



Технико-технологическое исследование  
барельефа "Мадонна с ангелами"  
Ломбардский мастер.  
Ок. 1430-1440 гг.



### Цель исследований:

Определение состава материалов барельефа.

### Методы исследования:

1. Микроскопия в отраженном свете с помощью стереомикроскопа Hund Wiloskop (Helmut Hund GmbH, Wetzlar).
2. Микроскопия в проходящем поляризованном свете с помощью микроскопа Olympus BX51. Для исследования состава проб были изготовлены постоянные иммерсионные препараты материалов в пихтовом бальзаме.
3. Микрохимический анализ.
4. ИК-спектроскопия на приборе ИК Фурье-спектрометр ФТ-801 (Simex).
5. Определение состава элементов в образцах методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в Научном Центре ИОФ РАН при участии зав. аналитическим центром Л. Д. Исхаковой с использованием сканирующего электронного микроскопа (JSM-5910 JEOL), в отраженных электронах, в режиме Z-контраста.



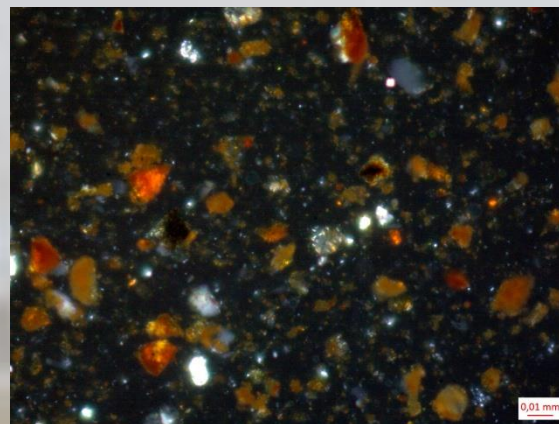
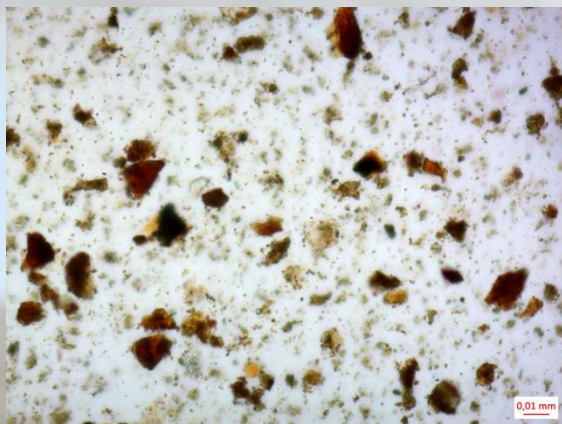
Для исследований были отобраны 4 пробы:

Проба 1. Обмазка:

1. Проба 1.1. Рыжий слой;
2. Проба 1.2. Обрат Пробы 1. Серый слой;
3. Проба 2. Обмазка с другого участка. Рыжий и серый слои;
4. Проба 3. Белый налет;
5. Проба 4. Глина, россыпь.

Проба 1. Обмазка  
Проба 1.1. Рыжий слой.

Микроскопия

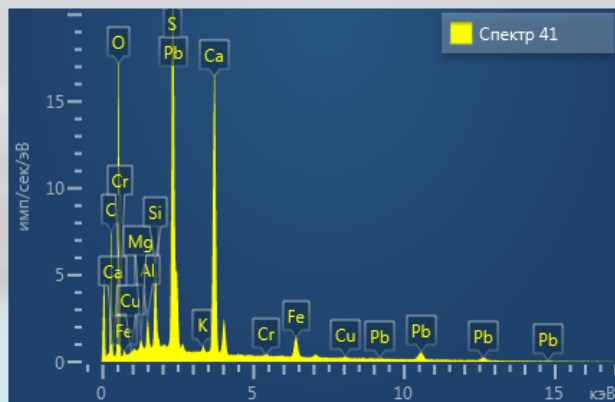


*Фрагмент барельефа с указанием места отбора Пробы 1.*

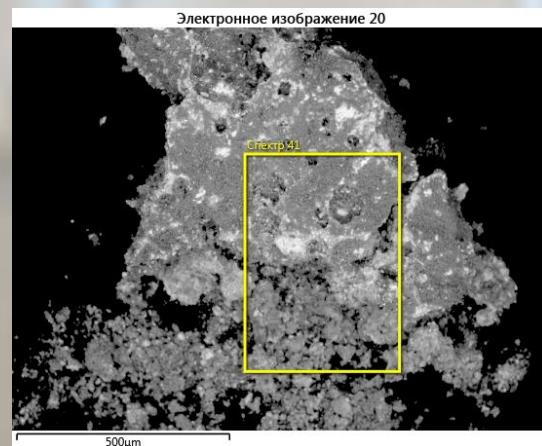
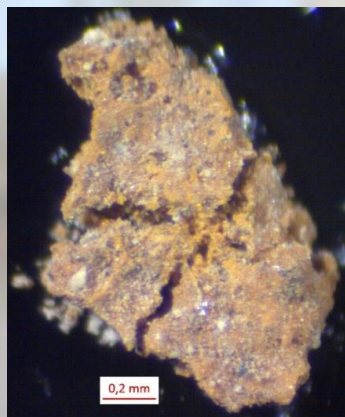
Микрофотографии частиц Рыжего слоя (Проба 1.1) в проходящем поляризованном свете. А – поляризатор и анализатор параллельны, Б - поляризатор и анализатор перпендикулярны.

На фотографиях видны красно-оранжевые частицы свинцового сурика, частицы охры, гипс, а также редкие частицы черного пигмента.

