

УДК 75.03:667.622:543.42

DOI <https://doi.org/10.32782/uad.2025.1.1>**Андріанова Олена Борисівна,**

кандидатка хімічних наук,

директорка Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛІАБ»,

доцентка кафедри мистецтвознавчої експертизи

Національної академії керівних кадрів культури і мистецтв

ORCID ID: 0000-0003-3835-6312

andria.elena@gmail.com

СВИНЦЕВЕ ТА ЦИНКОВЕ БІЛИЛА: ЕВОЛЮЦІЯ МЕТОДІВ ВИРОБНИЦТВА ТА ХРОНОЛОГІЧНІ МЕЖІ ВИКОРИСТАННЯ У ТВОРАХ ЖИВОПИСУ

Метою роботи є вивчення історії розвитку методів виробництва свинцевого та цинкового білил, аналіз їхнього поширення у палітрі художників та визначення хронологічних меж використання цих пігментів у творах живопису XVI–XXI ст. Методологія статті базується на комплексному підході, що поєднує теоретико-методологічний та компаративний аналізи з технологічними методами дослідження. Показано, що еволюція у виробництві білих пігментів відбувалася під впливом впровадження нових технологій та винаходів у хімічній промисловості. Проведені дослідження дозволили встановити закономірності появи та поширення цинкового білила у художніх фарбах, прослідкувати вплив урядових обмежень на використання свинцевого білила. Вперше на основі аналізу літературних даних та встановленому елементному складу білила понад 290 датованих живописних творів були визначені хронологічні межі використання свинцевого та цинкового білил у палітрі художників. Встановлено, що свинцеве білило залишалося основним білим пігментом до 1830-х рр. З 1850-х рр. починає використовуватися свинцево-цинкове білило, яке поширюється у живописі з 1860-х рр. Чисте цинкове білило ідентифікується у поодиноких творах з 1880-х рр. і стає домінуючим з кінця 1900-х рр. Попри заборону та обмеження використання у художній промисловості, чисте свинцеве білило виходить з ужитку лише наприкінці 1930-х рр., свинцево-цинкове та цинково-свинцеве білила залишаються поширеними до 1970-х рр., в окремих європейських країнах до 1990-х рр. Встановлено, що свинцеве білило дотепер обмежено виробляється рядом світових компаній для використання у реставраційній практиці. Отримані дані розширюють наукові знання щодо історії появи та поширення білих пігментів у живописі, що обумовлює актуальність роботи. Представлені у статті результати досліджень можуть бути використані при проведенні атрибуції та датуванні творів мистецтва.

Ключові слова: свинцеве білило, цинкове білило, живопис, пігменти, склад фарб, рентгенофлуоресцентний аналіз.

Andrianova Olena. LEAD AND ZINC WHITES: EVOLUTION OF PRODUCTION METHODS AND CHRONOLOGICAL PERIODS OF USE IN PAINTINGS

The aim of this study is to investigate the historical development of production methods for lead and zinc whites, analyze their prevalence in artists' palettes, and determine the chronological periods of their use in paintings from the 16th to the 21st century. The methodology is based on a comprehensive approach that combines theoretical-methodological and comparative analyses with technological research methods. The study demonstrates that advancements in the chemical industry and the introduction of new technologies significantly influenced the evolution of white pigment production. The research has identified trends in the emergence and dissemination of zinc white in artists' paints and examined the impact of governmental restrictions on the use of lead white. For the first time, based on an analysis of literary sources and the elemental composition of whites in more than 290 dated paintings, the chronological periods of lead and zinc white usage in artists' palettes have been determined. The findings indicate that lead white remained the main white pigment until the 1830s. Lead-zinc white began to be used from the 1850s and became widespread in painting from the 1860s. Pure zinc white appeared sporadically in artworks from the 1880s and became dominant from the the end of 1900s. Despite prohibitions and restrictions on lead white use in the art industry, pure pigment only fell out of use in the late 1930s. Lead-zinc and zinc-lead whites remained common until the 1970s and, in some European countries, until the 1990s. It has been established that lead white is still produced in limited quantities by several global companies for restoration purposes. The findings contribute to a deeper understanding of the production and

distribution of white pigments in painting, highlighting the relevance of the study. The results presented in this article can be applied to the attribution and dating of artworks.

Key words: *lead white, zinc white, painting, pigments, paints' composition, X-ray fluorescence analysis.*

Вступ. Свинцеве та цинкове білила є одними з найважливіших білих пігментів в історії людства. Історія появи та поширення цих пігментів, особливості технології їхнього виробництва і методи ідентифікації детально описані в англomовній літературі. Інформація про технологію виготовлення та еволюцію методів виробництва свинцевого і цинкового білила наведена у науковій праці Марії Гомес (Maria Gomes) [17, с. 10], монографії Герхарда Пфаффа (Gerhard Pfaff) [43, с. 94–103], виданні, опублікованому під редакцією Гюнтера Буксбаума (Gunter Buxbaum) та Герхарда Пфаффа [4, с. 88–98], працях Маарт'є Столс-Вітлокс (Maartje Stols-Witlox) [50; 51, с. 298–331; 52], статтях Ірин Бійкер (Iryn Bijker) [6], Джилліан Осмонд (Gillian Osmond) [41], Аміра Моеззі (Amir Moezzi) [34], Елізабетти Гліозцо (Elisabetta Gliozzo) та Коріни Іонеску (Corina Ionescu) [16]. Методи ідентифікації пігментів оптичними та фізико-хімічними методами описані в роботах [15; 28]. Аналіз хронологічних меж появи, поширення та використання свинцевого та цинкового білила у художніх фарбах представлений у публікаціях [14, с. 239–241, с. 412–413; 15; 42; 44]. Низка наукових статей присвячений дослідженням використання різних типів білила у творах європейських художників [44; 56]. У працях українських науковців питання еволюції виготовлення і поширення свинцевого та цинкового білила висвітлюється у поодиноких публікаціях [1, с. 34–36].

Метою даної статті є дослідження основних історичних етапи методів виробництва свинцевого і цинкового білила, аналіз впровадження та поширення вказаних пігментів у палітрі художників, встановлення хронологічні межі використання білих пігментів та вивчення можливостей застосування неdestructивних фізико-хімічних методів, а саме, рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) для датування творів живопису за складом білила.

Матеріали та методи. Методологія статті базується на комплексному загальнонауковому підході, який опирається на принципи історизму, загального зв'язку та взаємозалежності, об'єктивності, конкретності та структурності. Використані загальнологічні методи наукового пізнання поєднують теоретичні (теоретико-методологічний та компаративний аналізи) та емпіричні (оптичні та фізико-хімічні) методи дослідження.

У представлений статті проаналізований елементний склад білила 292 датованих творів живопису, чия аутентичність не викликає сумнівів. Досліджені роботи походять переважно з приватних зібрань, хронологічні межі часу їхнього створення обмежуються 1607–2014 рр. Більшість робіт, виконаних до 1860 р. (9 з 12), написані європейськими художниками, картини пізнішого періоду (261 з 280) переважно створені митцями, що працювали на території Російської імперії, Радянського Союзу та України.

Дослідженню складу білила датованих живописних творів передував їхній аналіз у ближньому ультрафіолетовому діапазоні (315–400 нм) для виявлення областей реставраційних втручань та пізніх тонувань. Попередню ідентифікацію типу білила проводили за характером флуоресценції пігментів [1, с. 28–29], використовуючи УФ-світильники, обладнані фільтром з увіолевого скла, здатним пропускати УФ-випромінювання з довжиною хвилі менше 400 нм.

Визначення елементного складу білила у фарбовому шарі виконували методом рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) на спектрометрі ElvaX-ART (ТОВ «Елватех», Україна), обладнаному вольфрамовою анодною рентгенівською трубкою. Діапазон вимірюваних енергій рентгенівського випромінювання 2,0–30,0 кеВ, що дозволяє визначати хімічні елементи з порядковими номерами Z від 16 (S, Сірка) до 92 (U, Уран). Для реєстрації випромінювання використовували

напівпровідниковий кремнієвий дрейфовий (SDD) детектор з термоелектричним охолодженням роздільною здатністю 165 еВ. Зйомка зразків проводилася при напрузі генератора 35,0 кВ і силі струму 50 мкА, час набору спектра становив 50–150 с. Спектри оброблялися автоматично за допомогою програмного забезпечення ElvaX 2.9, кількісний склад встановлювався шляхом застосування методу фундаментальних параметрів (безстандартний аналіз). Встановлений склад білила аналізували, приділяючи увагу складу пігментів у білильних мазках та у фарбових сумішах живописного шару.

