

СЕРАЯ КЕРАМИКА И ЧЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ (МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ
ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, ИК-ФУРЬЕ
СПЕКТРОМЕТРИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КР)

Лобзова Р.В.¹ (lobzovary@mail.ru), **Кадикова И.А.**¹, **Бискэ Н.С.**²,
Колодей В.А.²

¹ГосНИИР, Москва, ²Карельское отделение. ИГ КарНЦ РАН

GREY CERAMICS AND BLACK COATING (MIRPHOLOGY AND
CONTENT BY SEM, FTIR AND RAMAN SPECTROSCOPY)

Lobzova R.V.¹, **Kadikova I.A.**¹ **Biske N.S.**², **Kolodey V.A.**²

¹State Research Institute for Restoration, Moscow,

²Karelia branch. Institute of Geology Karelian RC RAS

При исследовании серой керамики возникает ряд вопросов, связанных с природой использованных глин, технологией получения черного покрытия, режимом обжига. Если восстановительный режим обжига при производстве серой керамики признается всеми исследователями, то для определения состава глин необходимо использовать аналитические методы. Исследования чернолощенной черепицы, плиток пола и других образцов керамики, проведенные нами ранее, показали различия в технологических приемах получения черной поверхности, имитирующей металл и выявили аморфную природу углерода черного покрытия (Лобзова и др. 2015).

Методами оптической (стереомикроскоп LEICA EZ4 D) и аналитической электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JSM 5300, программа Link ISIS), ИК-Фурье спектроскопии (ИК-микроскоп LUMOS, фирмы Bruker, Германия) и спектроскопии КР (рамановский дисперсионный спектрометр Nicolet Almega XR Thermo Scientific с лазером 532 нм) исследовались образцы с серым черепком и черной поверхностью, обязанной своим происхождением различным технологическим приемам: лощения, морения (томления, копчения), «обваривания», «молочения», глазурования и др. В результате применения этих приемов поверхность изделия получается матовой и шероховатой (при коптящем пламени), гладкой и блестящей (предварительное лощение или покрытие углеродсодержащими составами перед повторным обжигом) или черной стекловатой с отдельными цветными проблесками (глазурование). Наибольшее отличие состава и технологии изготовления характерно для керамики Раку (Япония), черное блестящее стеклообразное покрытие которой получено по традиционной технологии, сохраненной более 400 лет династией Тёдзиро. Обжиг керамического изделия, изготовленного из желтой или красной глины, покрытого легкоплавкой глазурью, основу которой составляет измельченный камень хамагава-ити «диабазовый туф или

долерит» , к которому добавляли определенную водоросль, происходил в окислительном режиме при $T = 900-1000^{\circ}\text{C}$ для красной керамики и $1150-1200^{\circ}\text{C}$ и выше – для черной керамики. Полученный цвет черепка различный: красный, кремовый, белый. При быстром охлаждении «глазурь вскипает, плавится и проявляет красные отблески от присутствия меди» (Керамика Раку, 2015). Черный цвет изделий обусловлен присутствием соединений железа и марганца.

Если методом аналитической электронной микроскопии можно проследить изменение морфологии составляющих частей спекшейся керамической массы, определить их размеры, взаимоотношение, элементный состав и реконструировать первичный состав глин, используя метод пересчета А.А. Предовского, то для определения структуры и возможной природы углеродистого покрытия информативны методы ИК – Фурье - спектроскопии КР.

Изучение углеродистого покрытия на образцах средневековой «алевизовской» черепицы методами ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии КР выявило некоторые отличия в структуре матовой и блестящей поверхности. Кроме того, методом ИК-спектроскопии исследовались образцы как исходные, так и обожженные в окислительном режиме при $T=600^{\circ}\text{C}$. В ИК-спектрах поглощения различных образцов черного покрытия, за исключением «молоченой» керамики, полосы поглощения отличаются слабой интенсивностью и имеют близкое положение. В спектре «алевизовской» черепицы интенсивные полосы наблюдаются в диапазоне частот 1045 см^{-1} (для матовой) и 992 см^{-1} (для блестящей с серебристым отливом), менее интенсивные - соответственно в диапазоне частот $692-793\text{ см}^{-1}$ и 744 см^{-1} . Небольшое смещение, изменение интенсивности и отсутствие некоторых полос поглощения в блестящем покрытии, видимо, связано с определенными структурными изменениями углеродистого вещества. ИК-спектр черного покрытия «молоченой» керамики более выражен. Наиболее интенсивные полосы зафиксированы в диапазоне частот 1648 см^{-1} и 1540 см^{-1} , менее интенсивные - в области 3200 см^{-1} , 2919 см^{-1} , 2651 см^{-1} , слабые – $1032-1455\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре черепка этого образца наиболее интенсивные полосы проявлены в диапазоне частот 999 см^{-1} , средней интенсивности - в области 874 см^{-1} , слабые - в области 1411 см^{-1} и $712-797\text{ см}^{-1}$, что связано с влиянием минерального компонента. Температура повторного обжига этого утильного изделия после покрытия его кисломолочным составом не превышала 300°C .

Спектры КР «молоченой керамики» и «алевизовской» черепицы имеют близкую конфигурацию. В области спектра первого порядка доминируют две очень широкие полосы $\sim 1352\text{ см}^{-1}$ (D) и $\sim 1593\text{ см}^{-1}$ (G), которые в значительной степени перекрываются. Полоса D превосходит полосу G по ширине, но уступает по высоте. Линии спектра второго порядка отсутствуют или образуют «бугор» в области $2300-3300\text{ см}^{-1}$. Подобная морфология спектров КР позволяет рассматривать углеродистое вещество исследованных

образцов как аморфный графитоподобный углерод, обладающий весьма низкой степенью структурного порядка. Кроме того, в спектрах обоих образцов присутствует люминисценция, что типично для аморфного углеродистого вещества. В спектре «молоченой керамики» она выражена сильнее. Однако нельзя полностью исключить возможности использования для матового покрытия сажи, т.к. по данным А.И. Косолапова (2015), исследовавшего черные пигменты, для ламповой сажи характерны полосы поглощения 1325 и 1580 см^{-1} (632 nm , 6 mW), которые присутствуют в наших образцах.

На основе полученных данных можно заключить, что изделия формовались из различных глин, использовался разный состав покрытия, обжиг происходил в один или два этапа как в восстановительных и относительно низкотемпературных (от 300 до 900°C), так и в окислительных более высокотемпературных (до 1200°C и выше) условиях. При лощении могли использоваться глины, обогащенные углеродистым веществом.

Лобзова Р.В., Кадикова И.А., Бискэ Н.С., Коллодий В.А. Рамановская спектроскопия и ИК-спектроскопия чернолощеной керамики.// Сб. тезисов XII съезда РМО «Минералогия во всем пространстве сего слова» Нац. Мин. Сырьевой ун-т «Горный» 13-16 октября 2015 г. СПб. Изд-во «Горный» ун-т, 2015. С.399-400.

Керамика Раку. Каталог. Изд-во ГМИИ, 2015.

Косолапов А.И. Естественнонаучные методы в экспертизе произведений искусства. СПб., Изд-во Гос. Эрмитажа, 2015