

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»

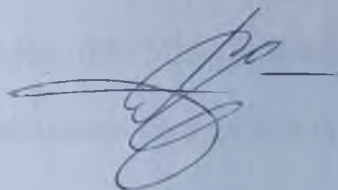
Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «ВСТАНОВЛЕННЯ МЕТОДОМ РФА ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ЗМІНИ
СКЛАДУ СРІБНИХ ОКЛАДІВ ІКОН XVIII-XX СТОЛІТТЯ»



Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Ревякіна Софія Миколаївна

Науковий керівник: Третініченко В.А.
кандидат хімічних наук,
старший викладач

Рецензент Шовська Є.С.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «визнано (92)»

Секретар ЕК: Колесник І.С.
«14» червня 2021 р.



Київ – 2021

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«ВСТАНОВЛЕННЯ МЕТОДОМ РФА ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ЗМІНИ
СКЛАДУ СРІБНИХ ОКЛАДІВ ІКОН XVIII-XX СТОЛІТТЯ»**

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Ревякіна Софія Миколаївна

Науковий керівник: Третініченко В.А.
кандидат хімічних наук,
старший викладач

Рецензент _____
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Колесник І.С.
« ____ » _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	5
1.1. Рентгенофлуоресцентний аналіз: принцип методу, переваги і недоліки	5
1.2. Особливості застосування методу РФА під час експертизи металів і сплавів	8
1.3. Використання методу РФА під час дослідження об'єктів культурної спадщини, виготовлених зі сплавів срібла	11
1.4. Оклади ікон як витвори сакрального мистецтва. Типологізація окладів і технологічні особливості їхнього виготовлення.....	13
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	18
2.1. Обладнання, матеріали, предмети дослідження.....	18
2.2. Умови проведення досліджень	32
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	33
3.1. Встановлення часу створення окладів ікон за наявними клеймами.....	33
3.2. Дослідження елементного складу срібних окладів ікон методом РФА.	58
3.3 Аналіз мікродомішок у складі окладів, виявлення закономірностей у якісних і кількісних змінах мікродомішок в залежності від часу виготовлення окладів	72
ВИСНОВКИ	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	81
ДОДАТОК 1	85

ВСТУП

В аналізі об'єктів культурної спадщини дуже важливим є етап технологічних досліджень. Це невід'ємна умова комплексного підходу до експертизи предметів мистецтва.

Одним із найпоширеніших методів є рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА). Популярність методу пов'язана з його основними перевагами - швидкість та недеструктивність. Крім того дослідження цим методом проводять без відбору зразків і попередньої пробопідготовки.

Під час аналізу методом РФА застосовують порівняння складу поверхонь об'єктів дослідження та еталонних творів мистецтва. Актуальним питанням залишається наявність і отримання у результаті досліджень баз даних для датування творів мистецтва невідомого часу створення. Особливо гостро ця проблема постає за аналізу предметів, виготовлених з металів та їхніх сплавів. На разі недостатньо інформації про взаємозв'язок складу предметів декоративно-ужиткового та сакрального мистецтва із часом їхнього виготовлення, що і визначає актуальність даної роботи.

Отже метою роботи було дослідження і виявлення закономірностей у зміні складу домішок срібних окладів ікон, що були створені протягом XVIII–XX ст.

Відповідно до мети були поставлені наступні задачі:

1. Дослідити історіографію застосування методу рентгенофлуоресцентного аналізу, проаналізувати його переваги та недоліки.
2. Встановити час створення ікон за наявними клеймами.
3. Відпрацювати методику рентгенофлуоресцентного аналізу під час експертизи окладів ікон та дослідити елементний склад сплаву срібних окладів ікон.

4. Виявити закономірності у зміні складу домішок срібних окладів ікон в залежності від часу їхнього виробництва.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Рентгенофлуоресцентний аналіз: принцип методу, переваги і недоліки

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) оснований на збудженні атомів досліджуваного матеріалу рентгенівським променем, що призводить до вторинної флуоресцентної емісії. Зразок збуджують первинним рентгенівським променем високої енергії. Характерні рентгенівські промені з енергією нижчою, ніж падаючі рентгенівські промені, випромінюються зі зразка, і мають назву вторинного рентгенівського випромінювання або рентгенівської флуоресценції (рис.1.1.) [1].

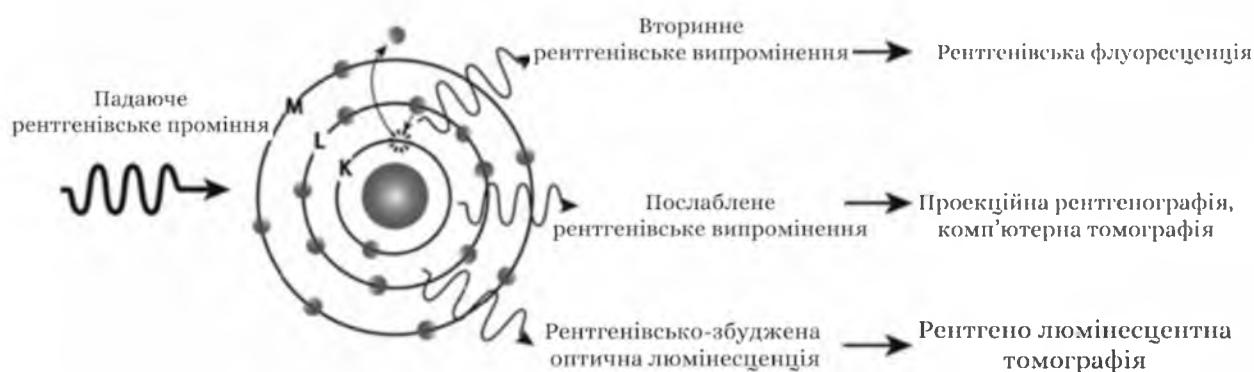


Рис.1.1. Можливі взаємодії між рентгенівськими променями та зразком для різних рентгенівських методів [1]

Відомо, що класична модель атома - це ядро, з позитивно зарядженими протонами і незарядженими нейтронами, оточене електронами, згрупованими на певних рівнях або орбіталах. Внутрішній рівень має назву К-оболонки, за ним йдуть L-оболонка, M-оболонка тощо. К-оболонка може містити до 2 електронів, L-оболонка – 8, M-оболонка – 18.

Енергія електрона залежить від рівня, який він займає, і від елемента, якому він належить. Під час опромінення атома, частинки, такі як рентгенівські

фотони і електрони з достатньою енергією, можуть витіснити електрон з атома (рис. 1.2.) [2].

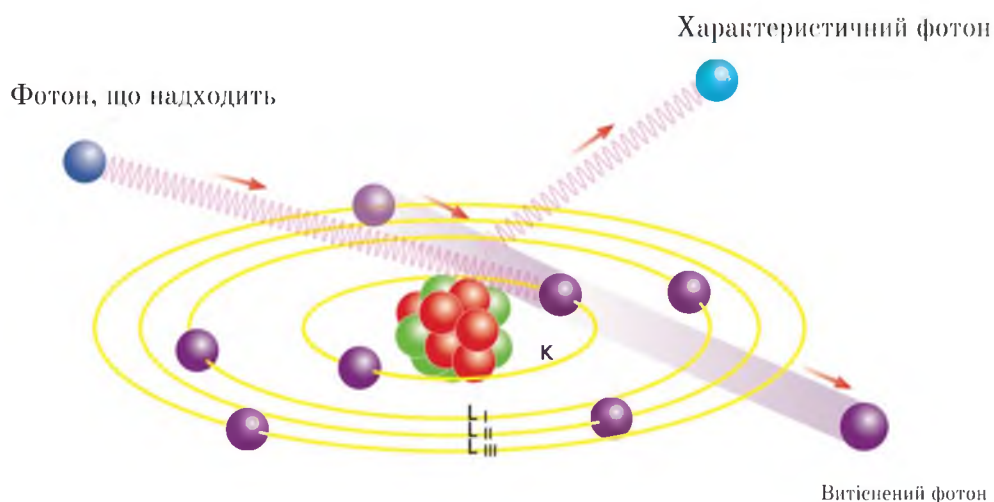


Рис. 1.2. Утворення характеристичного випромінювання [2]

Це створює «дірку» в оболонці, наприклад, (рис. 1.2.) дірку в К-оболонці, переводячи атом в нестабільний збуджений стан з більш високою енергією. «Дірку» в оболонці також називають початковим вакантним місцем. Атом, що хоче відновити вихідну конфігурацію, досягає цього шляхом перенесення електрона з зовнішньої рівня, такого як L-оболонка, у вакантне місце в К-оболонці. Електрон з L-оболонки має більш високу енергію, ніж електрон з К-оболонки, тому коли електрон з L- переноситься на К-оболонку, надлишок енергії випромінюється у вигляді рентгенівського фотона. В спектрі це відображається як лінія [2].

Схематична робота рентгенофлуоресцентного приладу (рис.1.3.) – рентгенівська трубка, яка використовують у якості джерела первинного випромінювання $h\nu_1$. За допомогою кристал-аналізатора утворене флуоресцентне випромінювання розповсюджується у спектрі, згідно з законом Брегга:

$$2d\sin\varphi = n\lambda,$$

де n – порядок спектру, λ – довжина хвилі, d – стала решітки кристал-аналізатора, φ – кут падіння колімованого рентгенівського пучка на конкретний набір площин в кристалі, з яких дифраговано промінь [3].

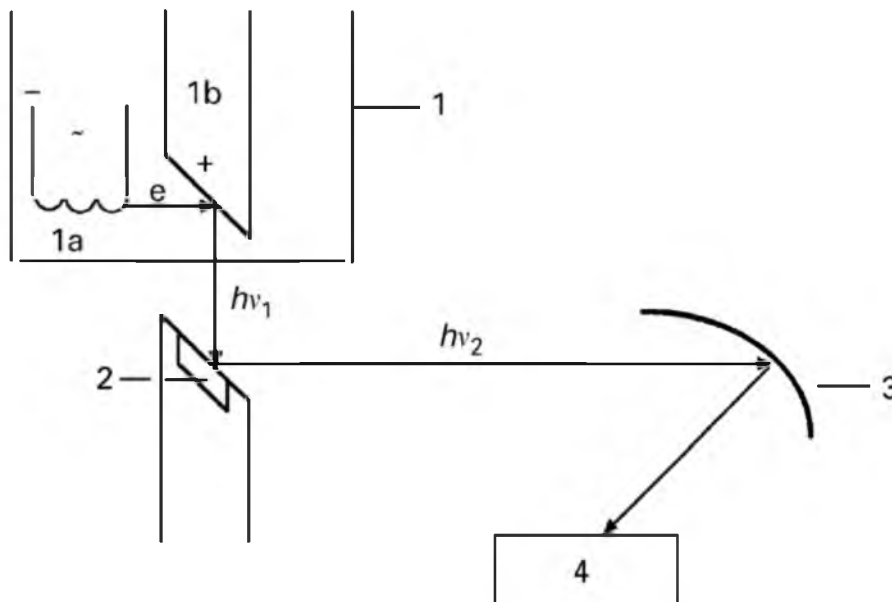


Рис.1.3. Рентгенофлуоресцентний спектрометр (РФС): 1 – рентгенівська трубка, 1а джерело електронів, 1б – мішень; 2 – досліджувана речовина (вторинний анод); 3 – кристал-аналізатор; 4 – реєструючий пристрій; $h\nu_1$ – первинне випромінювання, $h\nu_2$ – вторинне випромінювання, $h\nu_3$ – зареєстроване випромінювання [3]

Реєстрація рентгенівського випромінювання полягає у перетворенні випромінювання в сигнал, який можна виміряти та інтегрувати в кінцевий інтервал часу. Для досягнення цієї мети існує безліч систем, кожна з яких базується на здатності рентгенівських променів взаємодіяти з твердою або газоподібною речовиною.

Одна з найдавніших систем базувалася на фотографічному методі, коли рентгенофлуоресцентний спектр реєструється на фотоплівці або за допомогою пропорційних або сцинтиляційних лічильників Гейгера, напівпровідникових детекторів тощо. Довжини хвиль та енергій характерних для емісійних ліній

були точно виміряні та занесені у таблиці у довідниках і монографіях, а референтні значення дійсні для всіх хімічних елементів з атомним число $(Z) > 2$ [1, 3].

Сучасні РФС надають можливість автоматично здійснювати аналіз спектрів, аналізувати та виявляти одночасно до 67 елементів, видають результати у відсоткових співвідношеннях, що значно спрощує процес порівняння різних зразків. Серед інших переваг методу РФА відокремлюють досить велику область аналізу до $1,5 \text{ см}^2$ та можливість досліджувати фракції до 50 мкм. Окрім того, метод РФА є недеструктивним та не потребує пробопідготовки [8, 9, 13].

Проте у РФА є також і деякі обмеження. Наприклад, для отримання точних кількісних результатів прилад має бути відкаліброваним за відомими стандартами товщини. Ще одним недоліком є те, що через слабку флуоресценцію елементів з $Z < 11$, метод рентгенофлуоресцентного аналізу для їхнього аналізу не використовується. Аналізуючи плівки, їхня рентгенівська прозорість призводить до неможливості використання РФА для профілювання за глибиною: можливим є вимірювання товщини вкладених одна на одну плівок, але неможливо сказати, яка з них знаходиться зверху іншої. Також робота з рентгенофлуоресцентними спектрами вимагає неабиякої уважності, бо лінії різних спектрів можуть накладатися та псувати результати [12].

1.2. Особливості застосування методу РФА під час експертизи металів і сплавів

У сучасній практиці існує два основних типи спектрометрів: системи з дисперсією за довжиною хвилі (РФСХД) та системи з дисперсією за енергією (РФСЕД).

РФА з хвильовою дисперсією (ХД) винайшли у 1950-х рр. та від тоді почали активно використовувати в аналізі металів та сплавів. Але після 1970-х років, коли винайшли РФСЕД, він став замінювати системи з ХД. Нині ж РФСХД

застосовують в аналізі металів та сплавів, коли потребують більшої точності для легких металів [4-6].

Джерело випромінювання у РФСХД і РФСЕД, загалом, однакове – рентгенівська трубка. (рис.1.4. та рис.1.5.) У спектрометрах з дисперсією за довжиною хвилі рентгенофлуоресцентні фотони розділюються дифракцією на монокристалі перед виявленням. Іноді спектрометри з ХД використовують для сканування широкого діапазону довжин хвиль, створюючи спектр, як у РФСЕД, але вони зазвичай налаштовані для виконання вимірювань тільки на довжині хвилі емісійних ліній елементів, що цікавлять, по одному елементу за раз.

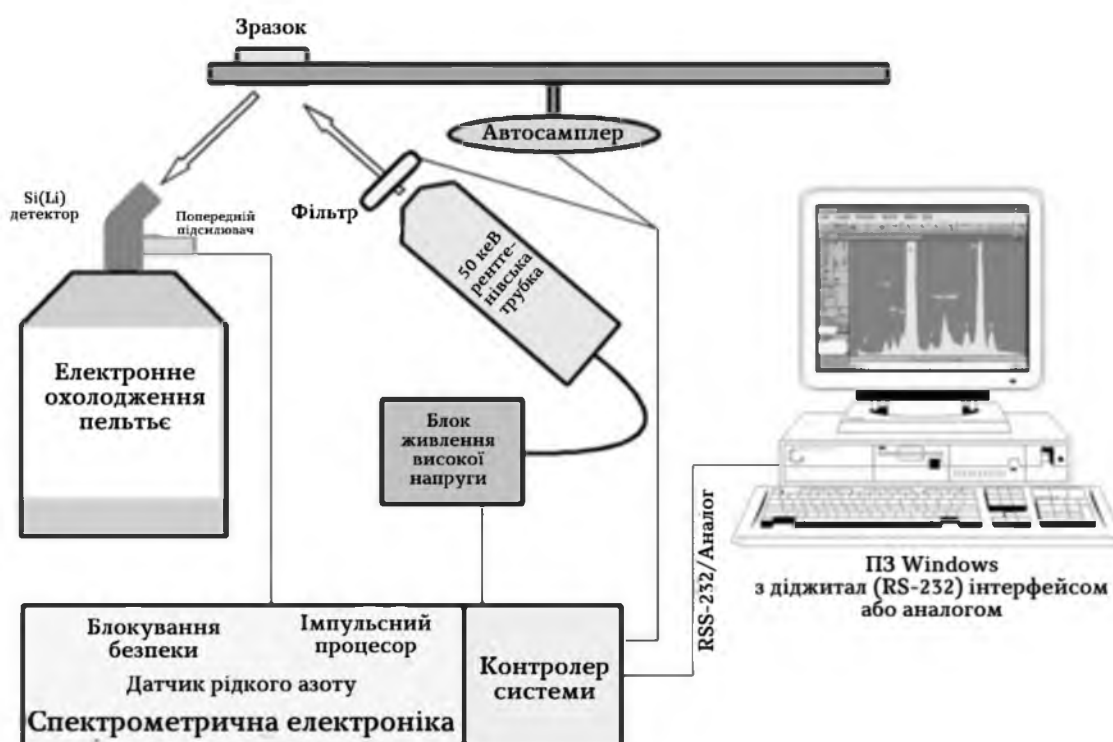


Рис.1.4. Схема типового РФСЕД [7]

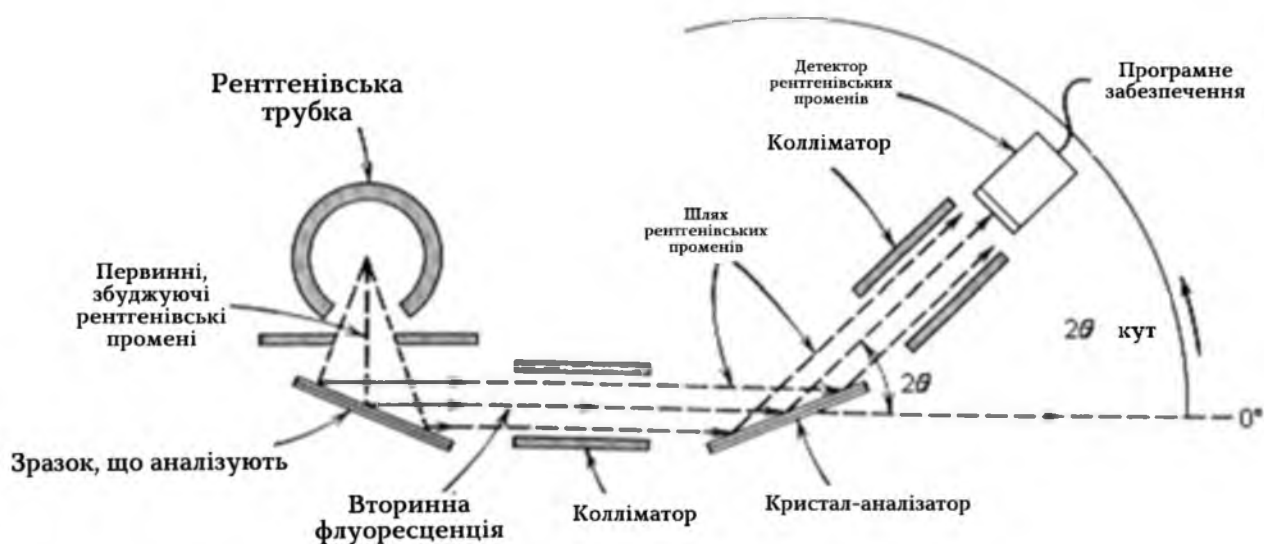


Рис.1.5. Схема типового РФСХД [7]

Прилади з ХД не розділяють всю енергію, що надходить до детектора, на окремі канали та елементні дані за рахунок передпідсилювання, а відбирають кожний елемент індивідуально. Такий принцип і надає змогу більш точно визначити вміст легких елементів або визначених оксидів (табл. 1.1) [7,10].

