

**ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ
ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ**

УДК 730, 903, 903.052, 673.1, 543.51

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БРОНЗОВЫХ СТАТУЙ
ИЗ СОБРАНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО МУЗЕЯ ИЗОБРАЗИТЕЛЬНЫХ
ИСКУССТВ им. А.С. ПУШКИНА**

© 2020 г. А. Ю. Лобода^{1,*}, Е. Ю. Терещенко^{1,2}, В. А. Расторгуев³, М. Г. Тулубенский³,
А. М. Исмагулов⁴, Е. С. Ващенко^{1,4}, В. М. Ретивов^{1,4}, Е. Б. Яцишина¹

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³ Государственный музей изобразительных искусств им. А.С. Пушкина, Москва, Россия

⁴ Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: lobodaau@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2020 г.

После доработки 04.11.2020 г.

Принята к публикации 04.11.2020 г.

Представлены результаты изучения семнадцати бронзовых статуй из фондов Государственного музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина. Анализ состава сплавов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволил определить основной состав металла, микро- и следовые примеси. Сопоставление данных о составе с экспонатами известной атрибуции, а также с литературными данными позволило уточнить временные периоды изготовления статуй.

DOI: 10.1134/S1992722320050088

ВВЕДЕНИЕ

Коллекция бронзовой скульптуры, хранящаяся в фондах Государственного музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина (ГМИИ), охватывает значительный временной период. В некоторых случаях подлинность поступающих в музей изделий стоит под сомнением по ряду причин: условия покупки, репутация коллекционера, стилистические особенности памятника и т.п. Данная работа посвящена исследованию скульптурных произведений, поступивших в музей в 1946 г. в числе так называемых “перемещенных ценностей”. Изученные памятники происходят из коллекции ныне не существующего берлинского музея Кайзера Фридриха. В 2015 г. ГМИИ совместно с берлинским Музеем Боде (правопреемником музея Кайзера Фридриха) начал проект, ставящий целью вернуть в научный оборот эти произведения.

Изучение элементного состава металла произведений скульптуры и предметов декоративно-прикладного искусства — одно из востребованных направлений в общемировой тенденции последних десятилетий по применению современных естественно-научных методов для изучения объектов культурного наследия. Этот метод является эффективным для выявления “нестандарт-

ности” предмета [1]. Несмотря на высокую вариативность легирующих примесей в составе сплавов, отмечаемую зачастую даже в изделиях одной мастерской, иногда затруднительно выявить тенденции, характеризующие если не все изделия изучаемого периода, то хотя бы значительное их количество. Далеко не все практики литейщиков Ренессанса и других эпох дошли до наших дней, и не во всех случаях, реконструируя методы и технологии литья, можно опираться на письменные источники — трактаты и заметки скульпторов, документировавшие составы сплавов и служившие пособиями для начинающих мастеров. Проведение такого исследования требует значительной аналитической работы с результатами измерений, в первую очередь сопоставления данных об элементном составе основных объектов исследования с выборкой надежно атрибутированных сопоставительных образцов. Полученные в результате исследования отдельных музейных экспонатов и произведений из частных собраний данные не сведены в единую базу “референсных значений”, хотя попытки такого обобщения проводятся с заметной периодичностью и публикуются в материалах конференций и специализированной литературе по технологиям реставрации [2–7].

Прикладное значение изучения состава металла для обоснования датировки памятника оче-

видно, однако интерпретация результатов всегда сопряжена с рядом сложностей – нельзя исключать, например, что при литье повторно использовался более старый металл другой эпохи. Кроме того, следует принять во внимание тот факт, что большинство сравнительных данных получено методом портативного рентгенофлуоресцентного анализа, и не исключено, что различные методы на одних и тех же памятниках покажут различающиеся результаты [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ОБРАЗЦЫ

В рамках данной работы в НИЦ “Курчатовский институт” было исследовано семнадцать экспонатов как с достоверной, так и со спорной атрибуцией (табл. 1).

Изучение элементного состава металла скульптур проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), который позволяет выявлять состав объектов с определением абсолютного количества элементов в материалах и веществах с пределами обнаружения до 10^{-9} мас. %. Данным методом детектируются элементы от лития до урана, за исключением углерода, азота, кислорода, фтора, хлора и благородных газов.

Измерения МС-ИСП проводили на приборе Elan DRC-e с ПО Elan Version 3.4 Hotfix 1. Для калибровки измерений использовали стандартные образцы ICP-MS-68B-A-100 (highpuritystandards.com/SolA), ICP-MS-68B-B-100 (highpuritystandards.com/SolB) и стандартный раствор элементов MS-3 (highpuritystandards.com/3_A), которые суммарно содержат необходимые для исследования стабильные металлические элементы.