## Анализ элементного состава:



Энергодисперсионный спектр поверхности фрагмента Пробы 1.1



Фрагмент Пробы 1.1, на котором выполнен анализ состава элементов

Электронное изображение фрагмента Пробы 1.1. На рисунке отмечен участок поверхности, где анализировался качественный и количественный состав элементов (энергодисперсионный спектр)

Из таблицы видно, что в Рыжем слое (Проба 1.1) обмазки содержатся глинистый минерал, (например, охра); сульфат кальция (гипс); а также, вероятно, примеси карбоната кальция (кальцит, мел). Кроме того, в Рыжем слое присутствует красно-оранжевый пигмент свинцовый сурик.

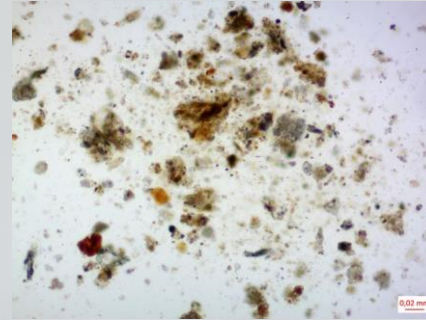
Качественный и количественный состав поверхности Рыжего слоя (Проба 1.1)

Элементы	Содержание элементов (рис. 5,6)	
	Спектр 41	
	Масс. %	Атом. %
C	28,16	43,68
O	36,24	42,2
Mg	0,26	0,2
Al	0,74	0,51
Si	1,88	1,25
S	7,66	4,45
K	0,23	0,11
Ca	12,46	5,79
Cr	0,13	0,05
Fe	2,44	0,81
Cu	0,3	0,09
Pb	9,48	0,85

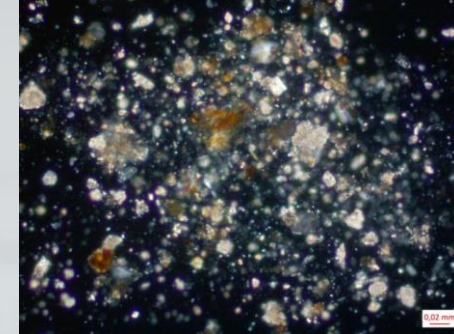
Проба 1.2. Обрат Пробы 1. Серый слой.

## Микроскопия

А

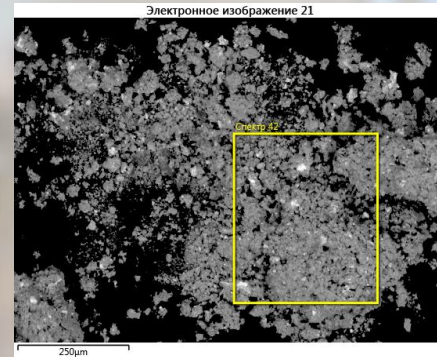
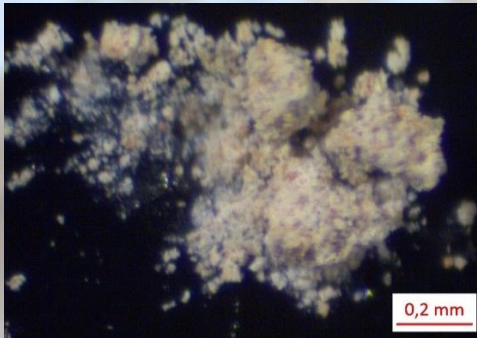


Б



Микрофотографии частиц Серого слоя (Проба 1.2) в проходящем поляризованном свете. А – поляризатор и анализатор параллельны, Б - поляризатор и анализатор перпендикулярны.

## Анализ элементного состава:



Фрагмент Пробы 1.2, на котором выполнен анализ состава элементов

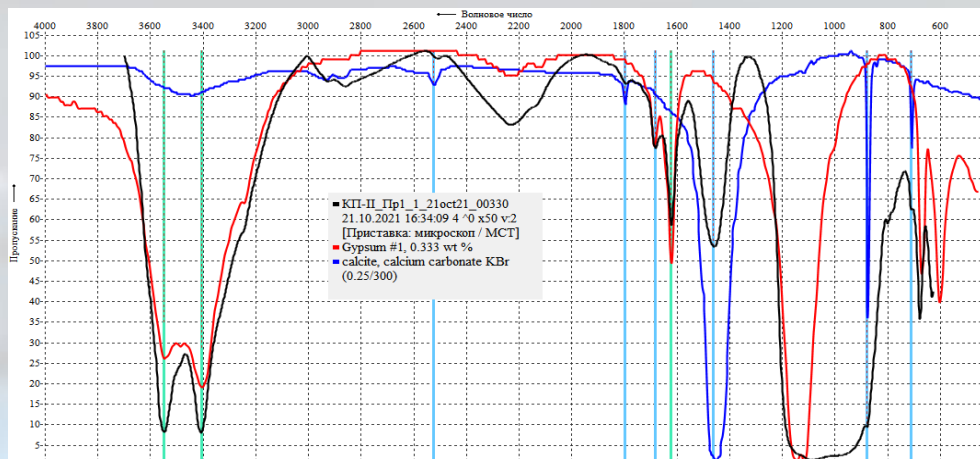
Электронное изображение фрагмента Пробы 1.2. На рисунке отмечен участок поверхности, где анализировался качественный и количественный состав элементов (энергодисперсионный спектр)

