

УДК 7.023.1-033.5

ББК 85

DOI 10.18688/aa2515-10-60

Т. В. Юрьева, А. В. Михайлова

Краски для росписи финифти: исследование элементного состава художественных красок для эмали XVIII–XXI веков методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа

Ростовская финифть широко известна в нашей стране и за рубежом, давно став национальным брендом. Со времени возникновения промысла в конце XVIII в. и до настоящего времени в Ростове было создано огромное количество живописной финифти, только коллекция Государственного музея-заповедника «Ростовский кремль» насчитывает более трех тысяч единиц хранения. Но и в музеях других городов находятся экспонаты с ростовскими эмалями, большая часть которых поступила туда из Ростова сразу же после их создания для украшения предметов религиозного культа, ставшие впоследствии музейными экспонатами. В музеях также находится много экспонатов с живописными эмалями, созданными в советское время.

Объектом нашего исследования является прежде всего ростовская финифть, так как по наблюдениям хранителей ростовского музея на эмалях советского времени стал появляться белый налет, не являющийся пылью и имеющий кристаллическую структуру, что свидетельствует о разрушении красочного слоя эмалей. Поэтому мы исследовали с помощью оптической микроскопии состояние красочного слоя 214 эмалей из коллекций разных музеев. Старые эмали XVIII–XIX вв. не имели на своей поверхности подобного порошка, что, возможно, каким-то образом связано с использованием других составов красок.

Анализ данных о технологии и материалах из литературных источников показал, что, начиная с XVIII в. и до настоящего времени и технология, и используемые в производстве материалы претерпели изменения. Менялся не только состав эмали-основы, но и состав используемых красок. Информация же о красках по эмали XVIII–XIX вв. была изложена в большей степени с исторической точки зрения, не имела точной временной градации внутри столетия. Ориентиром составов фарфоровых красок советского времени служили руководства по изготовлению эмалей уже 1980-х гг. Сведения о том, какими красками пользовались эмальеры в послереволюционное время, практически отсутствовали.

Поэтому мы решили экспериментальным путем, опираясь на литературные источники, исследуя состояние красочного слоя под микроскопом, определить элементный состав отдельных красочных слоев эмалей [1; 2; 3; 4; 7; 8; 10; 11 и др.].

Был использован следующий комплекс аналитических методов (с указанием использованного оборудования):

- микроскопия поверхности красочного слоя в простом отраженном свете (микроскоп МСП-1, ЛОМО);
- микрофотосъемка (фотоаппарат Canon EOS 1000D).
- сканирующая электронная микроскопия [настольный электронный микроскоп Hitachi TM4000 Plus с приставкой для энергодисперсионного микроанализа Quantax 75 (Bruker)];
- рентгенофлуоресцентный анализ [портативный РФА-спектрометр Hitachi X-MET 8000]

По литературным данным краски для живописных эмалей в XVIII в. представляли собой собственно цветные эмали, которые ранее ювелиры использовали для выемчатой и перегородчатой эмали. Необходимость в живописных эмалях возникла давно, художникам-ювелирам хотелось получать эмалевые изображения, подобные живописным. Но сложность процесса нанесения эмали, связанная с обжигами, и боязнь взаимодействия и изменения цвета эмалей после них диктовали эмалиерам разделение цветных эмалей специальными перегородками, полосками золота, фольги, или же ювелирные изделия имели углубления на поверхности, чтобы при обжиге воспрепятствовать слиянию пигментов. Количество обжигов при этом было минимальным. Французский эмальер Жан Тутен в XVII в. выявил тот факт, что готовые цветные эмали при нанесении на белую эмаль либо эмаль другого цвета, взятую в качестве основы, не сливаются с ней при повторном обжиге. Но, к сожалению, в отличие от масляных красок, их смеси при обжиге часто изменяли цвет, поэтому цветные эмали наносили каждую отдельно без смешивания, чтобы при обжиге пигменты красок не взаимодействовали друг с другом, а лишь вплавливались в сформированный от предыдущего обжига красочный слой.

Живописные эмалевые миниатюры исполнялись на меди, серебре и золоте. Металлическая пластина покрывалась слоем однотонной, обычно белой эмали и обжигалась несколько раз, пока не становилась ровной и гладкой. Техника нанесения специальной огнеупорной краски на эмаль в XVIII в. была аналогична масляной миниатюре. При росписи эмальер применял технику пунктира: наносил краску точечными легкими прикосновениями тонкой кисточки из хвостика горностая или белки, иногда трубочками из гусяного пера. Готовую после нескольких обжигов роспись покрывали фонданом — прозрачной стекловидной массой, предохраняющей живопись от царапин. А обратную сторону пластины обязательно заливали контрэмалью, иначе из-за неравномерного охлаждения металла и эмали на поверхности могли образоваться трещины.

Основу любой цветной краски по эмали XVIII в. составлял финифтяной порошок, его хранили в сухом месте, так как он хорошо впитывал воду, и использовали для изготовления всех цветов финифти. Рецепт изготовления финифтяного порошка описана в [2]. Современным языком ее можно представить так:

1. Порошок соединений олова и свинца жгли в пепел, просеивали, добавляли воду и варили, сцеживая воду с тонкими частями порошка, которые не успели упасть на дно, оставляя тяжелый осадок с небольшим количеством воды, которую кипятили до выпаривания досуха.

2. Оставшийся сухой порошок смешивали с истолченным и просеянным стеклом.

