

# САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки *Химия*

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

*«Смальты Усть-Рудицкого производства. Определение их химического состава инструментальными методами анализа»*

Студент 4 курса  
*Холкина Е.А.*

Уровень образования:  
*бакалавриат*

Заведующий кафедрой:  
\_\_\_\_\_ *д.х.н., проф. Никольский А.Б.*

Научный руководитель:  
\_\_\_\_\_ *к.х.н., доцент Севастьянова Т.Н.*

Научный консультант:  
\_\_\_\_\_ *ст. преподаватель Калинин Е.О.*

Санкт-Петербург  
*2016 год*

## ОГЛАВЛЕНИЕ:

Введение.....	3
Глава I. Литературный обзор.....	5
1.1. Физико-химические представления о стекле и смальте.....	5
1.2. Из истории стекла.....	7
1.2.1. Основные центры стеклоделия доломоновского периода.....	7
1.2.2. Технология изготовления цветных стекол и смальт XVIII в.....	9
1.2.3. Лабораторный журнал М.В. Ломоносова.....	15
1.2.4. Усть-Рудицкое производство стекла и смальт.....	17
1.2.5. Раскопки В.В. Данилевского в 1949-1952 гг.....	23
1.3. Химический состав стекол и тиглей из Усть-Рудицы.....	25
1.3.1. Химический состав смальт (исследования 1950-х гг.).....	25
1.3.2. Химический состав тиглей (исследования 1929 г.).....	28
1.3.3. Химический состав тиглей (исследования 1959 г.).....	29
1.3.4. Исследование состава смальт инструментальными методами анализа (исследования 2011 г.).....	29
1.4. Современные методы исследования, применяемые в работе.....	30
1.4.1. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС).....	30
1.4.2. Растровая электронная микроскопии (РЭМ).....	34
Глава II. Экспериментальная часть.....	40
2.1. Описание образцов.....	40
2.2. Результаты исследований.....	41
2.2.1. Растровая электронная микроскопия.....	41
2.2.2. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия.....	45
2.3. Обработка результатов анализа РЭМ.....	46
Глава III. Обсуждение результатов анализа.....	48
3.1. Образцы огнеупорных материалов.....	48
3.2. Образцы смальт.....	52
Выводы.....	56
Литература.....	57

## Введение

Стекло известно человеку с древнейших времён. Наконечники стрел, ножи и т. п., изготовленные первобытным человеком из природного вулканического стекла (обсидиана), были найдены в самых различных местах земного шара.

Получение стекла, очевидно, было случайным. Производство стекла в Древнем Египте началось около 3000 лет до н. э. Из стекла делались различные украшения, амулеты. Цилиндр из светло-голубого стекла прекрасного качества, найденный в Тель-Асмаре, близ Багдада (современный Ирак), сделан в середине 3-го тысячелетия до н. э. Найденная при раскопках знаменитая ваза с начертанным на ней именем ассирийского царя Саргопа II (722— 705 до н. э.), находящаяся в Британском музее, поражает своей красотой.

Кроме привычного нам прозрачного и цветного стекла, существует непрозрачное цветное стекло, называемое смальтой. Смальту используют для создания мозаичных панно, репродукций картин и тому подобное. В мировой истории с течением времени центры производства подобного материала сменяли друг друга: вначале был Древний Рим, затем Византия, после падения которой на смену пришла Италия. Но высокая стоимость смальты и самих мозаичных работ привели к доминированию живописных и фресковых техник в отделке храмов, дворцов и общественных помещений. Мастера-стекловары постепенно сделали технологию выплавки смальт секретной, что также способствовало превращению процесса изготовления смальтовых мозаик в редкое и эксклюзивное искусство.

В средневековую Россию мозаичное искусство пришло из Византии, но затем было утрачено. В XVIII веке Михаил Ломоносов фактически заново открыл технологию смальт для России. Поставив более 4 тысяч опытов [1], М. В. Ломоносов нашел способ получать смальты практически любого цвета и большого числа оттенков. Недалеко от Ораниенбаума, в местечке Усть-Рудица М. В. Ломоносов построил фабрику цветного стекла и смальты, начавшую выпуск продукции с 1754 года.

В 1768, после смерти великого ученого завод перестал действовать, а точных рецептов изготовления его цветных стекол и смальт не сохранилось. По сей день историки, стеклоделы, археологи, химики, искусствоведы предпринимают попытки воссоздать рецептуры Ломоносова. И химики в этом направлении могут

сделать большой прорыв, изучив более точно химический состав стекол и смальт. Подобной проблемой занимались многие исследователи, проводились химические анализы классическими методами по материалам экспедиций в Усть\_Рудицу в середине XX века. Но аналитическая химия не стоит на месте, в XXI веке она располагает очень важными при анализе исторических объектов «неразрушающими» методами анализа, такими как рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), атомно-адсорбционный, атомно-эмиссионный анализы, масс-спектрометрия и пр., **Целью** настоящей работы является определение химического состава инструментальными методами анализа найденных в 2014-2015 году в Усть-Рудице цветных смальт и остатков огнеупорных материалов. В связи с чем были поставлены следующие **задачи**:

- определение состава образцов методами ретгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным спектрометром;
- исследование влияния пропободготовки на результаты РФС образцов смальт;
- сопоставление результатов анализов образцов, полученных методами РФС и ЭМ между собой и с литературными данными.

Инструментальный анализ проводился в Ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и в Лаборатории электронной микроскопии ИВС РАН.

## I. Литературный обзор.

### 1.1. Физико-химические представления о стекле и смальте.

Исключительное значение стекла в нашей жизни объясняется его замечательными свойствами, резко отличающими его от всех известных нам материалов. Безусловно, самое примечательное из них – это прозрачность. Мы не найдем другого прозрачного материала, который мог бы полностью заменить стекло в главных случаях его применения (пропускает больше 99% падающего света) [2]. Помимо этого стоит упомянуть и его химическую устойчивость, то есть способность противостоять воздействию активнейших химических реагентов. И то, что изделия, изготовленные в древние времена, доходят до нас в практически неизменном виде, яркое тому подтверждение.

Так что же это за незаменимый материал такой, что проявляет такие свойства? Обычно понятие "стекло" определяется не просто как материал, а как некоторое особое состояние твердого тела, стеклообразное состояние, противопоставляемое кристаллическому. Известно, что одно и то же вещество может быть газообразным, жидким и кристаллическим (например - вода). Для каждого такого состояния характерна своя группа специфических признаков. Стекло же не может быть полностью отнесено по совокупности признаков ни к одному из них. Основной особенностью *кристаллов* является то, что их можно получить путем повторения элементарной ячейки во всех трех направлениях. Элементарная ячейка состоит из некоторого числа атомов (ионов, молекул), строго определенным образом расположенных друг относительно друга. Такое повторение элементарной ячейки называют дальним порядком. В *жидкостях* нельзя выделить такой элементарной ячейки. Для жидкости можно с уверенностью говорить о существовании ближнего порядка, то есть о ближайших соседних частицах, окружающих центральную. В данной работе используется следующее определение термина «стекло»: это такое состояние *аморфного* вещества, которое получается при затвердевании переохлажденной жидкости. Стекло неравновесно по отношению к кристаллическому состоянию, которое может реализовываться при том же составе и при тех же внешних условиях. Отличие стекла от кристаллов состоит в отсутствии периодичности строения, в отсутствии дальнего и ближнего порядков в структуре [3] (Рис.1.).

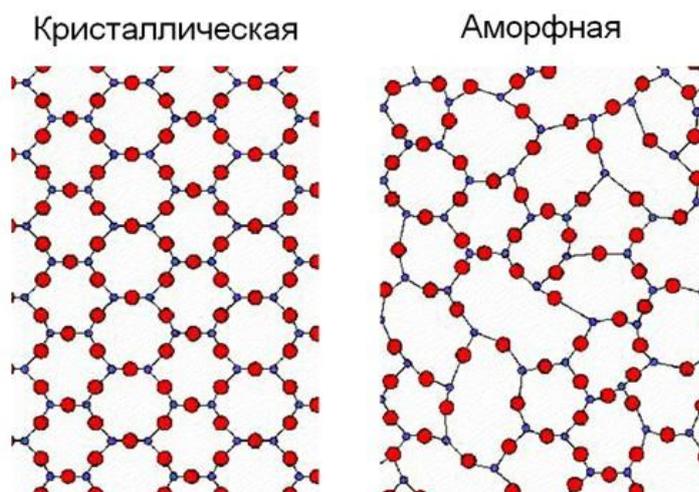


Рис.1. Структуры вещества, кристаллическая и аморфная.

Стекло можно придать окраску, если в состав шихты<sup>1</sup> добавить, например, оксиды тех или иных металлов, которые в процессе варки изменяют его структуру, что после остывания, в свою очередь, заставляет стёкла выделять определённые цвета из спектра проходящего сквозь них света. С получением прозрачных цветных стёкол связано развитие искусства *витража*. Другая известная разновидность цветного стекла — мозаичная *смальта*, часто ручной варки, неправильных форм, разнообразных оттенков и степени заглашённости. Классические примеры использования смальты — убранство византийских храмов и архитектурные ансамбли Самарканда.

В старину, чтобы заглушить стекло, то есть сделать его непрозрачным, в массу из кусочков колотого стекла добавляли оксиды различных металлов (олова, сурьмы, свинца и др.), а затем расплавляли ее при высокой температуре в течение длительного времени. Нередко в качестве глушителя применяли костяную муку (фосфорнокислый кальций). В наше время для глушения обычно используют фториды (криолит, плавиновый шпат и некоторые другие природные и синтетические соединения фтора).

В результате глушения в стеклянной массе появляется бесчисленное множество мельчайших кристалликов добавленного глушителя размером меньше 1 мкм. В одном кубическом миллиметре их бывает до нескольких сотен тысяч. Эти

---

<sup>1</sup>смесь исходных материалов в определённой пропорции, подлежащая переработке в металлургических, химических и других агрегатах.

кристаллики обычно совершенно прозрачны. Но их показатель преломления отличается от показателя преломления окружающего стекла. Поэтому падающие на кристаллики лучи света отклоняются от своего прямолинейного направления и стекло перестает быть прозрачным.

Смальта отличается глубокими цветами (в известных мозаичных мастерских применяют до 28 тысяч колеров и оттенков) и превосходит по физическим свойствам обычное стекло. Она пропускает через себя свет, но расположенные за ней предметы делает невидимыми и при этом будто светится изнутри. Поверхности, выложенные из смальты, долговечны, прочны, не боятся влаги, низкой температуры и химического воздействия.

## 1.2. Из истории стекла

### 1.2.1. Основные центры стеклоделия домоносовского периода

В XVIII веке существовали два основных центра стеклоделия:

#### 1. Венецианское стекло

С начала XIII века стекольная промышленность Венеции развивалась чрезвычайно быстро. В это время венецианцы завезли из Константинополя бесценные образцы восточного стекла, завладев некоторыми важными тайнами ремесла. Венецианские стеклоделы не знали соперников ни в самой Италии, ни в Европе, и власти тщательно следили, чтобы секреты мастерства не проникали как-нибудь за пределы города.



Рис.2. Кувшин работы XVII века //  
Техника "Ретичелло"

К XV веку муранское (Мурано – остров Венеции, на котором располагались стекольные мастерские) стекло чрезвычайно высоко ценилось во всей Европе. Венецианские дожи подносили изделия Мурано в качестве драгоценных подарков важным персонам, посещавшим город. Современники искренне поражались, что из стекла - малоценного, в сущности, материала - муранским мастерам удается создавать настоящие произведения искусства.

В середине XV века сложились устойчивые художественные формы стеклянных сосудов, ставшие эталоном для многих поколений мастеров Мурано. Среди таких образцовых вещей – большие вместительные чаши и блюда, стоящие на крепких ножках; яйцевидные кувшины с коротким горлышком и высокой, элегантно изогнутой ручкой; сосуды для напитков, напоминающие позднеготические кубки; стаканы, имеющие вид воронки на низкой ножке.

В XVI столетии слава муранского стекла становится поистине всеевропейской. Его приобретают повсюду как предмет роскоши. Творения муранских мастеров достигают невероятного изящества.

Сосуды смущают своей невесомостью, стеклянная масса поражает феноменальной чистотой и прозрачностью. Изображения традиционной прозрачной венецианской посуды можно во множестве встретить на полотнах итальянских живописцев [4].



Рис.3. Кувшин работы XIX века // Палаццо Барберини. Рим

Но, увы, в XVII веке «изменчивая мода» предпочла иные линии и пропорции.

Нежные хрупкие изделия венецианских мастеров уступили место тяжелому граненому стеклу Богемии и Силезии.

## 2. Богемское стекло.

Еще со средних веков первые стеклодувы, жившие в Богемии<sup>1</sup>, стали производить самое лучшее стекло в Европе. Им удалось делать стекло, которое было намного прочней тогдашнего венецианского стекла. Отличаясь многообразием цветов, богемское стекло считается самым популярным и красивым среди всего стекла, производимого в Европе.



Рис.4 Богемское стекло

С усовершенствованием производства богемское стекло стало распространяться в другие страны и украшать самые богатые в то время дома Европы, а позже и Америки.