Результати. Свинцеве білило та цинкове білило згідно з сучасною номенклатурою [14] у фарбовій промисловості позначають як пігмент білий 1 (CI Pigment White 1, PW1) та пігмент білий 4 (CI Pigment White 4, PW4) відповідно.

Свинцеве білило (PW1) є найдавнішим синтетичним білим пігментом, який відомий з часів античності [29, с. 119] та використовувався у станковому живописі до кінця XX ст. [46]. Він має високу покривну здатність та світлостійкість, добре поєднується з більшістю типів в'язив і пришвидшує висихання олійних фарб [15, с. 70–72], проте є надзвичайно токсичним [19, с. 94; 35]. Загальноприйнятим хімічним складом свинцевого білила вважається основний карбонат свинцю $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, проте у 1966 р. було встановлено, що це насправді суміш церуситу (PbCO_3) та гідроцеруситу ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), що перебувають у хімічній рівновазі, яка може містити інші солі свинцю [39; 52, с. 112].

Основний карбонат свинцю зустрічається в природі у вигляді мінералу гідроцеруситу, проте даних, що вказують на його використання у живописі, в літературі немає. Свинцеве білило як живописний пігмент є одним з найдавніших синтетичних пігментів, що вироблявся штучно з ранніх історичних часів. Метод отримання свинцевого білила з металевго свинцю та оцту був описаний ще Теофастом [15, с. 68; 16, с. 5–6], пізніше Вітрувієм, Плінієм та Діоскоридом [16, с. 5–6; 19, с. 94]: процес передбачав розміщення металевго свинцю в ємностях над

шаром оцту приблизно на 10 днів; осад, що утворився на поверхні свинцю, зішкрібався, процедура повторювалася до повного перетворення металу на свинцеве білило. Протягом наступних століть процес виготовлення пігменту практично не змінювався [16, с. 7]. У XV ст. найважливішим центром виробництва свинцевого білила стала Венеція, де пігмент, виготовлений за античною технологією, був відомий під назвою «венеційське білило» (Venetian white) [16, с. 7]. З кінця XVI ст. великомасштабне виробництво пігменту було запроваджено в Голландії [51, с. 300]. Голландський, або штабельний процес мало чим принципово відрізнявся від способу, що використовувався в класичний або середньовічний періоди. Отримання основного карбонату свинцю відбувалося методом корозії та полягало у взаємодії металевго свинцю з парами оцту у середовищі з високим вмістом вуглекислого газу протягом 1–3 місяців [15, с. 68; 53, с. 90–93], проте метод відзначався використанням спеціальних глиняних горщиків з відсіком для оцту та одночасним розміщенням сотень горщиків (штабелювання) у гної (джерело тепла та вуглекислого газу) [14, с. 223; 15, с. 68; 16, с. 7; 18, с. 43; 43, с. 101]. Розвиток штабельного процесу виробництва призвів до широкої комерціалізації свинцевого білила, основним виробником якого протягом XVII–XVIII ст. стала Голландія [16, с. 7].

Пізніше процес штабелювання був адаптований кількома способами. Близько 1800 р. в Англії замість кінського гною почали використовувати відходи кори дуба (англійський метод) [50, с. 285]. Процес тривав довше, проте, отриманий пігмент був кращої якості через рівномірнішу температуру та зменшення вмісту сульфідів свинцю [50, с. 285].

Наприкінці XVIII ст. було відкрито існування вуглекислого газу, що призвело до кращого розуміння процесу утворення основного карбонату свинцю і дозволило застосувати науковий підхід до голландського методу виробництва [51, с. 304]. У німецькому, або камерному, процесі свинець підвищували у нагрітому ящику або камері, в який вводили пари оцтової кислоти і вуглекислий

газ. Перша спроба використання цього процесу була описана в англійському патенті 1749 року, виданому Джеймсу Кріді (James Creed), проте, залишається невідомим, чи набув вказаний метод практичного застосування [51, с. 304]. У 1792 р. Францом фон Гербертом (Franz von Herbert) у Вольфсберзі (Австрія) була заснована і розпочала роботу перша фабрика, що використовувала німецький процес виготовлення свинцевого білила. Вироблене там кремницьке білило (Krems white, Kremnitz White або Kremnitz White) стало відомим як найякісніше з усіх можливих. Інші вдосконалення процесів виготовлення свинцевого білила методом корозії були зроблені на початку XIX ст., основні зміни у методах виготовлення пігменту були спрямовані на прискорення і раціоналізацію процесу [6].

В останній чверті XVIII ст. був розроблений новий підхід при виробництві свинцевого білила, який полягав у застосуванні процесу осадження [6, с. 6]. Кілька мокрих способів осадження свинцевого білила були запатентовані в Англії, Франції та Німеччині, найуспішнішим з них вважається процес Кліші (Clichy process), або французький процес [50, с. 285]. Він був запропонований Луї-Жаком Тенаром (Louis Jacques Thenard) у 1803 р. [20] і впроваджений у виробництво Жаном-Луї Руаром (Jean-Louis Roard) на фабриці Кліші у 1809 р. [30, с. 88–89; 45, с. 176]. Метод передбачав утворення пігменту у водному середовищі в результаті реакції глету (оксид свинцю) з оцтом, та наступної взаємодії отриманого ацетату свинцю з вуглекислим газом, який подавався у розчин [30, с. 88–89]. Якість отриманого пігменту було важко контролювати, проте, значна швидкість виробництва (процес тривав близько шести годин) та відсутність стадії подрібнення пігменту були значною перевагою у порівнянні з голландським методом виробництва [45, с. 176]. Інші мокрі способи були запатентовані, але більшість з них так і не дійшли до стадії виробництва через проблеми з виробничими витратами або якістю продукції [50, с. 285].

У 1839 р. вперше був запатентований новаторський метод виробництва свинцевого

білила – процес випаровування, заснований на нагріванні металевого свинцю і подальшій взаємодії утворених парів свинцю з вуглекислим газом (CO_2) в спеціальній камері [6, с. 10–11]. Незначна кількість патентів та відсутність даних про масштабне виробництво пігменту вказаним методом свідчать про те, що процес випаровування не набув помітного комерційного значення [6, с. 10–11].

Наприкінці XIX ст. з метою покращення контролю над процесом синтезу свинцевого білила, оптимізації методу та підвищення безпеки виробництва було впроваджено методи електролізу [6, с. 8]. Зародження електролітичного виробництва свинцевого білила відноситься до 1884 р., коли Йоганн Кесслер (Johann Kessler) першим опублікував патент з описом такого процесу [6, с. 8]. Процес був заснований на окислювально-відновній реакції та полягав у пропусканні електричного струму через водний розчин електроліту з утворенням на свинцевому аноді розчинної солі свинцю, подальшій її взаємодії з карбонізуючим агентом (вуглекислий газу або карбонат металу) та осадженням основного карбонату свинцю [6, с. 8]. Згідно з даними [6, с. 9] електролітичний метод використовувався для виробництва свинцевого білила в промислових масштабах, зокрема у Німеччині в 1890–1920-х рр. та в Сполучених Штатах Америки (США) протягом 1920-х – початку 1940-х рр.

Промислова революція, що розпочалася у XIX ст. в Європі та США, сприяла зростанню попиту на свинцеве білило та, відповідно, масштабів виробництва пігменту [35, с. 23–24]. Хоча про негативний вплив сполук свинцю для здоров'я писали ще Марк Вітрувій та Пліній, а пізніше Гіппократ і Гален [2, с. 46; 19, с. 94], лише у 1839 р. в праці французького лікаря Луї де Плаша (Louis des Planches) вперше були задокументовані та оцінені наслідки використання свинець-вмісних пігментів для професійного здоров'я [35, с. 32]. Заклики до усунення свинцю з фарб через його токсичність почалися в XIX ст. [19, с. 95], у 1883 р. на виробництві свинцевого білила були впроваджені деякі заходи безпеки [2, с. 46], протягом першої половини

XX ст. у багатьох європейських країнах були введені заборони або обмеження щодо використання сполук свинцю у фарбах [23, с. 11]. Прийняття та ратифікація у 1921 р. Конвенції № 13 «Про використання свинцевого білила у фарбах» [21] призвели до заборони або обмеження використання пігменту для внутрішніх робіт в більшості країн [23, с. 11; 55, с. 1].