## Качественный и количественный состав поверхности Серого слоя (Проба 1.2)

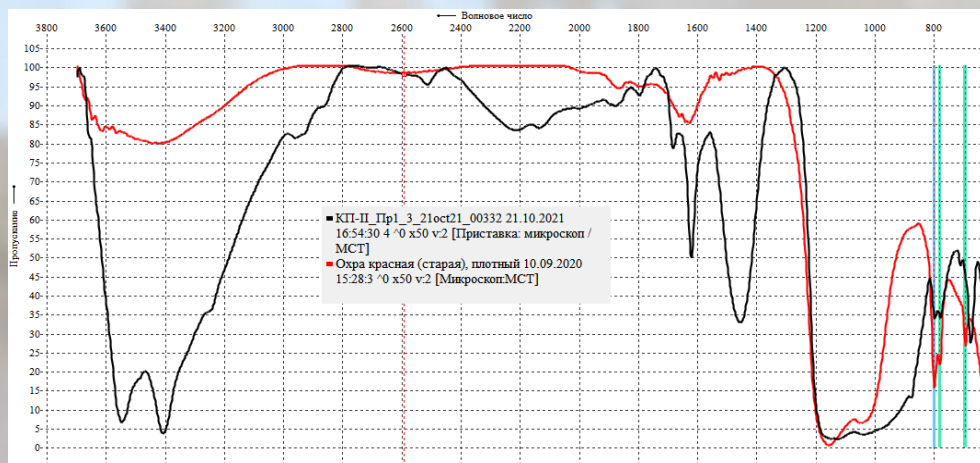
Результаты анализа элементов показывают, что серый слой (Проба 1.2) состоит в основном из карбоната кальция (кальцит, мел), небольшого количества гипса, свинцового сурика и глинистых минералов (вероятно, из Рыжего верхнего слоя).

Элементы	Содержание элементов (рис. 9.)	
	Спектр 42	
	Масс. %	Атом. %
C	27,49	40,8
O	39,79	44,34
Na	0,31	0,24
Mg	0,72	0,53
Al	1,82	1,2
Si	5,71	3,62
P	0,48	0,28
S	1,47	0,82
Cl	0,19	0,09
K	0,78	0,35
Ca	15,31	6,81
Fe	1,44	0,46
Cu	0,38	0,11
Pb	4,12	0,35

## ИК-спектроскопия



ИК-спектры: чёрный - спектр Пробы 1.1+1.2; красный - эталонный спектр сульфата кальция двуводного (гипса); синий - эталонный спектр карбоната кальция (кальцит).



ИК-спектры: чёрный - спектр Пробы 1.1+1.2; красный - эталонный спектр красной охры

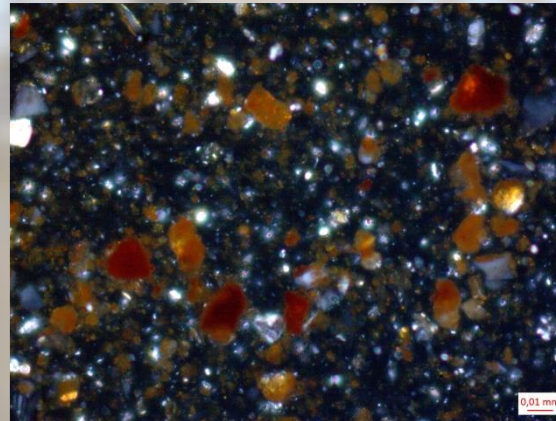
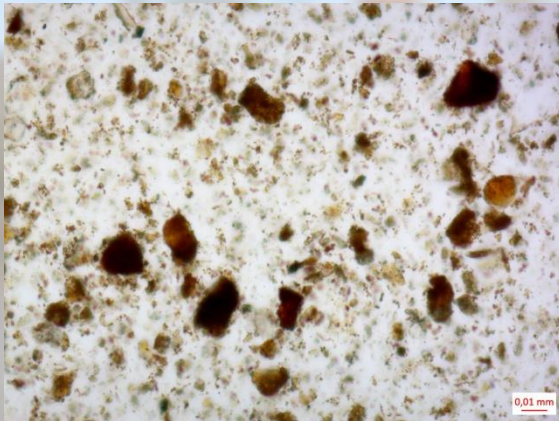
Нижний слой Пробы 1 –это преимущественно карбонат кальция (кальцит, мел) с небольшим количеством глинистых минералов.

Проба 2. Обмазка с другого участка.  
Рыжий и серый слои.

## Микроскопия



Фрагмент барельефа с указанием места отбора Пробы 2.



Микрофотографии частиц Рыжего и серого слоев (Пробы 2) в проходящем поляризованном свете: А – поляризатор и анализатор параллельны, Б - поляризатор и анализатор перпендикулярны.