3. К 35834 г (100 фунтов) этой смеси добавляли 273 г (64 золотника): хорошо очищенного поташа или тартрата калия

4. Смесь ставили на огонь в новом глиняном горшке на 10 часов. Готовый расплав выливали в холодную воду, получая таким образом мелкий гранулят, далее его толкли, превращая в порошок.

Для изготовления цветной финифти финифтяная масса окрашивалась в процессе последующей варки с соединениями, содержащими оксиды металлов, в результате, все полученные цветные краски представляли собой хорошо спекшиеся смеси: фритты. Именно поэтому во время обжигов они лишь слегка расплавлялись.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа были исследованы цветные красочные слои 16 эмалей конца XVIII в.: преимущественно московская школа живописи, а также ростовская финифть конца XVIII в. (Табл.). Исследование подтвердило присутствие указанных в литературных источниках элементов-хромофоров в цветных красочных слоях финифти XVIII в., а для коричневого, фиолетового и белого красочных слоев выявило элементный состав, не указанный в литературе: желтый — Sb, Pb; коричневый — Mn, Fe, Cu; пурпурный — Au, Mn, Mg; красный — Au, Mn, Mg; синий — Cu, Co; зеленый — Cu; черный: Mn, Mg, Fe, Cu, Co; фиолетовый — Mn, Co.

Но метод помог внести и многие уточнения в составы красочных слоев XVIII в. Это относится, прежде всего, к содержанию свинца в красочных слоях. Надо отметить, что московская и ростовской школы использовали небольшие количества соединений свинца при производстве всех красок, исключая зеленую, содержание свинца в которой завышено в два-три раза по сравнению с его содержанием в других красках. Кроме того, в красках был идентифицирован стронций (Sr). Анализ проводился с поверхности верхнего красочного слоя, поэтому не исключено присутствие в результатах анализа и элементов эмали-основы, находящейся под красочным слоем. Например, присутствие в красках большого количества сурьмы (Sb) объясняется ее присутствием в качестве глушителя в белой эмали-основе. К глушителям стекла относятся также соединения фосфора (P) и мышьяка (As), они также встречаются в результатах исследования, но не имеют такой же постоянности, как соединения сурьмы (Sb). Соединения олова (Sn) также использовались для получения глухих стекол. Рецептуру для эмали основы, указанную выше, из равных частей соединений олова и свинца, и характерную для финифти XVII–XVIII вв., согласно Забелину, издавшему книгу в 1853 г., мы обнаружили в результате исследования 7 эмалей из коллекции Центрального музея древнерусской культуры и искусства имени Андрея Рублева. Эмали относились к разным периодам XVIII в., согласно атрибуции, но элементный анализ в нашем исследовании показал, что они были сделаны или в одно, или в очень близкое время, т. к. имели практически одинаковое содержание примесей. Мы впервые встретили столь равновесные составы соединений олова и свинца для основы живописной эмали, отличающиеся от составов

Таблица. Живописные эмали разного времени изготовления, исследуемые методом рентгенофлуоресцентного анализа

Музей	Период/ количество	Государственный музей-заповедник «Ростовский кремль»	Вологодский-государственный историко-архитектурный и художественный музей-заповедник	Центральный музей древнерусской культуры и искусства имени Андрея Рублева	Костромской государственный историко-архитектурный и художественный музей-заповедник	Тотемское музейное объединение	Всероссийский музей декоративного искусства	Красносельский музей ювелирного и народного прикладного искусства
XVIII в./33 эмали	Ф-2071 Москва, Ф-41 Москва, Ф-1404 Москва Ф-90 Москва, Ф-190 Москва, Ф-78 Москва, Ф-181 Москва, Ф-180 Москва, Ф-173 Москва, А-107 Москва, Ф-185 Москва, Ф-92 Москва, Ф-165 Ростов			ЦМиАР КП-4948, Москва, ЦМиАР КП-3906, Москва, ЦМиАР КП-3293, Москва, ЦМиАР КП-1636, ЦМиАР КП-2420, ЦМиАР КП-6725 (5 эмалей)				
XIX в./82 эмали	Ф-2551, Ф-2185, Ф-2230, Ф-941, Ф-2256, Ф-2246, Ф-1752, Ф-2566, Ф-2548, Ф-209, Ф-207, Ф-2559, Ф-2564	ВОКМ-35108, ВОКМ-1357, ВОКМ-5611/4, ВОКМ-5611/2, ВОКМ-5611/3, ВОКМ-5611/37		ЦМиАР КП-1437, Москва, ЦМиАР КП-4293 Москва, ЦМиАР КП-4986 Москва, ЦМиАР КП-4987 Москва, ЦМиАР КП-3798 Москва, ЦМиАР КП-1468, Москва, ЦМиАР КП-3916, Москва, ЦМиАР КП-1474, Москва, ЦМиАР КП-1443, Москва,	КМЗ_КОК-16204/30-А, Москва, КМЗ_КОК-16204/30-Б Москва,, КМЗ_КОК-16204/30-В Москва,, КМЗ_КОК-16204/30-Г Москва,,	ТМО-9946/ А, ТМО-9946/ Б, ТМО-9946/ В, ТМО-9946/ Г, ТМО-9946/ Д, ТМО-9559/1-3 А, ТМО-9969, ТМО-9544, ТМО-9982, ТМО-9552, ТМО-9546,	МНИКП-12195 Ростов	КМЗ/КЮМ/КП-347