### 1.2.2. *Технология производства цветного стекла и смальт в XVIII веке*

Производство стекла складывается как и в наше время, так и в XVIII веке из следующих этапов: подготовка сырьевых материалов, измельчение, смешивание этих

---

<sup>1</sup> историческая область в Центральной Европе, занимающая западную половину современного государства Чехия

материалов и приготовление однородной шихты, варки, формования и обжига стекла. Характерной особенностью данной технологии является общность методов подготовки сырья, составления шихты и варки стекла для различных производств, то есть как для цветного стекла и обычного, так и для смальты.

Процесс стекловарения состоит из пяти стадий:

- а) силикатообразование – характеризуется тем, что к ее концу в шихте не остается отдельно составляющих ее компонентов, большинство газообразных продуктов шихты улетучивается, основные химические реакции в твердом состоянии между компонентами шихты закончены;
- б) стеклообразование – характеризуется тем, что к концу ее масса становится прозрачной, иными словами проваренной, однако она пронизана большим количеством пузырьков и свилей, т.е. неоднородна;
- в) дегазация – характеризуется тем, что к ее концу стекломасса освобождается от видимых газовых включений, и тем, что устанавливается равновесное состояние между стекломассой и газами в ней;
- г) гомогенизация – характеризуется тем, что к ее концу стекломасса освобождается от свилей и становится однородной;
- е) студка – характеризуется тем, что температура стекломассы снижается на 200-300 °С для создания необходимой рабочей вязкости.

Ниже приведены реакции, протекающие в трехкомпонентной шихте ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ ) при постепенном ее нагревании до 1200 °С [5].

Реакции	Температура в град.
Образование $\text{CaNa}_2 (\text{CO}_3)_2$ . . . . .	ниже 600
$\text{CaNa}_2 (\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2 \text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2$ . . . . .	600—830
$\text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2 \text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ . . . . .	720—900
Образование и плавление эвтектики $\text{CaNa}_2 (\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na}_2 \text{CO}_3$ . . . . .	740—800
Плавление двойного карбоната $\text{CaNa}_2 (\text{CO}_3)_2$ . . . . .	813
Плавление $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ . . . . .	855
Диссоциация $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ . . . . .	912
$\text{CaNa}_2 (\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ . . . . .	960
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$ . . . . .	1010

В доломаносовский период применялось при варке стёкол не более полутора десятков компонентов шихты. Перечислим и опишем свойства большинства

из них с уже современными знаниями (\* - использовались мастерами стеклоделия в XVIII в.):

#### **А. Стеклообразующие материалы (состав шихты):**

- $\text{SiO}_2^*$  (для введения  $\text{SiO}_2$  в стекло используют преимущественно кварцевые пески<sup>1</sup>);
- $\text{Na}_2\text{O}^*$  (сода и сульфат натрия являются основными сырьевыми материалами, посредством которых в состав тарных стёкол вводится оксид натрия);
- $\text{CaO}^*$  (источником оксида кальция, который ускоряет силикатообразование, облегчает варку и осветление стекла является доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  или известняк  $\text{CaCO}_3$ );
- $\text{PbO}^*$  (для введения используют сурик, силикат свинца и свинцовые белила);
- $\text{K}_2\text{O}^*$  (основными источниками служат поташ и сульфат калия).

#### **В. Красители:**

- $\text{Co}^*$ . Соединения *кобальта* окрашивают стекло в *синий* цвет. Красящим соединением является оксид кобальта (II)  $\text{CoO}$ , представляющий собой порошок серого цвета, который является чрезвычайно сильным и стойким красителем. При содержании оксидов кобальта  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  в количестве 0,002 % окраска стекла *синеватая*, а при 0,5 % - *ярко-синяя*. Для лучшего распределения оксида кобальта в стекле его иногда применяют в смеси из песка, поташа и 3-6 %  $\text{CoO}$ . Калиевые стёкла получают более интенсивное синее окрашивание, чем натриевые. Окраска соединениями кобальта не зависит от режима варки стекла, и при использовании совместно с другими красителями (солями хрома и меди) можно получить окраску стекла от *зеленовато-синей* до *зелёной*. В стеклоделии чаще всего используют оксид кобальта (III)  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , представляющий собой черный порошок. При  $1150 \div 1200$  °С оксид кобальта (III)  $\text{Co}_2\text{O}_3$  переходит в оксид кобальта (II)  $\text{CoO}$ .
- $\text{Mn}^*$ . Соединения *марганца* окрашивают стекло в *фиолетовый* цвет при содержании оксида марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  до 3% и *чёрный* – при содержании 12÷20 %. С этой целью в состав шихты вводят природный минерал - пиролюзит  $\text{MnO}_2$  или чистый препарат перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ .

---

<sup>1</sup> Кварцевый песок – продукт разрушения горных пород; состоит из зёрен кварца и примесей (глина, полевошпатовые породы, уголь, соединения железа и др.)

- Ni. Соединения *никеля* окрашивают стекло в различные цвета в зависимости от состава стекла и концентрации красящего оксида никеля (II) NiO. При малых концентрациях и в малых пластинках получают *дымчатые* стёкла. *Красновато-фиолетовые* тона получают при более высоких концентрациях NiO (2÷3 %) или в более толстых пластинках. NiO вводят в шихту оксидом никеля (III) Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (порошок чёрного цвета). Окрашивание соединениями никеля хорошо воспроизводимо и не зависит от условий варки стекла.

- Cu\*. Соединения *меди* в зависимости от концентрации, состава стекла и условий окрашивания придают *синий, голубой, зелёный* и *красный* цвета. Оксид меди (II) CuO окрашивает стекло в голубой, слегка зеленоватый цвет. Часто голубой цвет стекла получают при введении CuO в количестве 1÷2 %, с увеличением содержания оксида меди (II) окраска переходит в зелёную. Гидросульфат меди (медный купорос) при варке разлагается и в стекло переходит около 30 % CuO. Соединение меди Cu<sub>2</sub>O обладает большой красящей способностью и образует в стекле коллоидный раствор частиц металлической меди, которые в интервале температур 580÷700 °С после наводки придают стеклу тёмно-красный цвет (*медный рубин*). Медь является одним из древних красителей стекла, её растворимость значительно выше золота и серебра. Вводят Cu<sub>2</sub>O в количестве 1÷3 % от массы шихты в виде порошка коричневого цвета. Кроме того, при варке медного рубина следует вводить в качестве восстановителей в состав шихты виннокаменную соль калия KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> и оксид олова (II) SnO. Обычно для варки медного рубина используют натриевые стёкла. При содержании меди в стекле 0,8÷1,8 % по массе получают интенсивное окрашивание хрустальных стёкол, которые используют для выработки накладных стёкол с толщиной окрашенного слоя в несколько десятых долей миллиметра.

- Fe\*. Соединение *железа* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> окрашивает стекло в цвета от *жёлтого* до *коричневого*, FeO – в *сине-зелёный*. Обычно в стекломассе оксиды железа присутствуют не в отдельности, а в виде смеси, которая и окрашивает стекло в зелёный цвет. Для ввода в стекло оксидов железа на заводах применяют пиритные огарки – отходы сульфатного производства, а также крокус - порошок красно-бурого цвета. Соединения железа не дают чистой и яркой окраски, ими пользуются лишь для окраски дешёвых сортов стекла. Для окрашивания стекла в жёлтый цвет

или коричневого цвета используют сульфид железа  $\text{FeS}$ , но при больших концентрациях этого соединения стекло окрашивается в *чёрный* цвет.

- Se. Соединение *селена* – селенит натрия  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  и элементарный селен окрашивают стекло в *розовый* цвет (розалин). Оттенок селенового розалина зависит от состава стекла и вида входящих в него щелочных оксидов. При варке в идентичных условиях калиевые стёкла имеют розовый оттенок, тогда как натриевые и литиевые – жёлтый или коричневый. В присутствии сульфата кадмия селен даёт ярко-красный цвет (*селеновый рубин*). Для этого вводят (по массе)  $0,3 \div 0,8$  % Se,  $1 \div 1,45$  % карбоната кадмия  $\text{CdCO}_3$  и  $0,5 \div 1$  % S (по массе сверх основного состава стекла). При варке селенорубиновых стёкол выбирают составы, содержащие  $4 \div 18$  % оксида цинка, который способствует получению более интенсивной окраски стекла. Потеря селена вследствие улетучивания достигает  $70 \div 80$  % вводимого количества.

- Cr. Соединения *хрома* окрашивают стёкла в *жёлто-зелёный* цвет. Вводят хром в шихту в виде оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , который легче растворяется в стекломассе по сравнению с оксидом хрома. Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет  $0,25 \div 1,2$  % от массы шихты. В производстве стеклянной тары (зелёные бутылки) в состав шихты вводят феррохромовые шлаки. Применение комплексного мелкодисперсного красителя, содержащего  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , позволяет исключить использование пиритных огарков и экономить сырьевые материалы (песок, доломит, нефелин). Травянисто-зелёный цвет стёкла получают при одновременном использовании оксида хрома (0,5 %), оксида меди (2 %) и окислительных условиях варки стекломассы. В этом случае соотношение должно быть следующим:  $\text{CuO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3 : 4$ .

- Cd. Соединения *кадмия* придают стеклу *ярко-жёлтый* цвет. Обычно при варке калиевокальциевых стёкол применяют сернистый кадмий  $\text{CdS}$  – порошок жёлтого или оранжевого цвета. При варке свинцовых стёкол нельзя применять в качестве красителя  $\text{CdS}$  в связи с тем, что возможно образование  $\text{PbS}$ , окрашивающего стекло в *чёрный* цвет. Вводят  $\text{CdS}$  в стекло в конце варки стекломассы, так как при высокой температуре и продолжительном времени сернистый кадмий переходит в оксид кадмия, который не вызывает окраски стекла.

- РЗЭ. Оксиды редкоземельных элементов за последние годы также начали применять в качестве красителей при производстве изделий из стекла. Оксид церия (IV)  $\text{CeO}_2$  окрашивает стекло в *светло-жёлтый* цвет. Совместное применение оксида церия (IV)  $\text{CeO}_2$  с оксидом титана (IV)  $\text{TiO}_2$  придаёт стеклу чистую *золотисто-жёлтую* окраску. Вводят оксид церия (IV)  $\text{CeO}_2$  в стекло через концентраты редкоземельных элементов, которые снижают себестоимость изделий. Оксид празеодима  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  придает стеклу *светло-зелёный* цвет, оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – *розовато-сиреневую* окраску, а оксид эрбия  $\text{Er}_2\text{O}_3$  – *красивый розовый* цвет.
- $\text{Au}^*$ . Соединения *золота* окрашивают стекло в *красные* цвета – от розового до пурпурного (золотой рубин). Особенно чистые цвета получаются после "наводки" стёкол с содержанием  $\text{PbO}$  от 25 до 50 %. В качестве красителя используют 10 %-ный (по массе) водный раствор хлорида золота (III)  $\text{AuCl}_3$ . Для получения розовых стёкол вводят 0,01 % металлического золота, рубиновых – 0,02%. Стекло, окрашенное золотом, относится к наиболее красивым и благородным. Оно применяется при производстве высокохудожественных изделий (например, кремлевские звезды).
- $\text{Ag}^*$ . Соединения *серебра* окрашивают стёкла в *жёлтый* цвет. Вводят в состав стекла 0,01% серебра. Для этих целей применяют 10 %-ный (по массе) раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . После вторичного нагрева образуется в массе стекла металлическое серебро. Растворимость серебра в стекле низкая и поэтому требуется длительное выдерживание при высоких температурах. Улучшение окраски стекла достигается при добавлении оксида олова (IV)  $\text{SnO}_2$ .

### С. Глушители:

Глушители придают стёклам свойства рассеивать свет и казаться непрозрачными (глушёнными); при введении в стекломассу они образуют соединения, которые выделяются при охлаждении расплава в виде капель и частиц величиной около 1 мкм:

- F. Начинается глушение стекла при содержании 2÷3 % *фтора* и достигает насыщенного глушения при 4÷5 %. Фторсодержащими глушителями являются кремнефтористый натрий  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и криолит  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

- Р\*. Для глушения стекла чаще применяют соединения *фосфора*. Действие фосфатов кальция и натрия при глушении стёкол связано с явлением несмешиваемости расплава и частичек фосфатов, которые и сообщают стеклу при охлаждении молочно-белую окраску. Вводят соединения фосфора в виде костной муки, фосфорнокислого кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , кристаллогидрата гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  и апатита  $\text{Ca}_4(\text{CaF}) \cdot (\text{PO}_4)_3$ . В состав костной муки входит 80÷85 %  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 10%  $\text{CaCO}_3$ , а также небольшие включения фосфата магния  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и фтористого кальция  $\text{CaF}_2$ . Соединения фосфора требуют более высоких температур варки и выработки, что вызывает некоторые технологические затруднения при производстве изделий [5].