МС-ИСП выполняли на микропробе объемом порядка $0.3\text{--}0.5\text{ мм}^3$ (2 мг). Образцы были отобраны реставраторами ГМИИ в основании статуй или в зонах их разрушения. Пробы предварительно очищали скальпелем от поверхностных загрязнений в среде высокочистого этанола, затем промывали этанолом. Далее с высокой точностью измеряли массу изучаемой пробы, которую использовали при обработке полученных данных и определении абсолютных значений содержания элементов (в массовых процентах). Итоговый этап подготовки проб к исследованию – растворение микропроб в 3 мл азотной концентрированной кислоты. После полного растворения образца массу раствора доводили до 25 г разведением в той же кислоте. Полученные данные о содержании элементов обрабатывали с учетом массы пробы до растворения. Незначительные отклонения от 100% содержания элементов обусловлены состоянием и составом образцов –

наличие органических и других растворимых остатков из легких элементов оказывает влияние на регистрируемую массу микропробы и, следовательно, изменяет итоговые значения содержания элементов. Статистическая погрешность (относительная) измерений для каждого элемента составляла 10 мас. % от полученного значения.

Статистический анализ данных выполняли в программе “StatSoft STATISTICA 10.0.1011.0” методом иерархической кластеризации.

При интерпретации результатов ориентировались на актуальную научную периодику по проблеме, в частности публикации об исследовании составов металлов преимущественно на материале коллекций музеев США [2, 9–14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование элементного состава металла скульптур показало, что все изделия выполнены из медных сплавов, основными примесями являются цинк, олово и свинец в различных концентрациях. Кроме того, зафиксирован ряд значимых микропримесей, таких как железо, никель, мышьяк, сурьма, серебро, висмут и кобальт. Выявлено наличие нескольких типов сплавов среди исследованных образцов (табл. 2):

– изделие ЗС 211 выполнено из медного сплава с высоким содержанием свинца (14.01%), примесями цинка, олова, мышьяка и сурьмы (2.67, 4.38, 1.35 и 1.07% соответственно), микропримесями (<1%) Bi, Mg, Ni, Ag, Fe, V, следовыми примесями (<0.01%) Se, Cr, Co, Rh, Au;

– металл ЗС 10 представляет собой медный сплав с незначительными примесями олова (3.15%), свинца (1.57%), сурьмы (1.6%) и мышьяка (0.9%) (в сумме <7.5%), микропримесями (<1%) Zn, Ni, Ag, Fe, Bi и следовыми примесями (<0.01%) Se, Cr, Co, Rh, Au;

– металл ЗС 186 представляет собой медный сплав с достаточно высоким содержанием цинка (6.5%), микропримесями (<1%) Ni, Pb, Sn, Sb, As, Fe, Ag, Ca и многочисленными следовыми примесями (<0.01%) Mg, Si, Al, Se, Bi, Co, K, Cr, Rh, Au, часть из которых может быть обусловлена загрязнениями, органическими и коррозионными наслоениями;

– металл ЗС 224 представляет собой медный сплав с незначительными примесями олова и свинца (<5%), микропримесями (<1%) Ni, Sb, Se, Ca, As, Ag, Fe, Al, Zn и следовыми примесями (<0.01%) Bi, V, Co, Rh. Металл отличается малым содержанием цинка (<0.5%). Обращает на себя внимание присутствие микропримеси селена (<0.15%), вероятно, связанное с методом получения основного металла;

– металл изделия ЗС 459 представляет собой медный сплав с примесями (всего ~17%) цинка,

Таблица 1. Описание образцов

Образцы со спорной атрибуцией	
	<p>ЗС 10. Предмет представляет собой бронзовую плакетку-рельеф с изображением сцены “Бичевание Христа” (13.9 × 19.4 см). В начале XX в. приписывался Донателло, затем отведен неизвестному падуанскому скульптору начала XVI в. По новейшим данным предмет может представлять собой антикварную копию (фальсификацию) с оригинала XVI в. и, следовательно, мог быть выполнен в XIX в.</p>
	<p>ЗС 186. Подсвечник в форме Тритона, на спине которого сидела Нереида, существует во множестве версий и повторений, восходящих к оригиналу Андреа Риччо, датируемому 1525–1532 гг. Данные о составе металла могут быть полезны в сравнительном контексте, а также для исключения возможности антикварной фальсификации XIX в.</p>
	<p>ЗС 224. Бюст папского казначея Франческо дель Неро был приобретен музеями Берлина в 1895 г. во Флоренции и считался произведением скульптора Джулио Маццони (1525–1618), выполненным в 1550–1560 гг. Некоторые обстоятельства совершенной сделки заставляют предположить, что речь идет об антикварной фальсификации конца XIX в., что делает крайне необходимым анализ состава металла.</p>
	<p>ЗС 459. Металлический бюст мальчика внешне очень похож на мраморную скульптуру, приписываемую Дезидерио да Сеттиньяно, в момент приобретения в музее Берлина в 1903 г. считался выполненным во Флоренции в 1460-х годах. В 1960-е годы итальянский ученый Франческо Негри-Арнольди определил бюст как фальсификацию лишь на основе сохранившихся фотографий. Его наблюдения подтверждаются практикой – сплав очевидно отличается по весу и структуре, что делает анализ состава металла интересным в сравнительном контексте – предполагается, что скульптура выполнена в конце XIX в.</p>