1900-1917 гг. /5 эмалей	Ф-1458, Ф-2351		ЦМИАР КП-4983, Москва, ЦМИАР КП- 2060, Москва, ЦМИАР КП-1478, Москва, ЦМИАР КП-2053, Москва, ЦМИАР КП- 6779/1, Москва, ЦМИАР КП-5298/2, Москва, ЦМИАР КП-7816, Ростов ?, ЦМИАР КП- 5599, Ростов, ЦМИАР КП-1887, Ростов, ЦМИАР КП-1747, Ростов, ЦМИАР КП- 3606, Ростов, ЦМИАР КП-3894, Ростов, ЦМИАР КП-3725, Ростов, ЦМИАР КП- 3568, Ростов, ЦМИАР КП-5155, Ростов, ЦМИАР КП-5484, ЦМИАР КП-1477	КХМ_КП- 7415-Г Москва,, КХМ_КП- 7409-Б, Москва, КХМ_ КП-7409-В, Москва, КХМ_ КП-7409-Д, Москва, КМЗ_ КОХ-4274-А, Москва, КМЗ_КОХ- 4274-Б, Москва, КМЗ_ КОХ-4274-В, Москва,	ТМО-9864, ТМО-9554, ТМО-9542, ТМО-9866, ТМО-9865, ТМО-9598, ТМО-9596, ТМО-9597, ТМО-9415, ТМО-39590, ТМО-9416, ТМО-9396, ТМО-29623	МХПКП-1161	
1920-е гг. /3 эмали	Ф-2096				МХПКП-1032/2, МХПКП-1045		
1930-е гг. /11 эмалей	Ф-2464, Ф-2466				МХПКП-34, МНИКП-13, МНИКП-4147, МХПКП-1040, МНИКП-1362, МНИКП-1386, МНИКП-1381, МХПКП-1117, МХПКП-1097		

Музей	Период/ количество эмалей	Государственный музей-заповедник «Ростовский кремль»	Вологодский- государственный историко- архитектурный и художественный музей-заповедник	Центральный музей древнерусской культуры и искусства имени Андрея Рублева	Костромской государственный историко- архитектурный и художественный музей-заповедник	Тотемское музейное объединение	Всероссийский музей декоративного искусства	Красносельский му- зей ювелирного и народно-приклад- ного искусства
	1950-е гг. /6 эмалей	Ф-3016, Ф-3015, Ф-2716, Ф-2739, Ф-2726, Ф-2725						
	1960-е гг. /5 эмали	Ф-2579, Ф-2522, Ф-2523			КМЗ КОК- 3262 Красное на Волге			КМЗ КОК 17050 Красное на Волге
	1970-е гг. /5 эмалей	Ф-2708, Ф-624			КМЗ ОФ 1362/2 Красное на Волге, КМЗ ОФ 1362/1 Красное на Волге, КМЗ КОК 28100 Красное на Волге			
	1980-е гг. /12 эмалей	Ф-1683, Ф-1687, Ф-1686, Ф-2699	ВГМЗ-33043 Вологда, ВГМЗ-30108/1 Вологда, ГМЗ- 33042 Вологда, ВОКМ 27101 В, Устюг, ВГМЗ- 3303 Вологда		КМЗ КХМ/ КП4894 Красное на Волге, КМЗ КХМ/КП-5161 Красное на Волге, КМЗ/ КОМ-КП/941 Красное на Волге			

1990-е гг. /9 эмалей	Ф-2624, Ф-2629, Ф-3106	ВГМЗ- 33051 Вологда, ВГМЗ- 33378 Вологда, ВГМЗ- 33045 Вологда, ВГМЗ-36327 Вологда, ВГМЗ- 33888 Вологда, ИВ 17930/4 Вологда					
2000-е гг. /2 эмали		ВГМЗ 37365/1 Вологда, ВГМЗ 37365/2 Вологда					
Всего: 179 эмалей							

ростовских и московских эмалей конца XVIII в., поэтому можно предположить, что они были изготовлены или ранее конца XVIII в., или выполнены эмальерной школой, использующей такую рецептуру. Красочные слои этих эмалей или не содержат соединений сурьмы или имеют их очень малые количества.

В XIX в. Ростов стал единственным своего рода финифтяным центром России. Но расширение финифтяного производства привело к ухудшению качества выпускаемой финифти. С 30–40-х гг. XIX в., по словам Титова А. А., назначенного секретарем проведения выставки в Ростове в 1880 г., «финифтяная живопись, или точнее выразимся, ее достоинство пошло в убывающей пропорции: прежние мастера умерли, а вместе с ними исчез и тот секрет составления и наложения красок, от которых зависели и чистота в самых мельчайших деталях, и изящество колорита» [8]. Если до 1830–40-х гг. живопись по эмали выполнялась мастерами высокого уровня в точечной технике миниатюры, то после этого времени массовое производство пошло в быстром режиме изготовления широко раскупаемой мелочи. Поэтому стали использоваться материалы не всегда высокого качества. Сведения же о красках второй половины XIX в., взятые из литературных источников имели довольно пространное описание.

«Черная краска: 2/3 марганца смешивают с 1/3 буры со смальтой. Смесь сплавляют ¼ часа до образования стекловидной массы. Охлаждают, растирают в мельчайший порошок.

Желтая краска: неаполитанская желтая с толченым желтым бисером сплавляется ½ часа. Сплав вторично толкут, промывают водой и еще раз плавят.

Пурпур или кармин: золото в каменной ступе растирают в порошок, прибавляют поливу и трут до тестообразной красноватой массы. Ее плавят на слюде в тигле не более 10 мин. Остывший сплав растирают в порошок.

Оранжевая (телесная) краска: 1/3 золота и 2/3 серебра в каменной ступе растирают в порошок, прибавляют поливу и трут до тестообразной красноватой массы. Ее плавят на слюде в тигле не более 10 мин. Остывший сплав растирают в порошок.