### 1.2.3. *Лабораторный журнал М.В. Ломоносова*

М.В. Ломоносов несколько лет трудился в направлении создания палитры цветных стекол, провел множество опытов в Химической лаборатории Академии Наук (2-я линия В.О.) и не меньшее количество экспериментов на Усть-Рудицкой фабрике. К великому сожалению, до наших дней дошел лишь небольшой журнал в 12 листов<sup>1</sup>, изложенный и переведенный Б.Н.Меньшуткиным в [6].

Лабораторный журнал включал в себя 9 серий опытов по изготовлению окрашенных осадков и цветных стекол. В первой серии проведено 74 опыта, описывается получение окрашенных осадков самых различных оттенков, которые в дальнейшем выпариваются и используются для окрашивания стекол. Цвет получаемых при этом стекол тоже указан. Во второй и четвертой сериях так же описываются стекла различного цвета, но с более точным описанием количеств продуктов. В третьей серии говорится о цвете получаемых осадков, но ничего о приготовлении стекол с этими осадками, так же как и для седьмой серии, за исключением того, что в седьмой серии используется словесное описание экспериментов. Серии пятая, шестая, восьмая и девятая посвящены приготовлению стекол, содержащих золото, которые для данной работы не представляют интереса, так как шансы найти подобные образцы крайне малы. В качестве наглядного примера

---

<sup>1</sup> Часть Архива М.В. Ломоносова была опечатана и вывезена после смерти ученого в 1765. Часть – сгорела в 1919 в Усть-Рудицкой усадьбе.

приводится только четвертая серия опытов по причине того, что в остальных сериях используемые названия веществ неизвестны и тяжелы для догадок (Таб.1.):

Таблица 1. Четвертая серия опытов М.В.Ломоносова.

	Вещество	Стекло
	Мелкая оловянная известь <sup>*</sup> , отделенная промыванием, 1 ч.; фритта 6 ч.	Белое, плотное, чистое
	Роговое серебро <sup>**</sup> 1ч., фритта 6 ч.	Непрозрачное, лимонно- желтое
	Та же оловянная известь 1 ч., роговое серебро 1 ч., фритта 8 ч.	Непрозрачное, желтое
	Роговое серебро 1 ч., оловянная известь 1 ч., крокус железный из царской водки <sup>***</sup> 1 ч., фритта 12 ч.	Непрозрачное, лимонно- желтое, недостаточно чистое
	Крокус железный из царской водки 1 ч., фритта 9 ч.	Полупрозрачное, пепельное
	Крокус железный из царской водки 1 ч., фритта 9 ч.	Прозрачное, сине- зеленоватое с пузырьками
	Та же оловянная известь 1 ч., порошок талька <sup>****</sup> или горного хрусталя <sup>*****</sup> 3 ч., фритта 8 ч.	Белая масса, не застекловавшаяся
	Крокус железный из царской водки 1 ч., оловянная известь 2 ч., фритта 12 ч.	Непрозрачное палевое
	Крокус железный из царской водки 1 ч., раствор золота №17 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> ч., фритта – 12 ч.	Непрозрачное, цвета красной печени

\* - карбонат олова, предположительно;

\*\* - застывающий хлорид серебра;

\*\*\* - оксид железа (III);

\*\*\*\* -  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ;

\*\*\*\*\* - кристаллический кварц, бесцветный и прозрачный.

Интересно отметить, что опыты 5 и 6 идентичны по реагентам, но различны по продуктам. Это дает повод думать, что либо М.В. Ломоносов намеренно менял условия варки стекла, либо были причины от него независимые.

#### *1.2.4. Усть-Рудицкое производство стекла и смальт*

Михаил Васильевич Ломоносов впервые вводит науку в стеклоделие, разрабатывает научные принципы производства стекла, создает на основе научных исследований первое промышленное предприятие и впервые превращает завод в научную лабораторию, в передовой центр научно-исследовательских изысканий.

В Усть-Рудице все было новым, беспрецедентным, не похожим ни на что существующее в то время. Об этом свидетельствуют материалы экспедиции Данилевского В.В. (1949-1952 гг.), о которых будет рассказано ниже.

Стекловарение было на Урале и в XVII в. Но никто не изготавливал тогда во всей стране разнообразнейшие монохромные и полихромные цветные стекла. Никто не готовил бесконечно различные по цветам и их сочетаниям мозаичные смальты, художественные сосуды, бисера, стеклярус и многие другие изделия. Только Ломоносов выработал подобное богатство в Усть-Рудицких цехах. Ни на одном заводе тогда не было ничего хотя бы отдаленно приближающегося к системе опытных варок, разработке новых технологических процессов и оборудования, новых печей, новых технических решений (механизированные процессы)[7].

Конечно же, основные этапы изготовления стекла оставались те же: подготовка сырьевых материалов, смешивание этих материалов и приготовление однородной шихты, варки, формования и обжига стекла.

В период своей работы в лаборатории при Академии наук (до создания Усть-Рудицкой фабрики) Ломоносов трудился в трех основных направлениях:

#### 1. Расширение ассортимента исходных материалов.

Первой и основной, на начальном этапе, была потребность расширения набора реактивов — в такой степени, в которой позволяло это сделать современное ему состояние химической промышленности и горного дела. Учёный всеми доступными путями, иногда преодолевая большие трудности, приобретал различные

искусственные и минеральные вещества, подготавливая их к предстоящим экспериментам — обрабатывая, очищая от примесей. К началу работ он имел в своём распоряжении около 60-ти различных материалов.

2. Получение сравнительно чистых разных минеральных красителей - посредством химической обработки природных и искусственных соединений.

Какими только путями не оснащал Ломоносов свою лабораторию! В ту пору каждая аптека имела препараточную, где изготавливались различные реактивы и химические препараты. Русский ученый сполна воспользовался этим источником снабжения. И сразу же перед ним возникла проблема чистоты получаемых реактивов. Поскольку к чистоте используемых веществ Ломоносов относился строго и педантично, ему пришлось заняться в лаборатории и дополнительной очисткой получаемого сырья. Процесс этот трудоемкий и требовал много времени. Так, по свидетельству ученого, две трети января 1749 года он был вынужден «заготавливать разные спирты и другие простые продукты».

3. Изучение действия красителей на стекло

К этому этапу — основному во всех исследованиях, возможным становилось перейти только по окончании двух предшествующих. С необычайной для того времени широтой плана приступает к нему учёный. Его исследования явления окрашивания стекла подразумевает влияние на него таких факторов:

- Происхождение и природа минерального красителя;
- Способ его приготовления;
- Состояние, в котором он вводится;
- Концентрации самого красителя и каждого его компонента, входящего в состав стекла;

В данном случае с особой ясностью сказались упомянутые качества учёного как систематизатора — работы проводились на чрезвычайно высоком методическом уровне: для каждого из вышеозначенных факторов производилась большая

самостоятельная серия опытов, когда количественное участие его систематически изменялось в очень широких пределах.

1. Правильно были организованы опытные плавки, точно подобраны размеры тиглей — они были достаточны велики, чтобы полученный расплав давал возможность делать достоверные выводы, но уместно малы, для использования ёмкости лабораторной печи, с проведением больших серий варок при точной аналогии температурного и газового режимов (~12-15 см<sup>3</sup> [8] — современные тигли для подобных работ примерно таких же размеров);

2. Строго соблюдалось единообразие условий опытов — при изучении качественного влияния какого-либо одного фактора, соблюдались все меры, чтобы действие остальных технологических параметров эксперимента оставались постоянными.

3. Соблюдение строгой количественной дозировки компонентов. Точное взвешивание реагента - «новшество» для химического эксперимента XVIII в.

4. Навешивание с предельно доступной точностью, до 1 грана (0,0625 г);

5. Образцы хранились системно — в специальных пронумерованных ящиках. Учитывая наличие тысяч таких эталонов, можно понять, что это соблюдение настоящего условия требовало корректности и аккуратности;

6. Лабораторный журнал вёлся с педантической точностью, в большинстве случаев собственноручно самим М. В. Ломоносовым, который заносил в него все наблюдения, факты и выводы.

7. Впервые очень чётко был сформулирован вопрос о влиянии состава стекла на его свойства. Сейчас целесообразность такой постановки исследования очевидна, но в то время — это было новаторством, и теоретическая часть интересовала учёного не меньше, чем поиск красителей для производственного стеклоделия, он пишет: «...прилагаю я возможное старание, чтобы делать стёкла разных цветов, которые бы помянутым художествам годны были и в том имею нарочитые прогрессы. При всех

сих практических опытах записываю и те обстоятельства, которые надлежат до химических теорий»

Помимо модернизации опытной части своих экспериментов Ломоносов совершенствовал и технику.

Самыми главными в работе стеклоделия являются печи. У Ломоносова были представлены все типы печей, известных тогдашней науке. При их использовании русский ученый применил новшество. В те времена в стеклодувных мастерских печи устанавливали по стенам помещения, но у Михаила Васильевича печи располагались в центре. Дым из печей поступал под расположенный над ними свод, откуда по общей трубе выводился наружу. По современным понятиям подобная тяга далека от совершенства, однако в других лабораториях она была и того хуже, поскольку расположенные обычно у стен печи чадили прямо в помещение. Какие же типы печей использовал Ломоносов в своих исследованиях?

В первую очередь заслуживает упоминания так называемая самодувная<sup>1</sup>, или плавильная, печь, широко применявшаяся русским ученым. Ломоносов не только использовал их практически, но и обосновал принцип их действия. Ему пригодилась при этом гидравлическая теория движения воздуха в рудниках. В шахтах Германии Ломоносов подметил, что зимой внешний холодный воздух вливался в нижнюю шахту расположенного на горе рудника, там нагревался и, становясь легче, выходил наружу из верхней. То же явление увидел русский ученый и в самодувных печах. Теория Ломоносова была подхвачена другими учеными. Его наблюдения были использованы и в практике.

Другим типом печей были пробирные печи. Особенностью их действия было то, что нагрев в них производился не над пламенем, а в специальном муфеле, где находилось нагреваемое тело.

Были в лаборатории Ломоносова и перегонные печи. В этих печах топливо использовалось очень экономично, поскольку нагреваемая реторта получала

---

<sup>1</sup> с естественным поддувом кислорода.

дополнительное тепло от нагреваемых пламенем сводов печи.



Рис.4. Плавильная, пробирная и перегонная печи.

Широко использовал руководитель химической лаборатории последнее слово тогдашней техники — «финифтяные печи», или печи для варки стекла. По-видимому, Ломоносов воспользовался конструкцией подобной печи, построенной выдающимся химиком-технологом, основоположником первого русского фарфорового завода — «Порцелиновой мануфактуры» Д. И. Виноградовым, однокурсником Ломоносова. Стекловаренную печь Виноградова Ломоносов использовал для поисков рецептуры изготовления цветной смальты для мозаичных картин [9].



Рис.5. Печь для финифти.

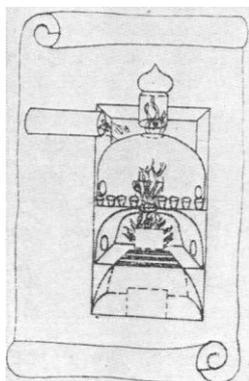


Рис.6. Стекловаренная печь конструкции Д.И. Виноградова.

Особенность конструкции другого типа печей — атанора с баней, или ленивца, — наличие вертикальной башни, наполнявшейся древесным углем. Из герметически закрывавшейся башни уголь попадал на решетку и, сгорая, давал жар. Скорость сгорания угля в этих печах могла регулироваться.

Для Ломоносова печи были «сильнейшим орудием химика». В совершенстве владея техническими навыками работы с печами, он одновременно стремился уловить теоретические основы тепловых процессов. Он разработал систему тепловых областей, разграничивавшихся постоянными точками. Подобными «точками отсчета» для него служили преимущественно температуры плавления или кипения различных тел. Осознавал Ломоносов и возможность взаимодействия горючего материала с веществом, обрабатываемым в печи. Предостерегая своих коллег-химиков от широко распространенных ошибок, ученый заметил, что не следует принимать «того, что присоединилось из горючего материала... за присущее самому телу». Особо строго подходил Ломоносов к точному соблюдению количества, чистоты, длительности опытов.

#### 1.2.5. *Раскопки В.В. Данилевского<sup>1</sup> в 1949-1952 гг.*

Изучая цветное стекло в лаборатории, Ломоносов всё время думал о том, как использовать результаты своих работ на практике: дать возможность России избавиться от ввоза различных стеклянных изделий из-за границы, улучшить качество вырабатываемых на русских заводах стекол. Но для того, чтобы осуществить все эти намерения, необходима была уже не лаборатория, а специальная фабрика. В своем письме графу Шувалову (4 января 1753 года) Ломоносов писал, что созданием фабрики «кончатся все мои великие химические труды, в которых я три года упражнялся и которые бесплодно потерять мне будет несносное мучение...»[10].

---

<sup>1</sup> Виктор Васильевич Данилевский (1898 - 1960) - советский историк техники, писатель, книговед, педагог, профессор истории техники, действительный член АН, дважды лауреат Сталинской премии (1942, 1948).