Таблица 1. Продолжение



ЗС 211. Статуэтка “Кариатида” поступила в музей Берлина в 1901 г. при участии Вильгельма фон Бодде, считавшего ее работой самого Лоренцо Гиберти (ок. 1378–1455), автора бронзовых дверей Флорентийского баптистерия. Чересчур смелая атрибуция Бодде не стала общепринятой, оставляя открытым вопрос об авторстве и датировке произведения.



ЗС 180. Статуэтка “Птицелов”. Сильно пострадавшая в пожаре в 1945 г. статуэтка является одним из многочисленных воспроизведений знаменитого жанрового сюжета, автором модели которого считается Джованни да Болонья (1529–1608). Сюжет тиражировался как учеником мастера Антонио Сузини (1580–1624), так и третьими лицами в позднейшие эпохи вплоть до XX в., что делает актуальным вопрос о точной датировке произведения.

Надежно атрибутированные образцы

Таблица 1. Продолжение



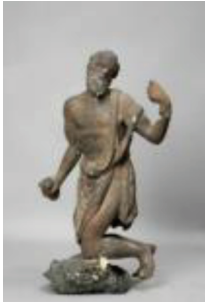

	<p>ЗС 153. Предмет представляет собой романский крест-распятие, выполнен в Италии в XII в. Стилистический анализ не дает причин сомневаться в атрибуции, анализ металла полезен для выявления возможных различий в составе металла памятников разных эпох изготовления.</p>
	<p>ЗС 159. Чернильница «Мальчик и Саранча» приписывалась падуанскому скульптору Андреа Риччо (1470–1532), по всей вероятности, выполнена в начале XVI в.</p>
	<p>ЗС 160. Статуэтка «Святой Иероним» приписывалась ученику Донателло и учителю Микеланджело, скульптору Бертольдо ди Джованни (1420–1491). В новейшей литературе встречаются датировки началом XVI в.</p>
	<p>ЗС 184. Статуэтка «Марсий» представляет собой вольную копию с античного прототипа, выполненную, по всей видимости, во Флоренции в XV в.</p>

Таблица 1. Продолжение





	<p>ЗС 185. Небольшой бюст ребенка приписывается мастеру из окружения скульптора Антонио Ломбарди (ок. 1458–1516), его история прослеживается по документам до середины XVIII в.</p>
	<p>ЗС 191. Статуэтка “Деянира и кентавр Несс” предположительно является работой Бертольдо ди Джованни (1420–1491) и датируется концом XV в. Сильно разрушена пожаром в бункере в 1945 г.</p>
	<p>ЗС 197. Статуэтка “Пленный” с конца XIX в. считается достоверной работой Бертольдо ди Джованни (1420–1491), ученика Донателло, получила определенную известность в литературе.</p>
	<p>ЗС 429. Рельеф “Мадонна с младенцем и ангелами” приписывается художнику и скульптору Антонио Филарете (Флоренция, ок. 1400–1469), известен в нескольких сохранившихся экземплярах.</p>

Таблица 1. Окончание




	<p>ЗС 513. Скульптурная группа, изображающая врата царства Аида, изготовлена скульптором Агостино Дзоппо (1515–1572), выполнявшего обязанности литейщика при Якопо Сансовино, главном скульпторе Венеции XVI в. Лишь в XX в. имя Дзоппо привлекло к себе внимание исследователей, его авторство установлено на основе документальных источников.</p>
	<p>ЗС 454. “Портрет Джанбаттиста Спаньоли” с некоторой долей условности считается работой мантуанского скульптора Джан Марко Кавалли (ок. 1454–ок. 1508), может восходить к проектам самого Мантеньи (ок. 1431–1506). Произведение отличает тонкая детализовка черт лица и высокое качество исполнения.</p>
	<p>ЗС 1021. Жан-Антуан Гудон, бюст Вольтера. Бронзовый бюст Вольтера из бывшего собрания Музея Кайзера Фридриха, по всей вероятности, является произведением, выполненным при жизни и при непосредственном участии мастера. Именно этот бронзовый бюст “на античный манер”, повторяющий мраморный оригинал в Петербурге, экспонировался на парижском Салоне 1791 г.</p>