Табл.1.1. Ліміти виявлення (у % для оксидів, у м.ч. для елементів) для обраних основних та мікроелементів у металевому сплаві [10]

Елемент	РФСed	РФСХД
Na ₂ O	0,81	0,16
Ti	0,008	0,006
Mn	0,002	0,014
Rb	3,0	0,6
Sr	2,8	0,4
Y	3,8	0,4
Zr	2,8	1,1
Nb	2,8	1,3

1.3. Використання методу РФА під час дослідження об'єктів культурної спадщини, виготовлених зі сплавів срібла

Метод РФА – один з найпоширеніших методів дослідження матеріалів та виробів, що містять срібло. Його швидкість та можливість неdestructивного аналізу роблять цей метод одним з найзручніших для використання під час аналізу об'єктів культурної спадщини. РФА-аналіз використовують в різних областях - від аналізу пігментів до аналізу металів та сплавів [15].

Загалом, різні витвори мистецтва почали аналізувати хімічними і фізико-хімічними способами ще від початку XIX ст., проте такі дослідження не були поширеними до XX ст. [16] А метод РФА, хоча і почали застосовувати ще у 1950-х роках, його специфічне застосування для аналізу об'єктів культурної спадщини відкрили лише у кінці XX ст. [19-20].

Аналіз предметів декоративно-ужиткового та сакрального мистецтв, виготовлених з дорогоцінних металів, вимагає не тільки надзвичайної обережності, але й урахування особливостей складу їхніх поверхонь. Відомо, що склад поверхні древніх металів не завжди відповідає еталонному аналізу сплаву. Але якщо, у разі закопаної бронзи, доволі очевидно, що відбуватиметься корозія, і залежно від навколишнього середовища та елементного складу мідного сплаву, що застосовувався, ступінь деструкції буде варіюватися. То існування поверхневого збагачення благородних металів, зокрема срібла, набагато менш очевидне [23].

Срібло вважається дорогоцінним металом вже понад 5000 років. Його використовували з ранніх часів і як товар, і як матеріал для митців. І наразі срібло є чи не найрозповсюдженішим дорогоцінним металом в об'єктах культурного надбання та приватних колекціях. Проте через високу вартість срібла та його високу пластичність, цей метал майже не використовували у чистому вигляді. Натомість, дуже розповсюдженим було і є використання сплавів срібла з міддю. Наприклад, стерлінговий стандарт (срібло 925 проби) передбачає концентрацію міді до 7,5% [16-18].

Виснаження міді на поверхні виробу, власне, і призводить до її збагачення за дорогоцінним металом, у даному випадку, за сріблом. В таблиці 1.2. показано послаблення флуоресцентного випромінювання елементів Ag, Au та Cu. З цієї таблиці можна легко побачити різницю в поглинанні, що залежить як від елементів матриці, так і від вимірюваної флуоресценції [23].

Табл.1.2. Абсорбційні фактори для CuK_{α} , AgK_{α} та AuL_{α} випромінювань [23].

Матричний елемент		Золото			Срібло			Мідь		
Глибина флуоресценції		0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Елементи	Ag	$1,6 \cdot 10^{-3}$	33	1,4	$1,4 \cdot 10^8$	6,5	1,2	$4,6 \cdot 10^{13}$	23	1,4
Флуоре-сценції	Au	$6,6 \cdot 10^7$	6	1,2	7,4	1,2	1,02	24,5	1,4	1,03
	Cu	$8,4 \cdot 10^{24}$	310	1.8	$1,1 \cdot 10^{14}$	26	1,4	601	1,9	1,06

Причини збагачення поверхні до сих пір активно досліджують, а серед можливих розрізняють ефекти розчинення, лиття та дифузії. Вважають, що саме ефект розчинення у переважній кількості випадків спричиняє збагачення поверхні. Наприклад, відомо, що у Китаї існувала техніка обробки золотих сплавів соком незрілого персику протягом кількох років. Це робилося для того, щоб срібло чи мідь розчинялися на поверхі, що у результаті призводило до її більш золотого вигляду [23].

Доволі імовірним є також те, що під час лиття металевих виробів, перед їхньою подальшою обробкою (наприклад, карбування), склад зовнішньої частини виробу, який охолоджується спочатку, може відрізнитися від складу центру. І хоча у сучасному світі цьому ефекту намагаються запобігти, доволі вірогідним є те, що раніше жодні запобіжні заходи не застосовувалися [18,23].

Варто пам'ятати, розглядаючи давні металеві вироби, що їхні ефекти збагачення можуть зменшуватися і як результат тенденції до вирівнювання складу за рахунок дифузії назовні. Тобто елементи дифузують від ядра до

поверхні і як наслідок компонентний склад вирівнюється рівномірно по всьому виробу [23]

Отже, аналіз об'єктів культурної спадщини, виготовлених зі срібла, методом РФА потребує не лише базових знань про даний метод та інформацію про відповідні еталонні вироби, але й розуміння усіх можливих тонкощів та фізико-хімічних процесів, що виникають з часом на поверхні досліджуваного виробу.

1.4. Оклади ікон як витвори сакрального мистецтва. Типологізація окладів і технологічні особливості їхнього виготовлення

Прикраси, закріплені поверх живопису ікони, називають окладом. Оклад закриває майже все живописне зображення, залишаючи відкритими лише обличчя, руки, ноги [25]. Мистецтво окладу зародилося в Візантії понад тисячу років тому. Історики вважають, що прообразом окладу могли бути стародавні різьблені ікони. До православних християн традиція прикрашання ікон почала приживатися з XII ст. У ті часи оклади були рідкісні і призначалися для виключно цінних, особливо шанованих образів. Як правило, вони створювалися зі срібла, закривали лише фонове зображення іконній дошки. На початку XVII століття традиція прикрашання ікон зазнала значних змін. Фактично з цього часу мистецтво окладу почало розвиватися як самостійний напрям ювелірної справи. З розвитком іконопису і ювелірної майстерності в XVIII столітті мистецтво окладу продовжило розвиватися за двома напрямками. У той час як оформлення храмових окладів ставало все більш складним і дорогим, було налагоджено також і виробництво невеликих, доступних за ціною окладів, призначених для будинкових ікон.

Протягом XVII - XVIII ст. оклади ставали все більш розкішними і коштовними, та окрім того, вони стали обов'язковим атрибутом. Особлива увага приділялася вівтарним і чудотворним образам. Останньою і найбільш сумною сторінкою в історії православного окладу стала революція 1917 р і наступні

події. Повсюдна конфіскація церковного майна, призвела до масового знищення іконних окладів, які в силу цінності матеріалу, демонтували і відправлялися на переплавку. Враховуючи велику різноманітність окладів їх доцільно класифікувати за такими ознаками:

- за стилем;
- за типом матеріалу;
- за конструкцією;
- за технікою виготовлення.

Оклади, як і твори мистецтва, по стилю можна розділити на: бароко, рококо, класицизм, ампір, барочно-рокайльний стиль, російський стиль, модерн. Кожен з цих стилів приніс в церковний оклад свої орнаменти, деталі, декоративні акценти.

За типом використовуваного матеріалу оклади можуть бути виготовленими з латуні, срібла, золота, міді, іноді - з білої жерсті. Найбільш використовуваними були срібні оклади, на їхню поверхню також іноді наносили позолоту.

За типом конструкції розрізняють цілісні оклади та оклади, що складаються з декількох частин. Оклад, змонтований з окремих деталей, називається наборним. З початку XVIII ст. такі оклади стали витіснятися цільними окладами, які виготовляли з цільних листів металу і прикріплювали до них вінців (рис 1.6.,а).

У загальному випадку, оклад складається з вінця, рами, ризи, фону, цати (рис.1.6,б). Вінець - це прикраса навколо голови на місці німба. Зубчаста прикраса на вершині вінця називається коруна. Рама - це частина, що закриває поле ікони. Риза - частина окладу, що закриває одяг зображених на іконі фігур. Фон окладу закриває собою мальовничий фон. Цата - прикраса у вигляді півмісяця (іноді з фігурно вирізаним краєм), підвішували до вінця у вигляді намиста.

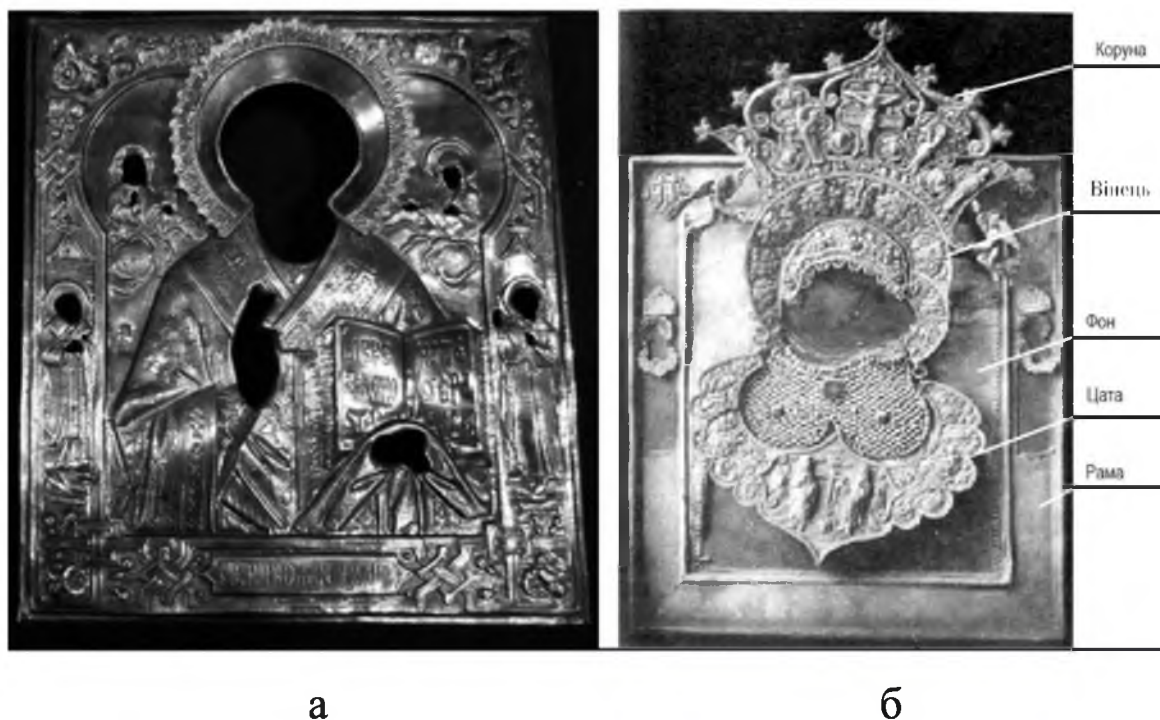


Рис. 1.6. Оклади ікон: а - цілісний оклад для ікони Миколи Чудотворця, б - карбований оклад на іконі Богоматері з церкви

Ікону не завжди одразу всю прикрашали окладом. Нерідко оклад нарощувався поступово: окремі частини виготовляли пізніше і додавали до вже закріплених, або взагалі замінювали старі частини на нові. Всі частини окладів кріпили до поверхні дошки цвяхами, пробиваючи живопис і левкас (білий ґрунт), яким іконописці покривали дошку, перед тим як почати писати ікону. Оклади, виготовлені з цілісного листа металу, мали спеціальні бортики, що прилягали до бічних сторін іконній дошки, до яких і прибивали оклади [25].

Для виготовлення окладів застосовується досить багато різних технологій, до основних з яких відноситься карбування, басма, штампування, лиття, гальванопластика, лазерна обробка.

Карбування – процес отримання рельєфних зображень на листовому металі (рис. 1.6., б). Лист металу закріплюють на пластичній масі - подушці з вару з товченою цеглою. Ударами молоту по чекану (металевому стрижню), приставленого до листу металу, вибивають на ньому рельєфні візерунки або зображення [25].

З початку XVI ст. карбовані оклади стали витіснятися басменними. Басма - один з видів техніки тиснення рельєфних малюнків за допомогою спеціальних матриць - басманних дошок [27,31].

Штамповані оклади починали виготовляти у XIX ст. Штампуння - відтворення рельєфу на аркуші металу механічним тиском за допомогою преси. Зазвичай штамповані оклади прикрашали механічним (машинним) гравіюванням – гільйошуванням (рис. 1.7., а).



а



б

Рис. 1.7. Металеві оклади ікон: а – оклад латунний, штампований на іконі «Богоматір Казанська», б - литий срібний оклад «Народження Христове».

Лиття окладів почалося ще в домонгольську епоху, у XVII - XVIII ст. (рис. 1.7., б). Це мистецтво стало надбанням старообрядців [26].

Методом гальванопластики, що забезпечує точне відтворення фактури і рельєфу оригіналу, виготовляють різні вироби на релігійну тематику, в тому числі оклади ікон, з електролітичної міді товщиною 1 - 3 мм. Дана технологія забезпечує за невеликих партій нижчу вартість виробів в порівнянні, наприклад, з литтям і карбуванням [32].

Одним із сучасних методів обробки різних матеріалів, в тому числі листового металу, є обробка лазером. Для окладів її застосовують під час вирізки вікон для зображень обличчя і рук, нанесення на лицьову сторону дрібного складного малюнка (лазерне гравіювання) [34].

Важливою частиною окладу, як і будь-якого витвору мистецтва, виготовленого зі сплаву металу, є клеймо. Клейма на золотих та срібних виробках – знаки, що вибиті штампом і які використовують не лише до одного конкретного виробу, а й до цілих категорій предметів. Перш за все, клейма затверджують пробу, тобто якість металу. Вони з'явилися у різних країнах у різний час, в Україні перші клейма датуються XVI ст. На початку це були лише клейма-проби і тільки згодом почали виготовляти клейма, що вказують на місце виробництва, дату виготовлення предмету, ім'я пробіра та ім'я майстра [35].

Отже, у першому розділі розглянуто можливості застосування методу РФА під час експертизи предметів декоративно-ужиткового мистецтва з металів та їх сплавів, наведено принцип методу, його переваги і недоліки. Показані основні підходи за дослідження окладів ікон, зокрема із застосуванням візуального огляду для встановлення техніки виконання та ідентифікації клейм.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Обладнання, матеріали, предмети дослідження

Дослідження срібних окладів ікон проводили в Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛАБ». Візуальний аналіз окладів виконували за допомогою стереоскопічного мікроскопа (МБС-10) та цифрового USB-мікроскопа (SigetaExpert), а елементний аналіз – за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрометра «ElvaX-Art», що був вироблений компанією ТОВ «Елватех» (Elvatech ltd.) в Україні.

«ElvaX-Art» – це відносно новий аналізатор з родини портативних рентгенофлуоресцентних спектрометричних систем виробництва Elvatech. Він був розроблений спеціально для аналізу творів мистецтва, містить CCD-камеру (з приладом зарядового зв'язку) і використовує пучок рентгенівським випромінювання обмеженого діаметру (0,2 см), що надає можливість точно проаналізувати обрану маленьку ділянку поверхні нерухомого об'єкту: картини чи металевого виробу, зокрема окладу ікони. Прилад також містить вбудований TFT екран та аналітичне програмне забезпечення, які оптимізують процеси отримання та інтерпретації спектрів.

«ElvaX-Art» зареєстровано у Державному реєстрі засобів вимірювальної техніки, прилад має дозвіл на використання в Україні за номером У1411-01. Сертифікат затвердження типу засобів вимірювальної техніки No UA-MI / 1-971-2001.

Для проведення експерименту досліджували оклади срібних ікон XVIII–XX століття. Назви композицій та основні характеристики окладів наведені у табл. 2.1.

Техніку виготовлення встановлювали візуально, консультації надавались в БНТЕ «АРТ-ЛАБ». На рис.2.1. – 2.21 наведені макрофотографії фрагментів досліджених окладів.



Рис.2.1. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Касперовської Пресвятої Богородиці

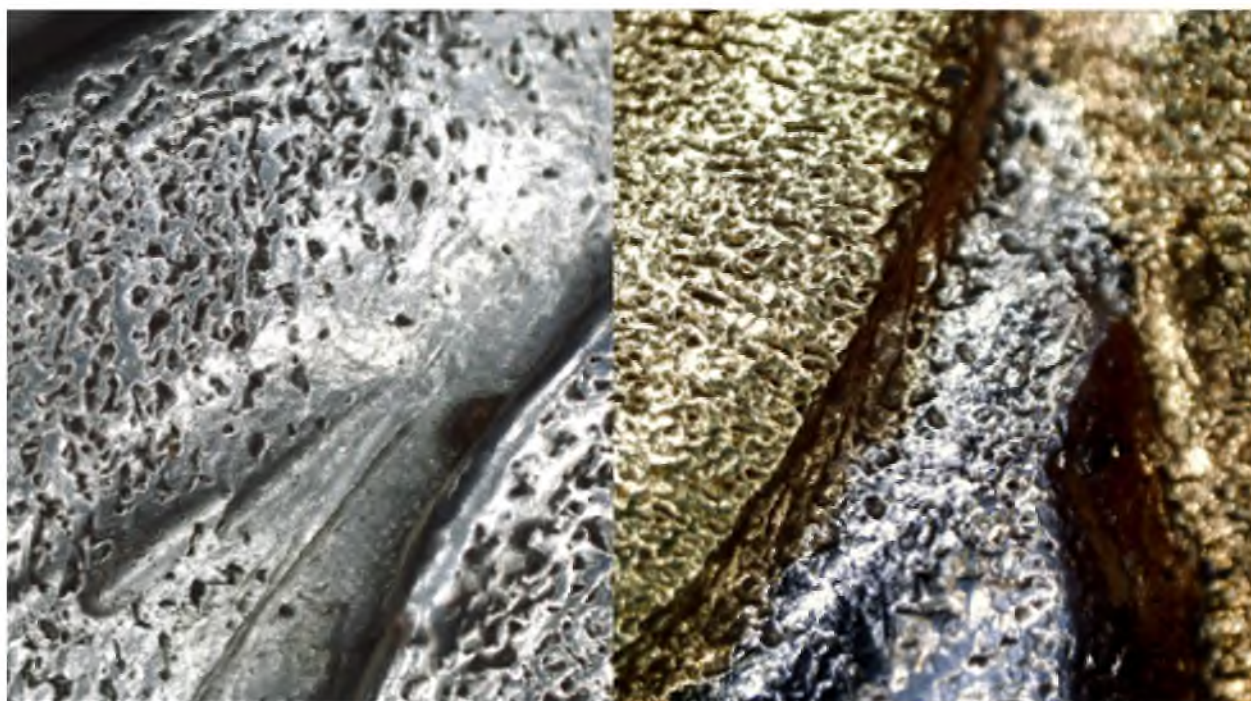


Рис.2.2. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Преображення Господне



Рис.2.3. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Святого Афанасія і Святої
Анни

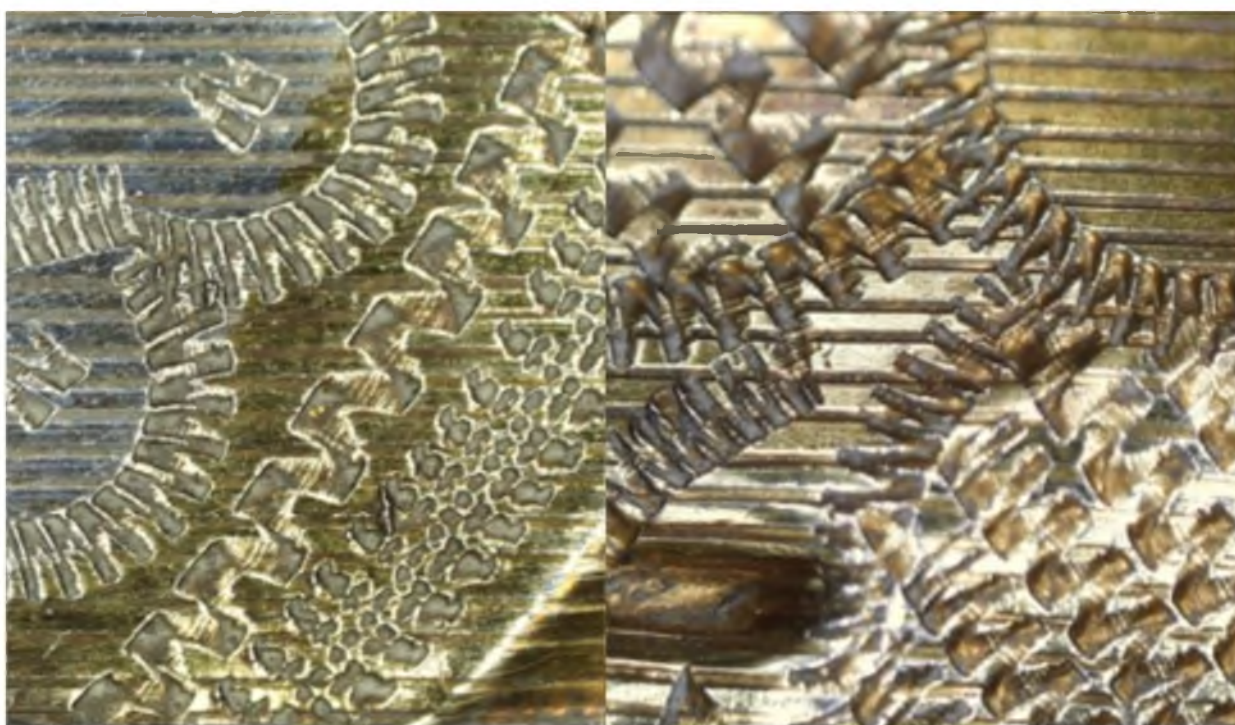


Рис.2.4. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Господь Вседержитель



Рис.2.5. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Єпіфаній Кіпрський.