Усть-Рудицкая фабрика была основана 6 (17) мая 1753 г. Строительство фабрики и прилегающих к ней построек велось по разработанному М.В. Ломоносовым плану. Помимо здания фабрики, где находились девять различных печей, были возведены также мастерская, мельница, кузница. Недалеко от фабричных построек располагался дом с хозяйственными строениями, в котором жила семья Ломоносовых в летнее время. Через три года после смерти М.В. Ломоносова в 1768 г. фабрика цветного стекла прекратила свою деятельность, наследники и соратники не справились с организационными и финансовыми трудностями налаженного производства[11]. Усть-Рудицкое имение перешло к дочери М.В. Ломоносова, Елене Константиновой, а затем к Раевским - Орловым. В 1919 г. имение, где находилась обширная библиотека, было сожжено во время наступления Н. Н. Юденича на Петроград. В годы Великой Отечественной войны в районе Усть-Рудицы был юго-восточный край знаменитого «Ораниенбаумского плацдарма», и от деревни, насчитывавшей до войны свыше ста дворов, остался один дом.

В 1949 г. под руководством академика В. В. Данилевского в Усть-Рудице начались археологические раскопки. Археологи имели лишь схему, составленную по памяти Е. Н. Котляревской и предоставленную им директором Архива АН СССР Г.А. Князевым. Эта схема, хотя и очень упрощенная, оказалась полезной. На ней были указаны дубы, посаженные, по преданию внучкой М.В.Ломоносова, С.А. Раевской на месте, где когда-то стоял дом М.В. Ломоносова, сгоревший, по словам Е.Н. Котляревской, в конце 1840-х гг. Однако это место показалось В.В. Данилевскому подходящим для расположения здесь не просто жилого дома, а одного из производственных зданий Усть-Рудицкой фабрики [7].



Рис.7. Реконструкция расположения основных сооружений фабрики М.В.Ломоносова в Усть-Рудице по состоянию на начало 1960-х годов.

- 1 - дом Ломоносова (участок 1);
- 2 – лаборатория – варка цветных стекол и горячая обработка (участок 7);
- 3 – мастерская; 4 – склад;
- 5 - вспомогательное производственное здание (3,4,5 – участок 6);
- 6-8 – вспомогательные приусадебные здания (участки 10,11 и 12);
- 9 – плотина (участки 2 и 20); 10 – водоспуск; 11 – ларевой прорез;
- 12 – ларь в прорезе;
- 13 – толчейно-шлифовальная мельница (участок 21);
- 14 – пильная мельница;
- 15 – мукомольная мельница;
- 16 – каменная дорога на остров; 17 – мост;
- 18 – остров, где производилась куренная операция;
- 19, 20 – вымощенная дорожка; 21 – дороги;
- 22 – каменная вымостка у береговой линии;
- 23 – водохранилище.

В результате раскопок было установлено, что важнейшим, наиболее распространенным видом продукции, вырабатывавшейся Ломоносовым на Усть-Рудицкой фабрике, были смальты (найдено более 25000 тянутых смальт и более 5000 пластинчатых).

### 1.3. Химический состав стекол и тиглей из Усть-Рудицы

#### 1.3.1. Химический анализ смальт (исследования 1950-х гг.)

В статье [12] излагаются результаты лабораторного исследования цветных стекол Ломоносова.

В табл.2 приводятся анализы семи цветных стекол Ломоносова в весовых процентах. Образцы №№ 1—3 и 5—7 представляют собой мозаичные стекла, применявшиеся Ломоносовым для изготовления мозаичных картин и, в частности, при создании «Полтавской баталии». Стекло 4 — один из образцов золотого рубина Ломоносом. Было высказано предположение, что рубиновые стекла, окрашенные соединениями золота, он использовал для изготовления изделий алого и гранатового цветов — запонок, подвесок к серьгам, стекляруса и т. п.

В табл. 3 представлены те же стекла №№ 1—3 и 5—7, пересчитанные на молекулярные составы; в левой половине таблицы находятся стеклообразующие компоненты ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ), в правой — красители ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

Сопоставление анализов мозаичных стекол позволяет отнести их по содержанию главнейших компонентов к трем группам:

- стекло №6 принадлежит к группе щелочных известково-кремнеземных стекол, в которых оксид свинца занимает подчиненное положение;
- стекла №№ 1, 5 и 7 – щелочные свинцово-известково-кремнеземные стекла, в которых существенную роль играет оксид свинца;
- стекла №№ 2 и 3 – свинцово-кремнеземные стекла; в них щелочи и оксид кальция играют второстепенную роль.

Таблица 2

Химический состав цветных стекол М. В. Ломоносова  
(в вес. процентах)\*

Окислы в %	№ 1 оранжево- красное	№ 2 сургучно- красное	№ 3 светлой охры	№ 4 желтовато- палевое	№ 5 голубое	№ 6 синее	№ 7 сиренево- синее
SiO <sub>2</sub> . . . . .	36,93	21,98	24,84	60,53	40,24	66,44	38,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	0,08	0,91	4,02		0,63	1,64	2,95
CaO . . . . .	3,28	0,14	1,34		3,40	3,60	6,84
PbO . . . . .	43,59	60,84	63,85	Много	40,82	2,42	37,91
MgO . . . . .	—	0,82	0,33		0,38	0,43	0,52
ZnO . . . . .	1,64	3,77	нет	[Содер- жится Au]	1,98	—	—
MnO . . . . .	—	—	—		—	—	1,21
CuO . . . . .	—	—	нет		1,20	9,80	нет
Cu <sub>2</sub> O . . . . .	6,19	9,45	„		—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	нет	—	3,19		нет	—	1,88
K <sub>2</sub> O . . . . .	6,90	1,64	2,54		7,92	15,08	9,23
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,95	—	нет		3,01	1,09	0,20
Σ . . . . .	99,56	99,55	100,11		99,58	100,50	99,56

\* Аналитики А. С. Запорожец (стекла №№ 1, 4, и 5) и Т. В. Терентьева (стекла №№ 2, 3, 6 и 7)

Таблица 3

Молекулярный состав мозаичных стекол М. В. Ломоносова

№№ стекла	SiO <sub>2</sub>	CaO	PbO	MgO	ZnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CuO	Cu <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sb <sub>2</sub> O
6	6,00	0,34	0,05	0,05	—	0,86	0,09	0,65	—	0,05	—	—
1	6,00	0,57	1,90	—	0,19	0,73	0,14	—	0,42	0,005	—	—
5	6,00	0,55	1,64	0,09	0,22	0,75	0,45	0,13	—	0,04	—	—
7	6,00	1,15	1,62	0,13	—	0,93	0,04	—	—	0,17	0,17	0,07
3	6,00	0,35	4,20	0,12	—	0,39	—	—	—	0,37	—	0,16
2	6,00	0,41	4,46	0,33	0,75	0,28	—	—	1,08	0,09	—	—

Составы шихт опытных стекол, находящиеся в «Лабораторном журнале», а также пометки Ломоносова в его «Лабораторных записях» показывают, что он применял способ «двухступенной», *раздельной (дифференцированной) варки стекол*. Сначала он спекал фритту, а затем добавлял к ней красители и плавил получившуюся смесь.

Можно высказать предположение, что стекла первой и второй группы были изготовлены на основе «белой фритты прозрачной из белого песку и поташу», Третья группа стекол, по-видимому, была изготовлена на основе «желтой фритты из сурику и желтого песку».

Зная сырьевые материалы, которые были в распоряжении Ломоносова, авторы статьи высказывают некоторые догадки, какими из них он воспользовался для получения изучавшихся ими образцов. Так, например, для окрашивания стекла № 1 в оранжево-красный цвет он мог применить медный купорос в восстановительной среде в сочетании с «животной щелочью» (аммиаком). Оксид цинка он мог ввести через «белый купорос» (серноокислый цинк). Для получения более яркой красной окраски в стекле № 2, по сравнению со стеклом № 1, он увеличивал содержание в шихте белого купороса и медных соединений. Оксид кальция попадал в стекла либо за счет примесей в поташе, либо вводилась специально в шихту известью или мелом. Непрозрачности («глухоты») Ломоносов добивался в ряде стекол применением сурьмяных соединений — возможно, «сурьмяной киноварью», т. е. сернистой сурьмой. Так, например, непрозрачность (глухота) стекол №№ 3 и 7 достигнута именно введением сурьмы, как это видно из анализа. Окраска стекла № 3 обусловлена, очевидно, оксидом железа из железного крокуса в окислительной среде, например путем добавки селитры. Окраска стекол №№ 5 и 6 обязана в большей степени соединениям меди, упоминавшимся ранее, но в данном случае в окислительной среде – например, в сочетании с селитрой.

Окраска стекла № 7, объясняющаяся наличием соединений железа и марганца, могла быть достигнута применением «пьемонтской магнезии» - двойным карбонатом магния и марганца — находившейся в распоряжении Ломоносова в сочетании с медным купоросом, а также селитрой для создания окислительной среды.

Особое положение занимает стекло № 4. Оно характерно своей двойной окраской: оно синее в проходящем свете и желтоватое («палевое») в отраженном. Такими свойствами, как известно, отличаются стекла, в которых окраска зависит от дисперсных частиц металла, находящегося в коллоидальном состоянии. В «Лабораторном журнале» Ломоносова среди стекол, окрашенных соединениями золота, находится именно такое

стекло — № 9, похожее на образец № 4. Анализ показал содержание золота в этом стекле.

### 1.3.2. Химический состав тиглей (исследования 1929 г.)

Ни один эксперимент Ломоносова не проходил без использования огнеупорных материалов. Из них были сделаны стеклоплавильные горшки и печи. Усть-Рудицкая фабрика была крупным промышленным предприятием, требующим сотни пудов огнеупорного сырья. Именно поэтому в не меньшем количестве, чем смальты, на ее месте можно найти остатки глины, часто с наплывами стеклообразной массы. Подобные образцы имеют большой интерес у исследователей творчества Ломоносова, одним из которых был Н.И.Сидоров [13]. В 1929 году ему удалось найти и проанализировать некоторые из них (Таб.4):

1. Два фрагмента стекловаренных тиглей из василеостровской химической лаборатории Ломоносова (обр.1 и 2);
2. Два фрагмента стекловаренных тиглей с оглазуренными стенками из Усть-Рудицкой фабрики (обр.3 и 4);
3. Два образца огнеупорных кирпичей из стекловаренных печей Усть-Рудицкой фабрики (обр.5 и 6);
4. Фрагмент огнеупорной подины с остатками зеленого стекла из стекловаренной печи Усть-Рудицкой фабрики (обр.7):

Таблица 4 . Химический состав огнеупоров, найденных Сидоровым.

	Химический состав, вес. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O
1	80,44	14,44	1,88	0,87	0,55	0,67
2	80,47	15,25	1,88	0,27	0,47	0,62
3	79,06	14,00	4,00	0,10	0,30	1,83
4	78,70	15,15	2,62	0,15	0,07	2,11
5	70,30	25,44	1,37	0,31	0,35	0,64
6	76,89	19,29	0,99	0,42	0,35	0,25
7	70,79	21,37	0,05	0,15	0,62	2,10

### 1.3.3. Химический анализ тиглей (исследования 1959 г.)

Результаты химического исследования заводских огнеупоров Ломоносова, найденных при раскопках в Усть-Рудице (1949-1953 гг.), приведены В.В.Данилевским в [9].

Таблица 5. Химический состав заводских огнеупоров (вес.%).

№	Химический состав, вес.%								Потери при прокаливании
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	
38	61,29	30,85	3,19	0,55	1,54	0,54	0,62	0,10	0,20
9	61,90	29,22	3,34	0,22	0,28	0,80	3,38	0,11	0,41
25	62,69	27,50	1,19	0,81	1,08	0,63	1,27	0,14	0,39
10	65,34	18,70	6,79	1,07	0,88	0,55	2,26	0,10	0,28
36	68,18	22,19	1,12	0,51	0,77	0,80	0,84	0,17	0,30
7	70,50	15,12	5,43	0,86	0,85	0,64	1,73	0,05	0,27
16	74,61	18,80	0,86	1,26	0,48	0,62	2,31	0,10	0,0
21	76,92	18,73	0,37	1,21	0,65	0,61	0,61	0,11	0,28
19	77,24	19,49	0,43	1,21	0,70	0,58	0,62	0,11	0,38
20	77,76	18,11	0,31	1,23	0,65	0,44	0,55	0,14	0,27
	61-78	15-31	0,3-7	0,2-1,3	0,3-1,5	0,4-0,8	0,5-3,4	0-0,2	

Анализ показал, что Ломоносов применял полукислые огнеупоры с типичным для них содержанием глинозема и кремнезема.

### 1.3.4. Исследование состава смальт инструментальными методами анализа (исследования 2011 г.)

В одной из статей [14] приводятся П.А.Тихоновым и М.В.Калининой результаты исследования химического состава смальт, найденных во время раскопок в Усть-Рудице (1949-1953 гг.).

Элементный химический анализ на шлифах или сколах образцов с использованием рентгеноспектрального микрозонда типа «Camebax».

Результаты анализа показали, что смальты представляют собой калиево-, кальциево-силикатные стекла с заметным содержанием оксида свинца. У синих и зеленых смальт содержание свинца более высокое – 3,2 атомн.%, а у красно-коричневых значительно ниже – 1,2 атомн.%.

