



**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНАЦИИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И
МИКРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОБЪЕКТОВ
КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ (НА ПРИМЕРЕ ПОЗОЛОЧЕННОГО
СВИНЦОВОГО КРЕСТА XIX ИЗ ФОНДОВ ГИМ)**

Н.А. Мамонов, Государственный Исторический Музей, matonov.nikalex@gmail.com

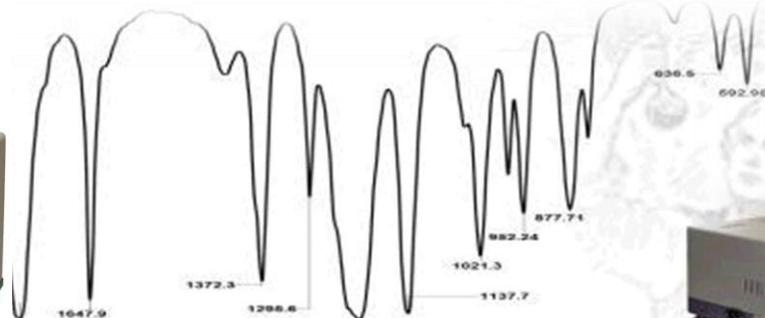
О. Б. Лантратова, Государственный Исторический Музей, olga.lantratova@mail.ru

А. В. Шулинина, Государственный Исторический Музей, ashulinina@gmail.com

Л. Д. Исхакова, Научный Центр Волоконной Оптики РАН, ldisk@gmail.com



Simex
ANALYTICAL EQUIPMENT



Все, что нужно для современной ИК спектроскопии

При технико-технологическом изучении объектов культурного наследия зачастую приходится иметь дело со сложной, многослойной структурой (многослойная живопись, золочение, многочисленные поновления и пр.), установить состав которой одним методом в настоящее время не представляется возможным.

В 2019 - 2020 гг. в секторе технико-технологической экспертизы отдела реставрации фондов Государственного исторического музея был изучен позолоченный крест XIX века (ГИМ ВХ ЭФЗК 3988/4).

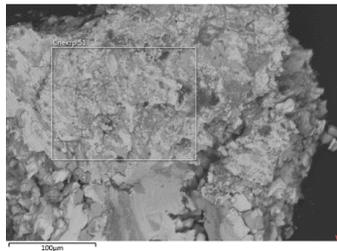


Методы исследований:

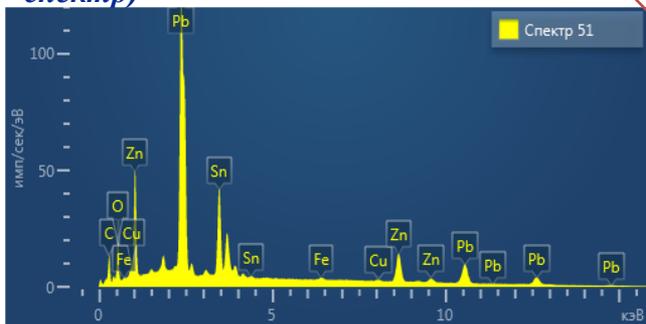
- Оптическая микроскопия:
 - ◆ в отраженном свете (стереомикроскоп Hund Wiloskop, Helmut Hund GmbH, Wetzlar);
 - ◆ в отраженном и проходящем поляризованном свете (микроскоп Olympus BX51);
 - ◆ люминесцентная микроскопия (микроскоп Olympus BX43).
- ИК-спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр ФТ-801, Simex).
- Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия с использованием сканирующего электронного микроскопа (JSM-5910 JEOL), в отраженных электронах, в режиме Z-контраста (ИОФ РАН)

Для исследований были отобраны микропробы основы и позолоты креста

Металл, из которого изготовлен крест



Электронное изображение фрагмента металла. На рисунке отмечен участок, где проводили анализ элементов (снят энергодисперсионный спектр)

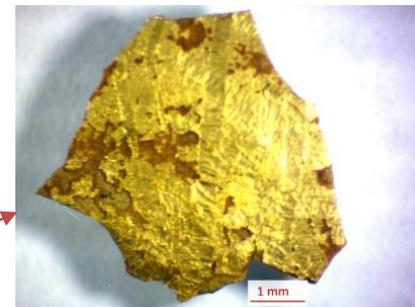


Энергодисперсионный спектр поверхности фрагмента металла

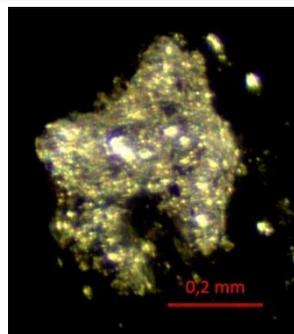
элемент	Содержание элемента	
	% масс.	% ат.
C	8,02	36,51
O	8,39	28,67
Fe	0,46	0,45
Cu	0,63	0,54
Zn	14,73	12,32
Sn	18,51	8,52
Pb	49,26	12,99



Многослойная позолота.