Таблица 2. Данные о составе металла статуй

Век	XIV/ XIX	XVI/ XIX	XVI/ XIX	XVI/ XIX	XV/ XIX	XVI/ XIX	XII	XVI	XV	XIV	XV– XVI	XV	XV	XV	XVI	XV– XVI	XVIII
Шифр	ЗС 211	ЗС 10	ЗС 186	ЗС 224	ЗС 459	ЗС 180	ЗС 153	ЗС 159	ЗС 160	ЗС 184	ЗС 185	ЗС 191	ЗС 197	ЗС 429	ЗС 513	ЗС 454	ЗС1021
Cu	74.3	91.99	89.03	93.43	80	85.4	93.18	86.04	91.96	93.93	93.33	94.22	95.49	84.77	87.21	69.3	73.3
Zn	2.67	0.07	7.2	0.016	10.8	0.02	0.017	5	2.8	0.36	0.94	3.1	0.14	5.8	9.5	0.047	19.51
Sn	4.38	3.2	0.57	4.3	2.4	12.53	0.014	4.6	2.9	3.2	2.2	0.24	3.11	5.9	1.06	5.59	0.99
Pb	14.01	1.6	0.9	1.15	5.3	1.01	0.12	3.03	0.77	1.11	1.59	1.4	0.6	2.3	0.9	13.04	4.49
Al	0.12	<0.001	0.003	0.046	0.001	0.0006	0.013	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	0.001	0.003	<0.001	0.002	0.0091	<0.001
Fe	0.24	0.08	0.32	0.06	0.46	0.023	0.016	0.31	0.15	0.27	0.08	0.23	0.07	0.51	0.51	0.99	0.49
Ni	0.49	0.3	0.9	0.28	0.38	0.1	0.031	0.2	0.25	0.09	0.21	0.11	0.19	0.14	0.18	0.13	0.12
As	1.35	0.9	0.4	0.07	0.17	0.081	0.07	0.33	0.4	0.6	0.8	0.05	0.13	0.17	0.32	0.32	0.09
Se	0.002	0.008	0.002	0.15	0.004	0.0021	0.007	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.018	0.012	0.02	0.008	<0.001	0.0025
Ag	0.4	0.23	0.017	0.07	0.028	0.046	0.22	0.11	0.12	0.08	0.19	0.018	0.04	0.042	0.05	0.047	0.065
Sb	1.07	1.6	0.51	0.18	0.33	0.17	0.08	0.25	0.5	0.27	0.56	0.43	0.09	0.12	0.14	1.65	0.16
Bi	0.0758	0.015	0.002	0.009	0.013	0.0088	0.003	0.012	0.005	0.008	0.014	0.001	0.001	0.079	0.005	0.0493	0.0068
Na	0.0075	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mg	0.04	<0.001	0.007	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	<0.001	<0.001	0.002	0.038	<0.001
Si	0.07	<0.001	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	0.0081	<0.001
V	0.016	<0.001	<0.001	0.004	<0.001	0.015	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr	0.001	0.003	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	0.003	<0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001
Co	0.0037	0.007	0.013	0.002	0.006	0.0019	<0.001	0.005	0.007	0.002	0.005	0.006	0.01	0.004	0.006	0.0074	0.008
Rh	0.0052	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0039	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0015	0.002
Au	0.0039	0.001	0.001	<0.001	0.009	0.0005	0.26	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.003	0.001	0.0006	0.0024

свинца и олова, микропримесями (<1%) Fe, Ni, Sb, As, Ag, Bi и следовыми примесями (< 0.01%) Au, Co, Se, Al, Rh;

– изделие ЗС 180 выполнено из медного сплава с высоким содержанием олова (12.53%), микропримесями (<1%) Zn, Pb, Fe, Ni, Sb, As, Ag, Bi и следовыми примесями (<0.01%) Au, Co, Se, V, Rh;

– металл изделия ЗС 153 представляет собой практически чистую медь с незначительными микропримесями (<1%) Pb, Au, Ag, Sb, As, Ni, Zn, Fe, Sn, Al и следовыми примесями (<0.01%) Se, K, Bi, Rh;

– металл изделия ЗС 159 представляет собой медный сплав с примесями цинка, олова, свинца (в сумме <12.5%), микропримесями (<1%) Sb, Zn, As, Ni, Ag, Fe, Bi и следовыми примесями Se, Cr, Co, Rh, Au (<0.01%). Состав данного изделия характеризуется сочетанием примесей Zn, Sn, Pb с достаточно высоким содержанием цинка;

– металл изделия ЗС 160 представляет собой медный сплав с незначительными примесями олова и цинка (в сумме <6%), микропримесями Pb, Sb, As, Ni, Ag, Fe (<1%) и следовыми примесями Se, Co, Bi, Cr, Rh, Au (<0.01%);