В процессе исследования установлено, что, как правило, М.В.Ломоносов для окрашивания смальт использовал одновременно несколько хромофорных компонентов, которые присутствуют в незначительных количествах.

Так, например, в составе *красно-коричневой смальты* содержится 1,2 атомн.% Cu, 0,5 атомн.% Fe, 0,3 атомн.% Sb и следы кобальта. В составе *темно-синей смальты* содержится 0,5 атомн.% Cu, 0,4 атомн.% Sb, следы железа и кобальта. *Зеленая смальта* содержит 0,5 атомн.% Cu, 0,07 атомн.% Sb, следы никеля и кобальта. *Синяя смальта* содержит 0,1 атомн.% Fe, 0,03 атомн.% Ni и столько же Co.

#### **1.4. Современные методы исследования, используемые в работе**

##### **1.4.1. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия**

Рентгенофлуоресцентный анализ относят к категории элементных анализов. В область определяемых входят элементы от Be до U включительно. Граница обнаружения зависит от атомной массы элемента, например, для фосфора граница обнаружения составляет 0.01 мас.%, для элементов начала V периода оценивается в 0.0002 мас.%.

Метод характеризуют высокая экспрессность и относительно простая пробоподготовка, нет ограничений по физическим свойствам и химическому составу объекта исследования. Метод может выступать, как неразрушающий, т.е. в процессе анализа с образцом не происходит никаких химических изменений. Пороговую чувствительность во многих случаях ограничивает фон, который создают рассеянные рентгеновские лучи.

##### **1.4.1.1. Физико-химические основы рентгенофлуоресцентного метода.**

Физическую сущность рентгенофлуоресцентного метода можно объяснить классической моделью взаимодействия фотонного излучения с атомом вещества, схематично изображенной на рис.8 [15].

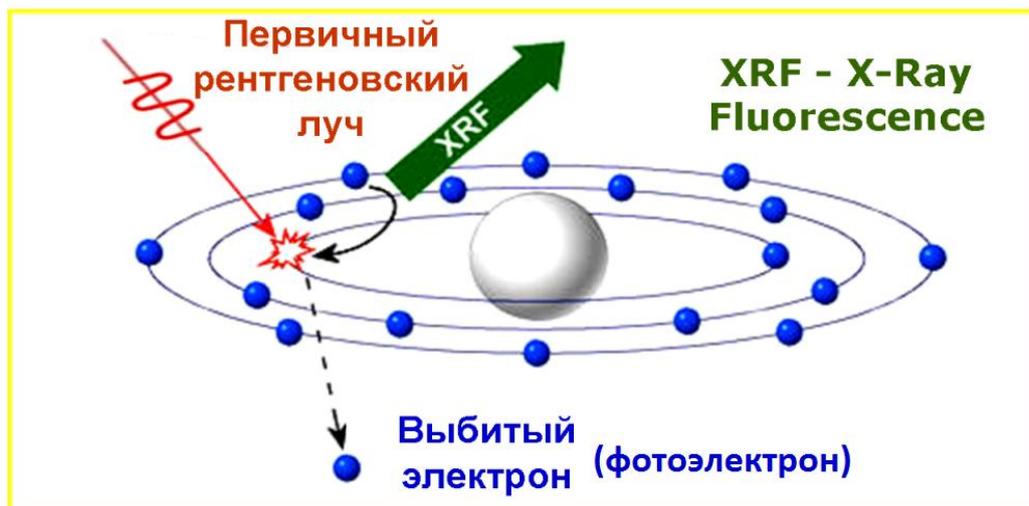


Рис.8. Схема процесса возникновения вторичного рентгенофлуоресцентного излучения.

Квант электромагнитного излучения испускается при переходе электрона с одной из удаленной от ядра оболочки на более близкую к ядру оболочку, вакантную оболочку (после выбивания электрона первичным рентгеновским квантом высокой энергии). Энергия излученного кванта определяется разностью энергетических уровней, между которыми произошел переход электрона – это называется характеристическим рентгеновским излучением. В результате бомбардировки атомов образца первичными рентгеновскими квантами, исходящими из рентгеновской трубки, выбивается один из электронов атома с одной из ближайших к ядру оболочек - К, L, М и образуется вакансия на соответствующей оболочке, атом переходит в возбуждённое состояние, сопровождающееся ионизацией определённого уровня. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время (порядка  $10^{-7}$  сек), после чего возвращается в основное состояние. При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде характеристического рентгеновского излучения, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек, при этом они могут испускаться (Оже-эффект). Каждый атом испускает Оже-электрон с энергией строго определённого значения. Например, железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны  $K\alpha = 6,4$  кэВ [16]. Далее, соответственно, по энергии квантов судят о химическом состоянии элемента.

Процесс возбуждения рентгеновской флуоресценции носит вероятностный

характер, т.е. возникновение разных линий обуславливается вероятностью соответствующих переходов, и этим определяется расположение и интенсивность различных линий спектра. При жестком электромагнитном облучении образца первичный квант  $E_1$  может выбить электрон на К- оболочке с образованием вакансии, которая мгновенно заполняется электроном с L-, M-, и т.д. оболочек, что приводит к появлению *вторичного (характеристического) рентгеновского кванта* (Рис.8.)

В процессе возбуждения электронов и появления вторичного фотонного излучения одновременно участвует огромное число атомов, в то же самое время происходят различные переходы, но вероятность перехода с ближайшего (L) уровня несколько раз выше, поэтому излученных квантов  $E_2$ , определяемых переходом L-K, в то же число раз больше, чем для случаев перехода M-K -  $E_3$ . Интенсивность (или «яркость») возникающих при этом линий вторичного рентгеновского спектра различна в той же пропорции. Все линии, образующиеся при заполнении вакансии на К-уровне, относятся к так называемой К-серии, а внутри серии эти линии обозначаются буквами греческого алфавита:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... Переходу L-K отвечает  $K_\alpha$ -линия, переходу M-K отвечает  $K_\beta$ -линия и т.д. Аналогично, при образовании вакансии на L-оболочке и дальнейшем ее заполнении образуются линии, называемые L-серией. И здесь также линии обозначаются греческими буквами:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Переход M-L дает  $L_\alpha$ -линию, переход N-L дает  $L_\beta$  линию, переход O-L дает  $L_\gamma$ -линию. По тому же принципу классифицируют и линии: M, N, O и т.д. серий (Рис.9.).

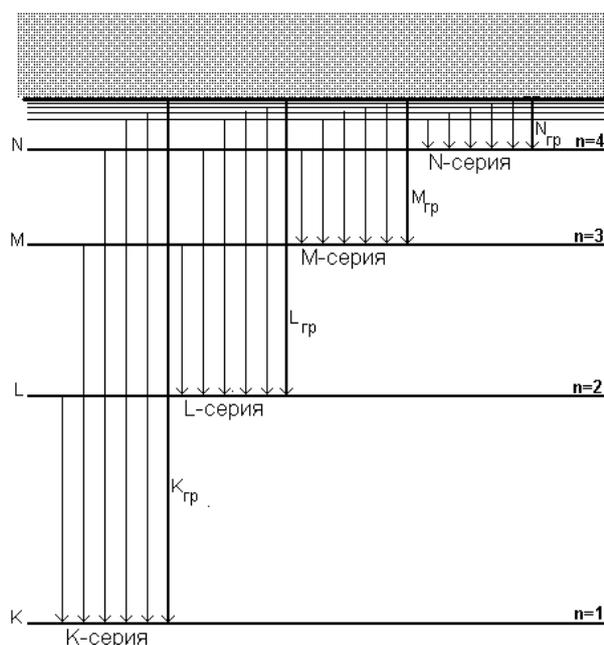


Рис.9. Схема возможных переходов.

Идентификация состава анализируемого вещества пробы производится по характеристическим спектральным линиям, представленным в справочной литературе по наиболее вероятным электронным переходам с учетом особенностей строения конкретных атомов.

#### 1.4.1.2. Блок-схема рентгенофлуоресцентного спектрометра

Установка для рентгенофлуоресцентного анализа состоит из источника первичного излучения, возбуждающего вторичный рентгеновский спектр (наиболее распространенным источником является рентгеновская трубка). Для генерации излучения нужен высоковольтный источник питания и питание для нити накала рентгеновской трубки. Первичный пучок жесткого рентгеновского излучения, падая на образец, возбуждает в нем флуоресцентное излучение. Прежде чем зарегистрировать данное излучение необходимо разложить его по энергиям. Для этой цели используют кристаллы-анализаторы (рис.10.) [17].

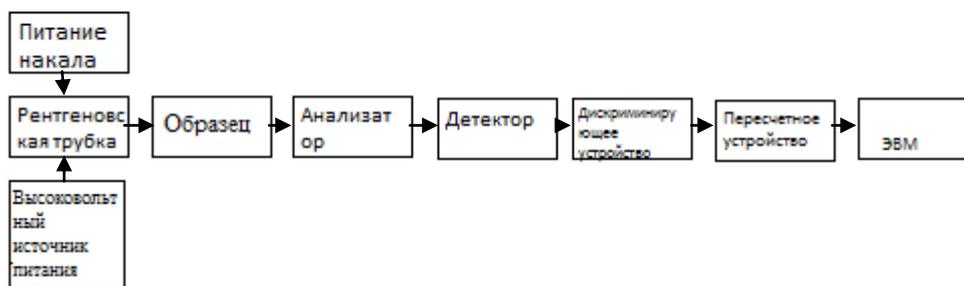


Рис.10.

Зарегистрированный сигнал фиксируется пересчетным устройством и обрабатывается на компьютере соответствующим пакетом прикладных программ.

#### *1.4.2. Растровая электронная микроскопия*

Электронная микроскопия позволяет:

1. Непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений от  $10\times$  до  $50\,000\times$  и выше с достаточно высоким разрешением, тем самым она позволяет определить структуру исследуемого образца.

2. Провести локальный количественный анализ.

Главное преимущество элементного анализа с помощью электронных микроскопов – его высокая локальность. На сегодняшний день нет более локального метода элементного анализа. Однако, в силу рассеивания электронов пучка в образце, эффекта вторичной флуоресценции и т.п., минимальный размер анализируемой области составляет порядка 1 мкм, что на порядки больше, чем стандартное разрешение РЭМ изображения во вторичных электронах. Размер области генерации характеристического рентгена в образце (т.е. область анализа) зависит от тока пучка, от ускоряющего напряжения в нем, от материала образца (его среднего атомного номера) и его пористости. Тем не менее, локальность элементного анализа не превышает 10 мкм, а в отдельных случаях может составлять и несколько десятков нанометров. Основным недостатком является высокий предел обнаружения большинства элементов - не больше 0,1-0,5 вес.%.

##### *1.4.2.1. Физико-химические основы растровой электронной микроскопии*

Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов–зондом. Как показано на Рис. 11., в результате взаимодействия электронов (1) с образцом (веществом) (2) генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных (3), вторичных (4), Оже-электронов (5), поглощенных (6), прошедших через образец (7), а также излучений: катодолуминесцентного (8) и рентгеновского (9).

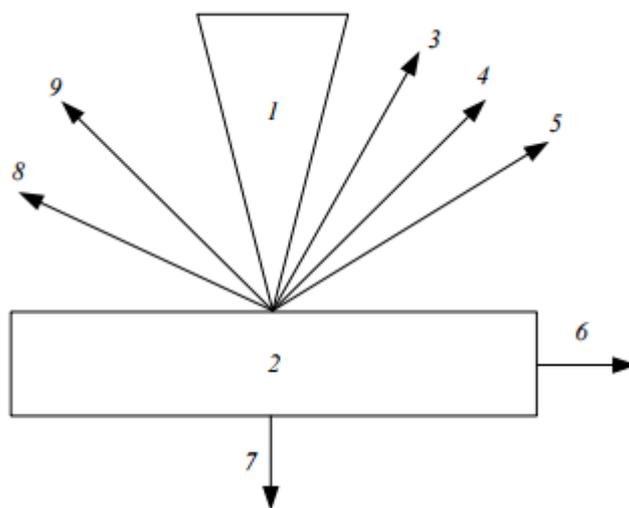


Рис. 11. Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом: 1 – электронный луч; 2 – объект; 3 – отраженные электроны; 4 – вторичные электроны; 5 – Оже-электроны; 6 – ток поглощенных электронов; 7 – прошедшие электроны; 8 – катодолуминесцентное излучение; 9 – рентгеновское излучение

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации. Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется:

- 1) площадью сечения или диаметром зонда;
- 2) контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой;
- 3) областью генерации сигнала в образце.