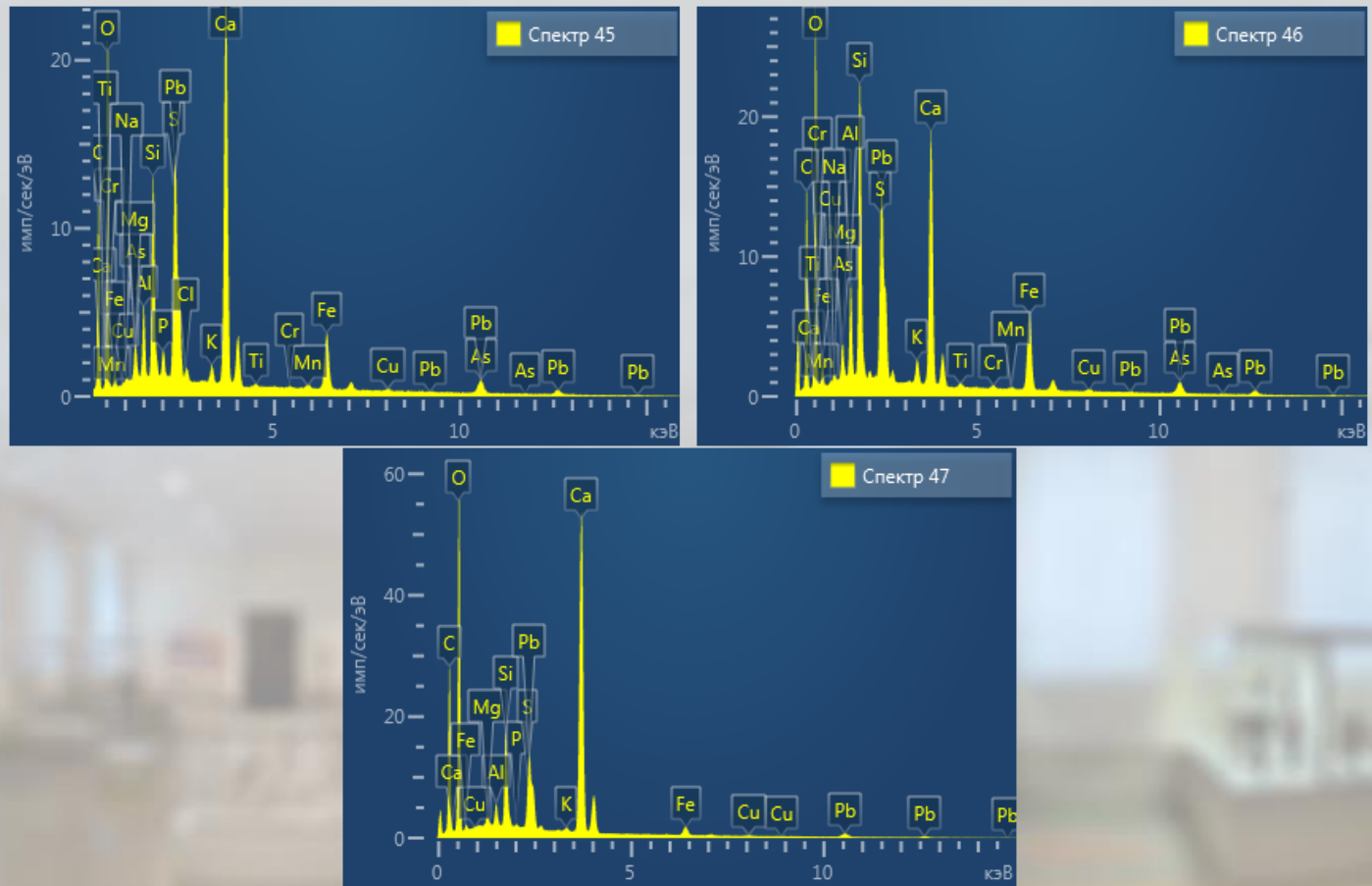
На фотографиях видны красно-оранжевые частицы свинцового сурика, частицы охры, гипс, мел, а также редкие частицы черного пигмента.

## Анализ элементного состава:



Фрагмент Пробы 2, на котором выполнен анализ состава элементов

Электронное изображение фрагмента Пробы 2. На рисунке отмечены участки поверхности, где анализировался качественный и количественный состав элементов (энергодисперсионные спектры)



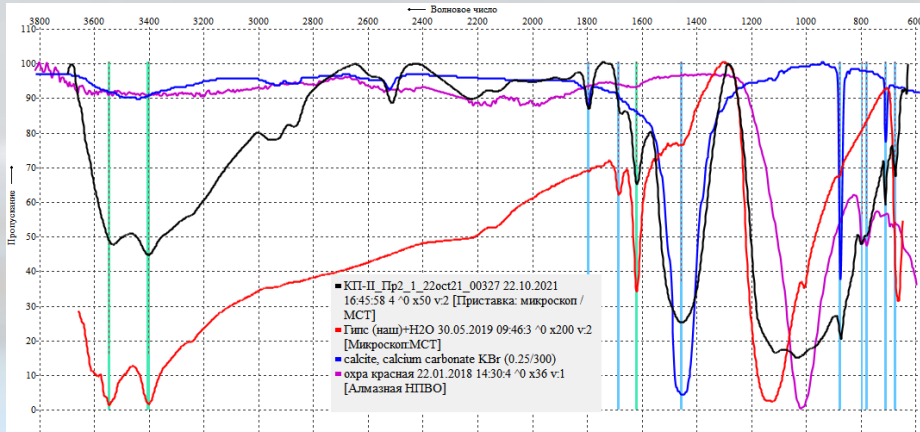
Энергодисперсионные спектры поверхности фрагмента  
Пробы 2

## Качественный и количественный состав поверхности Пробы 2

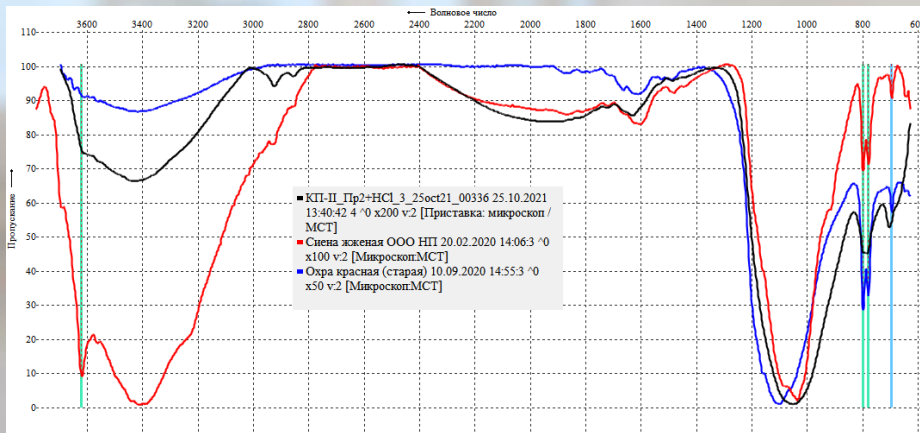
По данным анализа элементов в Пробе 2 присутствуют глинистые минералы, в том числе охра, гипс; карбонат кальция (кальцит, мел); красно-оранжевый пигмента свинцовый сурик; возможно присутствие желтого или оранжевого пигмента на основе сульфидов мышьяка.