– металл изделия ЗС 184 представляет собой медный сплав с примесями олова и свинца (в сумме <4.5%), микропримесями (<1%) As, Zn, Fe, Sb,

Ni, Ag и следовыми примесями (< 0.01%) Bi, Co, Rh, Au;

– металл изделия ЗС 185 представляет собой медный сплав с незначительными примесями олова и свинца (<2.5%), микропримесями (<1%) Zn, As, Sb, Ni, Ag, Fe, Bi и следовыми примесями (<0.01%) Al, Co, Au, Cr, Rh;

– металл изделия ЗС 191 представляет собой медный сплав с незначительными примесями цинка (3.1%) и свинца (1.4%), микропримесями (<1%) Sb, Sn, Fe, Ni, As, Ca, Ag, Se, K и следовыми примесями (<0.01%) Co, Mg, Si, Au, Al, Bi, Cr, Rh, Na;

– металл ЗС 197 представляет собой медный сплав с незначительной примесью олова (~3.1%), микропримесями (< 1%) Pb, Ni, Zn, As, Sb, Fe, Ag, Se, Co и следовыми примесями (<0.01%) Ca, Al, Na, Au, K, Bi, Cr, Rh;

– металл ЗС 429 представляет собой медный сплав с примесями (в сумме ~14%) олова, цинка и свинца, микропримесями (< 1%) Fe, As, Ni, Sb, Bi, Ag и следовыми примесями (<0.01%) Se, Co, Au, Cr, Rh;

– металл ЗС 513 представляет собой медный сплав с примесями (всего ~10.5%) цинка и олова, микропримесями (<1%) Pb, Fe, As, Ni, Sb, Ag и следовыми примесями (<0.01%) Se, Co, Bi, Al, Mg, Cr, Au, Rh;

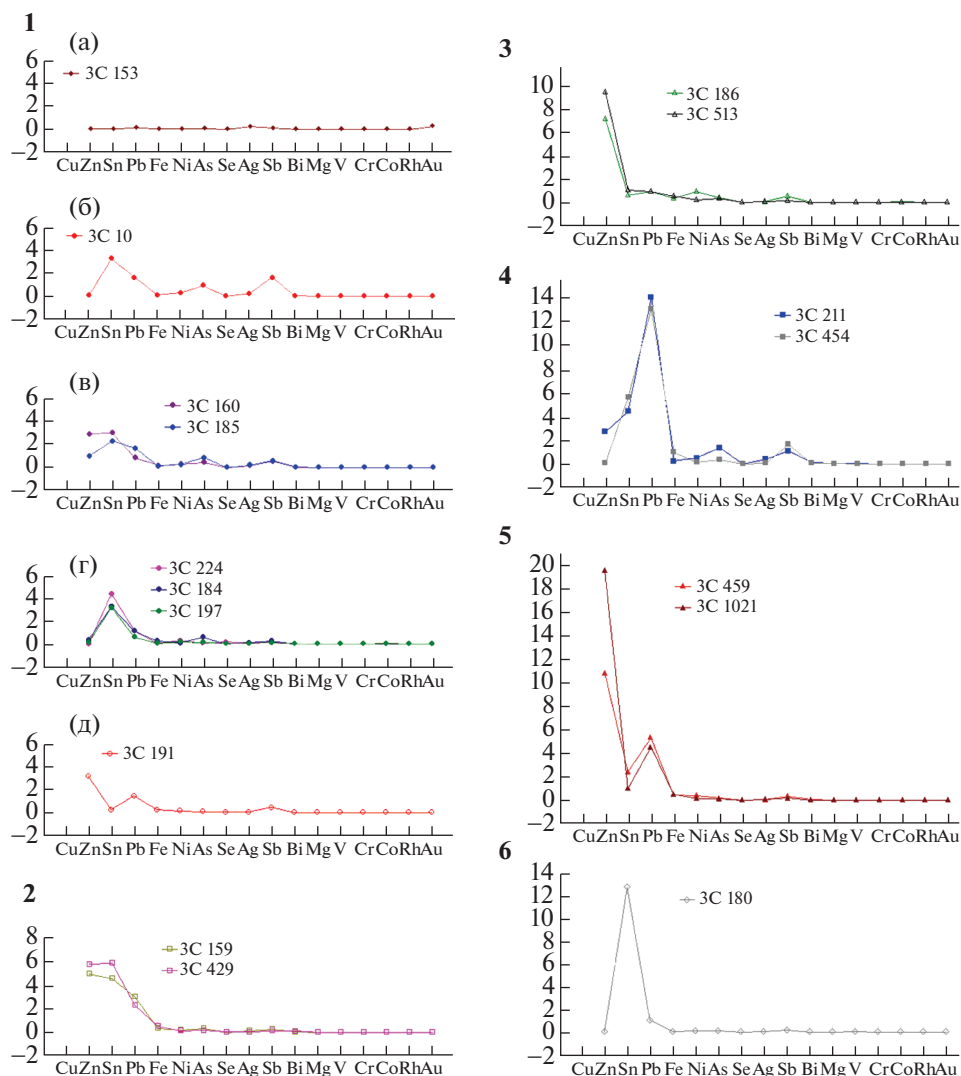


Рис. 1. Результаты кластерного анализа состава бронзы. Обобщение особенностей сплавов по кластерам.