Рис.2.6. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Іверської Божої Матері



Рис.2.7. Макрофотографії фрагменту окладу ікни Ісус Христос



Рис.2.8. Макрофотографії фрагменту окладу Казанської ікони Пресвятої Богородиці

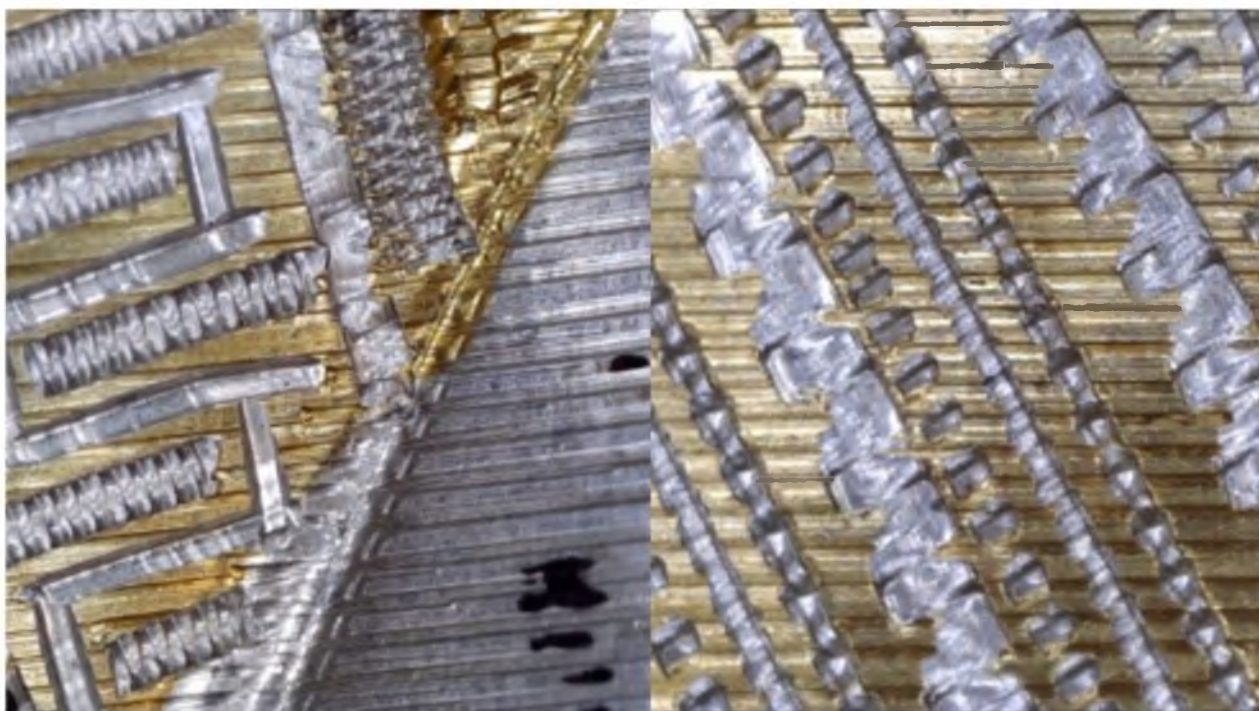


Рис.2.9. Макрофотографії фрагменту окладу Казанської ікони Пресвятої Богородиці



Рис.2.10. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Святого Миколая 1979 р.



Рис.2.11. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Покрова Пресвятої Богородиці



Рис.2.12. Макрофотографія фрагменту окладу ікони Помічниці в пологах

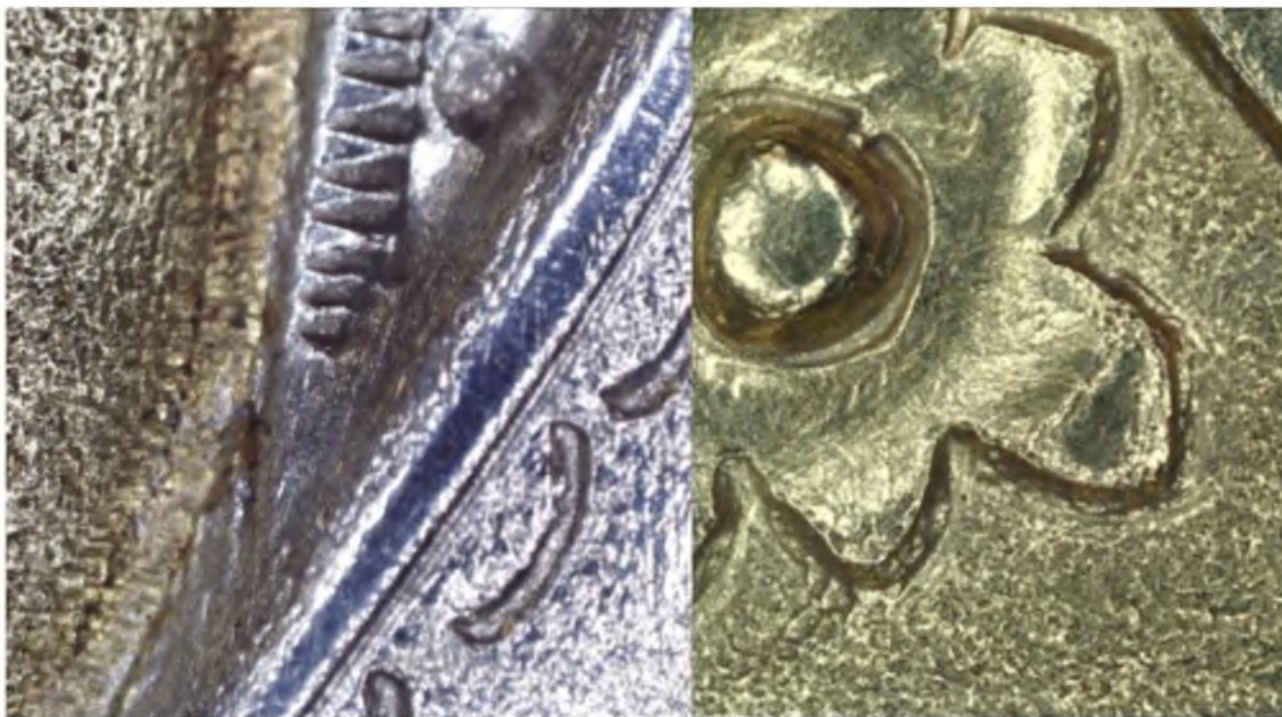


Рис.2.13. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Преподобний Симеон



Рис.2.14. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Пресвятої Богородиці



Рис.2.15. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Святий Олександр
Невський та Свята Єкатерина



Рис.2.16. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Свята Марія Єгипетська

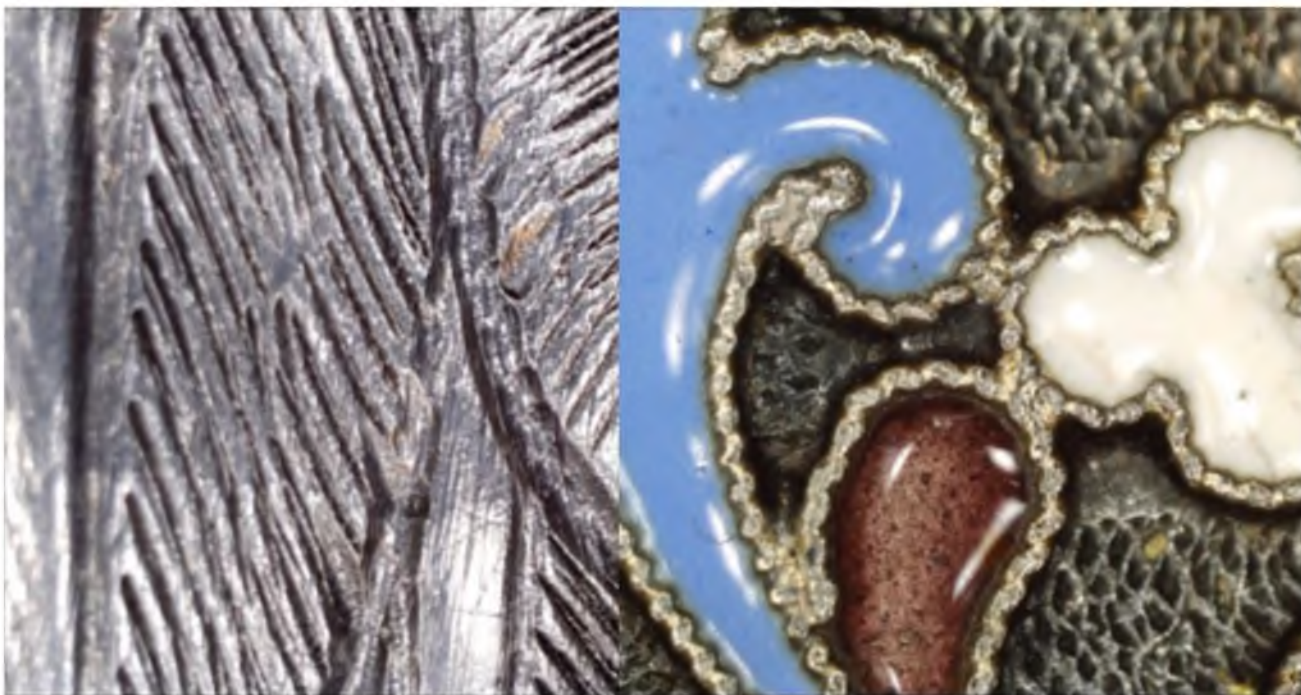


Рис.2.17. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Святий Архангел Михаїл



Рис.2.18. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Святий Миколай
Чудотворець

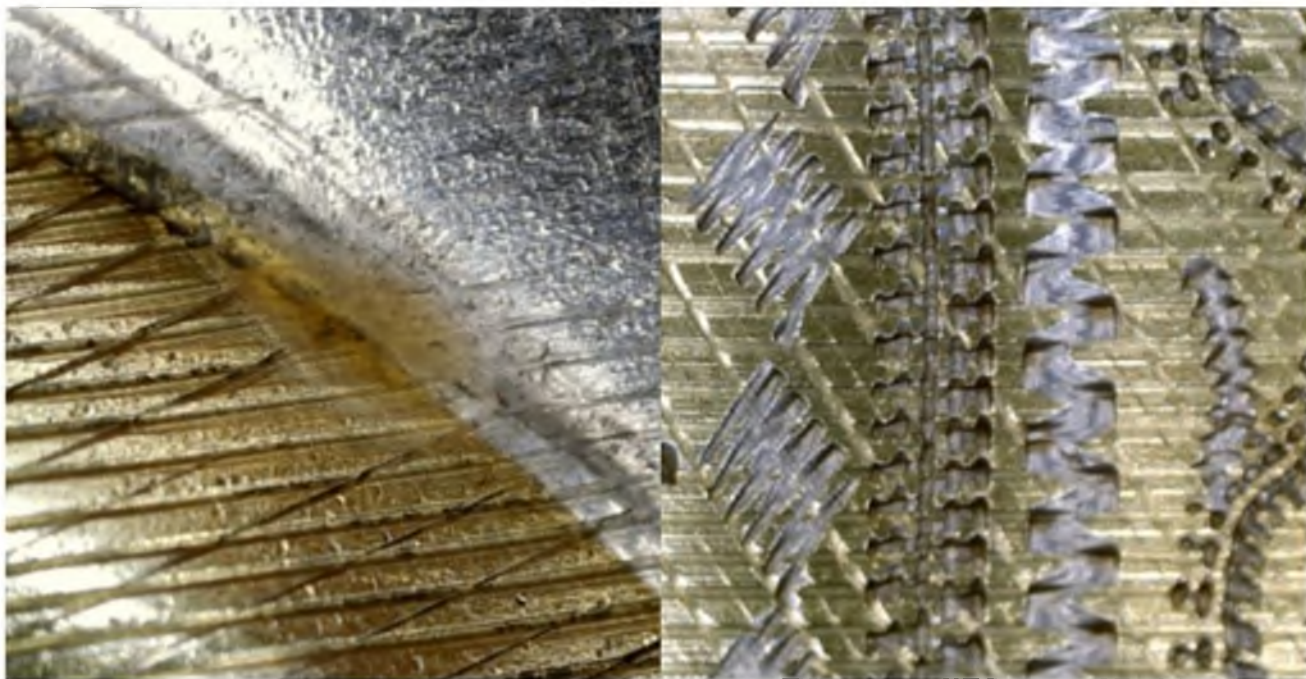


Рис.2.19. Макрофотографії фрагменту окладу ікони Святий Серафим



Рис.2.20. Макрофотографія фрагменту окладу ікони Введення у храм Пресвятої Богородиці



Рис.2.21. Макрофотографія фрагменту окладу ікони Спас Всемиловитий

Табл. 2.1. Досліджувані ікони та техніка виготовлення їхніх окладів

№ ікони	Назва ікони	Техніка виготовлення окладу
1	Ікона Касперовської Пресвятої Богородиці	Оклад ікони декорований рельєфним візерунком, виконаним штамповкою, а також спостерігається декор окладу механічним (машинним гравіювання) – гільошируванням. [X]
2	Ікона Преображення Господнє	Оклад виготовлений тисненням, окремі деталі допрацьовані чеканами.
3	Ікона Святого Афанасія і Святої Анни	Оклад ікони декорований рельєфним візерунком у техніці чеканки.

4	Ікона Господь Вседержитель	Штампований оклад, декорований візерунком, який, у свою чергу, виконаний у техніці гільоширування.
5	Ікона Єпіфаній Кіпрський	Рельєфний візерунок окладу, виконаний у техніці тиснення та допрацьований чеканами та різьбою.
6	Ікона Іверської Божої Матері	Оклад ікони, декорований рельєфним візерунком, який був виконаний у техніці чеканки та допрацьований різьбою.
7	Ікона Ісус Христос	Виконано у техніці тиснення та допрацьовано чеканами.
8	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	Оклад ікони декорований рельєфним візерунком, який був виконаний у техніці чеканки та доповнений накладками, виконаними у техніці виїмчастої емалі.
9	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	Штампований оклад, декорований візерунком, виконаним у техніці машинного гравіювання – гільошируванням.
10	Ікона Святого Миколая	Візерунки, якими декорований оклад, були виконані тисненням з подальшим допрацюванням чеканами та гільошируванням.
11	Ікона Покрови Пресвятої Богородиці	Оклад, декорований візерунком, виконаним за технікою тиснення та допрацьованим чеканами.
12	Ікона Помічниці в пологах	Візерунок на окладі ікони виконаний у техніці тиснення.

13	Ікона Преподобного Симеона	Оклад ікони декорований рельєфним візерунком, виконаним тисненням.
14	Ікона Пресвятої Богородиці	Оклад ікони декоровано рельєфним візерунком, виконаним в техніці тиснення.
15	Ікона Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина	Оклад ікони декоровано рельєфним візерунком, виконаним в техніці тиснення, а окремі елементи допрацьовані чеканами.
16	Ікона Свята Марія Єгипетська	Оклад штампований, прикрашений візерунком, який було виготовлено в техніці машинного гравіювання – гільоширування.
17	Ікона Святий Архангел Михаїл	Оклад декоровано рельєфним візерунком, виконаним у техніці чеканки.
18	Ікона Святий Миколай Чудотворець	Оклад ікони декорований рельєфним візерунком, який виконано в техніці тиснення з наступним доопрацюванням чеканами.
19	Ікона Святий Серафім	Штампований оклад декоровано візерунком, виконаним в техніці гільоширування.
20	Ікона Введення у храм Пресвятої Богородиці	Оклад декоровано рельєфним візерунком, який виконано в техніці карбування, окремі елементи виповнені чеканом з гострим кінцем (канфарником).
21	Ікона Спас Всемиловствий	Оклад ікони по периметру декорований рельєфним візерунком (виконаним у техніці карбування), чорнінням і золоченням.

2.2. Умови проведення досліджень

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу дозволяє не проводити попередню підготовку зразків, а одразу визначити елементний склад сплавів окладів ікон.

Апарат ELVAX-ART визначає елементи з концентрацією нижче 10 ч.м. (ppm) у діапазоні від S (16) до U (92).

Прилад оснащений молібденовою трубкою, яка має потужність 50 Вт, а також є джерелом випромінювання. Напівпровідниковий SDD-детектор має роздільну здатність до 140 еВ за Mn $K\alpha$.

Оклади аналізували без відбору зразків. Умови проведення експерименту: напруга генератора 35,0 кВ та струм трубки 150 мкА, час збору даних становив від 50 до 100 с.

Аналіз та опрацювання результатів вимірювань відбувалося автоматично з подальшим визначенням відсоткового елементного складу сплаву досліджуваних окладів ікон. Межі виявлення домішок важких металів у легкій матриці не нижче 0,0001%.

Отже, в роботі досліджували оклади срібних ікон XVIII-XX ст. Техніку їх виготовлення встановлювали візуально методом оптичної мікроскопії. Елементний склад приповерхневих шарів окладів встановлювали методом РФА з використанням приладу ElvaxArt (Україна). Дослідження проводили в Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛАБ».

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Встановлення часу створення окладів ікон за наявними клеймами

Накладна прикраса (оклад) на іконі Касперовської Пресвятої Богородиці (рис.2.1.) виконана з білого сплаву, імовірно, срібла. Також спостерігається на поверхні всього окладу, за винятком деяких елементів, нанесене покриття золотистого кольору (припустили, що це позолота). Оклад декорований рельєфним візерунком та має два наявних клейма (рис.3.1.). Одне з них - клеймо в прямокутному щитку містить літери «С Г», що є іменним клеймом майстра, який виготовив цю ікону (майстер не ідентифікований). Друге клеймо в овальному щитку має по центру зображення жіночої голови в кокошнику, зверненої вправо, - є клеймом губернського пробіра окружного пробірного управління, що діяло протягом 1908-1926 рр. Зліва від зображення профілю знаходиться буква дельта, що є позначенням Московського пробірного управління, нижньогородського та тульського губернських пробірів [35]. Справа – зазначено число «84», що є золотниковою пробою срібла.