Киноварь из-за вреда на здоровье больше не употреблялась.

Голубую краску получали пережиганием смальты» [8].

Учитывая рецептуру некоторых приведенных выше красок по эмали, мы в своем исследовании не исключали возможность использования готовых красок иностранного производства, так как в России ни пигменты, ни краски для росписи фарфора и керамики вплоть до 1920-х гг. не производились.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа были исследованы цветные красочные слои 82 эмалей ростовской и московской школ. Исследование показало схожесть составов с финифтью конца XVIII в. по входящим в состав эмалей элементам. Но большая выборка дала возможность выявить появление новых по сравнению с XVIII в. элементов в составе красок.

В XIX в. в Европе в палитре художников появилось много новых пигментов. Возможно, что некоторые из них стали применяться и в красках по эмали. В 1797 г. Луи-Николя Вокленом был открыт элемент хром (Cr), названный так за множество цветных соединений, производимых им, включая и оксид хрома. Именно оксид хрома, по мнению Воклена будет давать красивую эмаль и тем самым «предоставит художникам по эмали

средства для обогащения их картин и улучшения их искусства». Из его мемуаров 1809 г. следует, что оксид хрома использовался в качестве красителя на фарфоровых заводах Севра и Лиможа, и что его начали использовать производители керамики. Другие авторы отрицали использование оксида хрома в качестве пигмента примерно до 1862 г., считая при этом, что его могли использоваться и раньше [15].

При исследовании ряда экспонатов второй половины XIX в. в составах голубого красочного слоя нескольких эмалей наряду с соединениями кобальта (Co) мы выявили присутствие соединений хрома (Cr), они были также детектированы и в зеленом красочном слое вместе с соединениями меди (Cu). При этом соединения хрома (Cr) не были обнаружены в красочных слоях эмалей, атрибутированных первой половиной XIX в.

В одном из экспонатов XIX в., не имеющем точной датировки, помимо обнаруженного в элементном анализе синего красочного слоя хрома (Cr), в желтом красочном слое был обнаружен кадмий (Cd). Возможно, что эта эмаль была изготовлена во второй половине XIX в., когда, судя по литературным данным, среди пигментов в европейской палитре стали использоваться соединения хрома, а на смену господствовавшему в европейском искусстве примерно между 1750 и 1850 гг. в качестве желтого пигмента антимонату свинца (неаполитанская желтая) постепенно пришли новые желтые пигменты: хромат свинца и сульфид кадмия [16].

Первооткрывателем сульфида кадмия Стромейер в 1818 г. впервые предложил это соединение использовать художникам в качестве пигмента, однако в качестве желтого пигмента его стали широко применять в середине 1840-х гг. [12].

В элементном составе исследованных эмалей второй половины XIX в. нами отмечено появление соединений бария (Ba) в красочных слоях многих цветов. Соединения бария снижают температуру плавления и усиливают блеск, что способствовало включению его в производство стекла и керамики. Согласно элементному анализу эмалей первой трети XIX в. соединения бария нам не встречались. Возможно, что использование бариевых соединений в производстве стекла началось после 1830-х гг., когда в масляной живописи после начала промышленного производства синтезированного бланфикса (BaSO_4) стали использовать баритовые белила.

Соединения цинка (Zn) мы также детектировали в эмалях второй половины XIX в. Производство оксида цинка (цинковых белил) было начато в промышленных масштабах в 1845 г. в окрестностях Парижа. В других европейских странах, а также в США крупное промышленное производство началось примерно в 1850 г. или позднее [13].

Особо прочные краски для росписи по фарфору, для которых свойственна высокая устойчивость к действию высоких температур и химических реагентов, получают не из оксидов металлов или их смесей с оксидами алюминия, кремния, цинка и др., а в виде шпинелидов. Они редко встречаются в природе, но в XIX в. алюминат цинка (природный минерал: ганит) был искусственно синтезирован. Хромат цинка был также синтезирован в XIX в. из оксида цинка и оксида хрома в присутствии минерализаторов. [4]. Соединения цинка (Zn) мы детектировали в атрибутированных эмалях конца XIX в. В XX в. цинковые белила в качестве компонента входят в патенты многих красок для надглазурной росписи. Палитра красок (по элементам) для росписи эмали в XIX в. выглядит так: первая половина XIX в. / вторая половина XIX в. (что добавлено): желтый —

Sb, Pb / Cd, S); коричневый — Mn, Mg, Fe, Cu / Cr; пурпурный — Au, Mn, Mg; красный — Fe / Cd, Se; синий — Cu, Co; голубой — Cu, Co / Cr; зеленый — Cu / Cr; фиолетовый — Mn, Co, Cu / Cr; оранжевый — / Cd; черный — Mn, Mg, Fe, Cu / Cr, Co.

Надо отметить, что черного цвета (в понимании современного человека) мы на эмалях и XVIII, и XIX вв. не нашли. Как правило, в качестве черного цвета мы отмечали глубоко темный коричневый.

Кроме того, важно отметить, что в эмалях первой половины XIX в. присутствует меньшее количество свинца в красочных слоях, чем в эмалях второй половины XIX в.

Отдельные экспонаты были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. В составе красочных слоев были идентифицированы соединения натрия (Na), которые мы не могли определить с помощью портативного РФА-анализатора. Так, например, доля соединений натрия (Na) в исследуемой нами эмали (Ф-2230) составляла около 18 ат.%, доля калия (K) около ат. 6%. Таким образом, мы экспериментально определили долю вводимых солей-плавителей, понижающих температуру плавления эмали.