Хоча свинцеве білило промислово вироблялося і входило у перелік пігментів американських та європейських виробників протягом XX ст., об'єми виробництва пігменту знизилися зі 100% на початку XX ст. до 10% у 1945 р. [5, с. 29], а після Другої світової війни свинцеве білило практично вийшло з використання [49, с. 1257; 55, с. 2]. Згідно з даними [19, с. 95] об'єми виробництва свинцевого білила в США, досягнувши свого максимуму в першій половині 1920-х рр., у подальшому постійно знижувалися (винятком був період Другої світової війни, коли промислові потужності були збільшені вдвічі).

Директивою Ради Європейського економічного співтовариства (СЕС) від 21 грудня 1989 р. [13] було припинено використання основного карбонату свинцю як пігменту у фарбах (у державах, що ратифікували Конвенцію №13 [21]), за винятком використання пігменту у процесах реставрації і збереження творів мистецтва, історичних будівель та їхніх інтер'єрів. В Україні обмеження використання свинцю у лакофарбових матеріалах були ухвалені у 2021 р. [3; 58].

Попри урядові обмеження, художні матеріали на основі сполук свинцю були доступні в Європі та США до кінця XX ст. Дослідження зразків з еталонної колекції Інституту консервації Смітсонівського музею показали, що олійні фарби, вироблені компаніями Grumbacher та Winsor&Newton у 1978 та 1999 рр. містили свинцево-цинкове білило. [40, с. 272–273]. Згідно з даними [45, с. 178] Winsor&Newton продовжували виробляти фарби на основі свинцю до 2004 р., а в статті [17, с. 12] вказується, що виготовлення свинцевого білила компанією продовжувалося до 2018 р., проте фарба продавалася з обмеженнями.

У Нідерландах свинцеве білило було заборонене для внутрішніх робіт у 1939 р., однак правила безпеки на виробництві були впроваджені лише в 1988 р., а повна заборона на використання свинцевого білила як для зовнішніх робіт, так і виготовлення художніх фарб була введена лише в 2009 р. [55, с. 7–8]. Згідно з [17, с. 12] художні олійні фарби на основі сполук свинцю в Нідерландах були у продажі до 2008 р., коли компанія Royal Talens припинила виробництво свинцевого білила через токсичність. Проведені Біргіт Ван Дріл (Birgit Van Driel) [55, с. 7–8] дослідження творів голландських художників показали, що, незважаючи на небезпеку для здоров'я, свинцеве білило в Нідерландах зберігало популярність протягом майже всього XX ст. – у ряді картин 1980-х рр. воно було виявлене як основний білий пігмент, у творах 1990-х рр. – в суміші з цинковим білилом, лише у роботах початку XXI ст. ідентифікуються домішки свинцю, очевидно, як сикативу.

Свинцеве білило (як пігмент, так і олійні фарби на його основі) досі виробляється в обмеженій кількості окремими компаніями. Виробник художніх матеріалів Kremer Pigmente (Німеччина) виготовляє свинцеве білило Cremnitz White (карбонат свинцю), отримане методом осадження [27]. Компанії Michael Harding (Велика Британія) та Natural Pigments (США) пропонують свинцеве білило, отримане як сучасним методом виробництва (осадження) [31; 36; 37], так і традиційним штабельним голландським процесом [32; 38]. Британська компанія L. Cornelissen&Son виготовляє пігмент «свинцеве білило» (Flake White) [12], проте, не вказує метод виробництва пігменту.

Свинцеве білило залишалося єдиним білим пігментом до кінця XVIII ст., коли у відповідь на зростаюче усвідомлення небезпеки пігменту для здоров'я, пов'язаної з його виготовленням і використанням, розпочалися пошуки нетоксичних замінників. У 1780 р. французький хімік Гійтон де Морво (Guyton de Morveau) оголосив про дослідження оксиду цинку (ZnO) для цієї мети [28, с. 170; 41, с. 20; 42, с. 1].

Цинкове білило (Cl Pigment White 4, PW4) є нетоксичним білим пігментом з холодним

відтінком та лесувальними властивостями [28, с. 173; 41; 42, с. 1], сумісне з усіма неорганічними пігментами, є стійким до світла, проте, може спричиняти деградацію фарб, зокрема призводити до потьмяніння [28, с. 175; 42, с. 1; 47], розтріскування та розшарування живопису внаслідок утворення металевих мил [9; 22; 42, с. 1].

Перші успішні спроби синтезу оксиду цинку шляхом окислення металевого цинку були здійснені у Німеччині в 1739 р. Йоганом Андреасом Крамером (Johann Andreas Cramer; 1723–1788) [48, с. 8]. У 1781–1782 р. французькими хіміками Луї-Бернаром Гійтоном де Морво (Louis-Bernard Guyton de Morveau; 1737–1816) та Жаном-Батістом Куртуа (Jean-Baptiste Courtois; 1777–1838) оксид цинку був запропонований як альтернативний білий пігмент [42, с. 1; 48, с. 8]. Промислове виробництво фарби розпочалося у 1782 р. [24, с. 262; 48, с. 8], проте згодом було з'ясовано, що цинкове білило значно уповільнює висихання олії (для пришвидшення висихання у пігмент почали додавати сульфат цинку [24, с. 262]) та має невисоку крийну здатність.

Вперше комерційно доступне цинкове білило було випущено у 1834 р. у складі акварельних фарб [7, с. 830; 42, с. 1], коли компанія Winsor&Newton розробила метод підвищення крийної здатності оксиду цинку шляхом прожарювання [7, с. 830; 33, с. 7]. Цей пігмент отримав назву «китайське білило» (Chinese White [10]), що вказувала на джерело походження металевого цинку [33, с. 7].

Масштабне виробництво пігменту для олійних фарб розпочалося лише в другій половині XIX ст., коли художник-архітектор Едме-Жан Леклер (Edme-Jean Leclaire; 1801–1872) під впливом експериментів французького винахідника Станіслава Сореля (Stanislas Sorel; 1803–1871) [24, с. 34; 42, с. 1; 48] розробив так званий французький, або непрямий, метод виробництва пігменту. Метод був запатентований у 1845 р. [48, с. 9] і полягав в отриманні оксиду шляхом спалювання металевого цинку, попередньо виплавленого з руди, в атмосфері повітря [4, с. 91–92; 24, с. 35; 34, с. 2–3; 43, с. 94–96]. Для покращення крийних властивостей фарби та пришвидшення часу її

висихання Леклер запровадив використання макової олії як в'язива та сикативу на основі марганцю (піролюзит, MnO_2) [29, с. 119; 42, с. 1]. Частки оксиду цинку, отриманого французьким методом виробництва, мають розмір від 30 до 2000 нм та вузлувату форму кристалів [25, с. 27–28]. Пігмент характеризується високою чистотою (99,69–99,99%), проте, може містити сліди металевого цинку [34, с. 3], домішки свинцю, кадмію та заліза [7, с. 829].

Незабаром після патенту Леклера виробництво як оксиду цинку, так і фарб на його основі швидко розширилося, особливо після того, залучення провідних європейських виробників цинку, зокрема компанії В'ей-Монтань (Société de la Vieille-Montagne, Бельгія) [48, с. 9]. Виготовлений пігмент продавався основним торговцям фарб та художніх матеріалів того часу, зокрема Lefranc [7, с. 830; 42, с. 1], Sennelier та Winsor&Newton [42, с. 1].

У Сполучених Штатах Америки цинкове білило набуло популярності завдяки винаходу та подальшому удосконаленню прямого, або американського, процесу виробництва у 1850-х рр. співробітниками Нью-Джерсійської цинкової компанії (New Jersey Zinc Company) Семуелем Ветеріллом (Samuel Wetherill; 1764–1829) та Семуелем Т. Джонсом (Samuel T. Jones) [60, с. 482]. Прямий метод полягав в отриманні оксиду цинку безпосередньо з руди, а не шляхом виплавки металевого цинку. При цьому цинк відновлювався при частковому спалюванні вугілля і повторно окислювався на вході в піч [4, с. 90–91; 24, с. 37; 43, с. 95–97; 59, с. 523;].

Частки оксиду цинку, отриманого прямим методом, мають голкоподібну форму, більші за розміром та мають більше поверхневих дефектів у порівнянні з кристалами цинкового білила непрямого методу виробництва [4, с. 89–93; 25, с. 28]. Прямий процес відзначався простотою, низькою вартістю і високою ефективністю, проте, через невисоку чистоту вихідного матеріалу і вуглецевого відновника кінцевий продукт, як правило, був нижчої якості порівняно з цинковим білилом, отриманим французьким методом виробництва (чистота > 98,5%), і містив домішки свинцю,

кадмію, заліза, сірки, міді та марганцю [4, с. 93; 7, с. 829; 25, с. 28; 34, с. 6; 41, с. 20].