Рис.3.1. Макрофотографії клейм на окладі ікони Касперовської Пресвятої Богородиці

Оклад ікони Преображення Господнє (рис.2.2.) виконаний з білого сплаву, на окремі елементи нанесено золотисте покриття. Оклад має три клейма (рис.3.2.)

Перше – без щитка, зображає Георгія Побідоносця, що списом перемагає дракона, верхом на коні (герб м. Москви). Таке клеймо без щитка використовувалося від кінця 1770-х років аж до 1810 р. [35].

Клеймо «84» - золотникова проба срібла. У прямокутному щитку ініціали «М · К» позначає іменне клеймо майстра – Кострова Матвія Борисова, яке використовувалося протягом 1806-1808 рр. [35-36].



Рис.3.1.2. Клейма на окладі ікони Преображення Господнє

Оклад ікони Святого Афанасія і Святої Анни (рис.2.3) декорований рельєфними візерунками: вінцями та накладками. У нижній частині фону, по центру і в лівій нижній частині кожного з вінців розміщені клейма (рис.3.3).

Клеймо в овальному щитку зображає жіночу голову в кокошнику, звернену ліворуч, число «84» (золотникову пробу срібла) та ініціали «ІЛ» (ініціали керуючого Московським окружним пробірним управлінням Лебедкіна Івана Сергійовича) – клеймо, що використовувалося в 1899-1908 рр. [35-36].

У прямокутному щитку з буквами «СК» – клеймо власника майстерні срібних виробів Казакова Семена (1888-1908 рр.) [35-36].



Рис.3.3. Клейма на окладі ікони Святого Афанасія і Святої Анни (на вінцях)

На накладках окладу ікони Св. Афанасія і Св. Анни (рис.2.3) також присутні клейма (рис.1.4.). Клеймо з літерами «СК» у прямокутному щитку – використовувалося 1889-1908 рр, власником майстерні Казаковим Семеном. Жіноча голова в кокошнику, звернена вліво, у круглому щитку – клеймо, що використовувалося для другорядних частин виробів [37].



Рис.3.4. Клейма на окладі ікони Святого Афанасія і Святої Анни (на накладках)

Накладна прикраса ікони Господь Вседержитель (рис. 2.1.4) виконана з білого сплаву та нанесенням золотого покриття на деякі елементи. Декоративні візерунки виконані технікою механічного (машинного) гравіювання – гільйошуванням, що почала використовуватися з XIX ст. [25]. На окладі є клейма, розташовані в правій (рис.3.5.) та в лівій (рис. 3.6) частинах вінця. Клеймо в овальному щитку містить зліва зображення жіночого правого профілю в кокошнику, а справа позначку 84 проби срібла. Воно відповідає клейму Московського пробірного управління, нижньогородським і тульським губернським губернським пробіром, яке існувало в 1908-1936 рр. [35,37]. У прямокутному щитку з літерами «ПЕ» іменне клеймо майстра, який виготовив даний оклад (майстра не ідентифіковано).

Клеймо в щитку з формою лопати має в правій частині цифри «84», а в лівій - нерозбірливе зображення, схоже на клеймо окружного пробірного управління, що використовувалося в 1908-1917 рр. [37].



Рис. 3.5. Клеймо в правій частині вінця окладу ікони Господь Вседержитель



Рис.3.6. Клеймо в лівій частині вінця окладу ікони Господь Вседержитель

Оклад ікони Єпіфаній Кіпрський (рис.2.5) виконаний здебільшого з білого сплаву, з доповненнями золотистого покриття на окремих елементах. На нижньому бортику окладу наявні клейма (рис. 3.7.).

Збірне клеймо містить в лівій частині зображення двох якорів та скіпетру (герб м. Петербурга) в щитку восьмикутника, що відповідає клейму, яке використовувалося в останній чверті XIX ст. У центральній його частині

знаходиться число золотникової проби срібла «84». Клеймо, розташоване справа, « $\frac{A \cdot III}{1896}$ » у прямокутному щитку – клеймо невідомого пробірного майстра, що використовувалося в 1890-1896 рр. [37].

Літери «Е.К.» в овальному щитку – іменне клеймо Корзінкіна Єгора Єгорова, який був хазяїном майстерні срібних, золотих та бронзових виробів, де і був вироблений даний оклад десь в період 1888-1900 рр. [35-36].



Рис.3.7. Клейма на окладі ікони Єпіфаній Кіпрський

Оклад ікони Іверської Божої Матері з білого сплаву, деякі елементи мають золотисте покриття, містить декоративні рельєфні візерунки (рис.2.6.). По центру бортика ікони є клейма (рис.3.8): жіноча голова в кокошнику, звернена вправо, в овальному щитку – клеймо, що використовувалося в 1908-1917 рр, зліва від неї – буква дельта, що є позначенням Московського пробірного управління, нижньогородського та тульського губернських пробірів, а справа – «84» - золотникова проба срібла [35]. Клеймо «С Ж» у прямокутному щитку – іменне клеймо майстра, який виготовив даний оклад, і якого ідентифікувати не вдалось.



Рис.3.1.8. Клейма по центру бортика ікони Іверської Божої Матері

Клейма на іконі Ісус Христос (рис.2.7.) розташовані на нижньому її бортику, по центру (рис 3.9.). Клеймо « $\frac{А \cdot К}{1849}$ » в прямокутному щитку відповідає клейму пробірного майстра Ковальського Андрія Антоновича, що використовувалося в 1821-1856 рр. [35-36]. У прямокутному щитку «84» - золотникова проба срібла. У щитку в формі восьмикутника зображено Георгія Побідоносця на коні, перемогаючого дракона списом (московський герб) – клеймо, що використовувалося у 1846-1855 рр.



Рис.3.9. Клейма на окладі ікони Ісус Христос

Окрім того, на окладі ікони Ісус Христос є ще клеймо нечіткої відбитки (рис. 3.10.) з ініціалами «В К», що відповідає іменному клейму Ковалевського Василя Анисімова, який був власником майстерні срібних виробів у період 1845-1861 рр.



Рис.3.10. Нечітке клеймо на окладі ікони Ісус Христос

На окладі Казанської ікони Пресвятої Богородиці (рис.2.8.) є наступні клейма (рис.3.12). Клеймо « $\frac{A \cdot C}{1892}$ » в прямокутному щитку відповідає клейму пробірного майстра Смірнова Олександра Олексійовича, яке використовувалося в 1878-1895 рр. [37]. Наявна золотникова проба срібла «84» та ще правіше від неї московський герб – Георгій Побідоносець на коні, в щитку восьмикутної форми, що відповідає клейму, яке використовувалося в 1891-1896 рр. Зліва є ініціали «Д.Г.» в прямокутному щитку – іменне клеймо Горбунова Дмитра Андрійовича, власника майстерні, де був виготовлений даний оклад [35-36].



Рис.3.12. Клейма на окладі Казанської ікони Пресвятої Богородиці

На окладі з білого сплаву, зі золотистим покриттям деяких елементів, Казанської ікони Пресвятої Богородиці (рис.2.9) наявні клейма (рис.3.13). По центру нижнього бортика і в лівій нижній частині вінця – клеймо в овальному щитку з цифрами «84» (золотникова проба срібла) і зображенням жіночої голови в кокошнику, зверненої вліво, і вертикально розміщеними літерами «ІЛ» - клеймо Московського окружного пробірного управління з ініціалами керівника округом Івана Сергійовича Лебедкина, що використовувалося у період

1899 - 1908 рр. [35,37]. Літери «Е К» в прямокутному щитку – іменне клеймо Кузнєцова Омеляна Олексійовича, власника фабрики (майстерні) срібних виробів, заснованої в 1886 [35-36].



Рис.3.13. Клейма на окладі Казанської ікони Пресвятої Богородиці

На окладі ікони Святого Миколая (рис.2.10) є клейма (рис. 3.14), розташовані в нижній частині фону окладу по центру. Клеймо із зображенням жіночої голови в кокошнику, зверненої вліво, в овальному щитку (клеймо окружного пробірною управління, яке використовували в 1899-1908 рр.), в лівій частині щитка є цифри «84» - золотникова проба срібла, в правій - нерозбірливі ініціали, імовірно, «ІЛ» ініціали керуючого Московського окружного пробірною управління Лебедкина Івана Сергійовича [35]. Нерозбірливе клеймо, скоріш за все, – клеймо м. Петербурга, що використовувалося в 1850-1870-і рр. [35,37]. Клеймо в прямокутному щитку з буквами «ФС», очевидно, іменне клеймо невідомого майстра кінця ХІХ ст., який виготовив оклад [35].



Рис.3.14. Клейма на окладі ікони Святого Миколая

По центру нижнього бортика ікони Покрова Пресвятої Богородиці (рис.2.11) є клейма (рис.3.15). Колона, увінчана короною, в фігурному щиті – герб м. Симбірська [37]. Клеймо « $\frac{В: С}{1853}$ » в прямокутному щитку – клеймо пробірного майстра Савинського Віктора Васильєва, що використовується в 1848-1853 рр. [35,37]. «84» відповідає золотниковій пробі срібла. Клеймо з літерами «АК» в прямокутному щитку – іменне клеймо майстра, який виготовив оклад (майстер не ідентифікований).



Рис.3.15. Клейма на окладі ікони Покрова Пресвятої Богородиці

У сплав окладу ікони Помічниці в пологах (рис.2.12) можна спостерігати нечисленні потертості позолоти, а по центру нижнього борта – клейма (рис.3.16). Частково не відбите клеймо « $\frac{A \cdot K}{...}$ » (точні цифри дати встановити не вдалося) в прямокутному щитку – клеймо пробірного майстра Ковальського Андрія Антоновича, що використовувалося в 1821-1856 рр. [35]. Праворуч від нього знаходиться число «84» - золотникова проба срібла. Ще правіше знаходиться нечітке клеймо, зображає московський герб - Георгій Побідоносець на коні, що вражає списом дракона в прямокутному щитку форми - клеймо, яке використовували в 1840-1850 х рр. [35]. Також наявне клеймо в прямокутному щитку з ініціалами «ДИ», яке, очевидно, відповідає іменному клейму майстра, який виготовив даний оклад, проте ім'я майстра не ідентифіковано.



Рис.3.16. Клеймо на окладі ікони Помічниця в пологах

На окладі ікони Преподобного Симеона (рис.2.1.13) на фоні й у вінці є клейма (рис.3.17). Клеймо « $\frac{А \cdot К}{1852}$ » у прямокутному щитку відповідає клейму пробірного майстра Ковальського Андрія Антоновича, що використовувалося в 1821-1856 рр. [35]. Наявне клеймо золотникової проби срібла «84». Клеймо «С · Е» в прямокутному щитку – іменне клеймо неідентифікованого майстра.



Рис.3.17. Клейма на окладі ікони Преподобного Симеона

Оклад ікони Пресвятої Богородиці (рис.2.14), виготовлений з металу сріблястого кольору, з нанесенням покриттям золотистого кольору. На окремих фрагментах окладу по периметру також можна спостерігати кольори мінливості, які виникли внаслідок утворення на поверхні металу тонкого шару патини. На окладі також наявні клейма (рис.3.18). Клеймо « $\frac{A \cdot K}{1850}$ » у прямокутному щитку – клеймо пробірного майстра Ковальського Андрія Антоновича, яке використовувалося у 1821-1856 рр. [35]. Клеймо з цифрами «84» відповідає золотниковій пробі срібла. Правіше від нього зображення Георгія Побідоносця на коні, який перемагає списом дракона, (герб м. Москви) у восьмикутному щитку – клеймо, яке використовувалося 1846-1856 рр. [35.37]. Клеймо «В · С» у прямокутному щитку – іменне клеймо майстра, який виготовив оклад (майстра не ідентифіковано).



Рис.3.18. Клейма на окладі ікони Пресвятої Богородиці

Ікона Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина має оклад з білого сплаву (рис.2.15). По центру нижнього бортику ікони наявні клейма (рис.3.19). Московський герб - Георгій Побідоносець на коні, що вражає списом дракона в щитку у формі восьмикутника клеймо, яке використовували в 1856-1869 рр. [37] Цифри «84» у восьмикутному щитку – золотника проба срібла.

Клеймо « $\frac{В \cdot С}{1868}$ » у прямокутному щитку – клеймо пробірного майстра Савинкова Віктора, що використовувалося протягом 1855-1888 рр. [35]. Також у прямокутному щитку, клеймо з літерами «МШ» - іменне клеймо Шеїна Михайла Дмитровича, хазяїна майстерні срібних виробів. Таке клеймо використовувалося в 1867-1868 рр. [38].



Рис.3.19. Клейма на окладі ікони Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина

Оклад ікони Свята Марія Єгипетська (рис.2.16) містить клейма, розміщені по центру нижнього борту (рис.3.20). Клеймо у прямокутному щитку, в лівій частині якого є цифри «84» - золотникова проба срібла, в правій - московський герб (Юрій Змієборець на коні, що вражає списом дракона). Зазначене клеймо використовувалося в 1880-і рр. [35]. Клеймо з літерами «ЕК» у прямокутному щитку – іменне клеймо Кузнєцова Омеляна Олексійовича, власника фабрики (майстерні) срібних виробів, заснованої в 1886 [36].



Рис.3.20. Клейма на окладі ікони Свята Марія Єгипетська

Ікона Святий Архангел Михаїл має накладну прикрасу (рис.2.17), виконану з білого сплаву. Оклад ікони декорований рельєфним візерунком, виконаним карбуванням. На вінцях окладу присутні прозорі емалі різних відтінків. На окладі є клейма, розташовані на нижньому бортику (рис.3.21), у нижній частині окладу по центру (рис.3.22), у лівій нижній частині вінця (рис.3.23). Зображення жіночої голови в кокошнику, поверненої вліво, в овальному щитку, правіше якого присутні ініціали керівника Московського окружного пробірною управління Лебедкина І.С. («ІЛ») - клеймо, яке використовується в 1899-1908 рр. [35]. Лівіше нанесено нерозбірливе клеймо в прямокутному щитку з буквами «... Г», яке можна розшифрувати як «СГ» завдяки іншим наявним клеймам. Клеймо з ініціалами «СГ» відповідає клейму власника майстерні золотих і срібних виробів, яка згадувалася в 1901 р. – Гозного Сими Лейбовича [36]. Також на іконі Св. Архангел Михаїл присутнє клеймо золотникової проби срібла «84».



Рис.3.21. Клейма на окладі ікони Святий Архангел Михаїл, розташовані на нижньому бортику



Рис.3.22. Клеймо в нижній частині окладу ікони Святий Архангел Михаїл



Рис.3.23. Клеймо на окладі ікони Святий Архангел Михаїл, розташоване в лівій нижній частині вінця

Оклад ікони Святий Миколай Чудотворець (рис.2.18), виконаний з білого сплаву, з позолотою на окремих елементах. У нижнього краю окладу в нанесені клейма (рис.3.24). Не дуже чітке клеймо із зображенням московського герба (Георгій Побідоносець на коні, що вражає списом дракона) в щитку в формі восьмикутника - клеймо, яке використовували в 1856-1869 рр. [37]. Цифри «84» в восьмикутному щитку - золотникова проба срібла. Клеймо $\langle \frac{A \cdot C}{...62} \rangle$ імовірно, «1862» в прямокутному щитку - клеймо пробірного майстра Свечіна А., що використовується в 1862-1875 рр. [35]. Клеймо з літерами «ІВ» в прямокутному щитку – іменне клеймо майстра, ідентифікувати котрого неможливо.



Рис.3.24. Клеймо на окладі ікони Святий Миколай Чудотворець

Ікона Святий Серафім (рис.2.19) містить накладну прикрасу, яка, у свою чергу, містить клейма (рис.3.25). Клеймо в овальному щитку з цифрами «84» (золотникова проба срібла), із зображенням жіночої голови в кокошнику, зверненої вліво, і вертикально розміщеними літерами «ІН» клеймо Московського окружного пробірною управління з ініціалами керівника округом Івана Сергійовича Лебедкина, що використовувалося в 1899-1908 рр. [35,37]. Не чітке клеймо з літерами «І Н» в прямокутному щитку, очевидно, іменне клеймо майстра, який виготовив оклад (майстер не ідентифікований).



Рис.3.25. Клейма на окладі ікони Святий Серафим

По центру окладу ікони Введення у храм Пресвятої Богородиці (рис.2.20) наявні три клейма (рис.3.26). Клеймо в прямокутному щитку з цифрами «1782», що розташовані у верхній частині, та ініціалами «С Б» - у нижній, відповідає клейму пробірного майстра Степана Белкіна, що використовувалося у період 1781-1809 рр. [35]. Наявне клеймо окладу із зображенням московського герба Георгія Побідоносця в щитку овальної форми з датою «1782», розташованою нижче [37]. Клеймо у прямокутному щитку з буквами «Е Д» - іменне клеймо майстра, що виготовив оклад (майстра не ідентифіковано, проте відомо, що таке клеймо використовувалося у 1782-198 рр.).



Рис.3.26. Клейма на окладі ікони Введення у храм Пресвятої Богородиці

Оклад ікони Спас Всемиловестий (рис.2.21), виготовлений з білого сплаву та по периметру окладу розрізняється покриття металом жовтого кольору. У його нижній частині по центру присутня шильда (накладна пластина), виготовлена з жовтого металу. Шильда прямокутної форми, містить вигравіруваний текст, що містить дату «1916». На нижньому бортику окладу ікони присутні клейма (рис.3.27). Клеймо, що зображує жіночу голову в кокошнику, звернену вправо, в овальному щитку. У лівій його частині зазначено літеру «а», що відповідає Петербурзькому пробірному управлінню, в правій - цифри «84» - золотникова проба. Зазначене клеймо використовувалося протягом 1908-1917 рр., а також у 1926 рр. [35,37] «ВЛАДИМІРОВ'» - клеймо власника майстерні срібних виробів Владимирова Н.Г., що використовувалося в 1898-1918 рр. у Петербурзі [35-36].



Рис.3.27. Клейма на окладі ікони Спас Всемилоостевий

Перелік, основні характеристики досліджених окладів та встановлене за клеймами датування наведені в таблиці 3.1.