Кризис кустарного эмалевого производства в Ростове в конце XIX — начале XX вв. был не только отражен в работах ростовского историка-краеведа и мецената, купца I гильдии А. А. Титова, владельца финифтяного производства К. А. Фуртова [11], но и была проведена инспекция промысла крупным учёным-керамистом, профессором кафедры химической технологии керамики А. М. Соколовым. Им был написан очерк о технологическом процессе изготовления эмали в Ростове в начале XX в., где он описал с точки зрения ученого технологию изготовления финифти в начале XX в. и дефекты, которые образуются в результате такого производства [7]. Среди указанных им причин с точки зрения состава материалов можно отметить следующие:

«В качестве первого слоя вместо белой эмали использовали «бемское», а чаще оконное стекло;

В качестве второго слоя — белая глазурь, идущая на покрытие печного кафеля, покупаемая с изразцового завода в Ярославле;

Вместо измельченного бисера в третьем слое то же «бемское», но чаще оконное стекло».¹

Устарелая и нерациональная обстановка обжига пластин на груде тлеющих углей в так называемых «печках», пересыщенных восстановительными газами, приводила к выходу из обжига белых пластин серыми от восстановившихся свинцовых оксидов, входящих в состав эмали. Их приходилось отбраковывать или покрывать заново новым составом эмали.

В литературных источниках есть запись, что для открытой в 1912 г. финифтяной мастерской «краски фарфоровые поставлял К. А. Фуртов, а также петроградский магазин художественных, рисовальных, чертежных и канцелярских принадлежностей Б. Аванцо» [7].

Выходит, что, согласно этой записи, мастера в начале XX в. точно не готовили краски сами, а писали по эмали готовыми фарфоровыми красками. До революции Россия не

¹ Бемским стеклом в прошлом называли высококачественное кальциево-известковое (богемское) стекло.

имела своего производства керамических красок. Красители, эмали и препараты жидкого золота импортировались из Англии, Германии, Франции.

Было исследовано пять экспонатов этого периода (Таблица). По столь малому количеству объектов исследования сложно судить о красках периода начала XX в. Они в целом повторяют по составу элементов-хромофоров составы эмалей второй половины XIX в. Но в экспонате с точной датировкой 1917 г. помимо обнаружения соединений хрома (Cr) в красном красочном слое обнаружена ртуть (Hg), а также кадмий и селен (Cd, Se). Согласно литературным данным сульфоселенидные красные красители впервые стали выпускаться в качестве пигмента в 1910 г., хотя этот тип пигмента упоминался в патенте, выданном еще в 1892 г. [12]. Кроме того, в эмалях начала XX в. мы отметили увеличение количества титана [14].

В этой эмали последнего предреволюционного года в красочных слоях выявлено высокое содержание свинца. В составе черного красочного слоя детектируется не только присутствие в качестве хромофора соединений марганца (Mn), характерных для эмалей XIX в., но и соединения хрома (Cr), которые мы обнаружили при исследовании красочных слоев эмалей последней четверти XIX в., начинают фиксироваться в анализе. Таким образом, в начале XX в. соединения хрома (Cr) детектируются уже в составе зеленого, голубого, синего, фиолетового и черного цветов. На смену пурпурному цвету, господствующему в эмалях XVIII–XIX вв., приходит новый цвет, ярко-красный за счет появления нового пигмента: сульфоселенида кадмия (Cd, S, Se).

После революции 1917 г. финифтяной промысел в Ростове резко угас; спроса на финифть религиозного характера уже не было. Своим сохранением промысел обязан Учебно-показательной финифтяной школе (УПФШ), продолжающей свою работу в это сложное время. Мастерская терпела большие лишения из-за отсутствия материалов, сырья, топлива. Неудивительно, что ученических работ послереволюционного времени очень мало. Но в 1922/23 гг. для участия в сельскохозяйственной и кустарно промышленной выставки в Москве мастерской были авансированы суммы, закуплены у различных кустарей материалы, и выполнено задание по участию в выставке. Школа получила диплом второй степени за восстановление искусства древней финифти и перевод сюжетов с религиозного на гражданский характер и с этого времени стала твердо вести свое производство, выпускать продукцию, получать субсидию в виде оборотного фонда и больше не зависела от рынка [9; 5].

Легендарная личность в мире фарфора, керамики, эмали — Сергей Васильевич Чехонин, — будучи в 1914–1917 гг. художественным руководителем мастерской, в 1920-е гг. неофициально осуществлял художественное руководство коллективом финифтяной артели, созданной на базе школы. Традиции живописи по эмали на промысле к этому времени были фактически утрачены. Мастера в работе полностью перешли на фарфоровые краски ввиду их удобства, так как они легко удалялись при ошибке в рисунке. Роспись по эмали стала сближаться с росписью по фарфору. Автор агитационного фарфора Чехонин и в эмали хотел создать новый узнаваемый послереволюционный стиль. Но где взять краски?

Все фарфорово-фаянсовые заводы до революции работали на иностранных красителях — английских, немецких, французских. За время Первой мировой войны и рево-

люции имеющиеся запасы импортных красителей иссякли, и было принято решение об организации их отечественного производства. В 1918 г. Дулевский завод, до революции выпускавший знаменитый кузнецовский фарфор, был национализирован, но уже в конце года в только что организованной Дулевской центральной лаборатории были выпущены первые 48 кг отечественных красителей для керамики. Под руководством инженера-химика С. Г. Туманова за шесть лет дулевская лаборатория разработала всю необходимую для производства фарфора и фаянса палитру красок. В 1927 г. был прекращен импорт из Германии препарата жидкого золота, так как не уступающий по качеству отечественный препарат был получен в лаборатории Дулевского завода под руководством Туманова. В 1929 г. завод стал выпускать ювелирные, а потом и технические силикатные эмали для монетных дворов страны. С 1932 г. краски для росписи фарфора завод поставлял для всех фарфоро-фаянсовых предприятий страны.