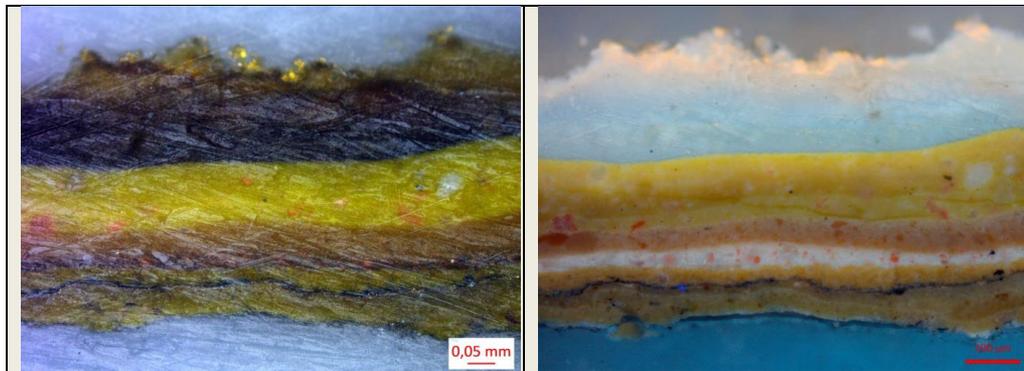


Аншлиф многослойной позолоты



Крест изготовлен из сплава свинца, олова и цинка в соотношении примерно 3:1:1 по массе.

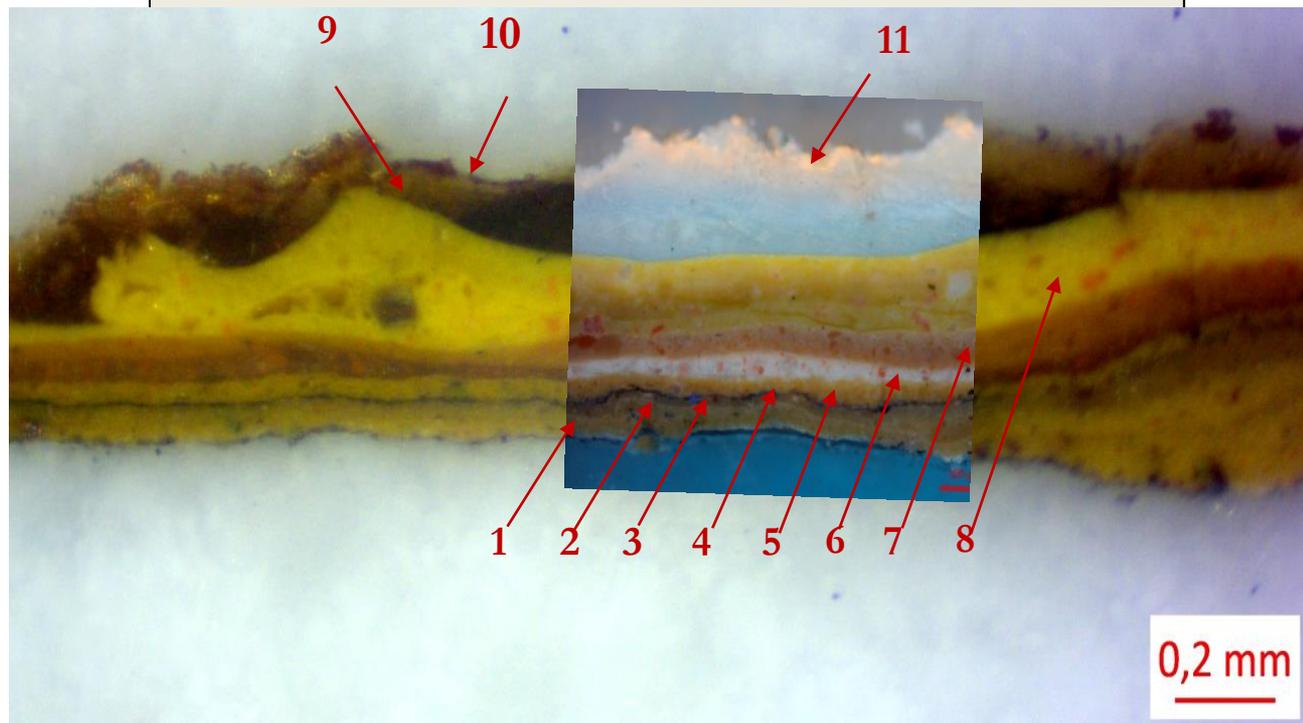
МНОГОСЛОЙНАЯ ПОЗОЛОТА.