Таблиця. 3.1. Перелік, основні характеристики та хронологічні межі виготовлення досліджених окладів

№ ікони	Назва ікони	Майстер (якщо ідентифікований)	Чис виготовлення окладу за клеймами
1	Ікона Касперовської Пресвятої Богородиці	Майстра не ідентифіковано	1908-1926 рр. (за клеймом пробірера)

2	Ікона Преображення Господнє	Костров Матвій Борисов	1770-1810 рр. (за клеймом пробіраера) 1806-1808 рр. (за клеймом майстра)
3	Ікона Святого Афанасія і Святої Анни	Казаков Семен	1888-1908 рр. (за клеймом пробіраера) 1889-1908 рр. (за клеймом майстра)
4	Ікона Господь Вседержитель	Майстра не ідентифіковано	1908-1936 рр. (за клеймом пробіраера)
5	Ікона Єпіфаній Кіпрський	Корзінкін Єгор Єгоров	1890-1896 рр. (за клеймом пробіраера) 1888-1900 рр. (за клеймом майстра)
6	Ікона Іверської Божої Матері	Майстра не ідентифіковано	1908-1917 рр. (за клеймом пробіраера)
7	Ікона Ісус Христос	Ковалевський Василій Анисімов	1846-1855 рр. (за клеймом пробіраера) 1845-1861 рр. (за клеймом майстра)
8	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	Горбунов Дмитро Андрійович	1878-1895 рр. (за клеймом пробіраера) 1883-1908 рр. (за клеймом майстра)
9	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	Кузнецов Омелян Олексійович	1899-1908 рр. (за клеймом пробіраера) 1886-1900 рр. (за клеймом майстра)
10	Ікона Святого Миколая	Майстра не ідентифіковано	1899-1908 рр. (за клеймом пробіраера)
11	Ікона Покрови Пресвятої Богородиці	Майстра не ідентифіковано	1848-1853 рр. (за клеймом пробіраера)

12	Ікона Помічниці в пологах	Майстра не ідентифіковано	1821-1856 рр. (за клеймом пробіраера)
13	Ікона Преподобного Симеона	Майстра не ідентифіковано	1821-1856 рр. (за клеймом пробіраера)
14	Ікона Пресвятої Богородиці	Майстра не ідентифіковано	1821-1856 рр. (за клеймом пробіраера)
15	Ікона Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина	Шейн Михайло Дмитрович	1855-1888 рр. (за клеймом пробіраера) 1867-1868 рр. (за клеймом майстра)
16	Ікона Свята Марія Єгипетська	Кузнєцов Омелян Олексійович	1880-і роки (за клеймом пробіраера) 1886-1900 рр. (за клеймом майстра)
17	Ікона Святий Архангел Михайл	Гозний Сима Лейбович	1899-1908 рр. (за клеймом пробіраера) 1901 р. (за клеймом майстра)
18	Ікона Святий Миколай Чудотворець	Майстра не ідентифіковано	1862-1875 рр. (за клеймом пробіраера)
19	Ікона Святий Серафім	Майстра не ідентифіковано	1899-1908 рр. (за клеймом пробіраера)
20	Ікона Введення у храм Пресвятої Богородиці	Майстра не ідентифіковано	1781-1809 рр. (за клеймом пробіраера) 1782-1798 рр. (за клеймом майстра)

21	Ікона Спас Всемилоствий	Владимиров Н.Г.	1908-1917 рр., 1926 р. (за клеймом пробіраера) 1898-1918 р. (за клеймом майстра)
----	----------------------------	-----------------	--

3.2. Дослідження елементного складу срібних окладів ікон методом РФА

Вид отриманих спектрів наведено на прикладі спектрів окладу ікони Касперовської Пресвятої Богородиці (рис.3.28, рис.3.29.). Спектри окладів всіх інших розглянутих ікон, отримані у результаті рентгенофлуоресцентного аналізу винесені у Додаток 1 (рис.1 - рис. 39). Елементний склад кожного металу в сплаві та покритті кожного з окладів наведений відповідно в таблицях 3.2.– 3.22. Для узагальнення та спрощення обробки інформації, дані елементного складу сплавів окладів та дані елементного складу покриття окладів звели відповідно у таблиці 3.23 та 3.24.

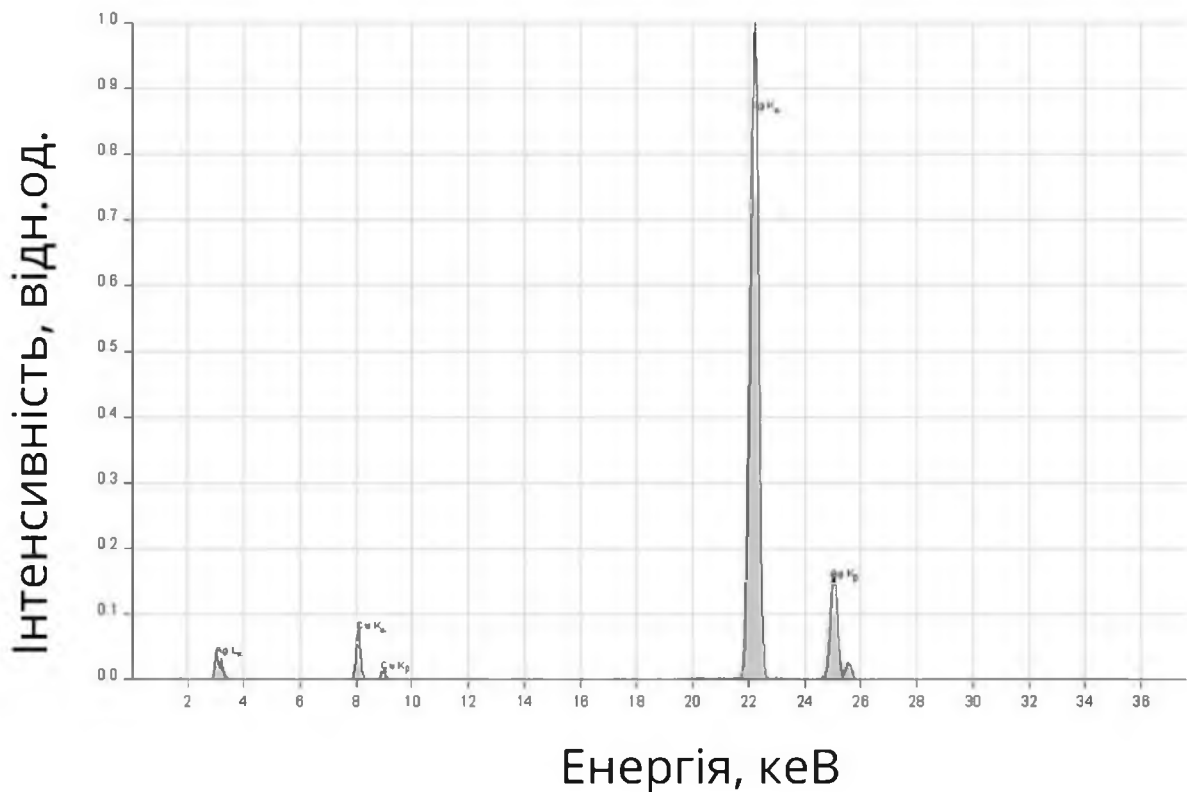


Рис.3.28. Спектр окладу сплаву білого металу ікони Касперовської Пресвятої Богородиці (11,5; 5,0)

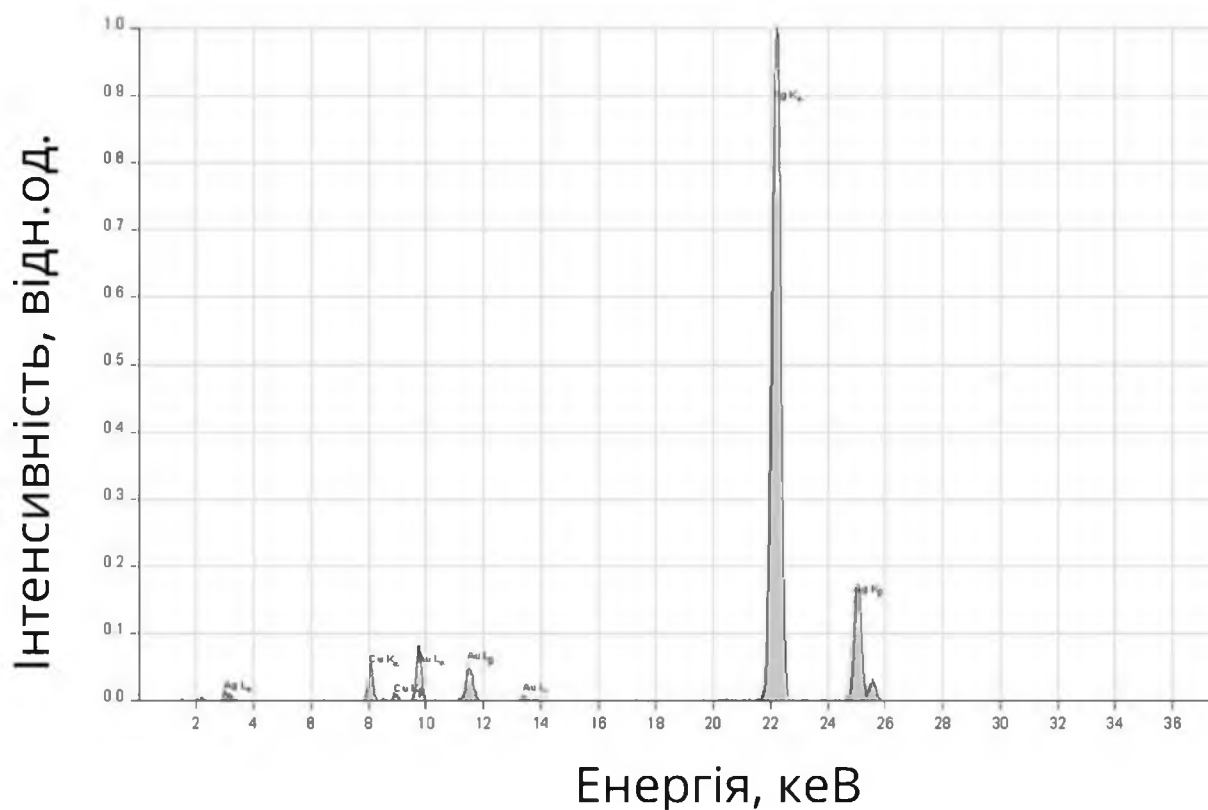


Рис.3.29. Спектр окладу сплаву і покриття ікони Касперовської Пресвятої Богородиці (10,5;17,0)

Таблиця 3.2. Елементний склад окладу ікони Касперовської Пресвятої Богородиці

Проба	Вісь Y, см	Вісь X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	5,0	11,5	Ag (94,7%) Cu (5,2%)
Оклад, сплав і покриття	17,0	10,5	Ag (88,4%) Au (5,7%) Cu (5,6%)

Таблиця 3.3. Елементний склад окладу ікони Преображення Господнє

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	11,0	13,0	Ag (90,0%) Cu (7,4%) Au (2,1%)
Оклад, сплав і покриття	15,0	8,0	Ag (61,6%) Au (29,7%) Hg (5,4%) Cu (0,9%)

Таблиця 3.4. Елементний склад окладу ікони Святий Афанасій і Свята Анна

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	7,8	15,5	Ag (94,7%) Cu (5,2%) Au (0,124%)
Оклад, сплав і покриття	8,3	12,0	Ag (95,0%) Cu (4,5%) Au (0,623%)

Таблиця 3.5. Елементний склад окладу ікони Господь Вседержитель

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	7	5	Ag (93,8%) Cu (5,5%) домішки Sn (0,6%),
Оклад, сплав і покриття	12	4,5	Ag (93,3%) Cu (5,4%) Au (1,2%)

Таблиця 3.6. Елементний склад окладу ікони Єпіфаній Кіпрський

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	11,5	17	Ag (97,8%) Cu (2,2%) домішки Hg
Оклад, сплав і покриття	9,5	12,5	Ag (92,1%) Cu (3,8%) Au (3,6%) домішки Sn, Hg

Таблиця 3.7. Елементний склад окладу ікони Іверської Божої Матері

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	16,5	18,5	Ag (91,5%) Cu (8,5%)
Оклад, сплав і покриття	6,5	16,0	Ag (92,1%) Cu (7,8%) Au (4,3%) домішки Sn

Таблиця 3.8. Елементний склад окладу ікони Ісус Христос

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	3,5	11,0	Ag (90,9%) Cu (8,7%) Au (0,726%) домішки Pb
Оклад, сплав і покриття	8,5	5,5	Ag (81,8%) Au (15,3%) Cu (2,9%)

Таблиця 3.9. Елементний склад окладу ікони Казанська Пресвята Богородиця

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	12,5	14,5	Ag (94,7%) Cu (3,5%) Au (0,78%)
Оклад, сплав і покриття	12,5	17,5	Ag (91,9%) Au (5,1%) Cu (3,0%)

Таблиця 3.10. Елементний склад окладу ікони Казанська Пресвята Богородиця

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	8,5	11	Ag (94,4%) Cu (5,5%) домішки Ni, Pb
Оклад, сплав і покриття	8	5	Ag (92,5%) Cu (5,7%) Au (1,7%) домішки Ni, Hg

Таблиця 3.11. Елементний склад окладу ікони Святий Миколай

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	19	19	Ag (95,1%) Cu (4,2%) домішки Au (0,7%)
Оклад, сплав і покриття	8,5	17,5	Ag (94,4%) Au (2,5%) Cu (2,2%) домішки Sn (0,8%)

Таблиця 3.12. Елементний склад окладу ікони Покрова Пресвятої Богородиці

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	21	21	Ag (92,8%) Cu (5,7%) Au (0,145%) Pb (0,132%)
Оклад, сплав і покриття	16	21	Ag (94,7%) Au (2,7%) Cu (2,4%) Pb (0,057%)

Таблиця 3.13. Елементний склад окладу ікони Помічниця в пологах

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	14,0	5,0	Ag (79,9%) Au (12,9%) Hg (4,8%) Cu (2,3%)
Оклад, сплав і покриття	8,5	24,5	Ag (79,3%) Au (15,4%) Hg (3,6%) Cu (1,6%)

Таблиця 3.14. Елементний склад окладу ікони Преподобний Симеон

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	6,5	10,0	Ag (88,2%) Cu (10,8%) домішки Pb, Au (0,1%)
Оклад, сплав і покриття	7,0	11,5	Ag (92,5%) Au (6,1%) Cu (1,4%)

Таблиця 3.15. Елементний склад окладу ікони Пресвята Богородиця

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	9	17,5	Ag (86,6%) Au (11,179%) Cu (2,204%) домішки Cu, Sn, Br
Оклад, сплав і покриття	6	7,5	Au (47,3%) Ag (43,8%) Hg (7,7%) домішки Br, Sn, Cu, As

Таблиця 3.16. Елементний склад окладу ікони Святий Олександр Невський та
Свята Єкатерина

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	14	18,5	Ag (96,7%) Cu (3,1%) Au (0,128%)
Оклад, сплав і покриття	21	18	Ag (95,4%) Au (3,1%) Cu (1,3%)

Таблиця 3.17. Елементний склад окладу ікони Свята Марія Єгипетська

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	16,5	5	Ag (99%) Au (0,308%)
Оклад, сплав і покриття	1,5	2	Ag (98,7%) Cu (1%) Au (1,359%) домішки Pb

Таблиця 3.18. Елементний склад окладу ікони Святий Архангел Михаїл

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	14,5	11	Ag (93,6%) Cu (6,4%) домішки Mn
Оклад, сплав і покриття	18	10,5	Ag (88%) Au (7,6%) Cu (4,1%) домішки Fe, S

Таблиця 3.19. Елементний склад окладу ікони Святий Миколай Чудотворець

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	3	16	Ag (94,7%) Cu (4,4%) Au (0,8%) домішки Ni,Pb
Оклад, сплав і покриття	8	18	Ag (92,7%) Au (4,1%) Cu (43%) домішки Hg,Pb

Таблиця 3.20. Елементний склад окладу ікони Святий Серафим

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	20	17	Ag (94,2%) Cu (5,2%) домішки Sn,, Ni, Fe, Zn, Hg
Оклад, сплав і покриття	10	10	Ag (93,3%) Cu (5,6%) Au (1%) домішки Pb, Ni, Sn

Таблиця 3.21. Елементний склад окладу ікони Введення у храм Пресвятої
Богородиці

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	5	5,5	Ag (90,2%) Cu (9,3%) Au (0,4%) Pb (0,2%)

Таблиця 3.22. Елементний склад окладу ікони Спас Всемиловий

Проба	Ось Y, см	Ось X, см	Результати РФА
Оклад, сплав	29	16	Ag (87,4%) Cu (12,2%) домішки Zn
Оклад, сплав і покриття	0,2	26	Ag (93%) Cu (5,8%) Au (0,552%) Zn (0,542%) Pb, (0,319%)

Табл.3.23. Склад сплаву окладів

№ ікони	Назва	Ag, %	Cu, %	Pb, %	Au, %
1	Ікона Касперовської Пресвятої Богородиці	94,7	5,2	-	-
2	Ікона Преображення Господнє	90,0	7,4	0,05	2,1
3	Ікона Святого Афанасія і Святої Анни	94,7	5,2	-	0,124
4	Ікона Господь Вседержитель	93,8	5,5	-	-
5	Ікона Єпіфаній Кіпрський	97,8	2,2	-	-
6	Ікона Іверської Божої Матері	91,5	8,5	-	-
7	Ікона Ісус Христос	92,6	6,7	0,2	0,726
8	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	94,7	3,5	-	0,78
9	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	94,4	5,5	-	-
10	Ікона Святого Миколая	95,1	4,2	-	0,7
11	Ікона Покрови Пресвятої Богородиці	92,8	5,7	0,145	0,132
12	Ікона Помічниці в пологах	79,9	2,3	-	12,9
13	Ікона Преподобного Симеона	88,2	10,8	0,1	0,1
14	Ікона Пресвятої Богородиці	86,6	2,2	-	11,179
15	Ікона Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина	96,7	3,1	-	0,128
16	Ікона Свята Марія Єгипетська	99	0,9	-	0,308
17	Ікона Святий Архангел Михаїл	93,6	6,4	-	-
18	Ікона Святий Миколай Чудотворець	94,7	4,4	-	0,8
19	Ікона Святий Серафім	94,2	5,2	-	-

20	Ікона Введення у храм Пресвятої Богородиці	90,2	9,3	0,2	0,4
21	Ікона Спас Всемиловствий	87,4	12,2	-	-

Табл.3.24. Склад покриття окладів

№ ікони	Назва	Ag, %	Cu, %	Pb, %	Au, %	Hg, %
1	Ікона Касперовської ттої Богородиці	88,4	5,6	-	5,7	-
2	Ікона Преображення Господнє	61,6	0,9	-	29,7	5,4
3	Ікона Святого Афанасія і Святої Анни	90,5	4,5	-	0,623	-
4	Ікона Господь Вседержитель	93,3	5,4	-	1,2	-
5	Ікона Єпіфаній Кіпрський	92,1	3,8	-	3,6	-
6	Ікона Іверської Божої Матері	92,1	7,8	-	<1	-
7	Ікона Ісус Христос	81,8	2,9	-	15,3	-
8	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	91,9	3,0	-	5,1	-
9	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	92,5	5,7	-	1,7	<1
10	Ікона Святого Миколая	94,4	2,2	-	2,5	-
11	Ікона Покрови Пресвятої Богородиці	94,7	2,4	2,7	<1	<1
12	Ікона Помічниці в пологах	79,3	1,6	-	15,4	3,6
13	Ікона Преподобного Симеона	92,5	1,4	-	6,1	-
14	Ікона Пресвятої Богородиці	43,8	<0,1	-	47,3	7,7

15	Ікона Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина	95,4	1,3	-	3,1	-
16	Ікона Свята Марія Єгипетська	98,7	1	0,02	1,359	-
17	Ікона Святий Архангел Михаїл	88	4,1	-	7,6	-
18	Ікона Святий Миколай Чудотворець	92,7	3	-	4,1	-
19	Ікона Святий Серафім	93,3	5,6	-	1	-
20	Ікона Введення у храм Песвятої Богородиці	-	-	-	-	-
21	Ікона Спас Всемиловствий	93	5,8	0,319	0,552	-

3.3. Аналіз мікродомішок у складі окладів, виявлення закономірностей у якісних і кількісних змінах мікродомішок в залежності від часу виготовлення окладів

Оклад ікони Касперовської Пресвятої Богородиці містить срібло (93-95%) і мідь (5-6%) у складі срібного сплаву. У результаті фізико-хімічних процесів, присутнє також збагачення поверхні, що пояснює не відповідність отриманого відсоткового вмісту срібла і срібла 84 проби [23]. Наявні домішки золота, типові для сплавів срібла, виготовлених до кінця XIX ст. Відсутність домішок ртуті у пробі позолоти свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з останньої чверті XIX ст. [39-40].

Ікона Преображення Господнє містить срібло (88-93%), мідь (6-10%), домішки золота (0,6-2,1%), мікродомішки свинцю (близько 0,1%) у складі срібного сплаву. Незначне збагачення поверхні, утворене під час фізико-хімічних перетворень, спричиняє розбіжність між отриманим відсотковим вмістом срібла та еталонним вмістом 84 проби. Присутність домішок золота є типовою для срібних сплавів, виготовлених до середини XIX ст. [23,40].