– металл ЗС 454 представляет собой медный сплав с высоким содержанием олова и свинца (5.59 и 13.04% соответственно), присутствием сурьмы (1.65%), микропримесями (< 1%) Fe, As, Ni, Zn, Bi и следовыми примесями (<0.01%) Co, Al, Mg, Cr, Au, Rh;

– изделие ЗС 1021 выполнено из медного сплава с высоким содержанием цинка (19.51%), примесями олова и свинца (0.99 и 4.49% соответственно), микропримесями (<1%) Fe, Ni, Sb, As, Ag и следовыми примесями (<0.01%) Co, Se, Bi, Au, Rh.

Статистический анализ элементного состава сплавов надежно атрибутированных образцов и изделий, происхождение которых ставится под сомнение, позволил объединить исследованные объекты в шесть групп.

I. К первой группе (рис. 1.1а–1.1д) отнесены изделия с высоким содержанием меди в сплаве (выше 91%). Внутри данной крупной группы выделяется несколько подгрупп сплавов по составу значимых примесей (олова, свинца, цинка, сурьмы, мышьяка): а – ЗС 153, б – ЗС 10, в – ЗС 185 и ЗС 160, г – ЗС 191, д – ЗС 197, ЗС 184 и ЗС 224.

II. Ко второй группе (рис. 1.2) отнесены ЗС 159 и ЗС 429.

III. В третью группу (рис. 1.3) объединены ЗС 186 и ЗС 513.

IV. В четвертую группу (рис. 1.4) вошли ЗС 454 и ЗС 211.

V. Пятая группа (рис. 1.5) включает в себя ЗС 1021 и ЗС 459.

VI. В шестую группу (рис. 1.6) выделили ЗС 180, в составе которого практически нет микропримесей и высокое содержание олова.

Обсуждение полученных результатов проводили с учетом известных особенностей составов металлических сплавов, использовавшихся в исследуемые периоды [6, 10, 15]. Согласно упомянутым источникам в эпоху Возрождения и позже наиболее широко применялся так называемый “четвертичный” (четверной) сплав (quaternary alloy) – состав из меди, цинка, олова и свинца [10], зачастую со значительными вариациями в содержании примесей, добавлением сурьмы или заменой одного из легирующих компонентов.

Элементный состав романского креста-распятия (ЗС 153) выделяется среди изделий первой группы в отдельную подгруппу Ia. Его металл не является в строгом смысле бронзовым сплавом, что не противоречит ранней датировке памятника (XII в.) – чистая медь с микропримесями могла быть получена из самородка или другим путем. Вместе с тем медь образца не настолько чистая, как та, что получали изобретенным в XIX в. способом электролитической очистки. Отметим, что технологии литья и металлообработки средневековой скульптуры изучены существенно меньше, чем более поздних и более ранних эпох (Возрождение, античность) [15].

Элементный состав рельефа “Бичевание Христа” (ЗС 10), также выделенный в отдельную подгруппу Ib, в первую очередь отличается от основной массы исследованных образцов высоким содержанием сурьмы (1.6%) и мышьяка (1.6%). Полученные данные об элементном составе памятника противоречат недавно высказанному предположению берлинского куратора Ф. Крана [16] о том, что предмет был исполнен в XIX в., и должны свидетельствовать в пользу первоначальной датировки памятника XVI веком. Микропримеси в составе металла, количество которых измеряется тысячными и десятитысячными долями, могут свидетельствовать о том, что в сплаве использовалась медь, не очищенная электролитическим методом (который был изобретен в XIX в.).

Бюст ребенка (ЗС 185) и статуэтка “Святой Иероним” (ЗС 160) объединены в подгруппу Iv. Легирующими компонентами сплавов ЗС 185 и ЗС 160 являются цинк (0.9–2.8%), олово (2.2–2.9%) и свинец (0.8–1.6%), широко использовавшиеся при литье в эпоху Возрождения [17]. В значимых количествах присутствуют также мышьяк (0.4–0.8%) и сурьма (ок. 0.5%). Вместе со стилистическими признаками и историей памятников полученные результаты не дают оснований сомневаться в правильности первоначальной датировки XV–XVI веками.