А

Б

Фрагмент Аншлифа Позолоты при различных режимах освещения: А - видимый свет (отраженный свет, светлое поле); Б-флюоресценция УФ возбуждения (λ 360-370).

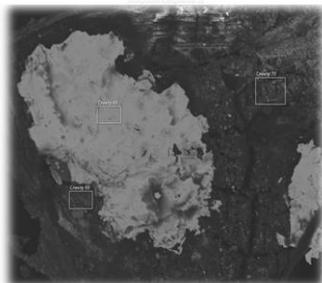
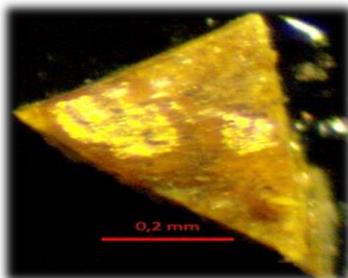


0,2 mm

РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Анализ элементов проводили на различных поверхностях пробы, в том числе. и на поперечном срезе.

Верхний слой позолоты с подготовительным слоем

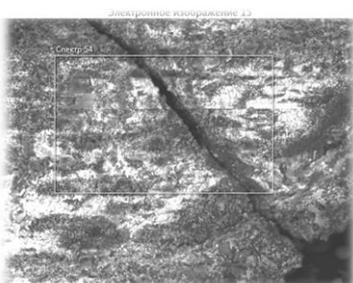
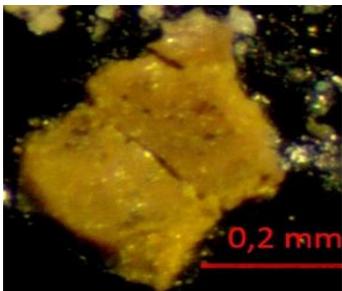


Электронное изображение

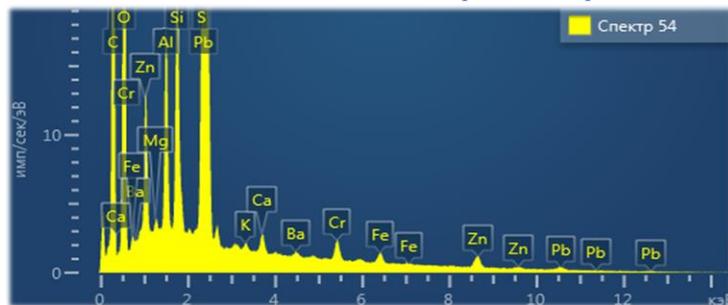
Элементный состав верхнего слоя позолоты с подготовительным слоем и промежуточных слоев.

Элементы	Содержание элементов											
	Спектр 68		Спектр 69		Спектр 70		Спектр 71		Спектр 72		Спектр 72	
	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %
C	15,17	64,31	44,01	59,15	56,21	66,59	15,86	59,12	37,35	67,16	36,98	64,94
O	3,89	12,38	31,86	32,14	34,34	30,54	7,39	20,69	15,73	21,24	18,48	24,36
Na	0,25	0,56	1,81	1,27	0,54	0,34	0,24	0,46	0,28	0,27	0,46	0,42
Mg	0,02	0,04	0,38	0,25	0,41	0,24	0	0	0,07	0,06	0,08	0,07
Al	0,22	0,42	0,71	0,43	0,53	0,28	0,24	0,4	1,29	1,03	1,65	1,29
Si	0,21	0,37	3,02	1,74	0,9	0,46	0,52	0,83	1,14	0,88	1,9	1,43
P	0	0	0,29	0,15	0,07	0,03	0	0	0,19	0,13	0,26	0,18
S	0,32	0,51	2,26	1,14	1,28	0,57	0,49	0,68	0,86	0,58	1,64	1,08
Cl	0,15	0,22	0,86	0,39	0,02	0,01	0	0	0,04	0,02	0	0
K	0,2	0,26	0,91	0,37	0,21	0,08	0,08	0,09	0	0	0,11	0,06
Ca	0,08	0,1	2,37	0,95	0,26	0,09	0,04	0,05	0,13	0,07	0,35	0,18
Ti	0,05	0,05	0,63	0,21	0,01	0	0	0	0	0	0	0
Cr	0,02	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0	0	1,92	0,8	2,4	0,98
Mn	0,03	0,03	0,05	0,01	0,08	0,02	0	0	0,2	0,08	0	0
Fe	0,04	0,03	2,14	0,62	0,53	0,14	0,2	0,16	1,57	0,61	0,9	0,34
Cu	0,33	0,26	0,16	0,04	0,06	0,01	0,67	0,47	3,44	1,17	0,93	0,31
Zn	0,04	0,03	2,52	0,62	1,91	0,41	0,38	0,26	7,58	2,5	3,05	0,98
Sn	0	0	0,17	0,02	0,09	0,01	0,03	0,01	0	0	0,01	0
Ba	0	0	0,38	0,04	0,03	0	0,17	0,05	7,04	1,11	2,88	0,44
Au	75,73	19,58	1,1	0,09	0,07	0,01	70,95	16,12	16,26	1,78	15,18	1,63
Hg	2,58	0,65	0,02	0	0	0	0,99	0,22	0,98	0,11	0,74	0,08
Pb	0,67	0,16	4,31	0,34	2,41	0,17	1,74	0,38	3,92	0,41	11,97	1,22

