

Шепилова Е.М., Баскакова Ю.П., Носова Е.И.
Санкт-Петербургский институт истории РАН;
Бахвалова Е.В., Пьянкова Л.А.
АО «Научные приборы»

Исследование налётов на поверхности эмульсии стеклянных негативов

Негативы на стекле представляют собой сложный, многослойный, химически неоднородный объект хранения, состоящий из стеклянной подложки и эмульсионного светочувствительного слоя.

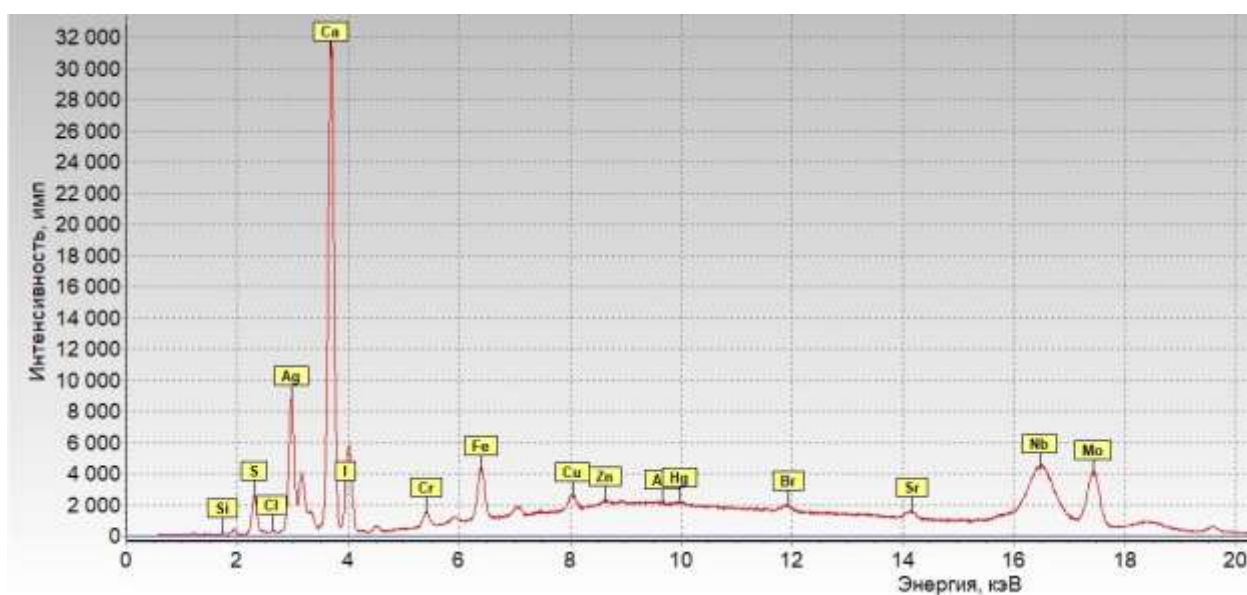
В результате длительного хранения в фотоэмульсии негативов происходят химические процессы, продукты которых проступают на её поверхности в виде разного вида налётов. Наиболее распространённые – белёсые налёты: белые – это кальциевая сетка, состоящая из мельчайших частиц углекислой извести, желтоватые или сероватые – продукты кристаллизации соединений серы, активно образуются по местам нарушения поверхностного слоя эмульсии. Микроскопические методы исследования наглядно демонстрируют, что малейшее нарушение поверхностного слоя фотоэмульсии является центром кристаллизации, причём образование кристаллов чаще всего сначала идёт по контуру повреждения и только потом разрастается вширь.

В следствии некорректно прошедших процессов проявления или закрепления негативов на поверхности эмульсии происходит кристаллизация металлического серебра, имеющая металлический серебристый цвет, который по краю негатива со временем приобретает золотисто рыжий цвет.

Исследование методом рентгенофлуоресцентного анализа показало, что на спектрах фотоэмульсии с серебристой металлизацией поверхности наиболее значимым пиком, после пика кальция, является пик серебра, что вполне закономерно при галогенсеребряном фотографическом процессе.