Статуэтка “Деянира и кентавр Несс” (ЗС 191), выделенная в подгруппу Ig, близка по элементному составу описанным выше изделиям подгруппы Iv, однако содержание цинка в ее сплаве не-

сколько выше (3.1%), содержание мышьяка и олова значительно снижается (0.05 и 0.24% соответственно), а концентрация сурьмы остается высокой (0.43%). Полученные данные об элементном составе полностью соответствуют датировке памятника XV–XVI веками.

В подгруппу Id объединены три изделия – статуэтка “Пленный” (ЗС 197), статуэтка “Марсий” (ЗС 184) и бюст папского казначея Франческо дель Неро (ЗС 224). В этих сплавах содержится 3–4% олова, около 1% свинца и практически нет цинка (до 0.3%), содержание микропримесей достаточно низкое. Атрибуция одного объекта из данной группы требует уточнения – ЗС 224 (бюст папского казначея Франческо дель Неро). Его элементный состав выделяется на общем фоне зафиксированным присутствием селена (0.15%), соединения которого используются для формирования на медных сплавах искусственной черно-коричневой патины, старящей поверхность с применением селенового окислителя [18]. Это может указывать как на работы по подновлению памятника, так и на принадлежность его к более поздним изделиям.

Вторая группа сплавов, выделенная в процессе анализа результатов, включает в себя рельеф “Мадонна с младенцем и ангелами” (ЗС 429) и чернильницу “Мальчик и Саранча” (ЗС 159). Данные изделия, надежно датируемые XV–XVI вв., имеют в составе около 5% цинка и олова, около 3% свинца. Зафиксированы микропримеси железа, никеля, мышьяка, сурьмы.

К третьей группе составов отнесены скульптуры подсвечник в форме Тритона (ЗС 186) и скульптурная группа, изображающая врата царства Аида (ЗС 513). Основной легирующей примесью в этих сплавах является цинк (7.2–9.5%). Олово и свинец не превышают 1%. Зафиксированы микропримеси железа, никеля, мышьяка, сурьмы. ЗС 513 надежно датирован XVI веком. Близость как основного, так и микропримесного составов изделий позволяет предположить, что ЗС 186 относится к этому же периоду, хотя косвенные свидетельства, отмечаемые искусствоведом, а именно, наличие нескольких различных повторений этой скульптуры в разных музейных собраниях ставит под сомнение его датировку.

В четвертую группу вошли портрет Джанбаттиста Спаньоли (ЗС 454) и статуэтка “Кариатида” (ЗС 211). Сплавы этих изделий отличает высокий процент свинца (13–14%), присутствие олова (4–5%), небольшое содержание цинка (0–2%). ЗС 211 также содержит около 1% мышьяка и сурьмы. ЗС 454 – 1.6% сурьмы. ЗС 454 надежно датирован XV–XVI веками, схожесть составов и высокое содержание микропримесей, в частности мышьяка и сурьмы, позволяет предположительно отнести

статуэтку “Кариатида” (ЗС 211) к произведениям этого же периода.

Пятая группа сформирована изделиями с высоким содержанием в сплаве цинка – бюст мальчика (ЗС 459) и бюст Вольтера (ЗС 1021), 10.8 и 19.5% цинка соответственно. Элементный состав изделий данной группы выделяется на фоне сплавов других изученных скульптур как по основным компонентам сплава, так и по микропримесному составу. Количество олова колеблется в пределах 1–2%, свинец не превышает 5%. Микропримеси сурьмы и мышьяка незначительны (до 0.3 и до 0.1% соответственно), содержание железа доходит до 0.5%, никеля – до 0.4%. Бюст Вольтера (ЗС 1021) датируется XVIII в., атрибуция металлического бюста мальчика (ЗС 459) ставится исследователями под сомнение. Вероятно, он также относится к этому периоду.

В шестую группу выделена статуэтка “Птицелов” (ЗС 180), в сплаве которой преобладает олово (12.5%). Свинец не превышает 1%. Общее количество микропримесей низкое: мышьяк и железо не превышают 0.08%, никель и сурьма достигают 0.15%. Перечисленные выше особенности сплава указывают на принадлежность скульптуры к изделиям XVIII–XIX вв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Информация из источников [6–8, 15], а также анализ полученных результатов исследования элементного состава надежно датированных изделий позволили выделить тенденции в сплавах различных изучаемых периодов и сопоставить с ними данные о металле предметов со спорной атрибуцией.