**Отраженные электроны.** Они образуются при рассеивании первичных электронов на большие (до  $90^\circ$ ) углы в результате однократного упругого рассеивания или в результате многократного рассеивания на малые углы. В конечном итоге первичные электроны, испытав ряд взаимодействий (возбуждение, ионизация, тормозное излучение) с атомами образца и теряя при этом энергию, изменяют траекторию своего движения и покидают поверхность образца. Размеры области генерации отраженных электронов значительны и зависят от длины пробега электронов в материале образца. Протяженность области возрастает с увеличением ускоряющего первичные электроны напряжения и уменьшения среднего атомного номера  $Z$  элементов, входящих в состав образца. Протяженность области может изменяться от 0,1 до 1 мкм. Электроны, потерявшие в процессе отражения часть

энергии, покидают образец на относительно больших расстояниях от места падения электронного зонда. Соответственно сечение, с которого получают сигнал, будет существенно больше сечения зонда. Поэтому разрешение РЭМ в режиме регистрации отраженных электронов небольшое и изменяется от десятков нанометров при работе с невысокими ускоряющими напряжениями и тяжелыми материалами до сотен нанометров при работе с большими ускоряющими напряжениями и легкими материалами. *Важной особенностью эмиссии отраженных электронов является ее зависимость от атомного номера бомбардируемых элементов.* Если атомный номер атомов материала в точке падения первичного пучка высокоэнергетических электронов мал (легкие атомы), то образуется меньшее количество отраженных электронов с малым запасом энергии. В областях образца, содержащих высокую концентрацию атомов с большим атомным номером (*тяжелые атомы*), большее число электронов отражается от этих атомов и на меньшей глубине в образце, поэтому потери энергии при их движении к поверхности меньше<sup>1</sup>. Эти закономерности используются при получении изображений в отраженных электронах.

**Вторичные электроны.** Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, выбивание периферийных электронов, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец в виде *вторичных электронов*. Они характеризуются очень малой энергией (до 50 эВ) и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1–10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда. Вторичные электроны (до 50%) обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность порядка 5–10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся

---

<sup>1</sup> Потеря энергии первичного пучка электронов на тормозное излучение вблизи тяжелых ядер.

вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения – размытие по краям. Для ее исправления в РЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удастся.

**Поглощенные электроны.** При воздействии зонда часть генерируемых электронов остается в объеме образца. Так, при энергиях первичного пучка 10–20 кэВ примерно 50% (от общего числа образующихся вторичных и отраженных электронов) достигает поверхности образца и покидает ее. Оставшиеся электроны образуют ток поглощенных электронов (см. рис. 11.). Его величина равна разности между током зонда и токами отраженных и вторичных электронов. Эта разность является сигналом для получения изображения, на которое оказывают влияние как топографический, так и композиционный эффекты. Поглощенные электроны генерируются в большом объеме. Разрешающая способность при получении изображений в этом случае имеет такой же порядок, как и для отраженных электронов. Данный метод получения изображений используется редко из-за малой разрешающей способности [18].

#### *1.4.2.2. Устройство растрового электронного микроскопа*

Схема растрового электронного микроскопа приведена на Рис. 12. Он состоит из следующих основных узлов: электронной пушки (1–3), эмиттирующей электроны; электроннооптической системы (4–10), формирующей электронный зонд и обеспечивающей его сканирование на поверхности образца (12); системы, формирующей изображение (11–17). РЭМ имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разряжения (3) ( $\sim 10$  Па) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т. д.), обеспечивающие установку и перемещение образца.

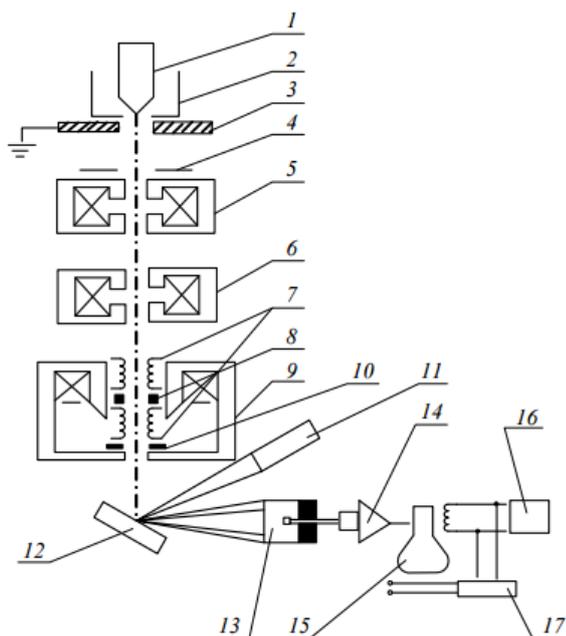


Рис. 12. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа: 1 – катод; 2 – цилиндр Венельта; 3 – анод; 4, 10 – диафрагмы; 5, 6, 9 – электромагнитные линзы; 7 – электромагнитная отклоняющая катушка; 8 – стигматор; 11 – рентгеновский спектрометр; 12 – образец; 13 – вторичные электроны; 14 – усилитель; 15 – электронно-лучевая трубка; 16 – генератор развертки; 17 – блок управления увеличением

Электронная пушка состоит из катода 1, цилиндра Венельта 2 и анода 3. Обычно в качестве катода используется вольфрамовая V-образная проволока. При нагреве катода прямым пропусканием тока происходит термоэмиссия электронов. Электроны ускоряются напряжением, приложенным между катодом и анодом, которое можно изменять от 1 до 50 кВ. Цилиндр Венельта имеет высокий отрицательный потенциал и служит для регулировки потока электронов. Пучок электронов от пушки проходит через три электромагнитные линзы 5, 6, 9. Фокусировка потока электронов осуществляется магнитным полем, имеющим осевую симметрию. Оно создается электромагнитной линзой, которая представляет собой соленоид. Магнитное поле возникает при пропускании электрического тока через обмотку соленоида, концентрируется с помощью так называемого полюсного наконечника и воздействует на проходящий через него поток электронов. Фокусное расстояние линзы можно плавно регулировать путем изменения силы тока в обмотке соленоида. В системе имеются две диафрагмы 4, 10, ограничивающие расходимость

пучка электронов. Несовершенства электронной оптики, как указывалось ранее, оказывают влияние на разрешающую способность микроскопа.

Образец (12) крепится на предметном столике, который может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях, допускает наклон образца до  $90^\circ$  к электронно-оптической оси и вращение вокруг оси от 0 до  $360^\circ$ . Электронный пучок, сфокусированный на поверхности образца, вызывает появление отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые используются для получения изображения поверхности образца. Эти сигналы улавливаются специальными детекторами. На схеме РЭМ (см. рис. 12.) представлен только один из возможного набора тип детектора, используемый для регистрации вторичных электронов (13). В детекторе поток электронов преобразуется в электрический сигнал (импульс). После прохождения тока через усилитель (14) модулируется яркость экрана. Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.) [18].

## II. Экспериментальная часть

### 2.1. Описание образцов

В качестве объектов исследования были взяты образцы, найденные во время экспедиции в Усть-Рудицу учениками Ломоносовской гимназии (обр.1-4) и сотрудником СПбГУ, Калининым Евгением Олеговичем (обр.5-6). Описание внешнего вида и характера исследования представлено в таблице 6.

Таблица 6. Описание образцов.

№ обр.	Фото	Описание	Методы анализа	
			РФС	РЭМ
1		Неопределенная форма; Светло-охровый цвет; Пористая структура; Размеры: 60x30x30 мм; Наплыв стеклообразной массы (СМ) непрозрачный, полихромный (с одной стороны)	поверхность, не покрытая СМ (1г <sup>1</sup> )	1.поверхность, не покрытая СМ(1г) 2.поверхность, покрытая СМ(1с <sup>2</sup> )
2		Неопределенная форма; Светло-серый цвет; Пористая структура; Размеры: 60x30x40мм; Наплыв СМ прозрачной, светло-зеленой (с одной стороны)	поверхность, не покрытая СМ(2г)	1.поверхность, не покрытая СМ(2г) 2.поверхность, покрытая СМ(2с)
3		Неопределенная форма; Светло-серый цвет; Пористая структура; Наплыв СМ полихромный, темных оттенков (с двух сторон)	1.поверхность, не покрытая СМ(3г) 2.поверхность, покрытая СМ(3с)	1.поверхность, не покрытая СМ(3г) 2.поверхность, покрытая СМ, с двух сторон (3с)
4		Неопределенная форма; Светло-серый цвет; Пористая структура; Размеры: 110x95x60 мм; Наплыв СМ светлых оттенков (с одной стороны), светло-зеленый (в виде нитеобразных прожилок).	1.поверхность, не покрытая СМ, с двух сторон (4г) 2.поверхность, покрытая СМ, с двух сторон (4с)	1.поверхность, не покрытая СМ(4г) 2.поверхность, покрытая СМ, с двух сторон (4с)
5		Неопределенная форма; Голубовато-фиолетовый непрозрачный цвет;	1)поверхность 2)таблетка	-
6		Неопределенная форма; Голубой, непрозрачный цвет; Масса – 1,6448 г.; Размеры: 20x13x5 мм	1)поверхность 2)таблетка	-

<sup>1</sup> г – поверхность образца, непокрытая стеклообразной массой;

<sup>2</sup> с – поверхность образца, покрытая стеклообразной массой.

## 2.2. Результаты исследований

### 2.2.1. Растровая электронная микроскопия

С помощью РЭМ могут исследоваться как шлифы, так и поверхности объектов. Образцы должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании не проводящих ток материалов – диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т. д. Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука.

Перед проведением РЭМ образцы №1-4 были очищены спиртовым раствором, затем на их поверхность нанесли пленку благородного металла.

Рассмотрим процедуру получения результатов анализа в РЭМ. С образца делается  $n$ -ое количество снимков (для образца 3  $n=3$ (глиняная поверхность)+9 (поверхность с напылом стеклообразной массы)).

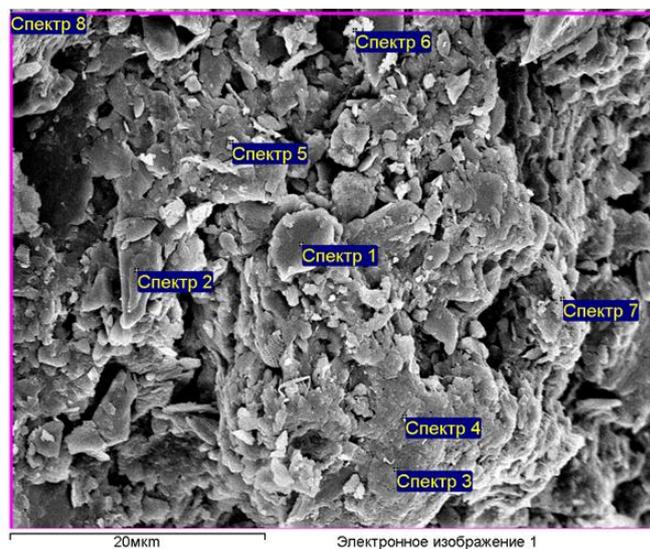


Рис.15. Снимок поверхности образца 3г.

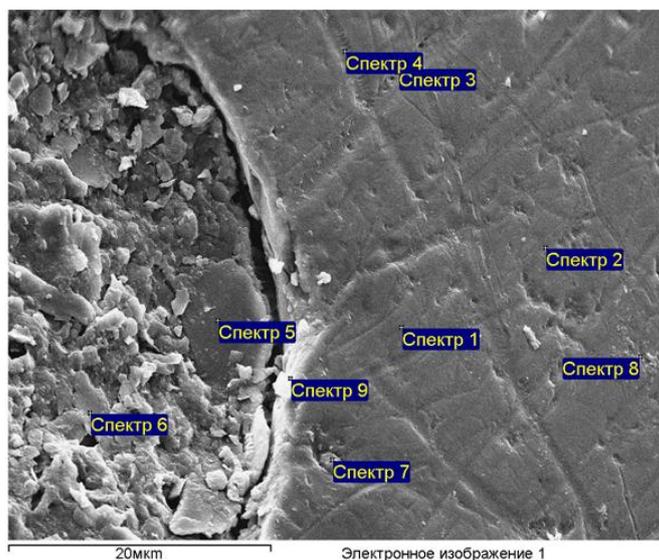


Рис.16. Снимок с поверхности образца 3с.

Из представленных снимков видно, что образец глины имеет кристаллическую структуру, а стекла – аморфную, что соответствует химической природе исследованных веществ. На каждом рисунке обозначены точки, с которых были сняты спектры, характеризующие локальный состав образцов.

Полученные результаты анализа для образца 3 г (рис.15) представлены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты РЭМ для образца 3г (Рис.15) в вес.%.

Спектр	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Спектр 1	17.36	0.00	41.55	0.00	0.41	16.84	18.87	0.69	0.29	3.99
Спектр 2	20.41	0.00	41.43	0.12	0.07	13.69	15.62	6.42	0.00	2.24
Спектр 3	25.13	1.94	41.17	1.06	0.60	6.47	12.57	1.03	0.78	9.23
Спектр 4	27.33	4.33	38.62	0.00	1.52	4.88	9.47	1.25	0.47	12.13
Спектр 5	14.46	0.75	48.30	0.00	0.37	4.97	23.84	1.33	0.45	5.52
Спектр 6	13.29	0.82	50.95	0.15	3.95	10.15	13.54	0.58	0.00	6.58
Спектр 7	34.80	3.00	37.26	0.15	0.64	3.60	7.62	0.77	1.01	11.14
Спектр 8	20.46	2.43	44.83	0.38	0.81	6.16	12.88	1.77	0.70	9.59
Среднее	21.66	1.66	43.01	0.23	1.05	8.35	14.30	1.73	0.46	7.55
Станд.	7.17	1.54	4.70	0.36	1.25	4.75	5.17	1.94	0.36	3.52
Отклонение										

Данные таблицы свидетельствуют о довольно большом разбросе результатов количественного состава для разных точек поверхности. Причина в том, что РЭМ является локальным методом анализа. Он позволяет отслеживать неоднородность образцов и рассматривать влияние различных условий на формирование стекла. Поэтому помимо анализа с разных точек поверхности, выбирают те участки поверхности, которые имеют наибольшее сходство по структуре образца и проводят анализ по этим участкам. Полученные результаты представляются в файлах под названием «аналит». Подобного рода данные для обсуждаемого образца представлены в табл.8.