Зростання обсягів виробництва цинкового білила в США спочатку було дещо повільним, але після 1880 р. галузь почала швидко розвиватися [11, с. 155–156]. Багаті джерела руди забезпечили відмову від імпорту з Франції оксиду цинку, отриманого непрямим способом виробництва [24, с. 37], та домінування у промисловості США пігменту, отриманого американським методом, з кінця XIX ст. до другої половини XX ст. [24, с. 263; 26, с. 5; 41, с. 20]. У 1892 р. французький процес також почав використовуватися в США, що зробило його найпоширенішим методом виробництва ZnO у світі [28, с. 176; 42, с. 1].

Тривалий час цинкове білило значно поступалося з популярністю свинцевому, що було пов'язано зі значною різницею в ціні (на межі XVIII–XIX ст. цинкове білило було більш ніж у чотири рази дорожчим за свинцеве [55, с. 2]), а також з недостатньою покривною здатністю пігменту. Вперше цинкове білило в масляних тубах з'явилося у британському каталозі виробника художніх матеріалів Reeves у 1860 р. [41, с. 21], хоча суміші, що містили оксид цинку зі свинцевим білилом або сульфатом барію, були доступні приблизно на десять років раніше [8; 41, с. 21]. Існують документальні свідчення того, що виробники художніх матеріалів поступово включали оксид цинку до складу готових фарб, часто не декларуючи цього, зокрема для зменшення інтенсивності кольору або заміни інших пігментів [8; 28, с. 172; 54].

Цинкове білило як художня фарба набуває популярності лише після 1850 р., хоча при дослідженні оксид цинку був виявлений у двох картинах кінця XVIII ст. та в двадцяти живописних творах європейських художників першої половини XIX ст. [28, с. 172] (на жаль, автором не вказано, чи ідентифікований чистий оксид цинку, чи у суміші з іншими білими пігментами).

Статистичні висновки щодо поширення цинкового білила в палітрі польських митців протягом 1838–1938-го рр. були опубліковані у праці [56, с. 296–297]. Згідно з даними [56, с. 296–297], цинкове білило було виявлене

як домішка до свинцевого білила у живописі 1839-го р., свинцево-цинкове білило ідентифікується у фарбах протягом другої половини 1850-х рр. та широко використовується у подальші роки, при цьому вміст цинкового білила у складі сумішей збільшується з часом. У польському живописі чисте цинкове білило без додавання свинцевого було виявлено лише у 1883 р. та набуває популярності з 1920-х рр. [56, с. 296–297].

В СРСР олійні фарби на основі свинцевого білила промислово виготовлялися до кінця 1950-х рр. – згідно з каталогом-довідником Ленінградського заводу художніх фарб у 1959 р. чистий пігмент був замінений сумішшю свинцевого та цинкового білила (вміст цинкового білила у фарбі становив 20%). Технічні умови на олійні фарби, введені в СРСР у 1950 р. (ТУ МХП СШ-205-50) передбачали виробництво свинцево-цинкового білила із співвідношенням компонентів 1:1, такий самий склад фарб зберігався у подальші роки. Обмеження на промислове виробництво свинецьовмісних фарб були введені у СРСР лише в 1984 р., Російською Федерацією – у 1991 та 1992 рр. [57, с. 39–40].

Згідно з нашими дослідженнями, у творах, виконаних до 1850 р., присутнє виключно свинцеве білило. Найраніший твір, де у фарбах були ідентифіковані домішки цинкового білила (від 2 до 8%) та свинцево-цинкове білило (17–30% цинку), був створений бельгійським художником у 1851 р., при цьому білильні мазки виконані чистим свинцевим білилом. Свинцеве білило з домішками цинкового білила та свинцево-цинкове білило (13% цинку в пробі за даними РФА) вперше виявлене у білих фарбах твору 1864-го р. (у фарбових сумішах присутнє чисте свинцеве білило). Починаючи з 1870-х рр. у білилах та фарбових сумішах творів поширюється свинцево-цинкове білило, з 1880 р. – цинково-свинцеве білило. Чисте цинкове білило вперше було ідентифіковано в білильних мазках картини, датованій 1883 р. (у фарбах твору – свинцево-цинкове, цинково-свинцеве та цинкове білило з домішкою свинцевого), протягом наступних тридцяти років цей пігмент виявляється лише у поодиноких

творах. З 1908 р. цинкове білило, чисте або з домішками свинцевого, поширюється у палітрі художників та визначається у більшості творів. Чисте цинкове білило (без домішок свинцю) у білилі та всіх фарбових

сумішах вперше було ідентифіковане у картині 1915-го р. Графічні залежності складу білила від часу створення картини в білилах та фарбових сумішах наведені на рис. 1 та 2 відповідно.

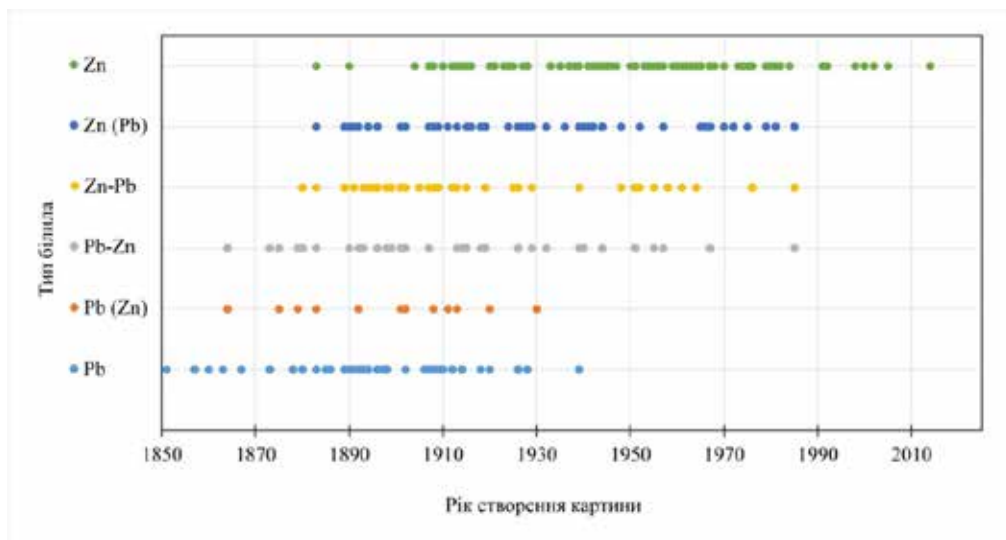


Рис. 1. Залежність складу білила в білильних мазках від часу створення картини, де

Pb – свинцеве білило

Pb(Zn) – свинцеве білило з домішкою цинкового білила (до 10% цинку)

Pb-Zn – свинцево-цинкове білило (від 10 до 49% цинку)

Zn-Pb – цинково-свинцеве білило (від 10 до 49% свинцю)

Zn(Pb) – цинкове білило з домішкою свинцевого білила (до 10% свинцю)

Zn – цинкове білило.

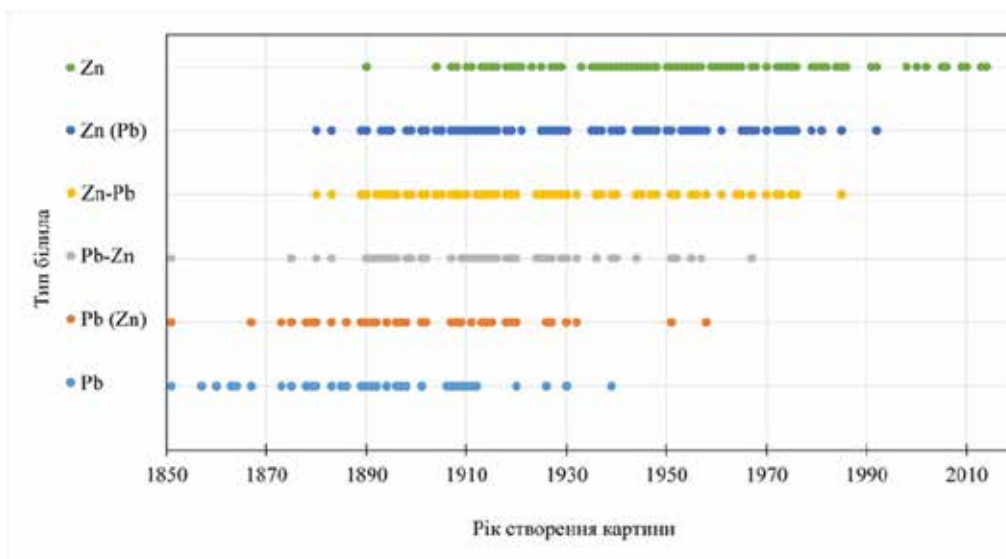


Рис. 2. Залежність складу білила у фарбових сумішах від часу створення картини, де

Pb – свинцеве білило

Pb(Zn) – свинцеве білило з домішкою цинкового білила (до 10% цинку)

Pb-Zn – свинцево-цинкове білило (від 10 до 49% цинку)

Zn-Pb – цинково-свинцеве білило (від 10 до 49% свинцю)

Zn(Pb) – цинкове білило з домішкою свинцевого білила (до 10% свинцю)

Zn – цинкове білило.