Элементы	Содержание элементов (рис. 15,16)					
	Спектр 45		Спектр 46		Спектр 47	
	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %
C	27,72	44,62	29,88	46,94	27,01	39,75
O	32,98	39,85	32,63	38,48	45,14	49,87
Na	0,16	0,13	0,34	0,28		
Mg	0,56	0,45	0,65	0,5	0,34	0,25
Al	1,43	1,02	1,79	1,25	0,62	0,41
Si	3,54	2,43	5,25	3,53	2,39	1,5
P	0,55	0,34			0,09	0,05
S	2,13	1,28	1,66	0,98	0,4	0,22
Cl	0,15	0,08				
K	0,53	0,26	0,72	0,35	0,16	0,07
Ca	13,11	6,33	8,43	3,97	15,59	6,87
Ti	0,11	0,05	0,2	0,08		
Cr	0,11	0,04	0,2	0,07		
Mn	0,26	0,09	0,11	0,04		
Fe	5,07	1,76	7,02	2,37	1,14	0,36
Cu	0,38	0,12	0,39	0,11	0,15	0,04
As	0,62	0,16	0,43	0,11		
Pb	10,59	0,99	10,33	0,94	6,97	0,59

# ИК-спектроскопия



ИК-спектры: чёрный - спектр Пробы 2; красный - эталонный спектр сульфата кальция двуводного (гипс); синий - эталонный спектр карбоната кальция (кальцит); сиреневый - эталонный спектр красной охры.



ИК-спектры: чёрный - спектр Пробы 2 после обработки разбавленной (5%, водный раствор) соляной кислотой HCl; красный - эталонный спектр сиены жжёной ООО НП.; синий - эталонный спектр красной охры.

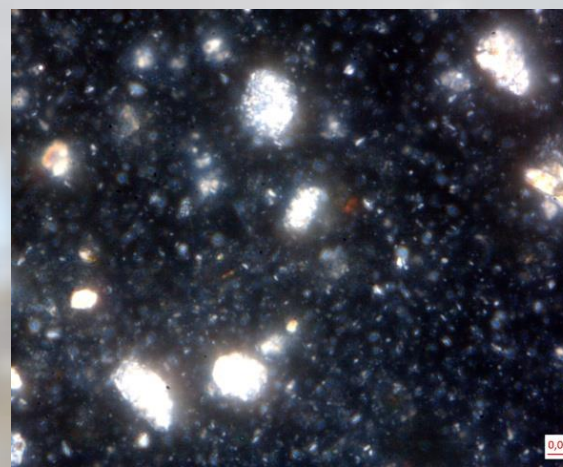
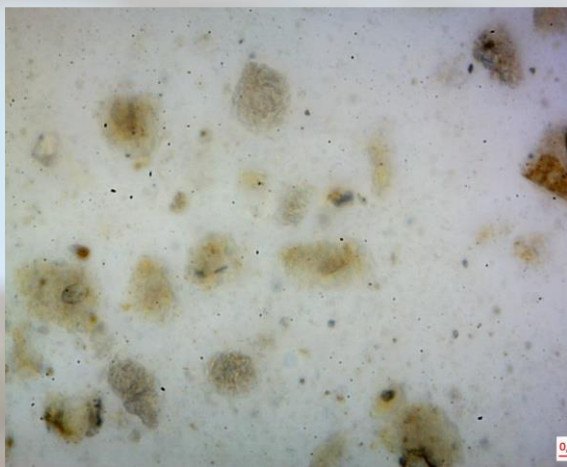
ИК-спектроскопия показала, что Проба 2 содержит в своем составе гипс, кальцит (мел) и глинистые минералы (например, охра или сиена жжёная).

### **Вывод.**

Проба 2 по составу аналогична Пробе 1. Скорее всего, наружный (рыжий) её слой представляет собой гипс, окрашенный охрой и свинцовым суриком. В смеси пигментов присутствуют также черный пигмент «Жженая кость» и, вероятно, небольшое количество желтых или оранжевых пигментов на основе сульфидов мышьяка. Нижний серый слой представляет собой в основном кальцит (мел).

## Проба 3. Белый налет.

### Микроскопия

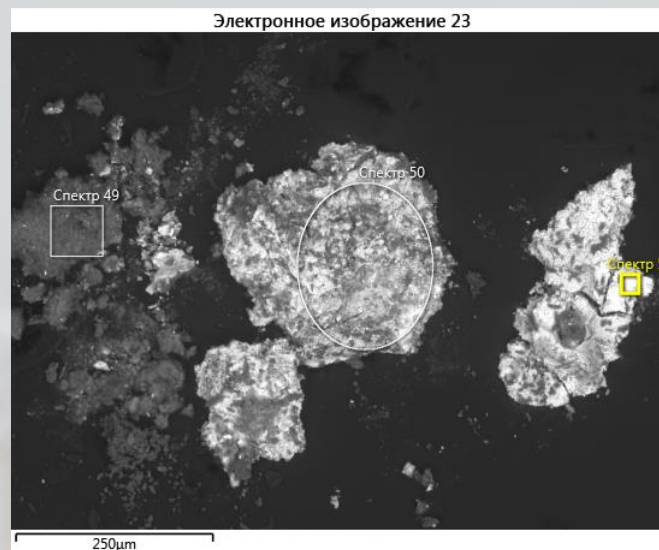
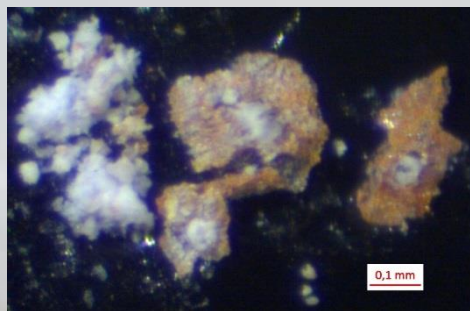


*Фрагмент барельефа с указанием места отбора Пробы 3*

Микрофотографии частиц Белого налета (Проба 3) в проходящем поляризованном свете: А – поляризатор и анализатор параллельны, Б – поляризатор и анализатор перпендикулярны.

