CoNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	Гидрат ортофосфата аммония кобальта впервые описан в 1943 г. Краска широко используется в живописи в настоящее время.
Кобальт фиолетовый (Арсенат кобальта)	Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·Mg ₂ Co(AsO ₄) ₂	Арсенат кобальта как пигмент упоминается в литературе с XIX в. Арсенат магния-кобальта обнаружен в картинах конца 1960-х гг.
Кобальт фиолетовый	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O LiCoPO ₄	Октагидрат ортофосфата кобальта описан в 1929 г. Ортофосфат лития кобальта упоминается в 1941 г. Патенты на производство в качестве пигмента получены в 1965 и 1973 гг.
Фиолетовый органический пигмент	Химический состав не идентифицирован	Синтетический пигмент, полученный в XX в.

Коричневые, чёрные и металлические пигменты		
Умбра натуральная	Смесь минералов $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 20\% \text{Mn}^{4+} +$ глинистые минералы	Натуральный земляной пигмент.
Умбра жжёная	Смесь безводных оксидов Fe^{3+} , Mn^{4+} + глинистые минералы	См. Умбра натуральная.
Чёрная угольная. Сажа	С (углерод)	Обе краски использовали в живописи XX в.
Металлические пигменты в виде порошков	Медь и ее сплавы (бронза, латунь), олово, алюминий	Ограниченно использовались некоторыми художниками 1-й трети XX в.

В. В. Баранов

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЗДНЕЙ РУССКОЙ ИКОНОПИСИ¹

¹ Данный текст представляет собой исправленный и дополненный вариант статьи, опубликованной ранее [5].

Систематическим исследованием приёмов письма и технологии произведений поздней иконописи и, в частности, икон-имитаций XIX – начала XX в. долгое время никто не занимался. Это обстоятельство было напрямую связано с неприятием в целом иконописи 2-й половины XVIII – начала XX в. как самоценного, художественно значимого явления в отечественном искусстве. Однако с 1990-х гг. иконописание указанного периода стало предметом активного изучения учёными и любителями-коллекционерами, которое в дальнейшем выросло в полноценное направление научных изысканий в области русского искусства нового времени. Как и в случае с древнерусской живописью первые шаги здесь были направлены на изучение типологических, стилистических, иконографических особенностей и других признаков внешнего порядка. Заложённая многолетней практикой традиция проведения исследовательских работ и по отношению к поздней иконописи оказалась в рамках давно сложившегося алгоритма решения научных задач.

Регулярное системное изучение техники и технологии произведений поздней иконописи впервые в мировой практике началось в Отделе темперной живописи ГосНИИР в начале 1990-х годов. Оно опиралось на уже отработанную методику технико-технологического исследования произведений древнерусской живописи, которая была успешно применена, в том числе и при исследовании памятников первостепенного значения, таких как работы выдающихся мастеров прошлого – Феофана Грека, Андрея Рублёва, Даниила Чёрного, Дионисия.

За последние двадцать лет автором данного сообщения совместно с заведующей Сектором лабораторного анализа ГосНИИР М. М. Наумовой (до октября 2013 г.) было изучено более двух тысяч икон конца XVII – начала XX века. В этой работе специально был сделан акцент на приборно-технологическое исследование произведений поздней иконописи, которые были выполнены как подражания средневековой живописи. Большинство изученных нами икон – стилизации, имитации, подделки и копии XIX – начала XX века. Наряду с произведениями ретроспективного характера значительная часть обследованных памятников – это обычные иконы разного художественного уровня.

Исследование произведений предварялось большой работой по изучению широкого круга письменных источников нового времени, содержащих сведения о технике письма и красках, которые использовали иконописцы рассматриваемого периода.

Более углублённо мы решили проанализировать публикации XIX – начала XX в., в которых содержатся сведения исследователей того времени и наблюдения современников-иконописцев по рассматриваемой проблематике. Необходимо было выяснить, какие представления о ма-

териалах древней живописи были тогда у мастеров-иконников и представителей научной сферы. Исследование источников рассматривалось в нашей работе как необходимая теоретическая база, анализ которой при сравнении с данными конкретного изучения материалов произведений позволяет воссоздать наиболее адекватную картину технологии поздней иконописи.