Незважаючи на численні заборони та обмеження використання свинецьвмісних пігментів у художній промисловості, чисте свинцеве білило ідентифікується у творах до кінця 1930-х рр., що узгоджується з літературними даними [5, с. 29; 55, с. 1]: найпізніший випадок, коли нами було зафіксоване використання чистого свинцеве білило у білильних мазках та фарбах – картина, датована 1939 р. (в інших фарбах твору також присутнє свинцево-цинкове та цинково-свинцеве білило). Свинцеве білило з незначним вмістом цинкового (до 10%) ідентифікується у фарбах творів 1851–1958-го рр. та у білилі картин 1864–1930-го рр. Свинцево-цинкове білило (вміст цинку у фарбах варіюється від 10 до 49%) виявлене в сумішах фарб творів 1851–1967-м рр. та у білильних мазках картин, датованих 1864–1967-м рр. Цинково-свинцеве білило (вміст свинцю у фарбах становить 10–49%) – у фарбах живописного шару та білилі картин 1883–1976-го рр. та 1880–1976-го рр. відповідно. Домішки свинцю (очевидно, сполуки свинцю у складі сикативу) були виявлені у білильних мазках картин, створених до 1981 р., у фарбах – до 1992 р., що узгоджується з літературними даними про заборону використання свинецьвмісних фарб у художній промисловості [13; 57].

Висновки. Проведені дослідження показали, що свинцеве та цинкове білила відігравали ключову роль у палітрі художників від античності до сучасності, зазнаючи значних змін у методах виробництва та використанні. Аналіз історичних джерел і наукових публікацій дозволив простежити еволюцію методів отримання свинцевого білила від традиційних способів корозії металевого свинцю в парах оцтової кислоти до осаджувальних і електролітичних процесів, розроблених у XIX ст. Застосування свинцевого білила, незважаючи на його визначні оптичні характеристики, поступово скорочувалося через токсичність пігменту і впровадження законодавчих обмежень. Показано, що, хоча оксид цинку як альтернативний білий пігмент був запропонований наприкінці XVIII ст. і промислово вироблявся з середини XIX ст., його

використання та поширення тривалий час були обмежені через низьку покривну здатність і повільну швидкість висихання.

Проведені аналіз літературних джерел та дослідження еталонних датованих творів живопису підтвердили еволюційні зміни у складі білила, які відбувалися у живописних матеріалах протягом XIX–XXI ст., що пов'язано як із технологічними інноваціями, так і з поступовим обмеженням використання токсичних сполук свинцю. Встановлено, що свинцеве білило залишалося основним білим пігментом до 1830-х рр. Домішки цинкового білила виявляються у складі фарб творів європейського живопису з кінця 1830-х р., свинцево-цинкове білило – з початку 1850-х рр. У подальшому цинкове білило набуває популярності, поступово витісняючи свинцеве з палітри художників: з середини 1860-х рр. у білильних мазках творів ідентифікується свинцево-цинкове білило, з 1870-х рр. – цинково-свинцеве білило. Чисте цинкове білило виявляється в поодиноких творах з початку 1880-х рр., з кінця 1900-х р. цинкове білило, чисте або з домішками свинцевого, стає домінуючим і визначається у більшості творів.

Після Другої світової війни свинцеве білило поступово виходить з ужитку: у 1945 р. його виробництво у світі скоротилося до 10% від довоєнного рівня. Найпізніший випадок, коли нами було зафіксоване використання чистого свинцеве білило у білильних мазках та фарбах, – картина, датована 1939 р. Свинцеве білило з незначним вмістом цинкового ідентифікується у фарбах творів до кінця 1950-х рр., свинцево-цинкове та цинково-свинцеве білила залишаються поширеними у фарбах творів до кінця 1960-х та середини 1970-х рр. відповідно, поодинокі випадки їхнього використання виявляються до середини 1980-х рр. У 1970–1980-х рр. заборони на використання свинецьвмісних пігментів у промислових фарбах поширюються на художні матеріали в багатьох країнах Європи та в США, що відображається на вмісті свинцю у фарбах досліджених творів. Домішки свинцю (очевидно, сполуки свинцю у складі сикативу) були виявлені у білильних мазках картин, створених до 1981 р., у фарбах – до 1992 р.

Нідерландськими художниками свинцеве білило продовжувало використовуватися значно довше і було виявлене у ряді картин 1980-х рр. як основний білий пігмент, у творах 1990-х рр. – у суміші з цинковим білилом. Дотепер обмежене використання свинцевого білила дозволяється у реставраційній практиці, пігмент доступний на ринку і виготовляється низкою виробників у Великій Британії та США.

Результати проведеного дослідження підтверджують ефективність використання недеструктивних фізико-хімічних методів,

зокрема рентгенофлуоресцентного аналізу, для ідентифікації складу білила у творах живопису. Визначені хронологічні межі поширення свинцевого та цинкового білила у палітрі художників можуть бути корисними при атрибуції та датуванні живописних творів. Перспективи подальших досліджень полягають у встановленні закономірностей появи титанового білила в палітрі художників, аналізі технологічних аспектів виробництва пігменту та можливостей його використання для датування й атрибуції живопису XX ст.

Література:

1. Андріанова О. Технологічні дослідження в структурі мистецтвознавчої експертизи. Український мистецтвознавчий дискурс : колективна монографія / За заг. ред. д. і. н. В. В. Карпова; НАКККіМ. Рига : Izdevniecība «Baltija Publishing», 2020. С. 20–70.
2. Баті П. Анатомія кольору. Історія спадщини фарб та пігментів / Патрік Баті, пер. з англ. Наталії Боберської. Київ : Видавництво «ArtHuss», 2023. 368 с.
3. Кабінет Міністрів України. Про затвердження Технічного регламенту обмеження використання свинцю у лакофарбових матеріалах і сировинних компонентах : Постанова від 28 квітня 2021 р. № 432. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/432-2021-п> (дата звернення: 01.03.2025).
4. Auer G., Griebler W. D., Jahn B. White Pigments. *Industrial Inorganic Pigments*. 3rd ed. / Eds. G. Buxbaum and G. Pfaff. Weinheim : Wiley-VCH. 2005. P. 51–97.
5. Bacci M., Picollo M., Trumpy G., Tsukada M., Kunzelman, D. Non-invasive identification of white pigments on 20th-century oil paintings by using fiber optic reflectance spectroscopy. *Journal of the American Institute for Conservation*. 2007. Vol. 46, № 1. P. 27–37. DOI: 10.1179/019713607806112413.
6. Bijker I., Deleu N., Darcis Y., Janssens K., Van der Snickt G. In search for a new lead white: understanding the historical production processes for industrial-age lead white pigments (1740-1940). *Dyes and Pigments*. 2024. Vol. 235. 112566. DOI : 10.1016/j.dyepig.2024.112566.
7. Capogrosso V., Gabrieli F., Bellei S., Cartechini L., Cesaratto A., Trcera N., Rosi F., Valentini G., Comelli D., Nevin A. An integrated approach based on micromapping analytical techniques for the detection of impurities in historical Zn-based white pigments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2015. Vol. 30, № 3. P. 828–838. DOI : 10.1039/c4ja00385c.
8. Carlyle, L The artist's assistant: oil painting instruction manuals and handbooks in Britain 1800–1900 with reference to selected eighteenth-century sources, London : Archetype Publications. 2001. 589 p.
9. Casadio F., Keune K., Noble P., Van Loon A., Hendriks E., Centeno S., Osmond G. (eds) Metal soaps in art. Cham, Switzerland : Springer, 2019. 424 p. DOI : 10.1007/978-3-319-90617-1.
10. Clarke M. A Nineteenth-Century Colourman's terminology. *Studies in Conservation*, 2009. Vol. 54, № 3. P. 160–169. DOI : 10.1179/sic.2009.54.3.160.
11. Clifford D.H. The Lead and Zinc Pigments. John Wiley and Sons, New York. 1909. 364 p.
12. Cornelissen & Son. Flake White Pigment [Електронний ресурс]. URL: <https://www.cornelissen.com/pigments-gums-and-resins/artists-quality-pigments-whites/flake-white-pigment.html> (дата звернення: 01.03.2025).
13. Council of the European Communities. Council Directive 89/677/EEC of 21 December 1989 amending for the eighth time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. Official Journal of the European Communities, L 398, 19–23. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31989L0677> (дата звернення: 01.03.2025).
14. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R. Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments. London: Routledge, 2008. 960 p. <https://doi.org/10.4324/9780080943596>
15. Gettens R. J., Kühn H., Chase W. Th. Lead white. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*. Vol. 2 / Ed. Ashok Roy. Washington : National Gallery of Art, New York, Oxford : Oxford University Press. 1993. P. 67–81.