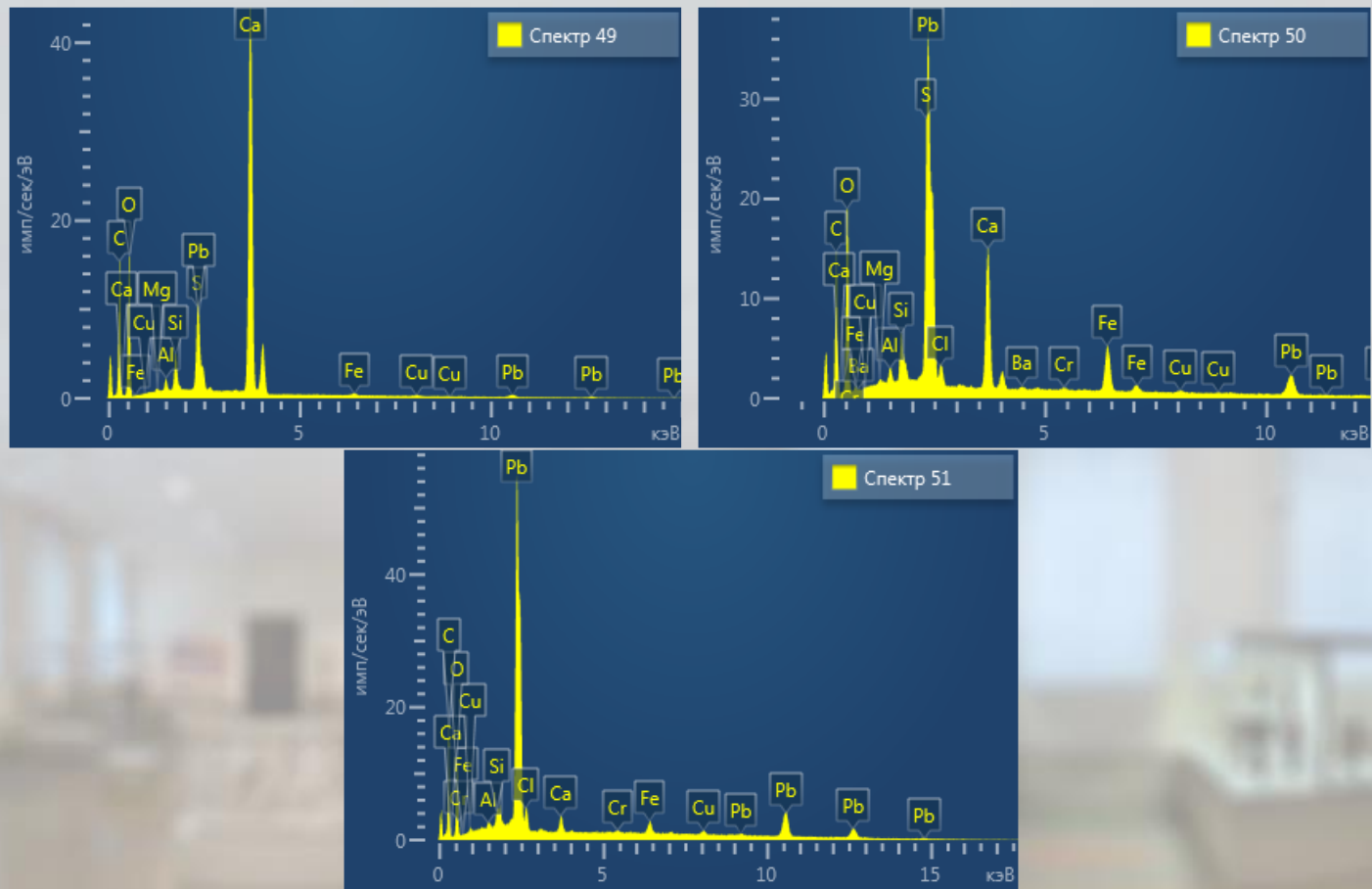
Микроскопические исследования белого налёта в проходящем поляризованном свете показали, что в пробе присутствует в основном мел (кальцит). Встречаются редкие красно-оранжевые частицы свинцового сурика, который попал в пробу из рыжего слоя обмазки.

## Анализ элементного состава:



Фрагмент Пробы 3, на котором выполнен анализ состава элементов

Электронное изображение фрагмента Пробы 3. На рисунке отмечены участки поверхности, где анализировался качественный и количественный состав элементов (энергодисперсионные спектры)



Энергодисперсионные спектры поверхности фрагмента  
Пробы 3

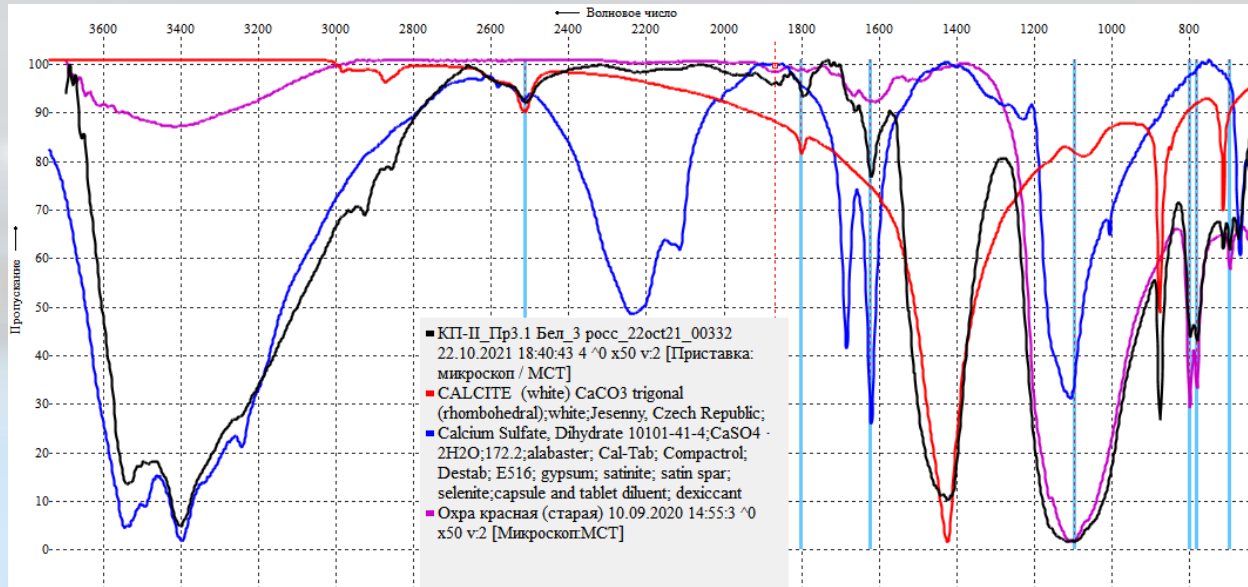
Качественный и количественный состав поверхности Белого налета с глиной  
(Проба 3)