У складі покриття окладу ікони Преображення Господнє виявлені золото (25-30%) і ртуть (3-5%) в складі ртутно-золота амальгами. Ртутно-золота амальгама широко застосовувалася для декорування поверхонь до поширення гальванічного золочення з середини 1840-х рр. [40].

Срібло (95%) і мідь (5%) були виявлені в окладі ікони Святий Афанасій та Свята Анна, що не зовсім відповідає 84 пробі срібла як наслідок збагачення поверхні окладу після фізико-хімічних перетворень. У складі покриття окладу було виявлено золото, та не було виявлено слідів ртуті, тому зробили висновок, що позолота була нанесена гальванічним методом. Позолота, нанесена гальванічним методом, отримала розповсюдження з останньої чверті XIX ст. [23,42].

Сплав срібло (93,8%) та мідь (5,5%) був виявлений в окладі ікони Господь Вседержитель. Присутнє незначне збагачення поверхні, що пояснює деяку розбіжність отриманого відсоткового сплаву та вмісту 84 проби. Відсутність домішок золота в сплаві свідчить про виготовлення окладу не раніше кінця XIX ст. [42]. Однак, у складі покриття золото було виявлено, та встановлено нанесення гальванічним методом, яке отримало розповсюдження з середини XIX ст. [23, 42].

Ікона Єпіфаній Кіпрський містить срібло і міді у відповідних кількостях до 84 золотникової проби. Збагачення поверхні окладу пояснюється низкою фізико-хімічних перетворень. Позолота покриття окладу була здійснена гальванічним методом (відсутні домішки ртуті) і відповідає періоду з середини XIX ст. У складі сплаву окладу не знайшли домішок золота, звідси зробили висновок про виготовлення окладу не раніше кінця XIX ст. [23, 41, 43].

Склад окладу ікони Іверської Божої Матері відповідає 84 пробі срібла. Проте в наслідок ряду фізико-хімічних перетворень наявне збагачення поверхні окладу. У складі покриття окладу виявлено золото (4-9%), срібло і мідь - зі сплаву окладу. Відсутність домішок ртуті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з останньої чверті XIX ст. [23, 42].

Срібло (88-93%), мідь (7-12%), домішки свинцю (0,1-0,2%) і золота (близько 0,1%) у пробах срібного сплаву ікони Ісус Христос, що відповідає сріблу 84 золотникової проби. Незначне збагачення поверхні пояснюється фізико-хімічними перетвореннями. Присутність домішок свинцю типово для срібних сплавів, виготовлених із застосуванням процесу купелювання з плюмбумовмісних руд. Незначний вміст золота в сплаві (близько 0,1%) свідчить про виготовлення окладу не раніше середини XIX ст. [40,42]. Наявність золота у покритті ікони Ісус Христос та відсутність ртуті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, що отримало широке розповсюдження з середини 1840-х рр.[23,41].

Казанська ікона Пресвятої Богородиці має оклад, проби якого відповідають 84 золотникової пробі срібла. Наявне незначне збагачення поверхні як наслідок низки фізико-хімічних процесів. У складі покриття окладу виявлено золото, срібло і мідь - зі сплаву окладу. Відсутність домішок ртуті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з останньої чверті XIX ст. [41].

Ще одна Казанська ікона Пресвятої Богородиці містить срібло (94%), мідь (6%) в складі срібного сплаву, що відповідає сріблу 84 золотникової проби, проте так само містить незначне збагачення поверхні, утворене у результаті фізико-хімічних реакцій. Відсутність мікродомішок золота в сплаві свідчить про виготовлення окладу не раніше кінця XIX ст. [41]. Проте золото присутнє в невеликих кількостях (2%) у покритті, нанесене гальванічним методом, звідси, приблизний період створення окладу з останньої чверті XIX ст. [42].

Сплав окладу ікони Святого Миколая відповідає 84 золотникової пробі срібла. Збагачення поверхні за сріблом пояснюється фізико-хімічними процесами. Наявність невеликої кількості золота в сплаві (до 1%) присутнє з покриття окладу. Позолота на покритті окладу нанесена гальванічним методом, який отримав розповсюдження з останньої чверті XIX ст. [23, 41].

Ікона Покрови Пресвятої Богородиці містить срібло (93%), мідь (6%) у складі сплаву окладу. Не відповідність отриманого відсоткового вмісту до 84

проби обґрунтовується фізико-хімічними реакціями, що призвели до збагачення поверхні за сріблом. Виявлені мікродомішки золота і свинцю у сплаві, а також цинку типові для срібних сплавів, виготовлених в другій половині XIX ст. [23, 41-43]. Позолота в покритті окладу ікони нанесена гальванічним методом, що став використовуватися з другої половини XIX ст. [40].

Ікона Помічниці в Пологах містить золото (13-15%) і ртуть (4-5%) в складі ртутно-золотої амальгами. Ртутно-золота амальгама широко застосовувалася для декорування поверхонь до поширення гальванічного золочення з середини 1840-х рр. Склад сплаву ікони відповідає 84 пробі срібла [40-41].

Срібло (87-88%), мідь (10-12%), домішки свинцю і золота (близько 0,1%) у складі срібного сплаву окладу ікони Преподобний Симеон, що відповідає сріблу 84 золотникової проби. Незначне збагачення поверхні за сріблом пояснюється рядом фізико-хімічних процесів [23]. Присутність домішок свинцю є типовою для срібних сплавів, виготовлених про застосування процесу купелювання зі плюмбумовмісних руд. Незначний вміст золота в сплаві (0,1%) свідчить про виготовлення окладу в другій половині XIX ст. [42]. У складі покриття також виявлено золото, нанесення гальванічним методом.

Сплав окладу ікони Пресвятої Богородиці містить срібло (86-92%), мідь (5-8%), домішки свинцю та золота. Прослідковується збагачення поверхні окладу за сріблом, як наслідок фізико-хімічних процесів [23]. Присутність домішок свинцю для срібних сплав, виготовлених за застосування процесу купелювання з руд, що містять свинець, є досить типовою. Незначний вміст золота в сплаві (0,1-0,2%) свідчить про виготовлення окладу в середині - другій половині XIX ст. [42]. Золото (30-47%) і ртуть (7-8%) присутні в ртутно-золотій амальгамі Ртутно-золота амальгама широко застосовувалася для декорування поверхонь до поширення гальванічного золочення з середини XIX ст. [40].

Срібло (97%) і мідь (3%) наявні в складі срібного сплаву окладу ікони Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина. Незначне збагачення поверхні за сріблом виникло внаслідок низки фізико-хімічних процесів. Виявлені мікродомішки золота і свинцю типові для срібних сплавів, виготовлених в другій

половині XIX ст. [23,43]. Золото (3-8%) наявне у складі покриття окладу. Відсутність домішок ртуті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з останньої чверті XIX ст. [40].

Ікона Свята Марія Єгипетська містить срібло (99%) і мідь (близько 1%), а також мікродомішки свинцю і золота в складі срібного сплаву. Доволі високий вміст срібла пояснюється рядом фізико-хімічних процесів, що призвели до збагачення поверхні [23]. Присутність домішок золота є типовим для срібних сплавів, виготовлених не раніше кінця XIX ст. У складі покриття окладу виявлено золото. Відсутність домішок ртуті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з середини XIX ст. [40, 42].

Срібло (93,6%), мідь (6,4%) у складі сплаву окладу ікони Святий Архангел Михаїл відповідає сріблу 84 золотникової проби. Наявне збагачення поверхні за сріблом, як результат фізико-хімічних процесів. У складі покриття окладу виявлено золото (2-8% в 2 пробах), срібло і мідь - зі сплаву окладу. Відсутність домішок ртуті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з останньої чверті XIX ст. [40].

У сплаві окладу ікони Святий Миколай Чудотворець присутнє срібло (93,6%) та мідь (6,4%), що відповідають сріблу 84 золотникової проб. Збагачення поверхні за сріблом виникло у наслідок фізико-хімічних процесів [23]. У складі покриття окладу виявлено золото (2-8%), а також срібло та мідь – зі сплаву окладу. Відсутність домішок ртуті свідчить для нанесення позолоти гальванічним методом, що отримав розповсюдження з останньої чверті XIX ст. [40].

Сплав окладу ікони Святий Серафим містить срібло (94%) та мідь (5-6%), вміст яких відповідає 84 пробі срібла. У результаті фізико-хімічних процесів, присутнє збагачення поверхні за сріблом. Відсутність мікродомішок золота свідчить про виготовлення сплаву не раніше кінця XIX ст. Відсутність домішок ртуті у покритті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з середини XIX ст. [23, 41,43].

Ікона Введення у Храм Пресвятої Богородиці містить срібло (90,2%), мідь (9,3%), домішки золота (0,4%) та міді (0,2%) в складі срібного сплаву, що

відповідає сріблу 84 золотникової проби. Високий вміст срібла обґрунтовується збагаченням поверхні, що утворилося під час фізико-хімічних перетворень [23]. Присутність домішок золота є типовою для срібних сплавів, виготовлених до середини XIX ст. [42]. Покриття на окладі відсутнє.

Сплав окладу ікони Сплав Всемиловичий містить срібло (87-93%) та мідь (6-12%), що відповідають 84 золотникової проби. Незначне збагачення поверхні за сріблом пояснюється рядом фізико-хімічних перетворень. У складі покриття окладу виявили золото (близько 1%), а також срібло і мідь – зі сплаву окладу. Відсутність домішок ртуті свідчить про нанесення позолоти гальванічним методом, який отримав поширення з останньої чверті XIX ст. [40].

Для більш чіткого відстеження кореляції вмісту домішок золота та типу нанесення покриття від часу виготовлення окладів вище наведені дані звели у табл.3.3.1. та простежили графічну залежність (рис.3.30).

Табл.3.25. Кореляція між датуванням окладів клейм та вмістом домішок золота в них

№	Найменування/ назва композиції	Датування за клеймами	Вміст домішок золота у сплаві	Тип нанесення покриття
1	Введення у храм Пресвятої Богородиці	1782	0,4	Покриття немає
2	Преображення Господнє	1805–1808	0,2	Амальгамний
3	Помічниця в пологах	1821–1856	0,25	Амальгамний
4	Ісус Христос	1849	0,1	Гальванічний
5	Пресвятої Богородиця	1850	0,1	Амальгамний
6	Преподобний Симеон	1852	0,1	Гальванічний
7	Покрова Пресвятої Богородиці	1853	0,15	Гальванічний

8	Святий Миколай Чудотворець	1862	0,1	Гальванічний
9	Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина	1868	0,12	Гальванічний
10	Свята Марія Єгипетська	1886–1889	0,1	Гальванічний
11	Святий Афанасій і Свята Анна	1889–1908	0,12	Гальванічний
12	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	1892	0,08	Гальванічний
13	Покрова Пресвятої Богородиці	1895	0,04	Гальванічний
14	Єпіфаній Кіпрський	1896	0	Гальванічний
15	Казанська ікона Пресвятої Богородиці	1899–1908	0	Гальванічний
16	Святий Архангел Михаїл	1899–1908	0	Гальванічний
17	Святий Серафим	1899–1908	0	Гальванічний
18	Іверська Божа Матір	1908–1917	0,7	Гальванічний
18	Спас Всемиловитий	1908–1917	0	Гальванічний
20	Касперівська Пресвята Богородиця	1908–1926	0	Гальванічний
21	Господь Вседержитель	1908–1926	0	Гальванічний

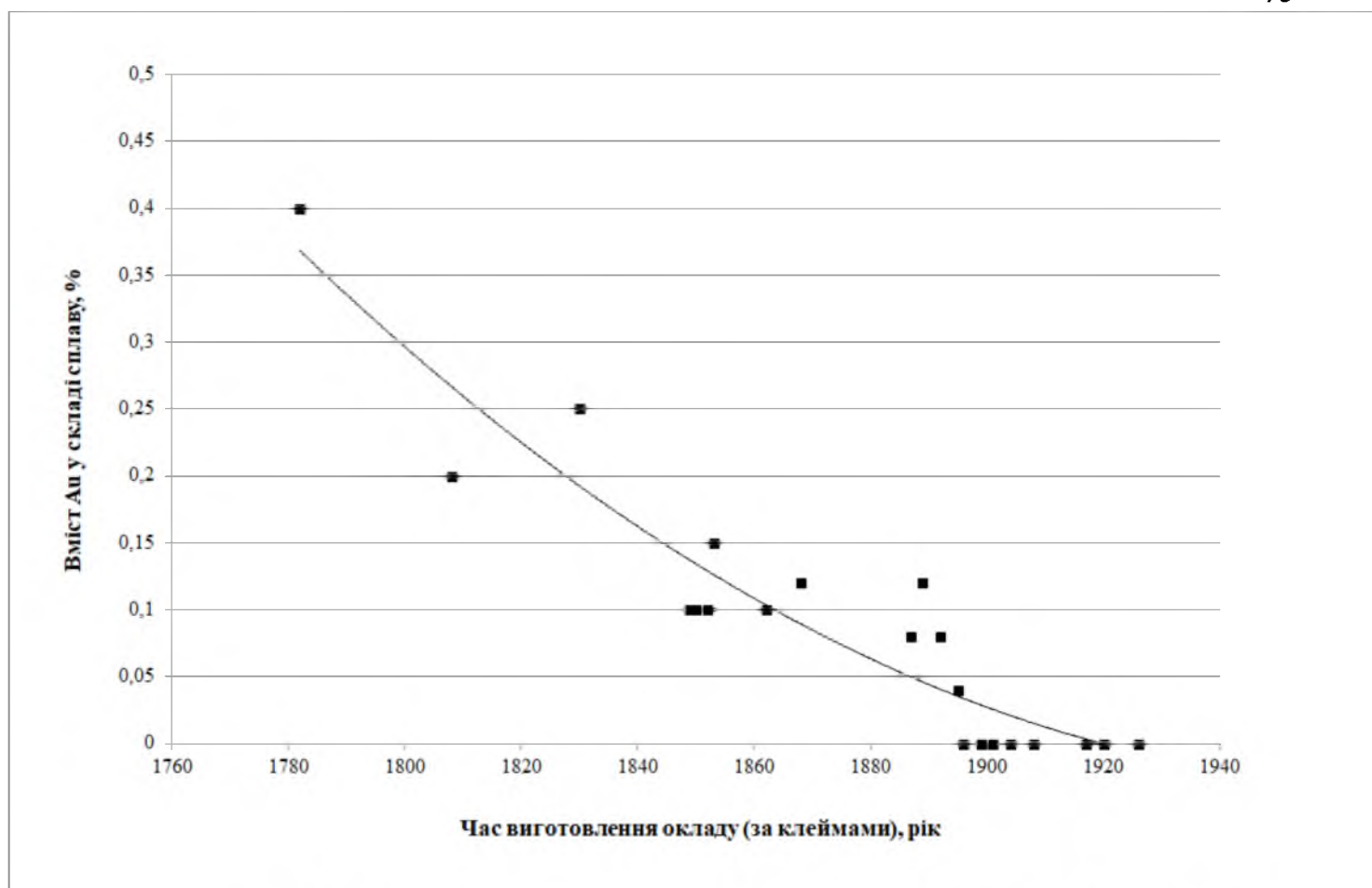


Рис.3.30. Залежність вмісту домішок золота у сплаві окладів від часу їхнього виготовлення

Отож, у результаті досліджень був визначений час створення окладів ікон за наявними клеймами. Методом РФА встановлений відсотковий вміст елементів у приповерхневих шарах окладів, проаналізовані якісні (тип нанесення покриття) та напівкількісні (концентрація мікродомішок золота) зміни у залежності від часу виготовлення окладів. Показана графічна залежність вмісту мікродомішок золота у складі сплавів окладів в залежності від часу їхнього створення.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено історіографію застосування методу РФА під час експертизи об'єктів, виготовлених зі сплавів срібла. Показані основні підходи під час дослідження об'єктів культурної спадщини, зокрема окладів ікон.
2. Визначені хронологічні межі виготовлення 21 срібного окладу XVIII–XX ст. шляхом вивчення клейм методом оптичної мікроскопії і порівнянням отриманих зображень із наведеними в літературних джерелах.
3. Відпрацьовано методику рентгенофлуоресцентного аналізу поверхневого складу сплаву срібних окладів ікон з використанням приладу ElvaxArt (Україна). Встановлено, що основними компонентами у складі сплавів окладів XVIII–XX ст. є срібло (Ag) та мідь (Cu), як домішки ідентифіковані золото (Au), свинець (Pb) та цинк (Zn).
4. Виявлені закономірності у змінах вмісту мікродомішок золота в сплавах срібла в залежності від часу створення окладів (наведені у вигляді таблиці і графіка): концентрації мікродомішок золота у сплавах окладів, датованих 1780–1850-ми рр., становлять 0,2–0,4%, протягом 1850–1895 рр. вміст золота зменшується до 0,04–0,15%, після 1895 р. золото у складі сплавів окладів не ідентифіковано (його вміст нижчий межі визначення приладом, тобто $<0,01\%$).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Physicochemical characterization of nanomaterials: polymorph, composition, wettability, and thermal stability. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures* / [Barhoum A., García-Betancourt, M. L., Rahier H., Van Assche G.]. – New York: Academic Press, 2018. – P. 255–278.
2. Brouwer P. *Theory of XRF* / P. Brouwer – Almeo: PANalytical BV, The Netherlands, 2003. – 58 p.
3. Dolenko G. N., X-Ray Emission Spectroscopy, Methods. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* / Dolenko G.N., Poleshchuk O. K., Latosińska, J. N. – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2017. – P. 691–694.
4. Acquafredda P. XRF technique. *Chemical Analysis in Cultural Heritage* / P. Acquafredda // De Gruyter, 2020. – P. 31–62.
5. Shugar A.N. *Handheld XRF for Art and Archaeology* / A.N. Shugar, J.L. Mass. – Leuven: Leuven University Press, 2014. – 480 p.
6. Spear J. *Advances in X-ray Reflectivity (XRR) and X-ray Fluorescence (XRF) Measurements Provide Unique Advantages for Semiconductor Applications* / J. Spear. – College Park: American Institute of Physics, 2003. – P. 646–650.
7. Als-Nielsen J. *Elements of Modern X-ray Physics* / J. Als-Nielsen, D. McMorrow. – New York: John Wiley, 2001. – 421 p.
8. Carmona N. Advantages and disadvantages of PIXE/PIGE, XRF and EDX spectrometries applied to archaeometric characterisation of glasses / Carmona N., Ortega-Feliu, I., Gómez-Tubío, B., Villegas, M. A. // *Materials Characterization*. – 2010. – Vol. 61(2). – P. 257–267.
9. A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials / [Vittiglio G., Bichlmeier S., Klinger P. and others] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2004. – Vol. 213. – P. 693–698.

10. Shackley, M. S. An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology / M.S. Shackley // X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. – 2010. – P. 7–44.
11. Laboratory Microbeam Analysis applied to Cultural Heritage Studies / [Benedetti D., Alessandri I., Bergese P. et al.] // Microchim. Acta. – 2006. – Vol. 155. – P.101-104.
12. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry / [Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Streli Ch., and others] // J. Anal. At. Spectrom. – 2006. – Vol. 21. – P. 1076-1107.
13. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis in Russia: its present and perspective/ A.G. Revenko // Proc. 8th Analytical Russian-German-Ukranian Symposium (ARGUS). – Hamburg, 31 August-5 September 2003. – P. 127-137.
14. Kadachi A. N. Limits of detection in XRF spectroscopy / A. N. Kadachi, M.A. Al-Eshaikh // X-Ray Spectrometry. – 2012. – Vol. 41(5). – P. 350–354.
15. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry. X-Ray Spectrometry / [Janssens K., Vittiglio G., Deraedt I. and others] // X-Ray Spectrometry. – 2000. – Vol. 29(1). – P. 73–91.
16. Mantler M. X-ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology / M. Mantler, M. Schreiner // X-Ray Spectrometry. – 2000. – Vol. 29. – P. 3-17.
17. Mazzeo R. Analytical Chemistry for Cultural Heritage / R. Mazzeo. Berlin: Springer, 2017. – 364 p.
18. Karydas A. G. Application of a Portable XRF Spectrometer for the Non-Invasive analysis of Museum Metal Artefacts / A.G. Karydas // Annali Di Chimica. – 2007. – Vol. 97. – P. 419–432
19. Glinsman L.A. The application of X-ray fluorescence spectrometry to the study of museum objects / L.A. Glinsman. Amsterdam: University of Amsterdam, 2004. – 148 p.
20. Applications of a new portable (micro) XRF instrument having low-Z elements determination capability in the field of works of art / [Uhlir K., Griesser M., Buzanich G. And others] // X-Ray Spectrometry. – 2008. – Vol. 37(4). – P. 450–457.