Нижний слой (прилегающий к металлу)

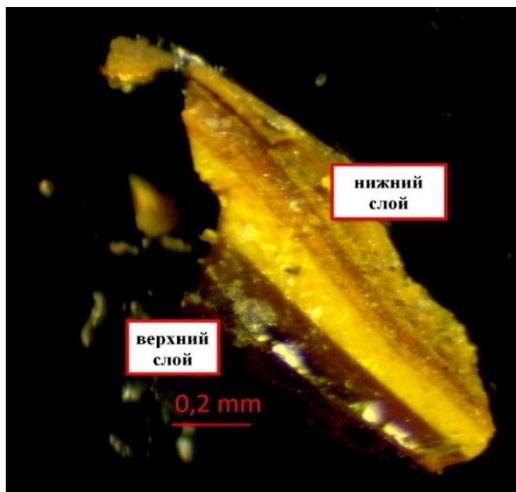


Электронное изображение

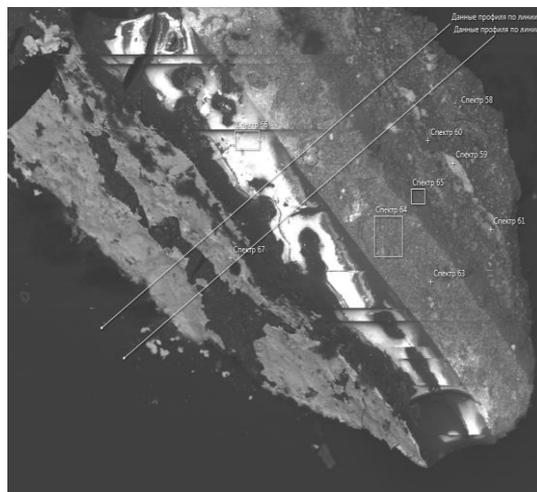


Энергодисперсионный спектр поверхности нижнего подготовительного слоя.

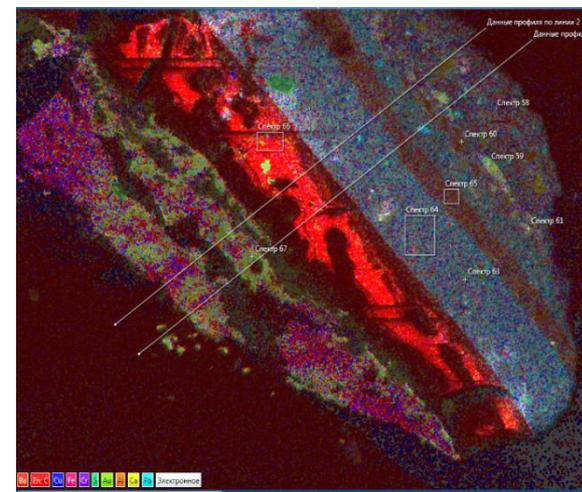
Элементный состав поперечного среза фрагмента позолоты.