16. Gliozzo E., Ionescu C. Pigments—Lead-based whites, reds, yellows and oranges and their alteration phases. *Archaeol Anthropol Sci.* 2022. Vol.14, № 1. 17. 66 p. DOI : 10.1007/s12520-021-01407-z.
17. Gomes M. Investigating surface treatments and coatings, their history, application and detection on selected pigments: Lead White, Zinc White and Titanium White: : Master's Diss. / Universidade Nova de Lisboa, Lisbon, Portugal. 2018. 68 p.
18. Gonzalez V., Calligaro T., Wallez G., Eveno M., Toussaint K., Menua M. Composition and microstructure of the lead white pigment in masters paintings using HR Synchrotron XRD. *Microchemical Journal.* 2016. Vol. 25. P. 43–49. DOI: 10.1016/j.microc.2015.11.005.
19. Gooch J. W. Lead-Based Paint Handbook. Topics in Applied Chemistry. Boston, MA : Springer. 2002. 305 p.
20. Homburg E., De Vlieger J. H. A victory of practice over science: The unsuccessful Modernisation of the Dutch white lead industry (1780–1865). *History and Technology.* 1996. Vol. 13, № 1. P. 33–52. DOI: 10.1080/07341519608581894.
21. International Labour Organization. White Lead (Painting) Convention, 1921 (No. 13). URL: <https://treaties.un.org/doc/Publication/UNTS/Volume%2038/volume-38-I-596-English.pdf> (дата звернення: 01.03.2025).
22. Izzo F. C., Kratter M., Nevin A., Zendri E. A critical review on the analysis of metal soaps in oil paintings. *ChemistryOpen.* 2021. Vol. 10, № 9. P. 904–921. DOI : 10.1002/open.202100166.
23. Johnson S., Saikia N., Sahu R. Lead in paints. New Delhi, India : Centre for Science and Environment, and Pollution Monitoring Laboratory. 2009. 32 p.
24. Johnson V. Ultraviolet-induced fluorescence and photo-degradation in zinc oxide watercolour paints: Ph.D. diss. / Northumbria University. Newcastle Upon Tyne, United Kingdom, 2020. 224 p. URL: <http://nrl.northumbria.ac.uk/id/eprint/44076/> (дата звернення: 30.12.2024).
25. Johnson V., Colbourne J., Nicholson K.. A Digital Imaging Tool for Identifying Photoactive Zinc Oxide Watercolor Pigments. *The Book and Paper Group Annual of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.* 2021. Vol. 40. P.27–43.
26. Jolly J. H. Materials flow of zinc in the United States 1850–1990. Resources, Conservation and Recycling. 1993. Vol. 9, № 1–2. P. 1–30. DOI : 10.1016/0921-3449(93)90031-A.
27. Kremer Pigmente. Cremnitz White. URL: <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/pigments/46000-cremnitz-white.html> (дата звернення: 01.03.2025).
28. Kuhn H. Zinc oxide. *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol. 1.* / Ed. Robert L. Feller. Washington : National Gallery of Art, New York, Oxford : Oxford University Press, 1986. P. 169–186.
29. Learner T. Modern paints uncovered: proceedings from the modern paints uncovered symposium. Getty Publications, 2007. 317 p.
30. Lestel L. The Banning of White Lead French and International Regulations. *Hazardous Chemicals: Agents of Risk and Change, 1800–2000* / Eds. E. Homburg and E. Vaupel. New York, Oxford : Berghahn Books, 2019. p.87–106. DOI : 10.1515/9781789203202-006.
31. Michael Harding. Cremnitz White No. 1 (Linseed Oil) URL: <https://www.michaelharding.co.uk/materials/cremnitz-white-no-1-linseed-oil/> (дата звернення: 01.03.2025).
32. Michael Harding. Stack Lead White. URL: <https://www.michaelharding.co.uk/materials/stack-lead-white/> (дата звернення: 01.03.2025).
33. Moezzi A. Zinc oxide: new insights into a material for all ages: Ph.D. diss / University of Technology Sydney. Sydney, Australia, 2012. 266 p.
34. Moezzi A., McDonagh A. M., Cortie M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical engineering journal.* 2012. Vol. 185–186. P. 1–22. DOI : 10.1016/j.cej.2012.01.076.
35. Mushak P. A Brief Early History of Lead as an Evolving Global Pollutant and Toxicant. *Mushak P. Lead and Public Health: Science, Risk and Regulation.* Amsterdam ; Boston : Elsevier. 2011. P. 23–39. doi: 10.1016/b978-0-444-51554-4.00002-x.
36. Natural Pigments. Lead White #1 Oil Paint. URL: <https://www.naturalpigments.com/lead-white-1-oil-paint.html> (дата звернення: 01.03.2025).
37. Natural Pigments. Lead White #2 Oil Paint. URL: <https://www.naturalpigments.com/lead-white-2-oil-paint.html> (дата звернення: 01.03.2025).
38. Natural Pigments. Lead White Pigment. URL: <https://www.naturalpigments.com/lead-white-pigment.html> (дата звернення: 01.03.2025).
39. Olby J. K. The basic lead carbonates. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry.* 1966. Vol. 28, № 11. P. 2507–2512. DOI :10.1016/0022-1902(66)80373-1.