В публикациях XVIII в. о пигментах живописи даны предварительные характеристики красок, главным образом, оптические показатели цвета, и указано сырьё, из которого они изготавливались. Химический анализ материалов красочного слоя тогда не делали, поэтому материалы живописи не рассматривались как конкретные химические соединения. Необходимо также отметить, что в этих немногочисленных по данной теме работах впервые опубликованы наставления, касающиеся техники живописи [12; 14], но описываются краски, которые использовали в основном в масляной живописи. Сведения о технологии средневековой иконописи в них отсутствуют.

Существенный сдвиг в изучении красок, применявшихся как в масляной живописи, так и в традиционной иконописи, произошёл в XIX веке. В это время учёными-химиками были предприняты первые попытки определения химического состава компонентов красочного слоя. Но они оказались не совсем удачными, так как не было должной научной корреляции с названием красок и их химическим составом. Это объясняется, прежде всего, уровнем развития прикладной химии в то время, а также довольно ограниченными целями раннего этапа изучения древнерусской иконописи.

В научных публикациях XIX – начала XX в. [2; 10; 11] при перечислении красок, которые использовали иконописцы прошлого, мы встретили знакомые названия: в группе синих пигментов – индиго, «шмельть» (смальта) и ультрамарин; жёлтых – охры и аурипигмент; зелёных – ярь-медянка; красных – киноварь и сурик; белых – свинцовые белила. В статьях самих иконописцев [3; 15] список пигментов оказался намного меньше, чем у представителей научного сообщества (П. Я. Аггеева¹, Н. И. Лаврова и др.).

В результате стало ясно, что познания иконописцев XIX – начала XX в. о материалах древней иконописи были значительно скромнее, чем сведения, накопленные учёными. Но и в том, и в другом случае они носили характер отрывочных, далеко не полных, поверхностных знаний, оторванных от конкретного изучения красочного слоя памятников древнерусской живописи.

После известных событий, последовавших за революционным переворотом 1917 года, исследования в области техники и технологии ико-

¹ П. Я. Аггеевым также были впервые опубликованы на русском языке отрывки из древних сочинений по технике живописи, в том числе и выдержки из знаменитого *Трактата о живописи* Ченнино Ченнини [1].

нописания практически прекратились. Однако в 20–30-х гг. были опубликованы несколько очень важных работ по данной тематике. Среди них большой интерес представляют исследования Л. А. Дурново [8] и В. А. Щавинского [17], в которых обобщён накопленный в этом направлении опыт. В них обстоятельно описаны краски древних икон и сделана попытка объяснить, что кроется за их традиционными названиями. Однако большей ясности и определённости в научном разрешении проблемы исторической технологии иконописи они не привнесли.

Итак, можно адекватно представить уровень осведомлённости иконописцев XIX – начала XX в. о материалах древнерусской живописи. Даже если предположить, что из научной литературы они теоретически могли почерпнуть накопленные к тому времени сведения о палитре мастеров минувших веков, то всё равно это весьма незначительная её часть – ультрамарин (лазурь), смальта², индиго (вайда, крутик), охры, аурипигмент, киноварь, сурик, ярь-медянка и свинцовые белила. В своих сообщениях из названных пигментов они упоминают только киноварь и свинцовые белила. Об использовании в средневековье других материалов у них, по-видимому, были весьма смутные представления. Иначе они, рассказывая о «правилах и приёмах древнего русского иконописания», были бы обязаны указать на известные нашим современникам материалы древней живописи.

Изучение технологии и техники средневековой живописи во 2-й половине XX в. прошло несколько этапов. На более ранних исследованиях С. А. Торопова [16], П. М. Лукьянова [13], Д. И. Киплика [9] и А. В. Виннера [6] останавливаться не будем, так как они либо не носили характера специальных работ в области изучения произведений иконописи, либо не обладали должной широтой охвата рассматриваемого материала.