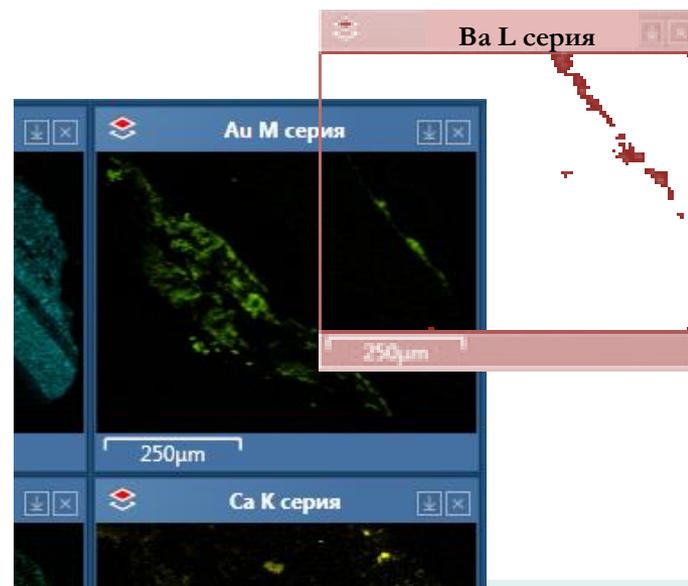
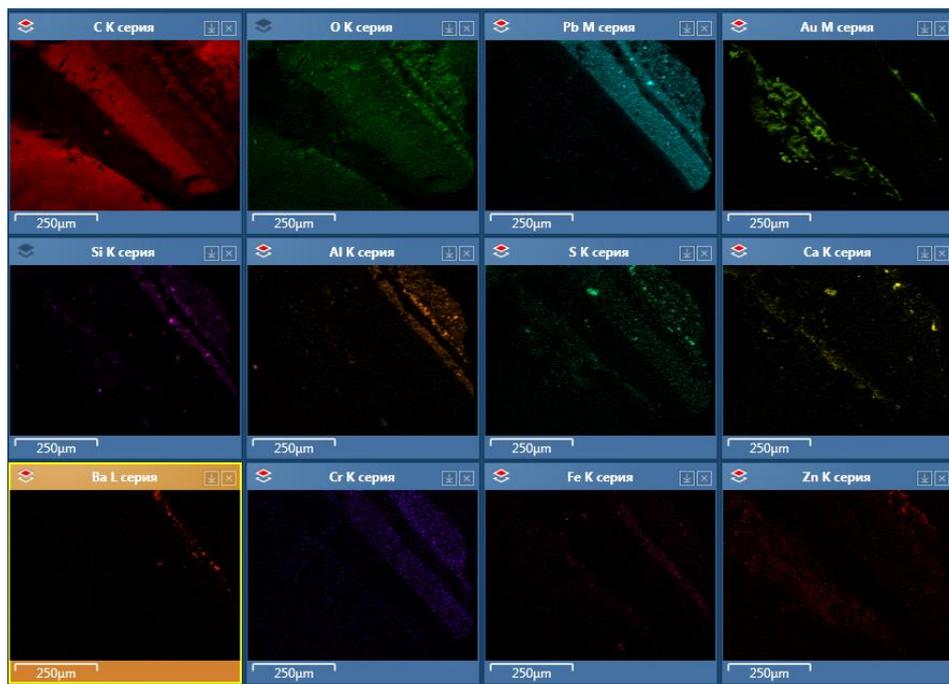
Поперечный срез позолоты



Электронное изображение поперечного среза позолоты.