40. Osmond G. Zinc white and the influence of paint composition for stability in oil based media. *Issues in contemporary oil paint* / Eds. A. Burnstock, M. de Keijzer, J. Krueger, T. Learner, A. de Tagle, G. Heydenreich, K. J. van den Berg. Cham : Springer, 2014. P. 263–281. DOI : 10.1007/978-3-319-10100-2_18.
41. Osmond G. Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings. *AICCM Bulletin*. 2012. Vol. 33, № 1. P. 20–29. DOI : 10.1179/bac.2012.33.1.004.
42. Palladino N., Occelli M., Wallez G., Coquinot Y., Lemasson Q., Pichon L., Stankic S., Etgens V., Salvant J. An analytical survey of zinc white historical and modern artists' materials. *Heritage Science*. 2024. Vol. 12. 47. DOI : 10.1186/s40494-023-01082-4.
43. Pfaff G. Inorganic Pigments. Berlin : Walter de Gruyter GmbH. 2023. 390 p.
44. Picollo M., Bacci M., Magrini D., Radicati B., Trumpy G., Tsukada M., Kunzelman D. Modern white pigments: their identification by means of noninvasive ultraviolet, visible, and infrared fiber optic reflectance spectroscopy. *Modern Paints Uncovered : Proceedings From the Modern Paints Uncovered Symposium*, Tate Modern, London, May 16–19, 2006. Los Angeles : Getty Publications. 2007. P. 118–128.
45. Polkownik C., Emmett T. A technical examination of the nature and significance of prismatic lead white. *Journal of the Institute of Conservation*. 2020. Vol. 43, № 2. P. 174–186. DOI : 10.1080/19455224.2020.1753793.
46. Robinson A. The Regulation of Lead White Paint in Conservation and Artistic Practice. *Studies in Conservation*. 2024. Vol. 69, № 8. P. 635–650. DOI : 10.1080/00393630.2023.2293611.
47. Rogala D. V. Everything old is new again: revisiting a historical symposium on zinc oxide paint films. *Metal soaps in art: conservation and research* / Eds. F. Casadio, K. Keune, P. Noble, A. Van Loon, E. Hendriks, S. Centeno, G. Osmond. Cham, Switzerland : Springer; 2019. p. 317–330.
48. Spennemann D. H. R. Stanislas Sorel's zinc-based paints. *Transactions of the IMF*. 2020. Vol. 98, № 1. P. 8–13. DOI : 10.1080/00202967.2020.1698858.
49. Stieg F. B. Opaque white pigments in coatings. *Applied Polymer Science*. 1985. Vol. 285. P. 1249–1269. DOI: 10.1021/bk-1985-0285.ch052.
50. Stols-Witlox M. 'The heaviest and the whitest': lead white quality in north western European documentary sources, 1400–1900. *Studying old master paintings: technology and practice* / Ed. M. Spring. London : Archetype Publications. 2011. P. 284–294.
51. Stols-Witlox M. Historical recipes for preparatory layers for oil paintings in manuals, manuscripts and handbooks in North West Europe, 1550–1900: Analysis and reconstructions: Doctoral dissertation / University of Amsterdam, Amsterdam, Netherlands. 414 p. URL: <https://dare.uva.nl/search?identifier=d857e372-47a7-4afe-aa70-df209368ee9d>.
52. Stols-Witlox M., Megens L., Carlyle L. 'To prepare white excellent...': reconstructions investigating the influence of washing, grinding and decanting of stack-process lead white on pigment composition and particle size. *The artist's process: technology and interpretation* / Eds. S. Eyb-Green; J. H. Townsend, M. Clarke, J. Nadolny, S. Kroustallis. London : Archetype. 2012. P. 112–129.
53. Thompson D. V. The materials and techniques of medieval painting. New York : Dover Publications, 1956. 239 p.
54. Townsend J., Carlyle L., Khandekar N., Woodcock S. Later nineteenth century pigments: evidence for additions and substitutions. *The Conservator*. 1995. Vol. 19. P. 65–78. DOI : 10.1080/01410096.1995.9995096.
55. Van Driel B. A., van den Berg K. J., Gerretzen J., Dik J. The white of the 20th century: an explorative survey into Dutch modern art collections. *Heritage Science*. 2018. Vol. 6. 16. DOI : 10.1186/s40494-018-0183-4.
56. Wachowiak M., Żmuda-Trzebiatowska I., Trykowski G. White, yellow and green pigments on Polish artist's palettes in the period 1838–1938. *Laser in Conservation of Artworks : Proceedings in 11th Lacona Conference on Lasers in the Conservation of Artworks*, Krakow, Poland, 19–23 September, 2016. Toruń : NCU Press. 2017. P. 293–306. DOI: 10.12775/3875-4.21.
57. World Health Organization. Childhood lead poisoning. WHO. 2010. 72 p. URL: https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/136571/9789241500333_eng.pdf?sequence=1 (дата звернення: 01.03.2025).
58. World Health Organization. Update on the global status of legal limits on lead in paint. WHO. 2022. 28 p. URL: <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/363336/978924005002-eng.pdf?sequence=1>. (дата звернення: 01.03.2025).
59. Yan M. F. Zinc Oxide. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. 1991, P. 523–525. DOI : 10.1016/b978-0-08-034720-2.50144-1.
60. Yates W. R. Samuel Wetherill, Joseph Wharton, and the Founding of the American Zinc Industry. *The Pennsylvania Magazine of History and Biography*. 1974. Vol. 98, № 4. P. 469–514. URL: <https://www.jstor.org/stable/20090901> (дата звернення: 01.03.2025).

References:

1. Andrianova, O. (2020). Технологічні дослідження в структурі мистецтвознавчої експертизи [Technological research in the structure of art expertise]. *Ukrainskyi mystetstvoznavechyi dyskurs : kolektyvna monohrafiia* – Ukrainian Art Studies Discourse: A Collective Monograph, (pp. 20–70). Riga: Izdevnieciba «Baltija Publishing» [in Ukrainian].
2. Baty, P. (2023). *Anatomiia koloru. Istoriiia spadshchyny farb ta pihmentiv* [Anatomy of color: The history of paint and pigment heritage]. Kyiv: ArtHuss [in Ukrainian].
3. Kabinet Ministriv Ukrain [Cabinet of Ministers of Ukraine]. (2021, April 28). Pro zatverdzhennia Tekhnichnoho rehlamentu obmezhenia vykorystannia svyntsiu u lakofarbovykh materialakh i syrovynnykh komponentakh [On approval of the Technical Regulation on the restriction of the use of lead in paint materials and raw components] [Resolution No. 432]. Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/432-2021-п> [in Ukrainian].
4. Auer, G., Griebler, W. D., & Jahn, B. (2005). White pigments. In G. Buxbaum & G. Pfaff (Eds.), *Industrial Inorganic Pigments* (3rd ed., pp. 51–97). Weinheim: Wiley-VCH.
5. Bacci, M., Picollo, M., Trumphy, G., Tsukada, M., & Kunzelman, D. (2007). Non-invasive identification of white pigments on 20th-century oil paintings by using fiber optic reflectance spectroscopy. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(1), 27–37. <https://doi.org/10.1179/019713607806112413>.
6. Bijker, I., Deleu, N., Darcis, Y., Janssens, K., & Van der Snickt, G. (2024). In search of a new lead white: Understanding the historical production processes for industrial-age lead white pigments (1740-1940). *Dyes and Pigments*, 235, 112566. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112566>.
7. Capogrosso, V., Gabrieli, F., Bellei, S., Cartechini, L., Cesaratto, A., Trcera, N., Rosi, F., Valentini, G., Comelli, D., & Nevin, A. (2015). An integrated approach based on micromapping analytical techniques for the detection of impurities in historical Zn-based white pigments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(3), 828–838. <https://doi.org/10.1039/c4ja00385c>.
8. Carlyle, L. (2001). *The artist's assistant: Oil painting instruction manuals and handbooks in Britain 1800–1900 with reference to selected eighteenth-century sources*. London: Archetype Publications.
9. Casadio, F., Keune, K., Noble, P., Van Loon, A., Hendriks, E., Centeno, S., & Osmond, G. (Eds.). (2019). *Metal soaps in art*. Cham, Switzerland: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-90617-1>.
10. Clarke, M. (2009). A nineteenth-century colourman's terminology. *Studies in Conservation*, 54(3), 160–169. <https://doi.org/10.1179/sic.2009.54.3.160>.
11. Clifford, D. H. (1909). *The lead and zinc pigments*. New York: John Wiley and Sons.
12. Cornelissen & Son. (n.d.). Flake white pigment. Retrieved from <https://www.cornelissen.com/pigments-gums-and-resins/artists-quality-pigments-whites/flake-white-pigment.html>.
13. Council of the European Communities. (1989, December 21). Council Directive 89/677/EEC amending for the eighth time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. *Official Journal of the European Communities*, L 398, 19–23. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31989L0677>.
14. Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., & Siddall, R. (2008). *Pigment compendium: A dictionary and optical microscopy of historical pigments*. London: Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780080943596>.
15. Gettens, R. J., Kühn, H., & Chase, W. Th. (1993). Lead white. In A. Roy (Ed.), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics* (Vol. 2, pp. 67–81). Washington: National Gallery of Art; New York: Oxford University Press.
16. Gliozzo, E., & Ionescu, C. (2022). Pigments–Lead-based whites, reds, yellows and oranges and their alteration phases. *Archaeol Anthropol Sci*, 14(1), 17. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01407-z>.
17. Gomes, M. (2018). *Investigating surface treatments and coatings, their history, application and detection on selected pigments: Lead White, Zinc White and Titanium White* (Master's dissertation, Universidade Nova de Lisboa, Lisbon, Portugal).
18. Gonzalez, V., Calligaro, T., Wallez, G., Eveno, M., Toussaint, K., & Menua, M. (2016). Composition and microstructure of the lead white pigment in masters paintings using HR Synchrotron XRD. *Microchemical Journal*, 125, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.005>.
19. Gooch, J. W. (2002). *Lead-based paint handbook*. Topics in Applied Chemistry. Boston, MA: Springer.
20. Homburg, E., & De Vlieger, J. H. (1996). A victory of practice over science: The unsuccessful modernisation of the Dutch white lead industry (1780–1865). *History and Technology*, 13(1), 33–52. <https://doi.org/10.1080/07341519608581894>.
21. International Labour Organization. (1921). *White Lead (Painting) Convention*, No. 13. Retrieved from <https://treaties.un.org/doc/Publication/UNTS/Volume%2038/volume-38-I-596-English.pdf>.