Из таблицы и рисунков 21-23 можно заключить следующее: состав собственно белого налёта представлен спектром 49, из которого следует, что это в основном карбонат кальция (мел, кальцит) и следы компонентов нижнего рыжего слоя обмазки.

Участки спектров 50 и 51 – это в основном материалы из нижнего рыжего слоя.

Элементы	Содержание элементов (рис. 22,23)					
	Спектр 49		Спектр 50		Спектр 51	
	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %
C	25,91	40,88	29,43	54,6	28,12	65,7
O	35,88	42,5	23,03	32,09	13,2	23,16
Mg	0,16	0,12	0,14	0,12		
Al	0,5	0,35	0,41	0,34	0,24	0,25
Si	1,36	0,92	1,16	0,92	0,62	0,62
S	2,63	1,55	2,64	1,83		
Cl			0,35	0,22	0,53	0,42
K			0,08	0,05		
Ca	27,41	12,96	7,26	4,04	1,38	0,97
Cr			0,25	0,11	0,29	0,16
Fe	0,35	0,12	6,02	2,4	2,22	1,11
Cu	0,36	0,11	0,43	0,15	1,24	0,55
Ba			0,45	0,07		
Pb	5,45	0,5	28,35	3,05	52,16	7,07

## ИК-спектроскопия:



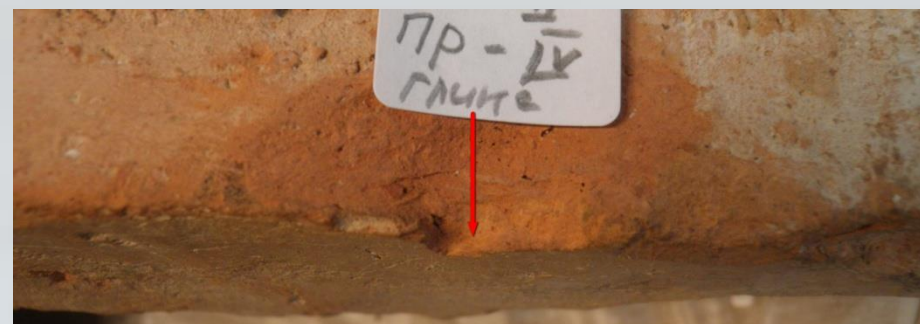
ИК-спектры: чёрный - спектр Пробы 3; красный - эталонный спектр карбоната кальция (кальцит); синий - эталонный спектр сульфата кальция двухводного (гипс); сиреневый - эталонный спектр красной охры.

### ***Вывод***

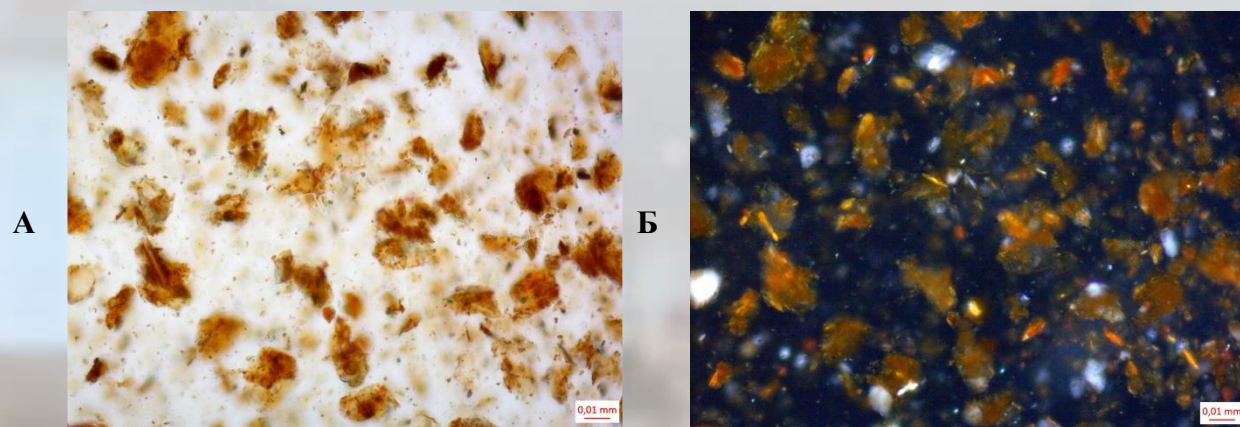
Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что белый налет на поверхности барельефа (Проба 3) представляет собой карбонат кальция (кальцит, мел) с примесью сульфата кальция (гипса).

Проба 4. Глина, россыпь.