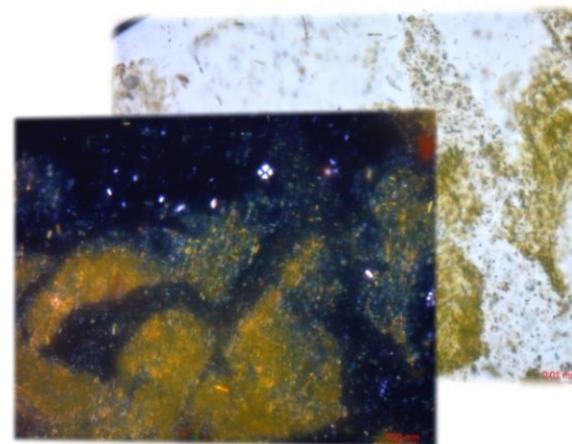
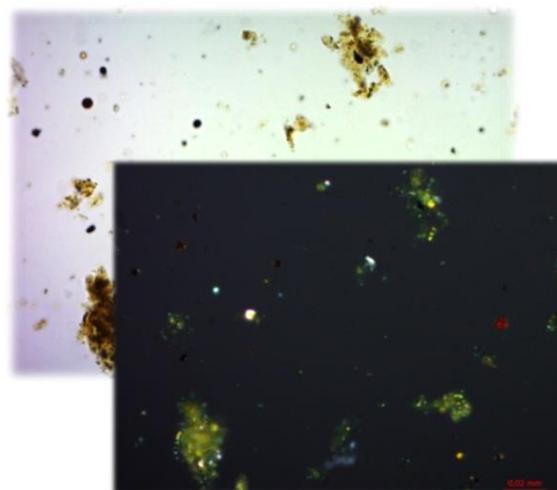
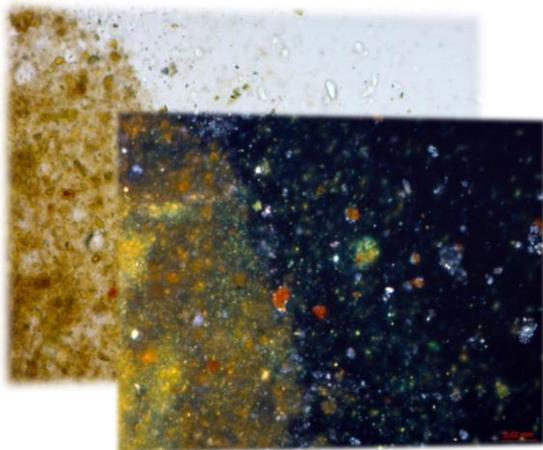
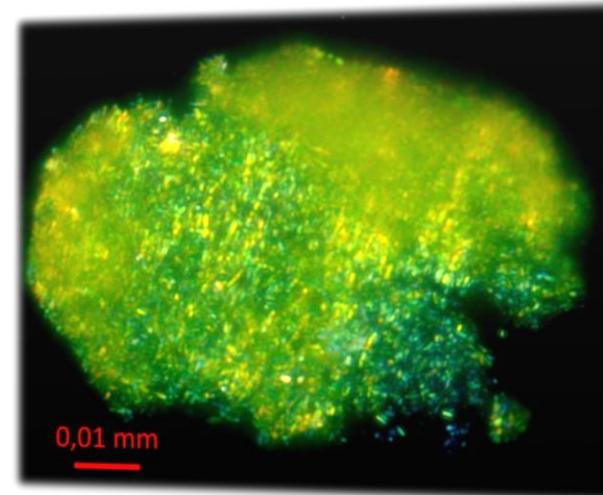
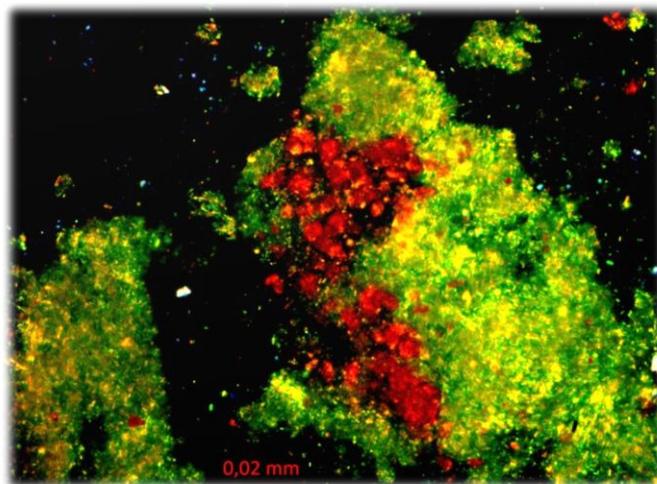
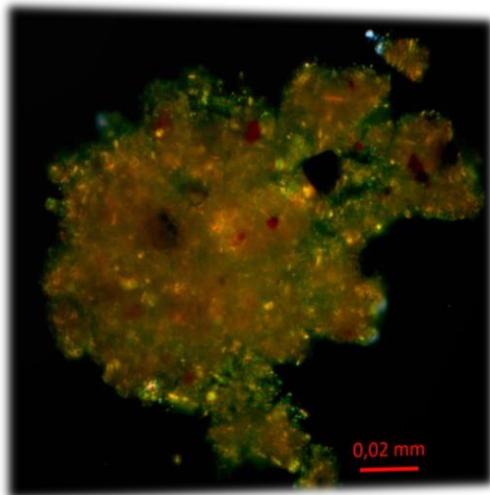


Многослойная карта ЭДС



С помощью подобного трафарета можно уточнить распределение элемента в каждом слое.