21. Андріанова О. Технологічні дослідження в структурі мистецтвознавчої експертизи Український мистецтвознавчий дискурс : колективна монографія / О. Андріанова; [заг. ред. д. і. н. В. В. Карпова; НАКККІМ]. — Рига: Izdevniecība “Baltija Publishing”, 2020. — 370 с.
22. Comparative material characterization of historical and industrial samples by using a compact micro-XRF spectrometer / [S. Bichlmeier, K. Janssens, J. Heckel et al.] // X-Ray Spectrom. — 2002. — Vol.31(1). — P. 87-91.
23. Hall E. T. Surface-enrichment of buried metals / E.T. Hall // Archaeometry. — 1961. — Vol. 4 (1). — P. 62-66.
24. Constantinides I. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials / Constantinides I., Adriaens A., Adams F. // Applied Surface Science. — 2002. — Vol.189. — P. 90-101.
25. Реставрация станковой темперной живописи: Учебник /Под ред. В.В. Филатова. — М.: Изобраз. искусство, 1986. — 264 с.
26. Музейная коллекция. Изучение и научное описание музейных предметов и коллекций / [Иванова Н.О., Субботина О.В., Новикова О.В и др.]. Челябинск: М-во культуры Челяб. обл., 2012. — 169 с.
27. Есикова Е. М. Описание православной иконы / Есикова Е. М., Ивлиева И. С. //М89 Музейная коллекция. Изучение и научное описание музейных предметов и коллекций, 2013. — 212 с.
28. Груздева И.А. Пробирный надзор / Груздева И.А., Карпов В.М. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2019. — 127 с.
29. Гилодо А.А. Русское серебро. Вторая половина 19 - начало 20 века. / А.А. Гилодо — Санкт-Петербург: Береста, 1994. — 172 с.
30. Земцов М.И. Оклады церковных икон: история, стили, материал, технологии изготовления / Земцов М.И. , Суровцева А.А. , Стахеева А.А. — Киров: Вятский государственный университет, 2018. — С. 283–289.
31. Магницкий О.Н. Художественная деформация металла / Магницкий О.Н., Пирайнен В.Ю., Колбеников Н.Г. — Санкт-Петербург: СПбГТУ, 2000. — 256 с.

32. Садаков Г.А. Технология гальванопластики: справочное пособие / Г.А. Садаков. – М.: Машиностроение, 1979. – 160 с
33. Игошев В. В. Мастера серебряных окладов икон XVII в. иконостаса Преображенского Собора Спасо-Евфимиева монастыря и особенности их/ В. В. Игошев // Вестник ПСТГУ Серия V. Вопросы истории и теории христианского искусства. – 2015. – Вып. 3 (19). – С. 81–101.
34. Григорьянц А.Г. Лазерная резка металлов / А.Г. Григорьянц. – М.: Высш. шк, 1988. – 127 с.
35. Постникова-Лосева М.М. Золотое и серебряное дело XV-XX вв. / Постникова-Лосева М.М., Платонова Н. Г., Ульянова Б. Л. – Москва: Наука, 1983. – 375 с.
36. Иванов А.Н. Мастера золотого и серебряного дела в России (1600-1926). Том 1 / А.Н. Иванов. – Москва: Русский национальный музей, 2002. – 461 с.
37. Постникова-Лосева М.М. Указатель русских клейм на изделия из драгоценных металлов XVII-XX вв. / М.М. Постникова-Лосева. – Москва: ТОО "Ривьера", 1992. – 100 с.
38. Иванов А.Н. Мастера золотого и серебряного дела в России (1600-1926). Том 2. / А. Н. Иванов. – Москва: Русский национальный музей, 2002. – 461 с.
39. Degradation of lime wood painting supports / [Popescu C.M., Sakata Y., Osaka A., and others] // e-Preservation Science. – 2005. – Vol 2. – P. 19-29
40. Flower M. Victorian Jewellery / Flower M., Moore D. – New York: Courier Dover Publications. – 2002. – 271 p.
41. Косолапов А.И. Естественнонаучные методы в экспертизе произведений искусства / А.И. Косолапов. – Санкт-Петербург: Изд-во Гос.Эрмитажа, 2010. – 170 с.
42. Craddock P.T. Scientific investigation of copies, fakes and forgeries / P.T. Craddock. – Oxford: Elsevier, 2009. – 628 p.

ДОДАТОК 1

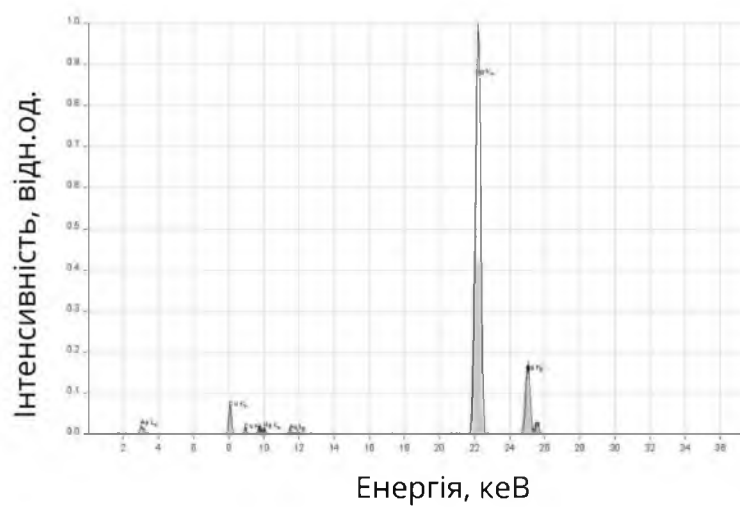


Рис.1. Спектр окладу ікони Преображення Господнє (13; 11)

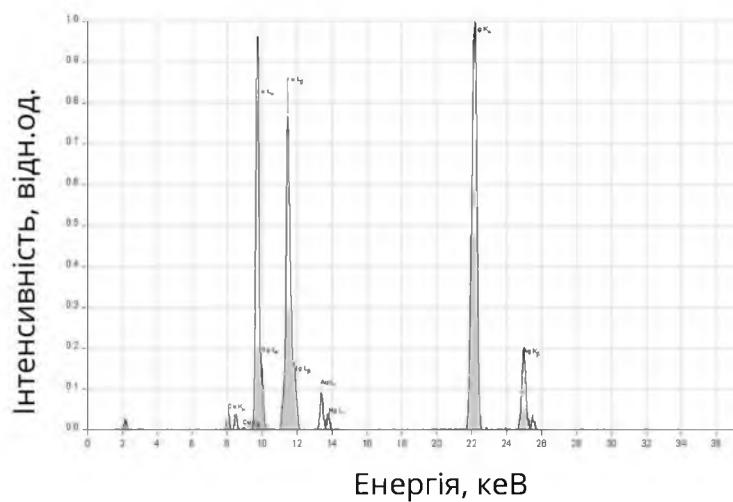


Рис.2. Спектр окладу ікони Преображення Господнє (8; 15)

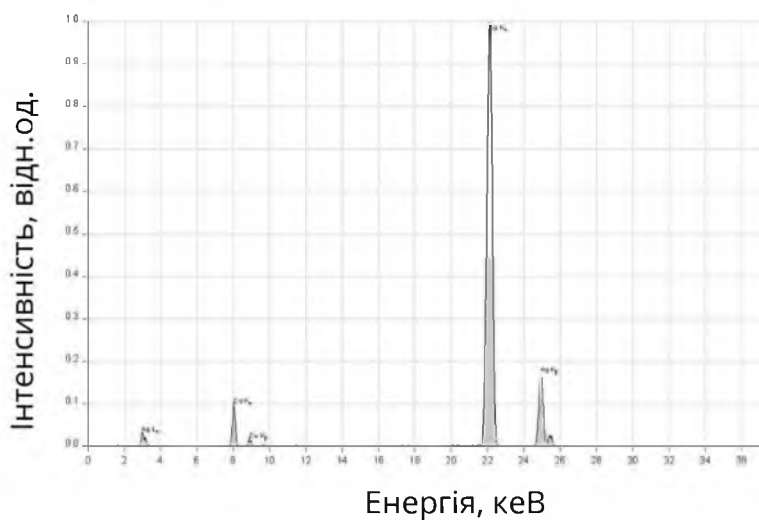


Рис.3. Спектр окладу ікони Святий Афанасій і Свята Анна (15,5; 7,8)

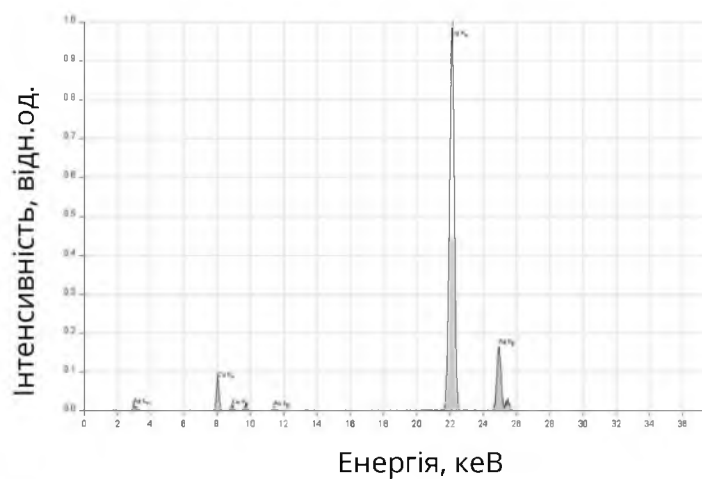


Рис.4. Спектр окладу ікони Святий Афанасій і Свята Анна (12,0; 8,3)

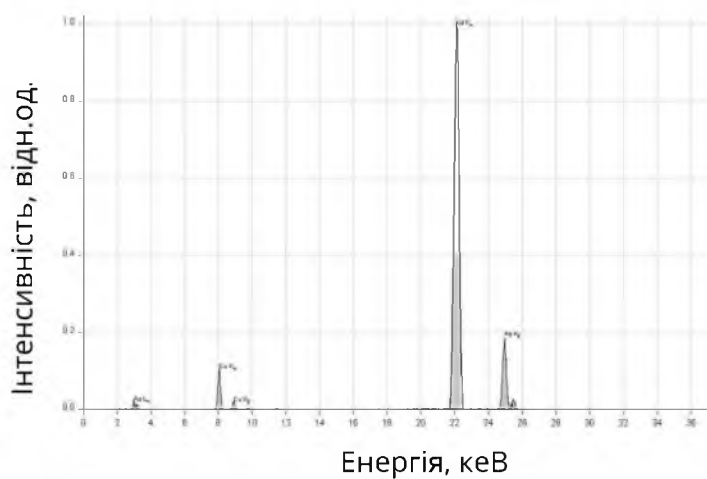


Рис.5. Спектр окладу сплаву ікони Господь Вседержитель (5,0; 7,0)

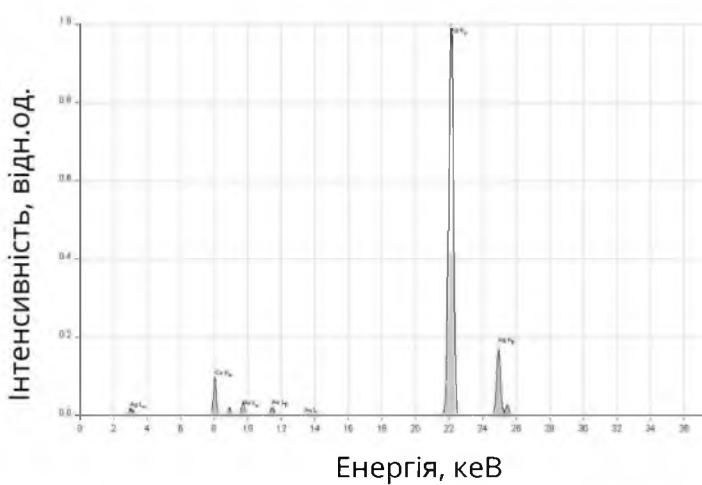


Рис.6. Спектр окладу сплаву ікони Господь Вседержитель (4,5; 12,0)

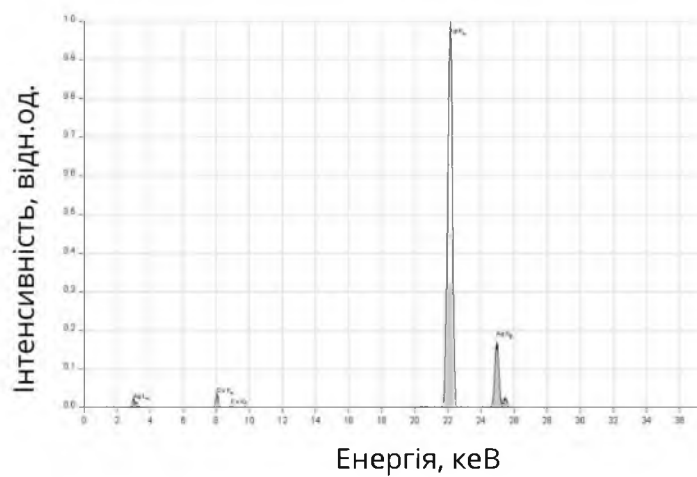


Рис.7. Спектр окладу сплаву ікони Єпифаній Кіпрський (17,0; 11,5)

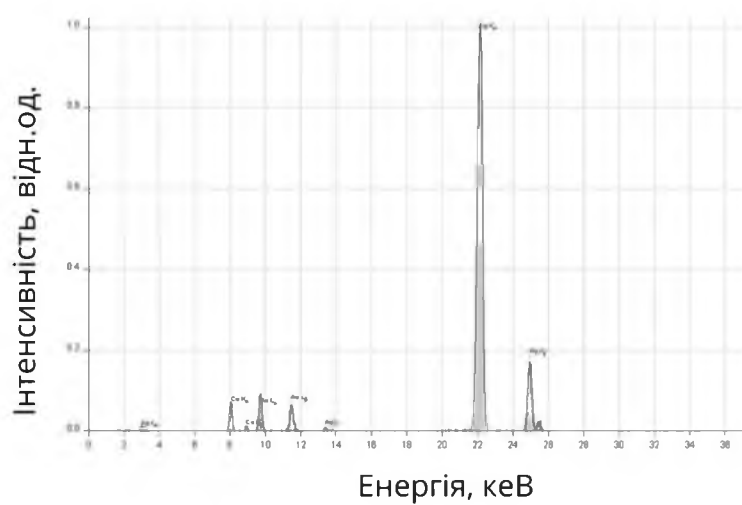


Рис.8. Спектр окладу сплаву ікони Єпифаній Кіпрський (12,5; 9,5)

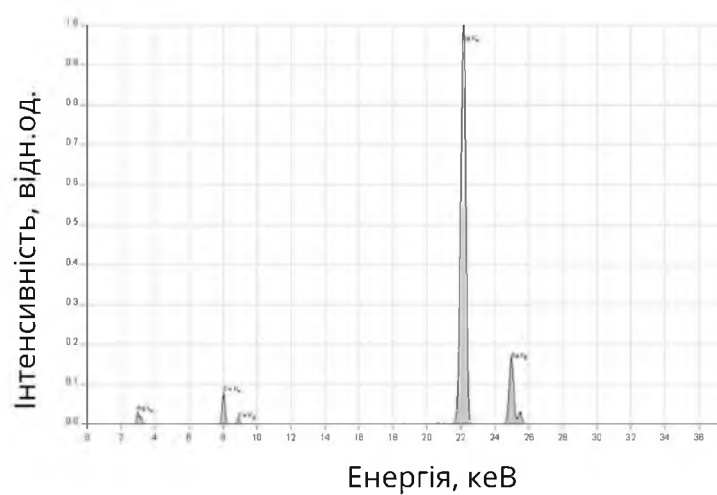


Рис.9. Спектр окладу сплаву ікони Іверської Божої Матері (18,5; 16,5)

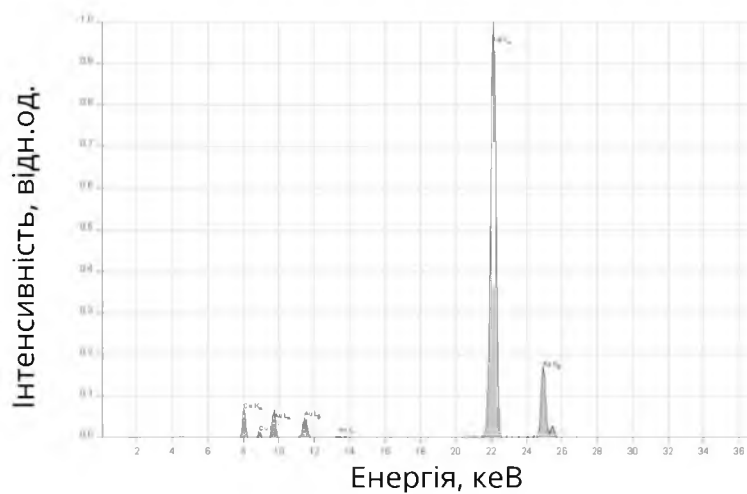


Рис.10. Спектр окладу сплаву ікони Іверської Божої Матері (6,5; 16,0)

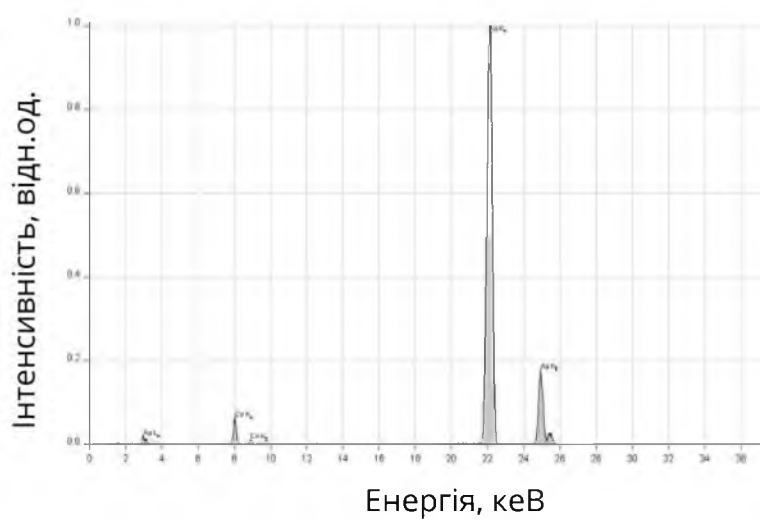


Рис.11. Спектр окладу сплаву ікони Ісус Христос (11,0; 3,5)