Эмали этого времени очень редки в музейных коллекциях, поэтому мы исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа только 3 эмали 1920-х гг. и 11 эмалей 1930-х гг. (Таблица). В составе белой эмали были обнаружены соединения олова (Sn) и сурьмы (Sb), в отдельных красочных слоях детектировался фосфор (P), а в некоторых отсутствовали магний (Mg) и мышьяк (As), не всегда были обнаружены соединения цинка (Zn). Также мы отметили рост содержания свинца (Pb). Важным моментом исследования эмалей 1920-х гг. является тот факт, что в составе черного красочного слоя уже не детектировался марганец (Mn); в составе хромофоров прочные позиции зняли соединения хрома (Cr). Красочные слои исследуемых эмалей 1920-х гг. представлены следующими элементами: черный — Cr, Co, Fe; пурпурный — Au, Ag; красный — Au, Fe, Mn; зеленый — Cr, Co;

Для 1930-х гг. в составе черного красочного слоя были идентифицированы два варианта хромофоров: Mn, Mg, Co, Fe и Cr, Co, Fe. Возможно, что живопись выполнялась как новыми, так и старыми красками. В составе желтого красочного слоя помимо классической неаполитанской желтой (Sb, Pb) появляются и кадмиевые пигменты. Соединения хрома (Cr) по-прежнему не уменьшили области своего цветового применения в коричневом, голубом, зеленом, черном красочных слоях. А вот соединения марганца (Mn) остались только в коричневом красочном слое: Mn, Cr, Fe, Cu.

Расширение ассортимента выпускаемой финифти в начале 1940-х гг. упиралось в нехватку стратегических материалов: меди, олова, не хватало и серебра. В связи с этим артель Ростова перешла на черное и белое железо. Качественные белые пластинки при смене основного металла выходили очень редко, появилось много брака и, соответственно, жалоб покупателей.

В послевоенное время ростовский промысел был практически на грани исчезновения. Созданная артель «Возрождение» выживала за счет мелкой ювелирной «массовки». На качество никто внимания не обращал. Использовалась и эмаль из производства кастрюль не всегда чистого белого цвета. Но изготавливались и уникальные с художественной точки зрения предметы, участвовавшие в выставках, которые производились в свободное время талантливыми мастерами. Но в целом в 1940-х гг. было создано много предметов «массовки» невысокого качества.

Эмалей этого периода советской живописи не так много в коллекциях музеев, мы исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа 6 эмалей 1940-х гг. (Таблица). В 1940-е гг. устанавливается привычный набор красок, а, соответственно, и элементов-хромофоров, характерных для второй половины XX века: зеленый — Cr, Co; синий — Co, Cu; коричневый — Mn, Cr, Fe; красный — Cd, S, Se; черный — Cr, Co, Fe.

В ходе исследования стало понятно, что поменялся состав глушителей; в этом качестве больше не используются соединения сурьмы (Sb), олова (Sn), фосфора (P); основным глушителем становятся на долгие годы соединения мышьяка (As). Во всех красочных слоях детектируется ванадий (V). Было отмечено также высокое содержание свинца в эмалях этого периода.

В начале 1950-х гг. уникальный промысел, терпящий бедствия из-за отсутствия материалов для живописи, был спасен благодаря инспекции комиссии научно-исследовательского института художественной промышленности. Наладились поставки эмали, было закуплено новое оборудование.

В 1958 г. был применен новый технологический прием: мастер М. М. Кулыбин вместо терпентина, на котором разводили раньше краску, применил машинное веретенное масло. Терпентин быстро загустевал, а веретенное масло на долгое время помогало сохранить краску в удобном для письма виде [6]. Технология нанесения одних и тех же красок на эмаль и фарфор с этого времени разделилась. На фарфоровом заводе краски для нанесения на фарфор до сих пор замешивают на скипидарном масле, а в производстве финифти для удаления удобного для нанесения живописи машинного масла прибавилась стадия его выкуривания, продолжительность которой определялась мастером на глаз по признаку отсутствия дыма.

Наше исследование 39 эмалей 1950–2000-х гг. методом рентгенофлуоресцентного анализа. (Таблица) показало, что во всех исследованных эмалях второй половины XX в. и в начале XXI в. элементы-хромофоры не менялись, несмотря на отказ в 1990-е гг. мастеров-эмальеров от использования для росписи финифти дулевских красок и переход на огнеупорные краски иностранного производства: немецкие, английские, французские. Элементный состав хромофоров в красочных слоях был аналогичен краскам 1940-х гг.: желтый — Sb, Pb, Cd; зеленый — Cr, Co; синий — Co, Cu; коричневый — Mn, Cr, Fe; красный — Cd, S, Se; черный — Cr, Co, Fe. В красочных слоях мы также отметили высокое содержание свинца.