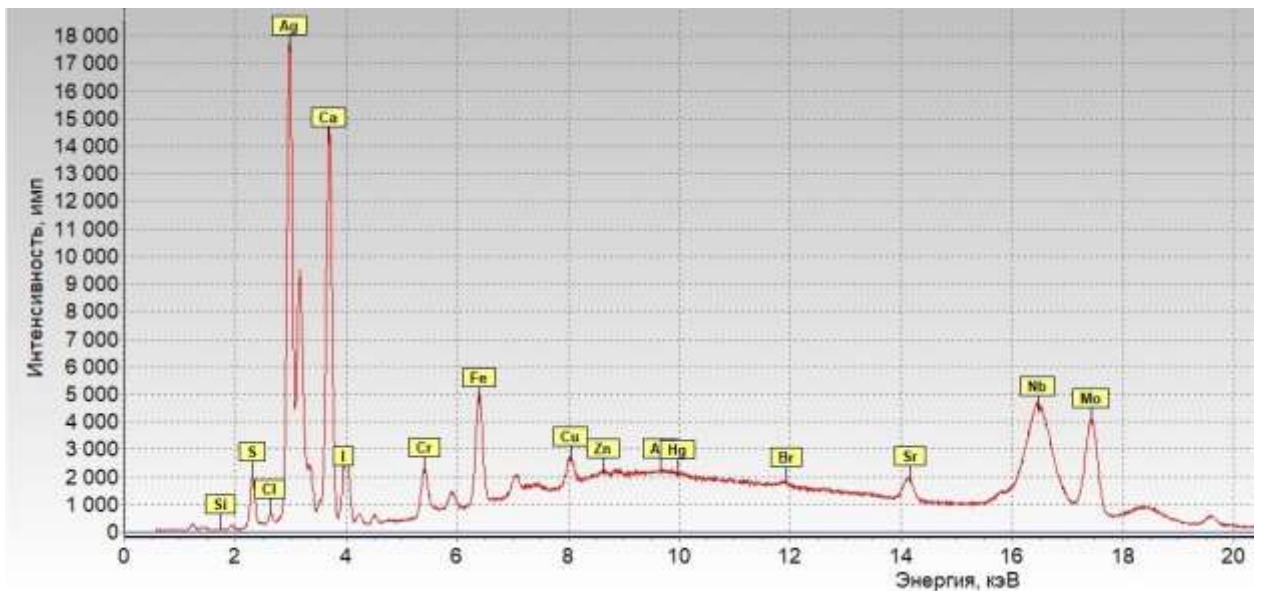
Также в фотоэмульсии негативов содержится химические элементы: железо (Fe), сера (S), хром (Cr) и медь (Cu), а также бром (Br), хлор (Cl) и йод (I). Наличие последних зависит от того, какими химическими реагентами обрабатывались негативы при проявлении, закреплении, усилении или ослаблении. Доминирующий пик кальция (Ca) обусловлен тем, что оксид кальция (CaO) является одним из основных стеклообразующих элементов силикатного стекла.

Ил. 1. Спектр РФЛА фотоэмульсии с серебристой металлизацией поверхности



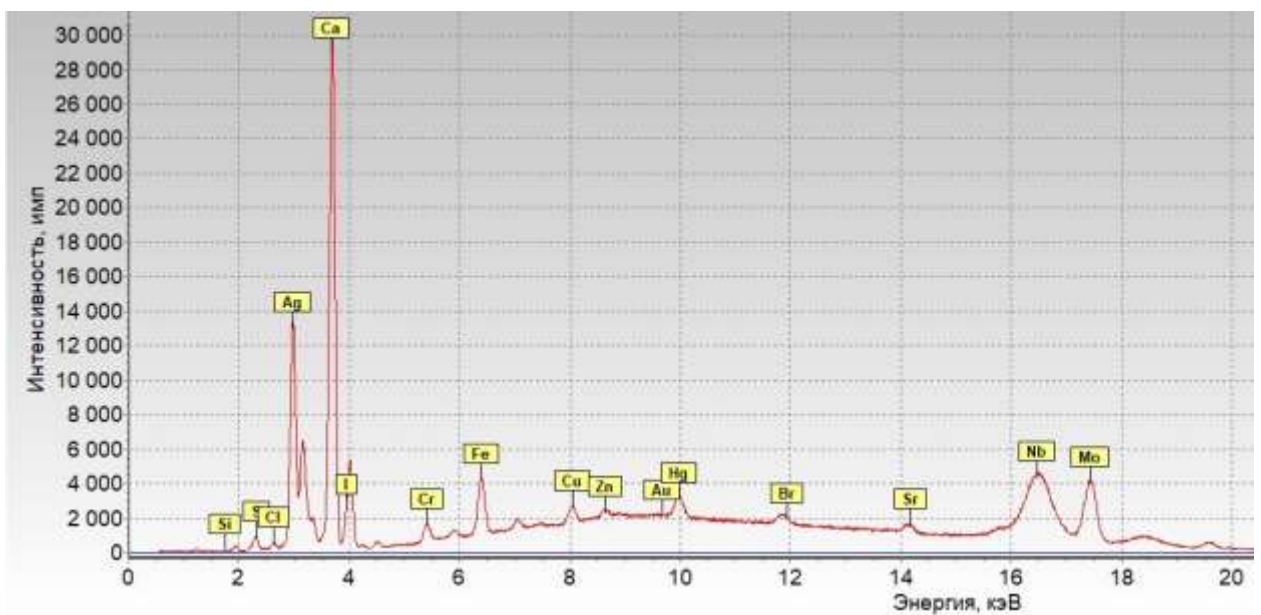
На спектре эмульсии негатива в области белёного налёта основным пиком является пик серебра, пики железа, хрома, меди и серы стали более значимы, а кальция имеет меньшую интенсивность, чем на других негативах, что говорит о том, что соединения Ca относятся к стеклу, а белёсый налёт экранирует элементы стекла и не является кальциевой сеткой.