На настоящий момент наиболее серьёзные, фундаментальные работы в этом направлении принадлежат специалистам Лаборатории физико-химических исследований и Отдела темперной живописи ГосНИИР. Ю. И. Гренберг, М. М. Наумова, С. А. Писарева, О. В. Лелекова, И. П. Мокрецова в ряде публикаций обобщили результаты многолетних исследований (с 1970-х гг.) технологии произведений средневеко-

² В то время смальта («шмельть») считалась пигментом, полученным для нужд художников в XVII в., ещё не было известно, что его применяли и ранее. Отметим, что «шмельть» стоила в XIX в. очень дорого. Дороже был только натуральный ультрамарин, который ценили в два раза больше золота. Необходимо учитывать, что иконописцы-имитаторы не ставили перед собой задачу воспроизведения «древних писем» с соблюдением средневековой технологии. При покупке «старых» новоделов никто не проверял их посредством химического анализа на соответствие материалов «заявленному» стилю. Поэтому можно с уверенностью сказать, что эти две синие краски иконописцы не предполагали использовать в своей работе. Они достигали поставленных целей, используя менее затратные материалы и средства [4].

вой станковой и настенной живописи, а также книжной миниатюры³. Теперь нам известны практически все пигменты, которые использовали в своей работе художники Древней Руси.

После краткого историографического обзора обратимся к результатам проведённого нами физико-химического анализа красок икон конца XVII, XVIII и XIX веков. Ещё раз подчеркнём, что в ходе нашего многолетнего изучения самих произведений поздней иконописи особое внимание было уделено исследованию стилизаций, подделок и копий того времени.

В ходе лабораторного исследования произведений нами были выявлены следующие закономерности.

Технология памятников отечественного иконописания 1-й четверти XVIII в. оставалась близкой к средневековой традиции (за исключением отдельных нюансов).

Наиболее интересными оказались технологические новшества в применении синих пигментов. Необходимо отметить, что с середины XVII в. русские иконописцы стали использовать такой показательный материал, как искусственный азурит, и практически перестали применять синие краски, которые были наиболее распространёнными в средневековье (натуральные ультрамарин и азурит). Искусственный азурит продолжали использовать и в XVIII веке.

Чаще всего из синих пигментов в поздней иконописи встречается берлинская лазурь, промышленное производство которой началось в Европе с 1724 года. В России её стали получать с 1740-х годов. Она обнаружена, например, на участках изображения, дописанных Г. И. Чириковым при реставрации поствизантийской иконы XVII в. «Успение Богоматери» из собрания ГИМ. Им были дописаны две крайние фигуры с каждой стороны. Но авторский синий пигмент на древней иконе – индиго. Получается, что Григорий Иосифович Чириков, один из самых авторитетных знатоков древнерусской живописи, при создании имитаций древней иконописи не использовал пигменты, которые были в ходу у мастеров средневековья, и не учитывал авторский материал древних икон. Берлинскую лазурь Чириков применил и при выполнении копии-имитации произведения XV в. – иконы «Преображение» (ГИМ), происходящей из церкви «Спас на Бору» Московского Кремля, хотя на древнем образце в качестве синего пигмента был использован натуральный азурит. Также берлинская лазурь выявлена на копии с древнего образа «Предста Царица», выполненной в мастерской братьев Михаила и Григория Чириковых (церковь св. Николая Чудотворца Тверской старообрядческой общины, Москва), и на множестве других икон 2-й половины XVIII – начала XX века.

Следующий, довольно часто встречающийся на поздних иконах материал – органический пигмент индиго. Его синтетический аналог получен

³ Наиболее подробно библиография представлена в работе Ю. И. Гренберга [6].

в 1878 году. Пигмент обнаружен, например, на иконах: «Воздвижение Креста» 2-й половины XIX в. (имитация древнего врезка), «Царица Феодора» начала XX в. (копия-репродукция с поствизантийского памятника), «Св. Иоанн Рыльский, мученица Елизавета» конца XIX – начала XX в. и др.