Таблица 8. Результаты РЭМ образца 3г в вес.% (аналит).

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Спектр 1	22.38	45.49	0.30	0.74	6.35	12.99	1.71	0.49	9.55
Спектр 2	21.82	45.64	0.33	0.72	6.34	13.76	1.76	0.54	9.10
Спектр 3	21.31	46.50	0.27	0.70	6.83	13.87	1.84	0.57	8.12
Спектр 4	22.40	46.25	0.27	0.67	6.06	13.82	1.76	0.58	8.20
Спектр 5	22.34	46.73	0.30	0.64	6.44	14.82	1.73	0.67	6.33
Среднее	22.05	46.12	0.29	0.69	6.40	13.85	1.76	0.57	8.26
Станд.	0.48	0.54	0.02	0.04	0.28	0.65	0.05	0.07	1.23
Отклонение									

Результаты РЭМ, представленные в табл.8, характеризуют усредненный аналитический состав образца. Они имеют меньший разброс по сравнению с данными предыдущей таблицей (максимальная относительная ошибка составляет 15%), поэтому в дальнейшем мы будем использовать данные этого типа.

Полученные методом РЭМ результаты анализов образцов 1-4 представлены в табл.9.

Таблица 9. Результаты анализа образцов 1-4 методом РЭМ (вес.% элемента).

Образец.	%C	%O	%Si	%Al	%Fe	%K	%Na	%Ca	%Mg	%Pb	%Cu
1г	20.80	47.98	18.14	8.11	2.48	1.23	0.30	0.51	0.46		
2г	13.77	47.95	22.08	6.40	3.17	1.92	-	-	0.38		
3г	22.05	46.12	13.85	6.40	8.26	1.76	0.29	0.57	0.69		
4г	10.91	51.33	23.31	9.85	2.53	1.21	-	0.44	0.42		
1с	19.36	43.89	18.99	7.89	5.41	2.45	0.42	0.78	0.82		
2с	24.80	44.25	14.76	1.90	3.81	4.68	0.39	2.08	0.38		2.69
3с	13.67	46.66	17.20	1.92	6.98	4.85	0.59	2.69	0.32	5.13	
3с(1)	22.15	36.85	12.26	2.64	8.56	4.92	0.87	2.37	0.36	8.53	
4с	15.14	47.41	21.76	3.75	4.09	5.36	0.52	1.10	0.64		
4с(2)	11.18	47.95	23.72	3.89	4.75	6.03	0.45	1.21	0.83		

Содержание кремния в исследуемых образцах варьируется в интервале от 12 до 24 весовых %%. В глинах, которые могут относиться к остаткам тигельной части, как правило, более высокое содержание алюминия, чем в наплывах стеклообразной массы, что вполне ожидаемо – это более термостойкие материалы. Образцы с наплывами стекла (№3с и №4с) содержат более высокое, по сравнению с глинами, количество калия, кальция, железа. Состав образцов со стекольными наплывами позволяет относить их к группе щелочных известково-кремнеземных стекол. Для образцов 3с и 4с проведены съемки с различных участков. Качественный состав совпадает. В количественном составе результаты для образца 4с хорошо сходятся между собой, для образца 3с наблюдается существенные расхождения по кремнию, алюминию, железу, углероду. Объяснение состоит, скорее всего, в том, что в тигле, частью которого предположительно является образец 3с, проводили опытные варки со значительным варьированием количеств добавляемых оксидов, в то время как в тигле, частью которого является образец 4с, количества добавляемых оксидов имели большее сходство.

### 2.2.2. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Используя установку марки «Shimadzu» серии XRF-1800, проведен анализ поверхности образцов 1-4. Съемки проводились на воздухе, без специальной пробоподготовки.

Результаты анализа образцов 1-4, полученные методом РФС, представлены в табл. 10 в вес. % оксидов.

Таблица 10. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов 1-4 (с) и 3,4 (г).

Химический состав	Показатели, вес. %%						
	1г	2г	3г	4г	3с	4с	4с
SiO <sub>2</sub>	64.30	60.39	66.48	71.27	50.33	67.48	68.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.89	32.47	28.01	26.51	7.23	18.95	17.57
K <sub>2</sub> O	2.88	2.09	1.78	0.95	13.14	6.33	8.82
CaO	0.47	0.24	0.38	0.40	4.61	4.03	2.05
MgO	2.30	1.82	1.36	-	-	1.90	2.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.70	1.73	1.11	0.62	2.88	0.75	0.67
MnO	0.03	-	-	-	0.41	0.29	0.37
TiO <sub>2</sub>	0.42	0.51	0.48	0.25	-	0.21	0.21
Rb <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	-	-	0.03	0.03
SrO	0.01	-	0.01	-	0.03	0.01	0.01
ZrO <sub>2</sub>	0.02	0.03	0.02	-	0.03	0.01	0.02
PbO	-	0.02	0.02	-	7.43	-	0.02
CuO	-	-	0.01	-	0.26	-	0.01
ZnO	-	-	-	-	-	-	0.01
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0.02	-	-	-
BaO	0.15	0.38	0.14	-	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0.10	0.31	0.20	-	7.91	-	-
Na <sub>2</sub> O	2.72	-	-	-	2.67	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	2.59	-	-
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.45	-	-
OsO <sub>4</sub>	-	-	-	-	0.05	-	-

Качественное сравнение результаты РФС и РЭМ, показывает сходство по элементам. Более широкий набор определяемых в результатах РФС элементов связан с обработкой операторами спектров по аналитической значимости элементов.

Для количественного сопоставления данных двух методов необходимо провести пересчет результатов элементного анализа в РЭМ на оксидный состав.

Остановимся на этом особо.

### 2.3. Обработка результатов анализа РЭМ

Для дальнейшего сравнения результатов анализов методами РФС и РЭМ необходимо произвести пересчет результатов РЭМ, то есть перейти от элементного состава к оксидному. Разберем подробнее процедуру пересчета, результаты которой представлены в табл.12 на примере образца 1г. При получении результатов РЭМ обнаружено две проблемы: а) наличие высокого содержания углерода, который методом РФС не был зарегистрирован; б) определяемого количества кислорода не достаточно для того, чтобы перевести все элементы к оксидам. В связи с этими двумя проблемами пересчет проводился в двух приближениях:

#### I. Без учета углерода

$$n(\text{Э}) = \frac{\text{Вес.}\%(\text{Э})}{M(\text{Э})}$$

1. Рассчитать количество моль каждого элемента.
2. Рассчитать количество моль кислорода, связанного с каждым элементом, кроме углерода.
3. Рассчитать число моль соответствующих оксидов.
4. Рассчитать массу оксидов.
5. Суммируя массы оксидов, перейти к расчету вес.% каждого оксида.

Результаты пересчета состава в первом приближении представлены в таблице 11.

Таким образом, в первом приближении не учтен не только углерод, но и остаточное количество кислорода ( $n_{\text{Оост}} = n_{\text{Оисх}} - n_{\text{О1приб}} = 3 - 1,878 = 1,122$  моль).

#### II. Остаточное количество кислорода относится к оксиду углерода.

6. По количеству остаточного кислорода рассчитать количество оксида углерода ( $\text{CO}_2$ ).
7. Пересчитать вес.% всех оксидов с учетом оксида углерода.

Таблица 11. Результаты РЭМ для образца 1г.

Э	первое приближение						второе приближение			
	Вес. %	nЭ	nO	покс	мокс	%окс	nO	покс	мокс	%окс
C	20,80	1,733					1,122	0,561	24,694	28,62
O	47,98	3,000								
Na	0,30	0,013	0,007	0,007	0,404	0,66	0,007	0,007	0,404	0,47
Mg	0,46	0,019	0,019	0,019	0,767	1,24	0,019	0,019	0,767	0,89
Al	8,11	0,300	0,451	0,150	15,319	24,87	0,451	0,150	15,319	17,75
Si	18,14	0,648	1,296	0,648	38,871	63,10	1,296	0,648	38,871	45,04
K	1,23	0,032	0,016	0,016	1,482	2,41	0,016	0,016	1,482	1,72
Ca	0,51	0,013	0,013	0,013	0,714	1,16	0,013	0,013	0,714	0,83
Fe	2,83	0,051	0,076	0,025	4,043	6,56	0,076	0,025	4,043	4,68
Сумм			1,878		61,600		3,000		86,294	

При пересчете на оксидный состав во втором приближении остается недоучтенный углерод ( $n_{\text{Сост}} = n_{\text{Сисх}} - n_{\text{С2приб}} = 1,733 - 0,561 = 1,172$  моль), весовой % которого составляет 14, 06.

Пересчет для других образцов так же показал недоучтенный углерод (5-17 вес.%). Углерод может входить в состав карбонатов, но методы высокотемпературной обработки сопровождаются удалением карбонатного углерода в виде  $\text{CO}_2$ . Может быть углерод органического или остаточного происхождения – сажа, образовавшаяся в материале после пожаров, а они бывали в этих краях неоднократно и имели, как природное, так и антропогенное происхождение. Помимо этого стоит иметь в виду, что многие варки стекол на фабрике Усть-Рудица носили экспериментальный характер, поэтому стекла могли быть «недоваренными», то есть смесь может быть неоднородной, а некоторые соли могли не до конца разложиться на соответствующие оксиды металла и неметалла.

Углерод является самым легким элементом в диапазоне определяемых методом РФС, поэтому он является самым труднодетектируемым и вероятность правильности определения его количества крайне мала. Также многокомпонентность исследуемых образцов, неизвестность их химического состава, отсутствие стандартных образцов способствуют снижению этой вероятности. Поэтому углерод исключается из перечня определяемых элементов методом РФС заблаговременно. В связи с этим сравнение результатов РФС в дальнейшем производится с пересчитанными в первом приближении результатами РЭМ.

### **III. Обсуждение результатов анализа**

#### **3.1. Образцы огнеупорных материалов**

##### *3.1.1. Сопоставление результатов РФС и РЭМ для образцов 1-4 (г)*

В таблице 12 представлены результаты РФС и РЭМ для образцов №1-4 с глиняной поверхности. Как известно, глина имеет кристаллическую структуру, а значит более однородный состав по объему образца. Исходя из этой точки зрения, предполагается, что и результаты анализа будут иметь большую сходимость по сравнению с анализом аморфных тел, которыми являются стекло и смальта, а значит, сравнение именно этих данных в большей степени сможет отразить возможности РФС и РЭМ для анализа археологических объектов исследования.

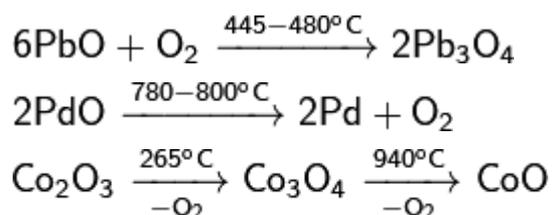
Таблица 12. Результаты РФС и РЭМ для поверхности образцов 1-4 (1г,2г,3г,4г)  
(вес.%% оксидов)

оксиды	1г		2г		3г		4г			Интервал значений	
	РФС	РЭМ	РФС	РЭМ	РФС	РЭМ	РФС		РЭМ	РФС	РЭМ
SiO <sub>2</sub>	64,30	63,10	60,39	63,16	66,48	51,43	71,27	69,63	66,84	60-71	51-66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,90	24,87	32,47	27,23	28,01	20,95	28,51	26,25	24,90	22-32	20-27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,70	6,56	1,73	6,04	1,11	20,45	0,62	0,64	4,84	0,5-4	5-20
MgO	2,30	1,24	1,82	0,59	1,36	1,39		1,50	0,66	1-2	0,5-1,5
K <sub>2</sub> O	2,88	2,41	2,09	2,98	1,78	3,72	0,95	1,05	1,95	1-3	2-4
Na <sub>2</sub> O	2,72	0,66				0,68					
CaO	0,47	1,16	0,24		0,38	1,38	0,40	0,39	0,82	0,2-0,5	0,8-1,4
TiO <sub>2</sub>	0,42		0,51		0,48		0,25	0,27			
BaO	0,15		0,38		0,14			0,25			
SO <sub>3</sub>	0,10		0,31		0,20						
MnO	0,03										
ZrO <sub>2</sub>	0,02		0,03		0,02			0,02			
Rb <sub>2</sub> O	0,01		0,01		0,01						
SrO	0,01				0,01						
PbO			0,02								
PdO					0,02						
CuO					0,01						
FeO											
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							0,02				

Сравнивая результаты РФС и РЭМ, видим, что результаты качественного анализа сопоставимы друг с другом относительно оксидов, количество которых превышает 0,4 вес.%. Количественный анализ имеет для некоторых оксидов,

преимущественно для тех, чей вес.% невелик (оксиды Ca, Na, Mg), большой разброс, что можно объяснить тем, что, во-первых, предел обнаружения в РЭМ колеблется в пределах 0,1-0,5 вес.%, во-вторых, в РФС анализируют большую по площади поверхность ( $\approx 1 \text{ см}^2$ ), чем в РЭМ ( $\approx 0,05 \text{ см}^2$ ).