Таким образом, проведенное нами исследование элементного состава красочных слоев живописных эмалей разных школ и исторических периодов, выявило динамику использования различных пигментов в росписи финифти. Полученные данные элементного состава хромофоров красочных слоев подтвердили литературные данные о красках XVIII, XIX, XX и XXI вв., а во многом расширили знания о палитрах мастеров-эмальеров разных периодов. Фарфоровые краски Дулевского завода широко применялись по всей стране для росписи по фарфору и эмали. Созданные в советское время ювелирные школы вологодской и красносельской финифти также использовали краски дулевского производства, отличаясь лишь стилистикой живописи. Исследование показало постепенное на протяжении 200 лет увеличение содержания свинца в красочных слоях. Возможно, что этот фактор оказывает влияние на лучшую сохранность старых

эмалей по сравнению с более молодыми советскими эмалями. Соотнесение экспериментально полученных данных с состоянием сохранности отдельных красочных слоев в дальнейшем поможет разобраться в причинах разрушения финифти.

Большая выборка экспонатов с эмалями XIX в. помогла выявить в исследовании элементный состав датированных, но большей частью недатированных эмалей. Дальнейшее накопление экспериментальных данных и использование полученной информации сможет помочь хранителям финифтяных коллекций в датировке при проведении атрибуции эмалей.

Литература

1. *Бреполь Э.* Художественное эмалирование. — Л.: Машиностроение. 1986. — 125 с.
2. *Забелин И. Е.* Историческое обозрение финифтяного и ценинного дела в России. — СПб, 1853. — 103 с.
3. *Иманов Г. М., Косов В. С., Смирнов Г. В.* Производство художественной керамики: Учеб. для сред. ПТУ. — М.: Высшая Школа, 1985. — 223 с.
4. *Мартынов М. А., Визир В. А.* Технология производства керамических красок. — Киев: Государственное издательство технической литературы УССР, 1956. — 181 с.
5. *Мельник Л. Ю.* К истории финифтяных школ в Ростове Великом // Сообщения Ростовского музея. Выпуск III. — 1992. — С. 42–56.
6. *Пак В. Ф.* Вклад Н. Н. Старчиковой в развитие ростовской финифти // История и культура ростовской земли. Материалы конференции-2006. — Ростов: Государственный музей-заповедник «Ростовский кремль». 2007. — С. 348–367.
7. *Соколов А. М.* Финифтяный промысел в г. Ростове, Ярославской губ. Очерк проф. А. Соколова // Кустарная промышленность России. Разные промыслы: очерки. В 2-х томах. — СПб.: Якорь. 1913. Т. 1. — С. 179–191.
8. *Титов А. А.* Подробный отчет о ростовской выставке 1880 года. Очерк живописи по финифти в Ростове. Статьи А. А. Титова с картой Ростовского уезда. — Ярославль: Типография Губернской Земской управы, 1880. — С. 92.
9. *Федорова М. М., Звонилкин А. И.* Краткая история существования Ростовской живописно-финифтяной учебно-показательной мастерской с основания до нашего времени // Сообщения Ростовского музея. Выпуск III. — 1992. — С. 163–172.
10. *Флеров А. В.* Материаловедение и технология художественной обработки металлов. — М.: Высшая школа, 1981.
11. *Фуртов К. А.* Финифтяное производство. Пособие для мастеров, — М.: Печатня А. И. Снегиревой. 1911. — 32 с.
12. *Fiedler I., Bayard M. A.* Cadmium Yellows, Oranges and Reds // Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics / Ed. R. L. Feller. Vol. 1. — Washington, National Gallery of Art Publ., 2012. — P. 65–108.
13. *Kühn H.* Zinc White // Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics / Ed. R. L. Feller. Vol. 1. — Washington, National Gallery of Art Publ., 2012. — P. 169–186.
14. *Laver M.* Titanium Dioxide Whites // Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics / Ed. E. W. FitzHugh. Vol. 3. — Washington, National Gallery of Art Publ., 2012. — P. 295–356.
15. *Newman R.* Chromium Oxide Greens. Chromium Oxide and Hydrated Chromium Oxide // Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics / Ed. E. W. FitzHugh. Vol. 3. — Washington, National Gallery of Art Publ., 2012. — P. 273–294.
16. *Wainwright I. N. M., Taylor J. M., Harley R. D.* Lead Antimonate Yellow // Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics / Ed. R. L. Feller. Vol. 1. — Washington, National Gallery of Art Publ., 2012. — P. 219–254.

Название статьи. Краски для росписи финифти: исследование элементного состава художественных красок для эмали XVIII–XXI веков методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа

Сведения об авторах. Юрьева, Татьяна Валерьевна — научный сотрудник. Государственный научно-исследовательский институт реставрации, ул. Гастелло, 44/1, Москва, Российская Федерация, 107014; yuryevatv@gosniir.ru; SPIN-код: 5762-6649, ORCID: 0000-0003-1378-330X; Scopus ID: 56146950300

Михайлова, Анна Владимировна — младший научный сотрудник. Государственный научно-исследовательский институт реставрации, ул. Гастелло, 44/1, Москва, Российская Федерация, 107014. mikhanavlad11@gmail.com, SPIN-код: 9420-6992, ORCID: 0000-0003-0721-6325

Аннотация. Придя на смену перегородчатой эмали, именно роспись эмали специальными красками подобная живописи на холсте превратила эмальерное искусство в один из видов живописи. В XVIII в. мастера использовали для живописи собственно цветные эмали, а в XIX в. для росписи финифти стали использовать надглазурные краски для росписи фарфора, представлявшие собой порошки из измельченных готовых цветных эмалей. Увеличение спроса на фарфоровую продукцию способствовало расширению цветовой красочной палитры. С открытием новых химических элементов стали появляться и новые пигменты. Некоторые из появившихся пигментов постепенно вошли и в палитры мастеров росписи по фарфору, и, следовательно, в краски по эмали. Данное исследование посвящено результатам, полученным с помощью современных аналитических приборов, изучению элементного состава красочного слоя с музейных экспонатов с финифтью XIX–XXI вв., наглядно демонстрирующее: какими пигментами в составе красок могли пользоваться мастера-эмальеры в разные исторические периоды. Особое внимание уделено выявлению некоторых пигментов позднего времени, ранее не применявшихся в живописи по эмали, т. к. с их использованием, возможно, связано разрушение красочного слоя ростовских эмалей XX в.