Реже иконописцы применяли синий кобальт, открытый в 1804 году. Он идентифицирован, к примеру, в двух очень интересных произведениях. Одно из них – «Чудо св. Георгия о змие» – копия-имитация памятника конца XV в. (Вологодский областной краеведческий музей), другое – «Троица», которая была скопирована с шедевра А. Рублёва Николаем Андреевичем Барановым к зарубежным выставкам 1928–1929 гг. (Троицкий собор Троице-Сергиевой лавры).

На некоторых поздних иконах был выявлен искусственный ультрамарин, изготовление которого началось в Европе с 1826 года. В России он появился к середине столетия. Одна из икон, на которой обнаружен этот пигмент, – «Архангел Гавриил» – написана около 1851 года. На иконе-стилизации «Вход в Иерусалим» конца XIX – начала XX в. и в произведении «Чудо спасения Александра II во время покушения 2 апреля 1879 г.» 1880-х гг. мастера использовали искусственный ультрамарин в лессировках на синих красочных слоях, выполненных берлинской лазурью.

Других синих пигментов на многочисленных изученных нами иконах разного типа, в том числе и подделках, обнаружено не было. Позднее появились красители нового типа (фталоцианины), которые также выявлены на иконах-имитациях, но уже 2-й половины XX столетия.

Больше традиционных материалов иконописцы XIX – начала XX в. выбирали в качестве жёлтых пигментов. Они продолжали использовать жёлтые охры природного происхождения, которые обнаружены в красочном слое большой группы икон: «Предста Царица» 2-й половины XIX в., «Богоматерь Толгская» 2-й половины XVIII в., «Троица Ветхозаветная» 1822 г., «Свв. Борис и Глеб» начала XX в. и др.

Наряду с натуральными пигментами (охрами) использовали и искусственные жёлтые краски заводского производства – жёлтый кадмий и жёлтый марс. Они выявлены во многих произведениях XIX в. (например, «Чудо спасения Александра II во время покушения 2 апреля 1879 г.» и др.). Чуть реже встречаются жёлтый хром («Свв. Борис и Глеб» начала XX в., «Троица Ветхозаветная» конца XIX – начала XX в. и др.), патентованная жёлтая, а также органические жёлтые лаки.

В рассматриваемый период иконописцы продолжали использовать и красные охры природного происхождения. Они также обнаружены в красочном слое большой группы произведений: «Предста Царица» 2-й половины XIX в., «Богоматерь Толгская» последней четверти XVIII в., «Троица Ветхозаветная» 1822 г. и др. Реже встречается искусственная красная охра, например, на иконе «Богоматерь Смоленская» конца XIX в., выполненной в мастерской выдающегося мстёрского иконописца Михаила Ивановича Дикарева.

Очень часто на иконах нового времени встречается киноварь (натуральная или искусственная), которая оставалась со времён средневековья одним из самых популярных пигментов. Она была идентифицирована в красном колере преобладающего большинства изученных нами икон: «Предста Царица» 2-й половины XIX в. иконописца Д. В. Порфирова из Сызрани, «Св. Николай Чудотворец» 2-й четверти XIX в., «Св. Николай Чудотворец» 1803 г., «Св. Дмитрий Угличский, со сценами убиения» конца XVIII – начала XIX в., «Чудо св. Георгия о змие» конца XVIII в. из Палеха, «Богоматерь Корсунская» 2-й половины XVIII в., «Тайная Вечеря» последней трети XIX в. и многих других.

Большой популярностью, наравне с киноварью, продолжали пользоваться красные органические краски различных оттенков (пигменты и лессируемый лак). Они выявлены, например, на иконах: «Предста Царица» Д. В. Порфирова, «Св. Николай Чудотворец» 2-й четверти XIX в., «Св. Николай Чудотворец» 1803 г., «Косма и Дамиан» начала XX в., «Господь Вседержитель» 1-й трети XIX в., «Богоматерь Казанская» середины XVIII в. и др.

Также использовались и свинцовый сурик, но реже, чем киноварь, и охры, и органические краски («Косма и Дамиан» середины XIX в., «Троица Ветхозаветная» 1822 г., «Чудо св. Георгия о змие» конца XVIII – начала XIX в. и др.).