Микроскопия

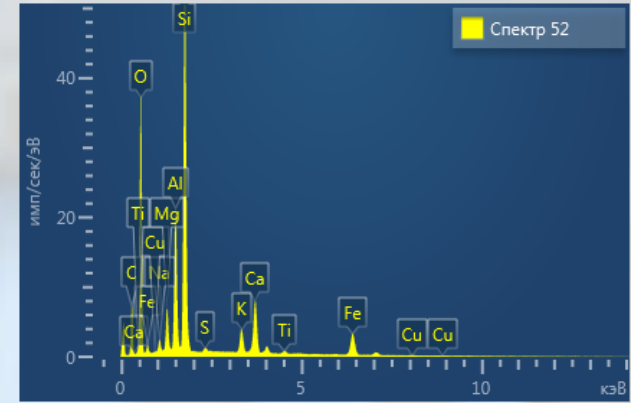
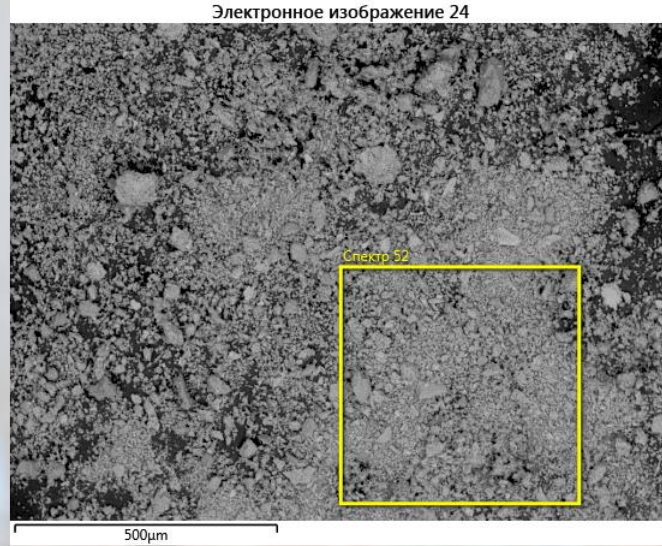


*Фрагмент барельефа с указанием места отбора Пробы 4*



Микрофотографии частиц Глины (Пробы 4) в проходящем поляризованном свете: А – поляризатор и анализатор параллельны, Б - поляризатор и анализатор перпендикулярны.

## Анализ элементного состава:



Фрагмент Пробы 4, на котором выполнен анализ состава элементов

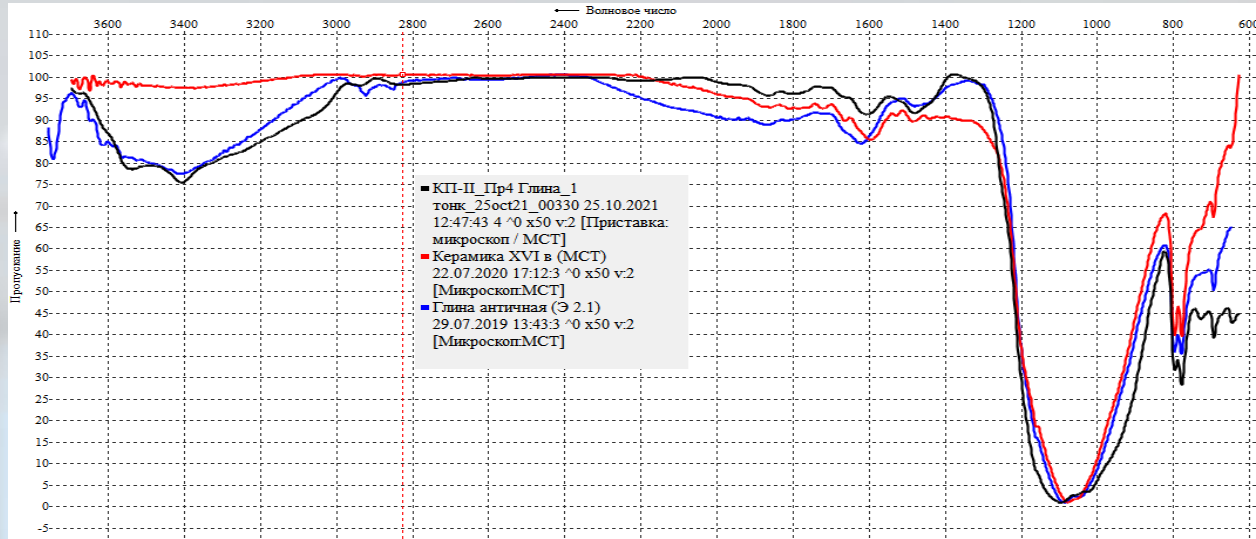
Электронное изображение фрагмента Пробы 4. На рисунке отмечен участок поверхности, где анализировался качественный и количественный состав элементов (энергодисперсионный спектр)

Энергодисперсионный спектр поверхности фрагмента Пробы 4

Качественный и количественный состав поверхности Красной  
краски с глиной,  
(Проба 4)

Элементы	Содержание элементов (рис. 28,29)	
	Спектр 52	
	Масс. %	Атом. %
C	23,84	34,78
O	42,02	46,03
Na	0,78	0,59
Mg	2	1,44
Al	5,98	3,88
Si	14,77	9,21
S	0,2	0,11
K	1,54	0,69
Ca	3,82	1,67
Ti	0,31	0,11
Mn	0,11	0,03
Fe	4,45	1,4
Cu	0,19	0,05

## ИК-спектроскопия:



ИК-спектры: чёрный - спектр Пробы 4; красный - эталонный спектр керамики XVI в.; синий - эталонный спектр античной глины.

### **Вывод**

Совокупность результатов поляризационной микроскопии, анализа элементов и ИК-спектроскопии позволяет заключить, что Проба 4 — это обожжённая глина, возможно, оригинальная терракота.

## Выводы:

Полученные результаты дают основание предположить следующее:

1. Оригинальный (?) барельеф (терракота) был покрыт слоем мела («штукатурка»);
2. Поверх мела нанесён слой гипса с добавлением пигментов (свинцовый сурик, охра, жженая кость), имитирующий глину.
3. Белый налет представляет собой преимущественно карбонат кальция с примесью гипса.