Наличие оксидов Zr, Rb, Sr, Cu в столь малых количествах говорит, скорее всего, о том, что они являются природными примесями исходного силиката<sup>1</sup>. А вот оксиды Pb(II), Pd(II) и Co(III) при варке стекла перешли бы в другие формы:



Но необходимо помнить о том, что эти образцы могли пролежать в земле более 200 лет, а значит, они могли «обрасти» привнесенными элементами. Более того, следует учитывать, в данной работе, скорее всего, исследуются бракованные материалы неудавшихся плавок стекла.

### 3.1.2. Сравнение результатов РФС и РЭМ образцов 1-4(г) с литературными данными

Таблица 13. Сопоставление Результаты РФС и РЭМ образцов 1-4 (г) с и литературные данные (вес.%% оксидов).

Оксиды	РФС	РЭМ	1959 г. [7]	1929 г. [13]
SiO <sub>2</sub>	60-71	51-66	61-78	70-80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22-32	20-27	15-31	14-25,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-4	5-20	0,3-7	0-4
MgO	1-2	0,5-1,5	0,5-3,4	0,3-0,7
K <sub>2</sub> O	1-3	2-4		0,2-2

При сравнении полученных данных с литературными наблюдается крайне высокое содержание SiO<sub>2</sub> (~50-80%) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~14-32%) и в исследуемых образцах, и в

<sup>1</sup> Анализ химического состава песка, который использовался М.В. Ломоносовым на Усть-Рудицкой фабрике, предмет дальнейших исследований.

литературных данных, что не противоречит принадлежности объектов исследования к огнеупорным материалам Ломоносова.

### 3.1.3. Сравнение результатов РФС и РЭМ для образцов 3с и 4с

Таблица 14. Данные сравнительного анализа результатов РФС и РЭМ для образцов 3с и 4с (вес.%% оксидов).

	Образец 3с			Образец 4с			
	РФС	РЭМ		РФС		РЭМ	
SiO <sub>2</sub>	50,330	54,71	40,72	67,480	68,102	67,58	67,32
K <sub>2</sub> O	13,135	8,68	9,19	6,334	8,817	9,36	9,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,226	5,38	7,73	18,946	17,566	10,27	9,73
PbO	7,429	9,10	15,80		0,017		
SO <sub>3</sub>	7,905						
CaO	4,614	5,59	5,14	4,031	2,053	2,23	2,24
Na <sub>2</sub> O	2,667	1,18	1,82			1,02	0,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,592						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,880	14,80	18,95	0,751	0,665	8,47	8,99
CuO	0,258				0,014		
MnO	0,409			0,293	0,370		
MgO		0,55	0,65	1,900	2,120	1,08	1,28
ZnO					0,012		
TiO <sub>2</sub>				0,214	0,212		
SrO	0,031			0,014	0,013		
Rb <sub>2</sub> O				0,027	0,025		
ZrO	0,028			0,011	0,016		
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,446						
OsO <sub>4</sub>	0,049						

Стекло и смальта представляют главный интерес для исследований, поэтому остановимся подробнее на природе исследуемых образцов:

### **А. Образец 3с:**

Анализ проводился с поверхности образца, которая имеет наплыв в виде непрозрачного полихромного стекла. Стекольная масса, застывшая на образце глины, относится к группе щелочных свинцово-известково-кремнеземных стекол, причем ведущую роль играет оксид кремния. Смесь из оксидов меди, железа (III) и марганца могла обеспечить полихромность образца. Оксид Os является явной ошибкой оператора, так как легколетуч и плавится уже при 40 °С.

### **Б. Образец 4с:**

Анализ проводился с двух точек поверхности образца, которая имеет наплыв светлой стекольной массы. Стекольная масса, застывшая на образце глины, относится к группе щелочных известково-кремнеземных стекол, причем ведущую роль играет оксид кремния, а в качестве щелочных оксидов имеет место только калий. Оксиды Ti и Fe(III) в небольших количествах дают желтый цвет, что объясняет светлый оттенок наплыва. Оксид Mg, скорее всего, вводился параллельно с оксидом Ca, то есть использовался, как стеклообразующий оксид.

При сопоставлении результатов РФС и РЭМ наблюдается аналогичная картина, как и в случае образцов 1-4(г). Качественные составы сопоставимы друг с другом относительно элементов, чье содержание превышает 0,4 вес.%. Количественные составы имеют большой разброс: в образце 3с этот разброс прослеживается для оксидов Pb, K, Si и Fe; в образце 4с – для оксидов Al, Ca, Fe. Относительно Fe подобное (метод РЭМ фиксирует Fe в 2-19 раз, чем РФС) наблюдается и для образцов 1-4(г), что вероятно связано с тем, что в образцах присутствует не только оксид Fe (III), но и оксиды Fe (II) и (II, III).

## **3.2. Образцы смальт.**

### *3.2.1. Исследование влияния пробоподготовки на результаты РФС образцов смальт.*

Адекватная оценка содержания определяемого вещества в пробе возможна только при представительном отборе и правильной подготовке его к анализу. Подготовка пробы к анализу состоит в изготовлении такого образца, у которого

интенсивность аналитической линии зависит только от концентрации определяемого элемента. Влияние всех остальных факторов должно быть исключено или стабилизировано. В таком случае мы получим хорошо воспроизводимые результаты, но наши образцы являются многокомпонентными, поэтому точному определению количеств одного компонента будут мешать другие составляющие образца, а так же его неправильная форма (при снятии анализа с поверхности). В связи с вышесказанным интересным представляется изучение влияния пробоподготовки на результаты РФС.

Поверхность образцов № 5 и 6 проанализирована на аппарате серии XRF-1800. Затем образцы № 5 и 6 прошли стадию пробоподготовки, которая состояла из следующих этапов:

- 1) дробление;
- 2) добавление вазелинового масла;
- 3) истирание в порошок;
- 4) сушка фультровальной бумагой.

Полученные подобным образом порошки, смешав с бензойной кислотой, спрессовывали в таблетку и вновь подвергались рентгенофлуоресцентному анализу, используя аппарат марки «Shimadzu» серии EDX 800 HS.

Таблица 15. Данные сравнительного анализа результатов РФС на поверхности и в таблетке для образцов 5 и 6 (вес.%% оксидов).

	Образец №5		Образец №6*		1950 гг. [12]
	поверхность	таблетка	поверхность	таблетка	голубая смальта
SiO <sub>2</sub>	52,22	48,55	70,02	60,49	40,24
PbO	2,82	2,81			40,82
K <sub>2</sub> O	22,59	26,41	15,92	11,33	7,92
CaO	11,54	11,84	11,28	7,21	3,40
Na <sub>2</sub> O		0,21			3,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47	0,43		19,22	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,77	4,89			
CuO	0,42	0,45	0,99	0,62	1,20
Cl		0,06			
SO <sub>3</sub>		0,54			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	0,45	0,90	0,45	0,63
I		0,11			
MnO	1,97	1,96	0,40	0,18	
MgO		0,36			0,38
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,59	0,43	0,27	
ZnO		0,02			1,98
TiO <sub>2</sub>		0,15			
SrO		0,04	0,05	0,03	
Br		0,12			
BaO				0,21	
Rb <sub>2</sub> O				0,01	

\*-образец предварительно был отшлифован, так как имел включения большого размера, явно не относящиеся к смальте.

#### А. Образец 5:

Смальта относится к группе щелочных свинцово-известково-кремнеземных стекол. Оксид фосфора является продуктом распада костной муки, состоящей

преимущественно из фосфата кальция, которая используется в качестве глушителя стекла. Оксиды Cu и Mn являются красящими для этой смальты (темно-голубая с фиолетовыми пятнами), а оксид As, возможно, был добавлен для предотвращения перехода красящих оксидов в оксиды с меньшей степенью окисления.

#### **Б. Образец 6:**

Смальта относится к группе щелочных известково-кремнеземных стекол. Сравнение с химическим составом голубого стекла (исследование Безбородова М.А. и В.Л.Ченакала в 1950-х гг. [13]) показало, что красящим оксидом, действительно, является оксид Cu. Оксид мышьяка скорее всего добавлен для предотвращения перехода CuO в Cu<sub>2</sub>O, который придавал бы темно-красный цвет. Качественный анализ с поверхности схож с качественным анализом РФС истертого образца, за исключением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание в таблетке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 20 вес.%, что весьма сомнительно, так как в такой концентрации без соблюдения надлежащих условий и определенного состава стекло не приняло бы аморфной структуры. Поэтому скорее всего сигнал был распознан аппаратом неправильно и принял за оксид алюминия другой оксид. За этой ошибкой потянулся ряд других, связанных с количественным анализом.

Анализируя влияние пробоподготовки на результаты определения состава стекла методом РФС, отметим следующее:

Качественный и количественный составы, полученные с поверхности образцов и с истертых образцов, хорошо сопоставимы в целом. Но в истертом образце №5 обнаружено больше оксидов, чем на его поверхности (вес.% этих оксидов не превышают 0,59); в истертом образце №6 обнаружено на один оксид больше, чем на его поверхности (вес.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,22). Т.о., при внимательном отношении к съемке вполне возможно получение хороших результатов без разрушения образца.

### **Выводы:**

1. Проведены анализы образцов Усть-Рудицкой фабрики цветного стекла современными неразрушающими инструментальными методами анализа: рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС) и растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром (РЭМ).
2. Методом РЭМ показано, что образцы огнеупорного материала имеют кристаллическую структуру, а наплывы на этих образцах – аморфную.
3. Методом РФС в образцах смальт обнаружены оксиды (CuO, MnO), которые определяют окраску этих образцов.
4. Сопоставление количественных данных РФС и РЭМ выявило ряд методологических проблем, на которые необходимо обратить внимание в последующих работах: выбор условий снятия спектров, отсутствие стандартных образцов, применимость к исследуемым образцам прикладных программ обработки получаемых спектров.

## Литература:

1. Безбородов М. А. М. В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов. - Ленинград: Издательство Академии Наук, 1948. 283 с.
2. Н.Н. Качалов. Стекло. - Москва: Издательство Академии наук СССР, 1959. 465 с.
3. М.М. Шульц. Стекло: структура, свойства, применение. - СПб, Издательство "Химия", 1996.
4. С.Н. Всеволожская. Венеция. - Ленинград: Искусство, 1970. 222 с.
5. И.И. Китайгородский, Н.Н. Качалов и др. Технология стекла. – Москва: государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961. 621 с.
6. М.В.Ломоносов. Полное собрание сочинений: В 11 т. Том 2. – Москва, Ленинград: издательство Академия Наук СССР, 1951. 733 с.
7. В. В. Данилевский. Ломоносов и художественное стекло. — Москва, Ленинград: Издательство «Наука», 1964.
8. М.А.Безбородов. Статья «Исследовательская работа Ломоносова по цветным стеклам». - Журнал «Природа». Издательство АК СССР, 1947. 103 с.
9. Г.А. Лихоткин. Ломоносов в Петербурге. — Ленинград: Лениздат, 1981. 240 с.
10. М.В.Ломоносов. Полное собрание сочинений: В 11 т. Том 10. – Москва, Ленинград: издательство Академия Наук СССР, 1957. 950 с.
11. Д.В. Осипов. «Роль «Ландшафтной памяти» в сохранении усадьбы М.В. Ломоносова Усть-Рудица – памятника культуры XVIII–XIX вв.». – Санкт-Петербург, ЦНИТ «Астерион», 2011. С 179.
12. М.А. Безбородов, В.Л.Ченакал. «Химический состав цветных стекол М.В.Ломоносова». – Доклады АН СССР, 1953, том ХСІ, №3. С 609.
13. М.А. Безбородов. М.А.Ломоносов – основоположник научного стеклоделия. – Москва, государственное издательство литературы по строительным материалам, 1948. 114 с.
14. П.А. Тихонов, М.В. Калинина. «Физико-химическое исследование цветных смальт и стекловаренных тиглей из раскопок химической лаборатории и Усть-

- Рудицкой фабрики М.В. Ломоносова». – Санкт-Петербург, «Наука», 2011. С 407.
15. А.А. Дитц, Т.А. Хабас, И.Б. Ревва. Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции. - Издательство Томского политехнического университета, 2012. 19 с.
16. М.А. Блохин. Физика рентгеновских лучей. – Москва, государственное издательство технико-теоретической литературы, 1957. 518 с.
17. Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. – Москва, «Химия», 1982, 209 с.
18. А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. Электронная микроскопия. – Москва, издательство МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. 168 с.