Как ни странно, но красные пигменты, синтезированные в XIX – начале XX в., были менее популярными, чем традиционные. Только на некоторых произведениях были обнаружены красный марс («Чудо спасения императора Александра II во время покушения 2 апреля 1879 г.») и красный кадмий, который стали применять с 1912 г. («Богоматерь Владимирская», копия 1910–1920-х гг. и др.).

Большие перемены в это время произошли в применении зелёных пигментов. Если в произведениях начала XVIII в. ещё встречается, например, глауконит, то после появления в промышленном производстве берлинской лазури (с 1724 г.) широко распространились смесевые зелёные краски, одним из компонентов которых является этот синий пигмент. Чаще всего использовалась смесь берлинской лазури с жёлтой охрой («Св. Николай Чудотворец» 1803 г., «Седмица» начала XX в., «Воскресение – Сошествие во ад, с праздниками» 1-й четверти XIX в. из Палеха и др.), чуть реже – смесь берлинской лазури с жёлтым хромом, синтезированным в 1809 г. («Богоматерь Владимирская» 1-й половины XIX в. и др.), или смесь берлинской лазури и жёлтого кадмия, который был открыт в 1817 г. («Чудо спасения императора Александра II во время покушения 2 апреля 1879 г.» и др.). Зелёный оттенок также нередко получали смешением жёлтой охры и сажи (или угля) («Богоматерь Боголюбская» конца XIX в., «Косма и Дамиан» середины XIX в. и др.)⁴. Из искусственных медных красок в поздней иконописи встречается резинат меди («Богоматерь Знамение» середины XVIII в. и др.).

⁴ Названные в статье иконы находятся в частных коллекциях, за исключением хранящихся в музейных и церковных собраниях.

По-видимому, малораспространённым материалом была изумрудная зелёная. Пигмент был открыт в 1797 г., а его промышленное производство начато с 1859 г. (обнаружен, например, в копии рублёвской «Троицы», созданной Н. А. Барановым).

Таким образом, в ходе изучения технологии поздней иконописи мы столкнулись со следующими фактами. Иконописцы XIX – начала XX в. не использовали в своей работе значительную часть пигментов, применявшихся средневековыми художниками. Да и не могли использовать, так как имели, как мы выяснили, очень поверхностные знания о технологии древнерусской живописи.

Другой очень важный вывод заключается в том, что фальсификаторы того времени не ставили перед собой задачу – подделать произведение на уровне пигментного состава. Для первоначального этапа изучения древнерусской живописи (дореволюционный период) достаточно было представить свою «работу» так, чтобы она не отличалась по внешним признакам от древних произведений (стилевые, иконографические особенности, некоторые признаки старения грунта и красочного слоя). Даже самые знаменитые имитаторы-виртуозы не пытались применить пигменты, которые использовались в средневековой практике. В этом и не было необходимости, так как системно изучать материалы красочного слоя древнерусской живописи и применять эти знания при экспертизе начали только во 2-й половине XX века.

В результате приборно-технологического исследования материалов данных произведений не были обнаружены такие пигменты, как натуральный азурит, натуральный ультрамарин (несмотря на использование идентичного термина в специальной литературе XIX в.), смальта, а также глауконит, атакамит, позднякит, псевдомалахит и некоторые другие, которые применяли в своей работе средневековые мастера. Необходимо также отметить, что в XIX в. многие наименования пигментов, которые современные исследователи зафиксировали как материалы средневековой живописи, относились к их искусственным модификациям.

Таким образом, науке предлагается объективный критерий, позволяющий безошибочно отличать подделки XIX – начала XX в. от подлинных произведений средневековой иконописи.

Однако данный признак по отношению к современным подделкам, выполненным с соблюдением средневековой технологии (о чём фальсификаторы узнали из современных научных публикаций), следует применять с большой осторожностью, устанавливая более тонкие технологические несоответствия (на уровне микроморфологии, соотношений пигментов в смесях, в способах приготовления красок и др.).