Ключевые слова: эмаль, обжиг, надглазурные краски, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, элементный состав

Title. Enamel Paints: A Study of the Elemental Composition of Artistic Paints for the Enamels of the 19th–21st centuries Using Scanning Electron Microscopy and X-ray Fluorescence Analysis

Authors. Yuryeva, Tatyana V. — researcher. State Research Institute for Restoration, Gastello ul., 44/1, 107014 Moscow, Russian Federation; yuryevatv@gosniir.ru; SPIN-code: 5762-6649; ORCID: 0000-0003-1378-330X; Scopus ID: 56146950300

Mikhailova, Anna V. — junior researcher. State Research Institute for Restoration, Gastello ul., 44/1, 107014 Moscow, Russian Federation; mikhannavlad11@gmail.com; SPIN-code: 9420-6992; ORCID: 0000-0003-0721-6325

Abstract. Following the replacement of cloisonné enamel, enamel painting emerged as a distinct artistic medium, characterized by the use of specialized paints analogous to those employed in painting on canvas. This transformation of enamel art into a distinct painting genre is a significant development in the history of visual arts. In the 18th century, masters used colored enamels for painting, and in the 19th century, overglaze paints for porcelain painting began to be used for painting enamel, which were powders from crushed ready-made colored enamels. The increase in demand for porcelain products contributed to the expansion of the color palette. With the discovery of new chemical elements, new pigments began to appear. Some of the emerging pigments gradually entered the palettes of porcelain painters, and, consequently, were used in enamel paints. This study is devoted to the results obtained with the help of modern analytical devices, the study of the elemental composition of the paint layer from museum exhibits with enamel of the 19th–21st centuries, clearly demonstrating what pigments in the composition of paints could be used by enamel masters in different historical periods. Particular attention has been paid to identifying some late pigments that were not previously used in enamel painting, since their use may be associated with the destruction of the paint layer of the 20th century Rostov enamels.

Keywords: enamel, firing, overglaze paints, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence analysis, elemental composition

References

Brepol E. *Artistic enameling*. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1986. 125 p. (in Russian).

Fedorova M. M.; Zvonilkin A. I. Brief history of the existence of the Rostov painting and enamel educational and demonstration workshop from its foundation to the present day. *Communications of the Rostov Museum*, iss. 3, 1992, pp. 163–172 (in Russian).

Fiedler I.; Bayard M. A. Cadmium Yellows, Oranges and Reds. Feller R. L. (ed.). *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 1. Washington, National Gallery of Art Publ., 2012, pp. 65–108.

Flerov A. V. *Materials science and technology of artistic metal processing*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1981. (in Russian).

Furtov K. A. *Enamel production. Manual for masters*. Moscow, A. I. Snegireva Publ., 1911. 32 p.

Imanov G. M.; Kosov V. S.; Smirnov G. V. *Production of artistic ceramics: Textbook for secondary vocational schools*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1985. 223 p. (in Russian).

Kühn H. Zinc White. Feller R. L. (ed.). *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 1. Washington, National Gallery of Art Publ., 2012, pp. 169–186.

Laver M. Titanium Dioxide Whites. FitzHugh E. W. (ed.). *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3. Washington, National Gallery of Art Publ., 2012, pp. 295–356.

Martynov M. A.; Vizir V. A. *Technology of production of ceramic paints*. Kyiv, State Publishing House of Technical Literature of the Ukrainian SSR, 1956. 181 p. (in Russian).

Melnik L. Yu. On the history of enamel schools in Rostov the Great. *Reports of the Rostov Museum*, iss. 3. 1992, pp. 42–56 (in Russian).

Newman R. Chromium Oxide Greens. Chromium Oxide and Hydrated Chromium Oxide FitzHugh E. W. (ed.). *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3. Washington, National Gallery of Art Publ., 2012, pp. 273–294.

Pak V. F. Contribution of N. N. Starchikova to the development of Rostov enamel. *History and culture of the Rostov land. Conference materials 2006*. Rostov, State Museum-Reserve "Rostov Kremlin". 2007, pp. 348–367 (in Russian).

Sokolov A. M. Enamel craft in Rostov, Yaroslavl province. Essay by prof. A. Sokolov. *Handicraft industry of Russia. Various crafts: essays*, vol. 1. St. Petersburg, Yakor Publ., 1913, pp. 179–191 (in Russian).

Titov A. A. Detailed report on the Rostov exhibition of 1880. *Essay on enamel painting in Rostov. Articles by A. A. Titov with a map of the Rostov district*. Yaroslavl, Provincial Zemstvo Council Publ., 1880. (in Russian).

Wainwright I. N. M.; Taylor J. M.; Harley R. D. Lead Antimonate Yellow. Feller R. L. (ed.). *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 1. Washington, National Gallery of Art Publ., 2012, pp. 219–254.

Zabelin I. E. *Historical review of enamel and precious metal making in Russia*. St. Petersburg, 1853. 103 p. (in Russian).