Ил. 2. Спектр РФЛА фотоэмульсии с белёсым налётом на поверхности



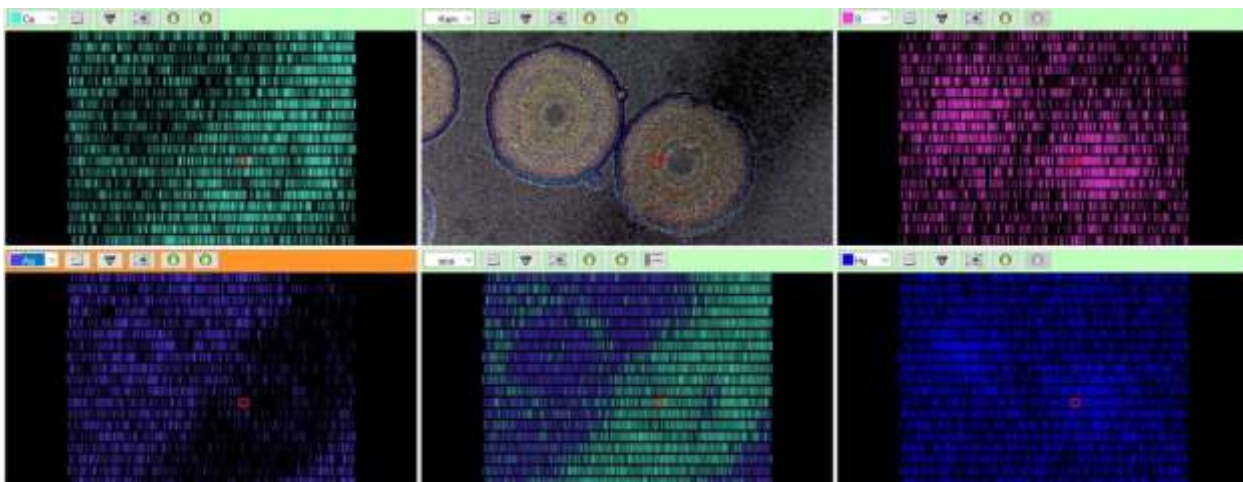
На спектре эмульсии на поверхности, которой образовались серебристые пятна в виде капелек с розоватым отливом, в отличие от других образцов появился пик ртути.

Ил. 3. Спектр РФЛА серебристых пятен с розоватым отливом на поверхности фотозэмульсии



Хлорид ртути (HgCl_2) – сулему, используют для усиления негативов. Картирование фрагмента эмульсии, содержащего ртуть, наглядно показывает распределение элементов по образцу. Ртуть и сера концентрируются в центре пятна, а кальций интенсивней просматривается в тех местах, где меньше серебра.

Ил. 4. Распределение интенсивностей элементов в серебристых пятнах с розоватым отливом на поверхности фотоэмульсии, в верхнем ряду в середине фотография пятен в микроскопе



Исследования методом рентгеновский дифрактометрии показали, что в эмульсии негативов с серебристой металлизацией по поверхности содержится серебро (Ag) с высокой степенью кристалличности (Ил.16 а,б), а с золотисто-рыжей металлизацией степень кристалличности в десятки раз ниже.