Список сокращений

ГосНИИР – Государственный научно-исследовательский институт реставрации

ГИМ – Государственный исторический музей (Москва)

Литература

1. *Аггеев П. Я.* Старинные руководства по технике живописи // Вестник изящных искусств. М., 1887. Т. 5. С. 509–540; 1888. Т. 6. С. 407–432; 1889. Т. 7. С. 159–193; 1890. Т. 8. С. 182–210, 241–266, 487–501.
2. *Аггеев П. Я.* Технические заметки по живописи // Вестник изящных искусств. М., 1886. Т. 4. Вып. 6. С. 450–464.
3. *Арефьев И. Ф.* О правилах и приёмах древнего русского иконописания // Журнал 80-го заседания Тверской учёной архивной комиссии 21 февраля 1901 года. Тверь, 1901. С. 2–18.
4. *Баранов В. В.* Некоторые принципиальные отличия иконных имитаций XIX – начала XX в. и современных подделок // Исследования в консервации культурного наследия. Материалы международной научно-методической конференции, посвящённой 50-летию ГосНИИР. Москва, 11–13 декабря 2007 года. М., 2008. Вып. 2. С. 14–23.
5. *Баранов В. В.* Технология поздней русской иконописи (по материалам новейших исследований) // Экспертиза и атрибуция произведений изобразительного и декоративно-прикладного искусства. Материалы XIX научной конференции. 26–28 ноября 2014 года, Москва. М., 2015. С. 10–17.
6. *Виннер А. В.* Материалы и техника монументально-декоративной живописи. Стенная, плафонная и декоративная живопись. М., 1953.
7. *Гренберг Ю. И.* От фаюмского портрета до постимпрессионизма: История технологии станковой живописи. М., 2003.
8. *Дурново Л. А.* Техника древнерусской живописи // Материалы по технике и методам реставрации древнерусской живописи. Русский музей. Художественный отдел: Сб. статей. Л., 1926. С. 7–19.
9. *Киплик Д. И.* Техника живописи. М.: Л., 1950.
10. Красочный фабрикант, или Наставление для составления всякого рода красок, служащих для разной живописи, разного рода украшения и расписывания на масле и других веществах / Собран и издан В. Левшиным. М., 1824.
11. *Лавров Н. И.* Описание красок, употребляемых и предложенных для употребления на жидкостях в картинной и декорационной живописи и при окраске зданий. СПб., 1869.
12. Лакировщик или ясное и подробное наставление о заготовлении, составлении и употреблении разного рода спиртовых и масляных лаков и фирнисов для живописцев, иконописцев... и прочих всякого рода ремесленников / Собрано из разных иностранных и Российских записок Н. О. [Н. Осипов]. СПб., 1798.
13. *Лукьянов П. М.* История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века. М., 1955. Т. 4.
14. Любопытный художник и ремесленник. Или записки, касающиеся до разных художеств..., собранные А. Решетниковым. М., 1791.
15. *Прохоров С. М.* Об иконописи и её технике // Светильник. Религиозное искусство в прошлом и настоящем. 1914. № 1. С. 33–48.
16. *Торопов С. А.* Пигменты в древнерусской живописи. Лекция. М., 1940 // Отдел рукописей ГТГ. Ф. 18. Д. 176.
17. *Щавинский В. А.* Очерки по истории техники живописи и технологии красок в Древней Руси. М.: Л., 1935.

С. А. Писарева

**МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ
МАТЕРИАЛОВ ГРУНТА И ПИГМЕНТОВ
ПРОИЗВЕДЕНИЙ ЖИВОПИСИ**

В. В. Баранов

**ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЗДНЕЙ РУССКОЙ ИКОНОПИСИ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ИНДРИК»

Оригинал-макет А.С. Старчеус

По вопросу
приобретения книг
издательства «Индрик»
обращайтесь по тел.:
+7 977 905-58-01
market@indrik.ru
www.indrik.ru

INDRIK Publishers has the exceptional right to sell this book outside Russia
and CIS countries. This book as well as other INDRIK publications
may be ordered by
www.indrik.ru