22. Izzo, F. C., Kratter, M., Nevin, A., & Zendri, E. (2021). A critical review on the analysis of metal soaps in oil paintings. *ChemistryOpen*, 10(9), 904–921. <https://doi.org/10.1002/open.202100166>.
23. Johnson, S., Saikia, N., & Sahu, R. (2009). Lead in paints. Centre for Science and Environment, and Pollution Monitoring Laboratory.
24. Johnson, V. (2020). Ultraviolet-induced fluorescence and photo-degradation in zinc oxide watercolour paints (Doctoral dissertation, Northumbria University). Northumbria Research Link. <http://nrl.northumbria.ac.uk/id/eprint/44076/> (Accessed: December 30, 2024).
25. Johnson, V., Colbourne, J., & Nicholson, K. (2021). A digital imaging tool for identifying photoactive zinc oxide watercolor pigments. *The Book and Paper Group Annual of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 40, 27–43.
26. Jolly, J. H. (1993). Materials flow of zinc in the United States 1850–1990. *Resources, Conservation and Recycling*, 9(1–2), 1–30. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(93\)90031-A](https://doi.org/10.1016/0921-3449(93)90031-A).
27. Kremer Pigmente. (n.d.). Cremnitz White. Retrieved March 1, 2025, from <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/pigments/46000-cremnitz-white.html>.
28. Kuhn, H. (1986). Zinc oxide. In R. L. Feller (Ed.), *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics* (Vol. 1, pp. 169–186). National Gallery of Art; Oxford University Press.
29. Learner, T. (2007). *Modern paints uncovered: Proceedings from the modern paints uncovered symposium*. Getty Publications.
30. Lestel, L. (2019). The banning of white lead: French and international regulations. In E. Homburg & E. Vaupel (Eds.), *Hazardous chemicals: Agents of risk and change, 1800–2000* (pp. 87–106). Berghahn Books. <https://doi.org/10.1515/9781789203202-006>.
31. Michael Harding. (n.d.). Cremnitz White No. 1 (Linseed Oil). Retrieved March 1, 2025, from <https://www.michaelharding.co.uk/materials/cremnitz-white-no-1-linseed-oil/>.
32. Michael Harding. (n.d.). Stack Lead White. Retrieved March 1, 2025, from <https://www.michaelharding.co.uk/materials/stack-lead-white/>.
33. Moezzi, A. (2012). Zinc oxide: New insights into a material for all ages (Doctoral dissertation, University of Technology Sydney).
34. Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
35. Mushak, P. (2011). A brief early history of lead as an evolving global pollutant and toxicant. In P. Mushak, *Lead and public health: Science, risk and regulation* (pp. 23–39). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51554-4.00002-X>.
36. Natural Pigments. (n.d.). Lead White #1 Oil Paint. Retrieved March 1, 2025, from <https://www.naturalpigments.com/lead-white-1-oil-paint.html>.
37. Natural Pigments. (n.d.). Lead White #2 Oil Paint. Retrieved March 1, 2025, from <https://www.naturalpigments.com/lead-white-2-oil-paint.html>.
38. Natural Pigments. (n.d.). Lead White Pigment. Retrieved March 1, 2025, from <https://www.naturalpigments.com/lead-white-pigment.html>.
39. Olby, J. K. (1966). The basic lead carbonates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28(11), 2507–2512. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80373-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80373-1).
40. Osmond, G. (2014). Zinc white and the influence of paint composition for stability in oil-based media. In A. Burnstock, M. de Keijzer, J. Krueger, T. Learner, A. de Tagle, G. Heydenreich, & K. J. van den Berg (Eds.), *Issues in contemporary oil paint* (pp. 263–281). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10100-2_18.
41. Osmond, G. (2012). Zinc white: A review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings. *AICCM Bulletin*, 33(1), 20–29. <https://doi.org/10.1179/bac.2012.33.1.004>.
42. Palladino, N., Occelli, M., Wallez, G., Coquinot, Y., Lemasson, Q., Pichon, L., Stankic, S., Etgens, V., & Salvant, J. (2024). An analytical survey of zinc white historical and modern artists' materials. *Heritage Science*, 12, 47. <https://doi.org/10.1186/s40494-023-01082-4>.
43. Pfaff, G. (2023). *Inorganic pigments*. Walter de Gruyter GmbH.
44. Picollo, M., Bacci, M., Magrini, D., Radicati, B., Trumpy, G., Tsukada, M., & Kunzelman, D. (2007). Modern white pigments: Their identification by means of noninvasive ultraviolet, visible, and infrared fiber optic reflectance spectroscopy. In *Modern paints uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium*, Tate Modern, London, May 16–19, 2006 (pp. 118–128). Getty Publications.
45. Polkownik, C., & Emmett, T. (2020). A technical examination of the nature and significance of prismatic lead white. *Journal of the Institute of Conservation*, 43(2), 174–186. <https://doi.org/10.1080/19455224.2020.1753793>.
46. Robinson, A. (2024). The regulation of lead white paint in conservation and artistic practice. *Studies in Conservation*, 69(8), 635–650. <https://doi.org/10.1080/00393630.2023.2293611>.

47. Rogala, D. V. (2019). Everything old is new again: Revisiting a historical symposium on zinc oxide paint films. In F. Casadio, K. Keune, P. Noble, A. Van Loon, E. Hendriks, S. Centeno, G. Osmond (Eds.), *Metal soaps in art: Conservation and research* (pp. 317–330). Springer.
48. Spennemann, D. H. R. (2020). Stanislas Sorel's zinc-based paints. *Transactions of the IMF*, 98(1), 8–13. <https://doi.org/10.1080/00202967.2020.1698858>.
49. Stieg, F. B. (1985). Opaque white pigments in coatings. *Applied Polymer Science*, 285, 1249–1269. <https://doi.org/10.1021/bk-1985-0285.ch052>.
50. Stols-Witlox, M. (2011). 'The heaviest and the whitest': Lead white quality in north western European documentary sources, 1400–1900. In M. Spring (Ed.), *Studying old master paintings: Technology and practice* (pp. 284–294). Archetype Publications.
51. Stols-Witlox, M. (2011). Historical recipes for preparatory layers for oil paintings in manuals, manuscripts and handbooks in North West Europe, 1550–1900: Analysis and reconstructions (Doctoral dissertation, University of Amsterdam). <https://dare.uva.nl/search?identifier=d857e372-47a7-4afe-aa70-df209368ee9d>.
52. Stols-Witlox, M., Megens, L., & Carlyle, L. (2012). 'To prepare white excellent...': Reconstructions investigating the influence of washing, grinding and decanting of stack-process lead white on pigment composition and particle size. In S. Eyb-Green, J. H. Townsend, M. Clarke, J. Nadolny, & S. Kroustallis (Eds.), *The artist's process: Technology and interpretation* (pp. 112–129). Archetype.
53. Thompson, D. V. (1956). *The materials and techniques of medieval painting*. Dover Publications.
54. Townsend, J., Carlyle, L., Khandekar, N., & Woodcock, S. (1995). Later nineteenth-century pigments: Evidence for additions and substitutions. *The Conservator*, 19, 65–78. <https://doi.org/10.1080/01410096.1995.9995096>.
55. Van Driel, B. A., van den Berg, K. J., Gerretzen, J., & Dik, J. (2018). The white of the 20th century: An explorative survey into Dutch modern art collections. *Heritage Science*, 6, 16. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0183-4>.
56. Wachowiak, M., Żmuda-Trzebiatowska, I., & Trykowski, G. (2017). White, yellow and green pigments on Polish artist's palettes in the period 1838–1938. In *Laser in conservation of artworks: Proceedings in 11th Lacona Conference on Lasers in the Conservation of Artworks*, Krakow, Poland, 19–23 September, 2016 (pp. 293–306). NCU Press. <https://doi.org/10.12775/3875-4.21>.
57. World Health Organization. (2010). Childhood lead poisoning. WHO. Retrieved March 1, 2025, from https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/136571/9789241500333_eng.pdf?sequence=1.
58. World Health Organization. (2022). Update on the global status of legal limits on lead in paint. WHO. Retrieved March 1, 2025, from <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/363336/978924005002-eng.pdf?sequence=1>.
59. Yan, M. F. (1991). Zinc oxide. In *Concise encyclopedia of advanced ceramic materials* (pp. 523–525). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-034720-2.50144-1>.
60. Yates, W. R. (1974). Samuel Wetherill, Joseph Wharton, and the founding of the American zinc industry. *The Pennsylvania Magazine of History and Biography*, 98(4), 469–514. Retrieved March 1, 2025, from <https://www.jstor.org/stable/20090901>.