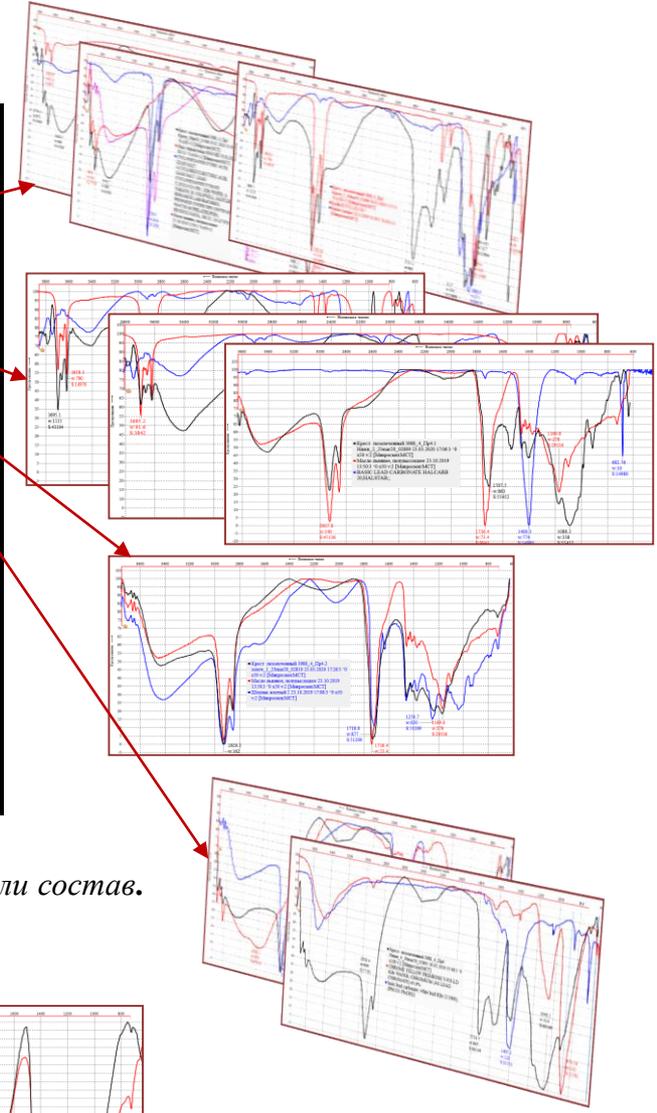
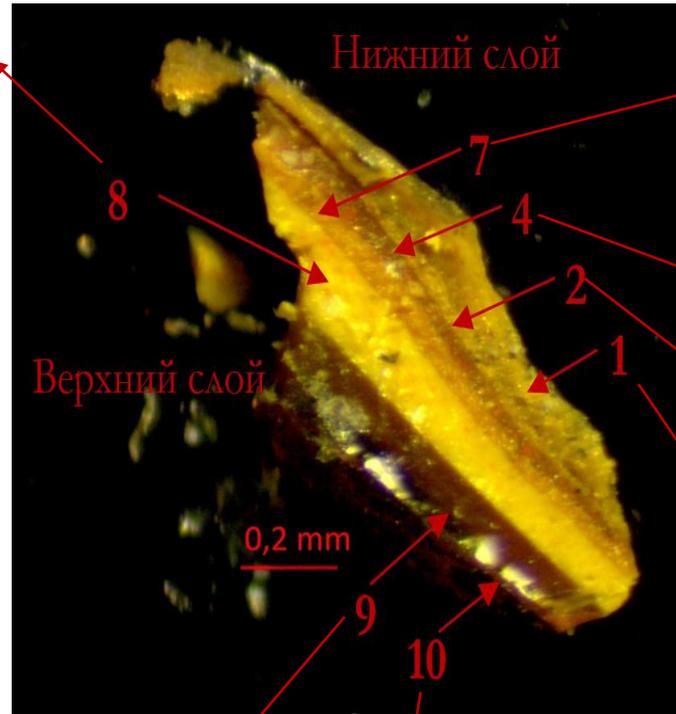
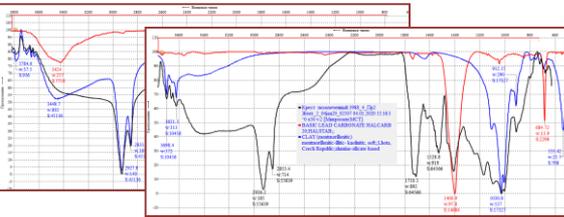
ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ В ПРОХОДЯЩЕМ СВЕТЕ



Пигменты из разных слоев позолоты

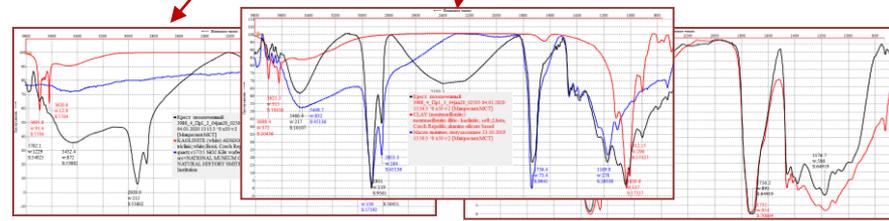
ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ:

Для исследования позолоты выделяли, по возможности, отдельные слои среза.