Одними из факторов, указывающих на период создания металлических статуй, традиционно рассматриваются состав и количество примесей в сплавах. Микропримеси мышьяка и сурьмы, иногда из-за высокой концентрации переходящие в категорию основных компонентов сплава, во многих случаях служат маркерами раннего происхождения исследуемых памятников. Они могут являться как намеренно добавленными в сплав компонентами, так и сопутствующими загрязнениями, попавшими в металл при использовании вторичного сырья. На это указывают большой разброс в содержании мышьяка и сурьмы в более ранних произведениях и постепенное уменьшение их присутствия в более поздних сплавах.

Проведенные в НИЦ “Курчатовский институт” исследования состава металлов статуй из собрания ГМИИ им. А.С. Пушкина показали в ряде случаев вполне ожидаемые результаты. Сплавы надежно атрибутированных изделий (ЗС 159, ЗС 160, ЗС 184, ЗС 185, ЗС 191, ЗС 197, ЗС 429, ЗС 513, ЗС 454) показали составы, характерные для литых

изделий эпохи Возрождения. Намеренно включенные в выборку произведения XII (ЗС 153) и XVIII веков (ЗС 1021), максимально удаленные хронологически от остальных рассматриваемых бронз эпохи Ренессанса, действительно показали значения, существенно выбивающиеся из общей картины.

Исследование сплавов изделий со спорной атрибуцией показало следующие результаты:

Два изделия – ЗС 10 (рельеф “Бичевание Христа”) и ЗС 211 (статуэтка “Кариатида”) – оказались схожи по составу металла с литевными сплавами эпохи Возрождения.

Металл образца ЗС 459 (металлический бюст мальчика) оказался близок по составу изделию XVIII в.

Образец ЗС 180 (статуэтка “Птицелов”) выделился на общем фоне основными компонентами состава и минимальным содержанием микропримесей, что позволило предположить его более позднее происхождение.

Два изделия показали неоднозначные результаты.

Основной состав металла и содержание микропримесей в сплаве ЗС 186 (подсвечник в форме Тритона) не являются однозначно характерными для какого-либо периода.

Состав металла изделия ЗС 224 (бюст папского казначея Франческо дель Неро) близок к литевым сплавам эпохи Возрождения. Однако наличие в сплаве селена можно считать подтверждением искусственного состаривания. Данный факт может указывать как на возможные работы по подновлению изделия, так и на принадлежность данной скульптуры к антикварной фальсификации XIX в.

Таким образом, масс-спектрометрические исследования основного и микропримесного состава сплавов показали свою результативность при уточнении атрибуции металлических статуй. Отметим, что наибольшая эффективность и достоверность трактовки элементного анализа достигаются при совместной интерпретации данных с искусствоведами и историками, знающими особенности металлургического производства определенных эпох и происхождение изучаемых памятников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носова Е.И., Лобода А.Ю., Петунов В.М. и др. // *Studia Slavica et Balcanica Petropolitana*. 2019. № 2 (26). P. 37.
2. *Ammannati N., Martellucci E., Mei G.* // *exh. cat., Metropolitan Museum of Art*. 1992. P. 101.
3. *Bearzi B.* // *La Fonderia Italiana*. 1966. № 15. P. 65.
4. *Cameron H. K.* // *Archaeological J.* 1974. № 131. P. 215.

5. *Krahn V.* // Die venezianischen Kleinbronzen der Renaissance aus dem Bode-Museum. 2003. P. 260.
6. *Milam B., Reedy C.L., Sussman C.* // Technical Analysis of Renaissance Bronzes for Provenance Studies. Getty Conservation Institute. 1988.
7. *Tylecote R. F.* // A History of Metallurgy. London. 1976.
8. *Лобода А.Ю., Терещенко Е.Ю., Антипенко А.В. и др.* // Поволжская археология. 2018. № 4 (26). С. 203.
9. *Glinsman L.A., Hayek L.C.* // Archaeometry. 1993. № 35. P. 49.
10. *Reedy C.L.* // MRS Online Proceeding Library Archive 712. January 2011.
<https://doi.org/10.1557/PROC-712-II10.1>
11. *Sturman S., Berrie B.* // Studies in the History of Art. 1989. V. 22. P. 175.
12. *Sturman S.* // Studies in the History of Art. 2001. V. 62. P. 120.
13. *Stone R.E., White R., Indictor N.* // ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting 1990. P. 568.
14. *Stone R.E.* // Burlington Magazine. 2006. V. 148. № 1245. P. 810.
15. *Oddy W.A., Niece S.La, Stratford N.* // Romanesque Metalwork: Copper Alloys and their Decoration. 1986.
16. *Krahn V.* // Jahrbuch der Berliner Museen. 2015. № 57. P. 53.
17. *Bewer F.G.* // Doctoral thesis, University of London. 1996. P. 26.
18. https://www.birchwoodtechnologies.com/antiquing_of_brass_copper_and_bronze