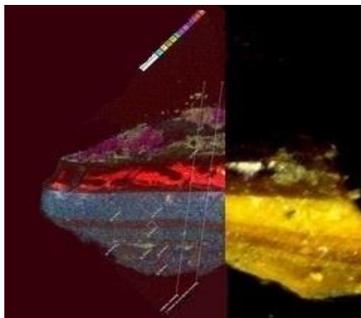
- 1-Глинистые минералы (например сиена), хромат свинца (свинцовый крон), основной карбонат свинца (свинцовые белила), масло растительное.
- 2-Масло растительное и природная смола (например шеллак).
- 4-Свинцовые и баритовые белила, глиной, масло растительное.
- 7-Охра, масло растительное, органические соли свинца.
- 8-Свинцовый крон, свинцовые белила, охра, масло растительное.
- 9-Глинистые минералы, масло растительное.
- 10 -Высохшее льняное масло

Поперечный срез Позолоты, на котором исследовали состав.

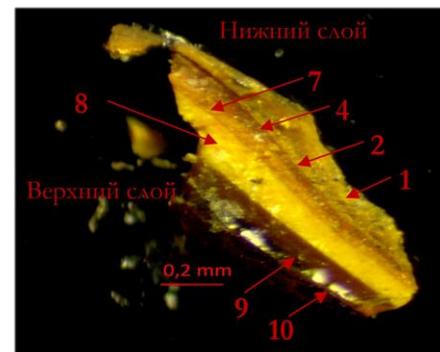
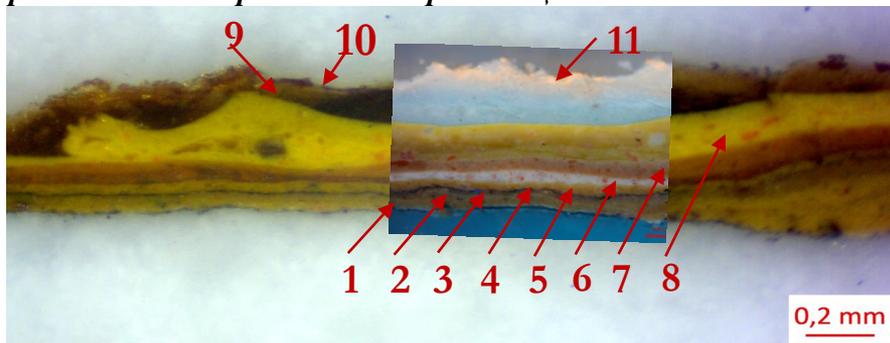


ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обобщение результатов ИК-спектроскопии и элементного анализа позволило с высокой степенью достоверности установить состав связующего, наполнителя и пигментов. В ряде спорных случаев уточнили состав материалов Позолоты с помощью микроскопии в поляризованном проходящем свете.



Совмещение электронного (с картой ЭДС) и оптического изображения поперечного среза Позолоты.



- Крест изготовлен из сплава свинец-олово-цинк (3:1:1).
- Крест золотили дважды, скорее всего в разное время, нижний слой золочения (слои 1-3) скорее всего авторский, золото содержит значительную примесь меди.
- Нижний слой золочения
 - 1 слой - грунт: охра, свинцовый крон, свинцовые белила
 - 2 слой - покрытие под позолоту: масло растительное, растительная смола (возможно шеллак), киноварь
 - 3 слой - авторская позолота: золото с примесью меди
- Верхний слой золочения
 - 4 слой - смесь свинцовых, баритовых и цинковых белил, глинистые минералы, масло
 - 5,6 слой - слои, содержащие пигменты на основе оксидов свинца
 - 7 слой - охра, органические соли свинца (сиккатив или продукт взаимодействия свинцовых белил с маслом)
 - 8 слой - свинцовый крон, свинцовые белила, охра, масло.
 - 9 слой - глинистые минералы (охра), масло
 - 10 - подготовительный слой под золочение: киноварь, масло
 - 11 слой - позолота: золото со следовыми количествами меди