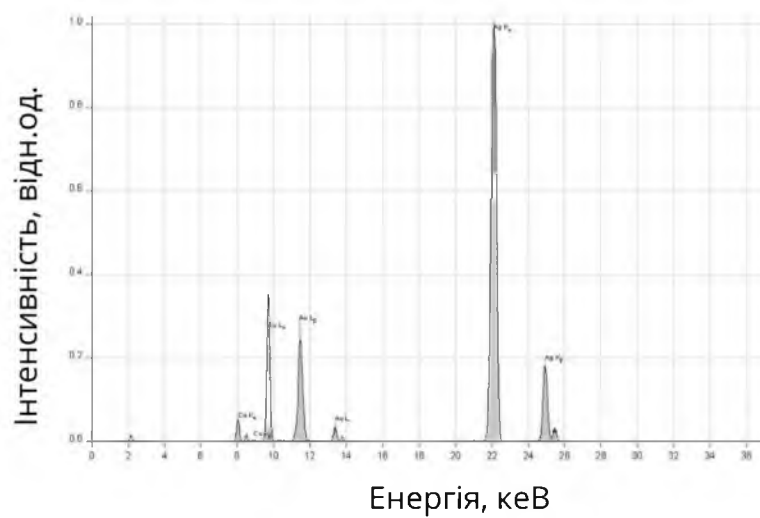


Рис.12. Спектр окладу сплаву ікони Ісус Христос (5,5; 8,5)

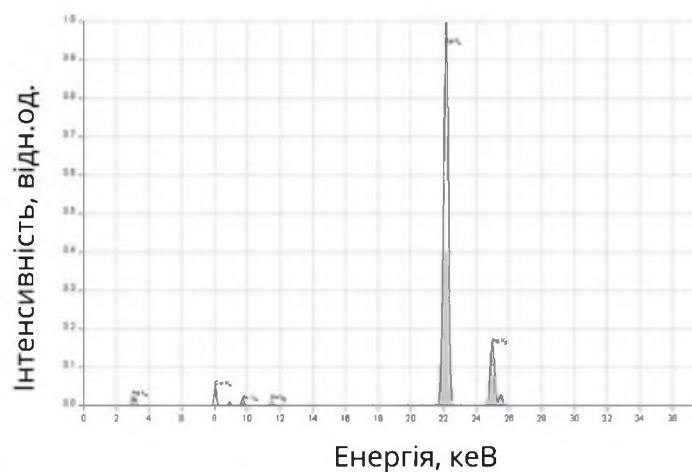


Рис.13. Спектр окладу сплаву ікони Казанська Пресвята Богородиця
(14,5; 12,5)

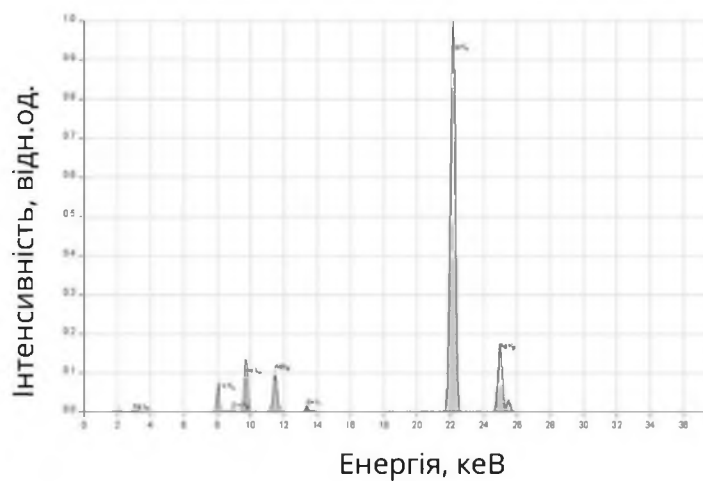


Рис.14. Спектр окладу сплаву ікони Казанська Пресвята Богородиця
(17,5; 12,5)

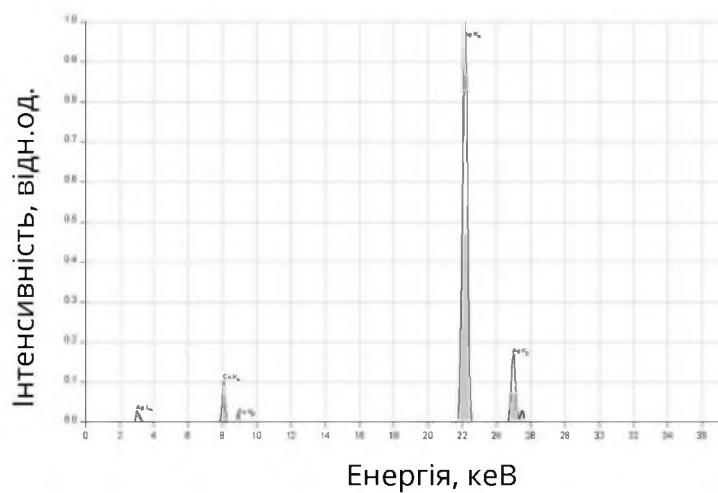


Рис.15. Спектр окладу сплаву ікони Казанська Пресвята Богородиця
(11,0; 8,5)

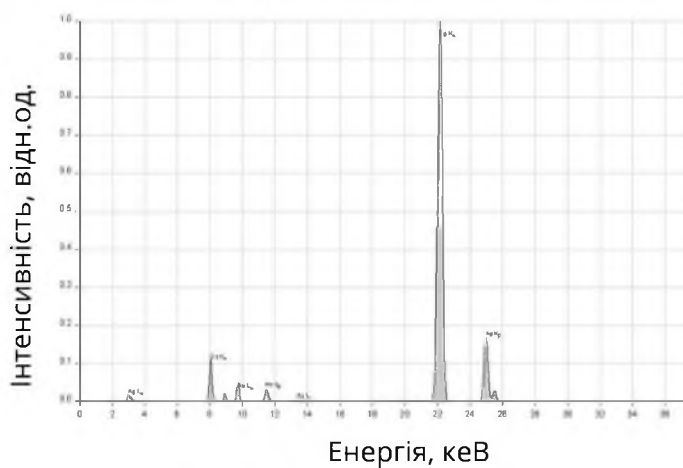


Рис.16. Спектр окладу сплаву ікони Казанська Пресвята Богородиця
(5,0; 8,0)

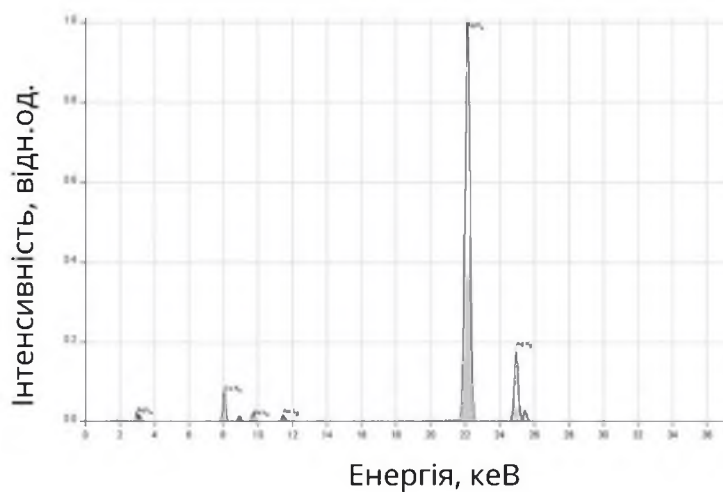


Рис.17. Спектр окладу сплаву ікони Святий Миколай
(19,0; 19,0)

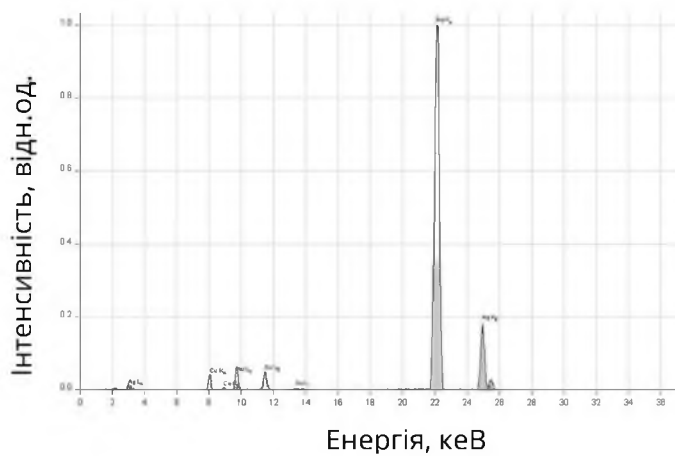


Рис.18. Спектр окладу сплаву ікони Святий Миколай
(17,5; 8,5)

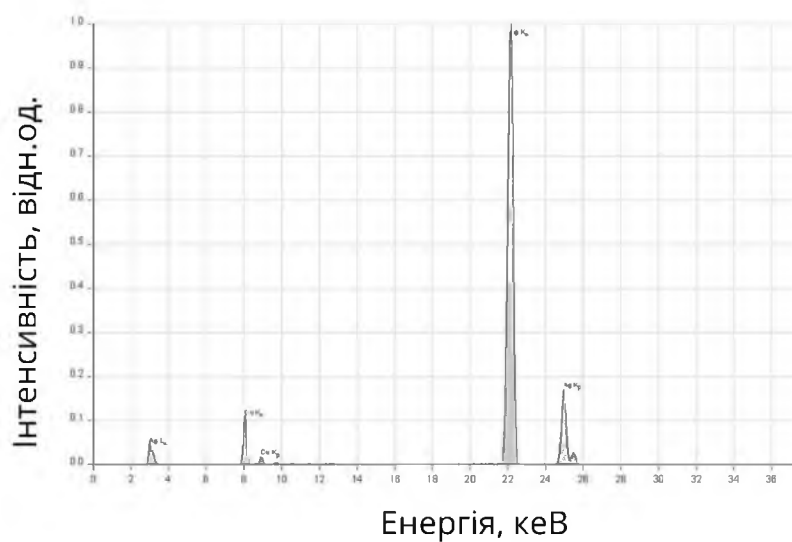


Рис.19. Спектр окладу сплаву ікони Покрова Пресвятої Богородиці
(21,0; 21,0)

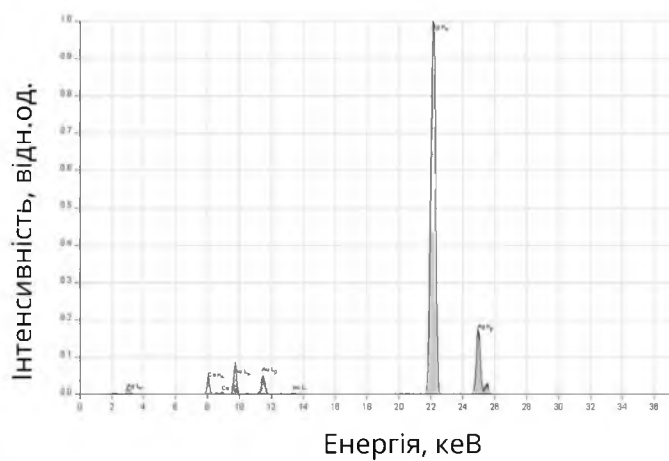


Рис.20. Спектр окладу сплаву ікони Покрова Пресвятої Богородиці
(21,0; 16,0)

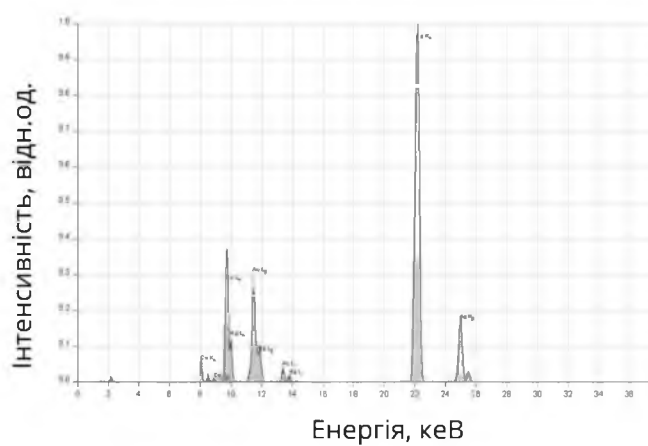


Рис.21. Спектр окладу сплаву ікони Помічниця в пологах (5,0; 14,0)

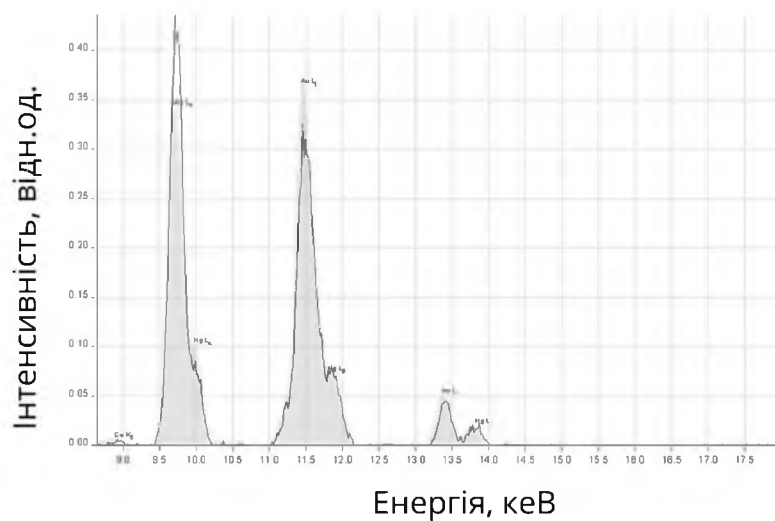


Рис.22. Спектр окладу сплаву ікони Помічниця в пологах (24,5;8,5)

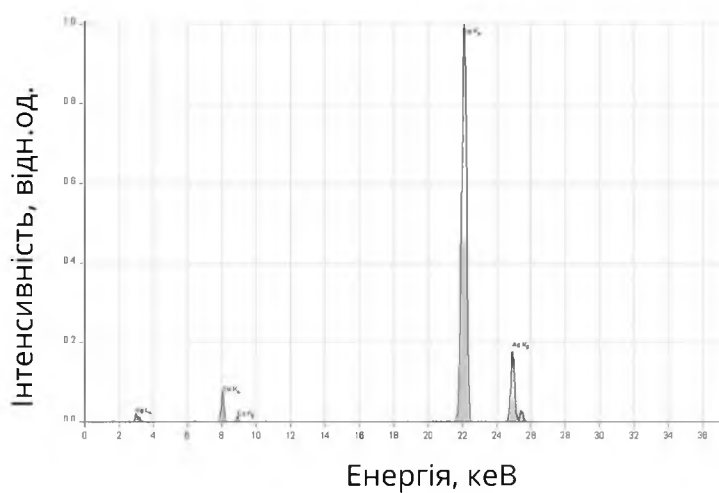


Рис.23. Спектр окладу сплаву ікони Преподобний Симеон (10,0;6,5)

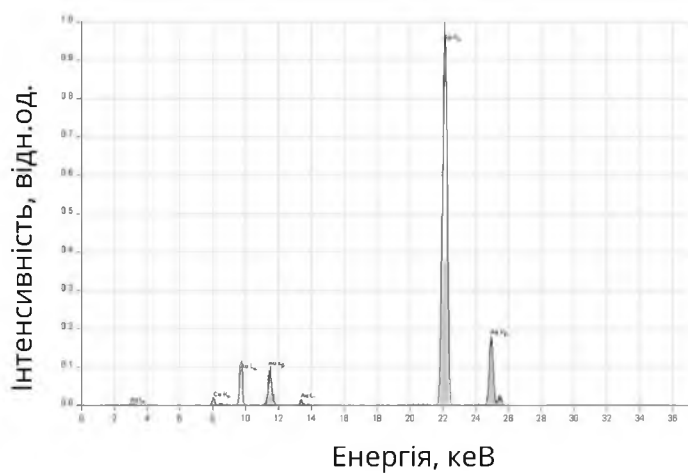


Рис.24. Спектр окладу сплаву ікони Преподобний Симеон (11,5;7,0)

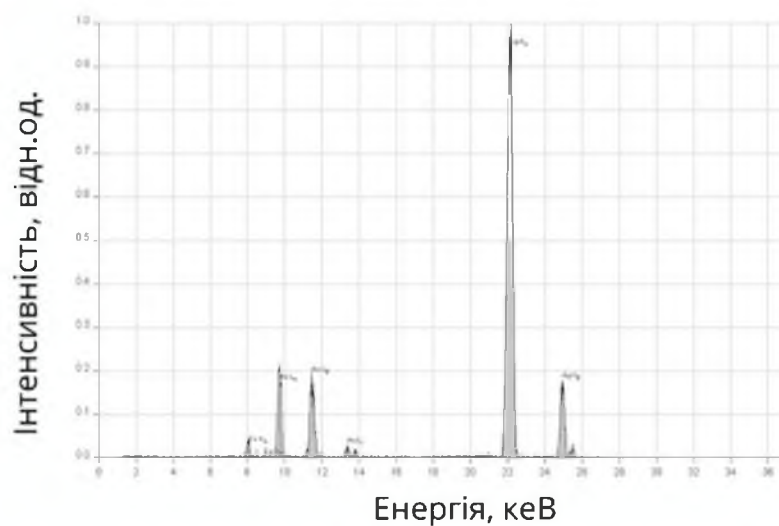


Рис.25. Спектр окладу сплаву ікони Пресвята Богородиця (17,5;9,0)

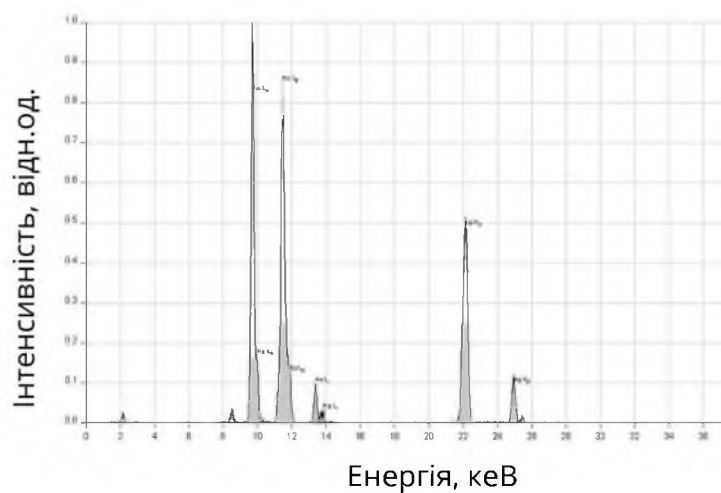


Рис.26. Спектр окладу сплаву ікони Пресвята Богородиця (7,5;6,0)

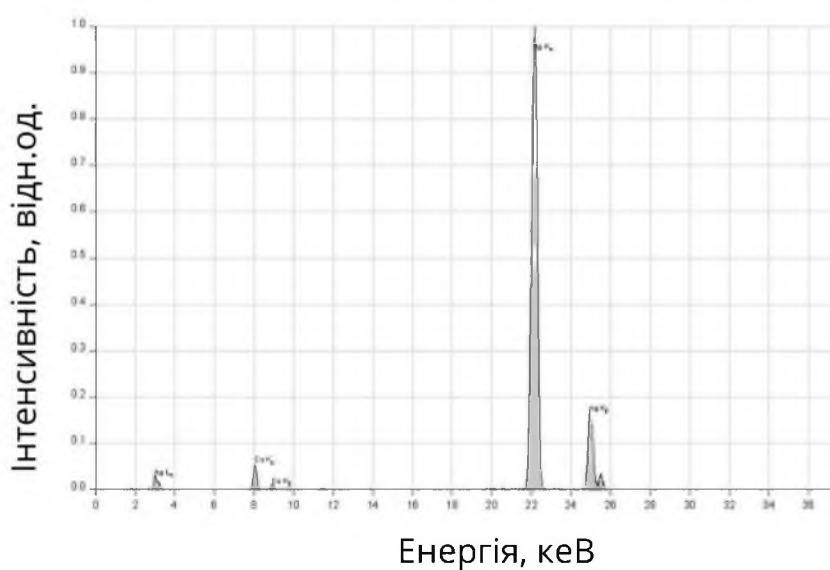


Рис.27. Спектр окладу сплаву ікони Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина (18,5;14,0)

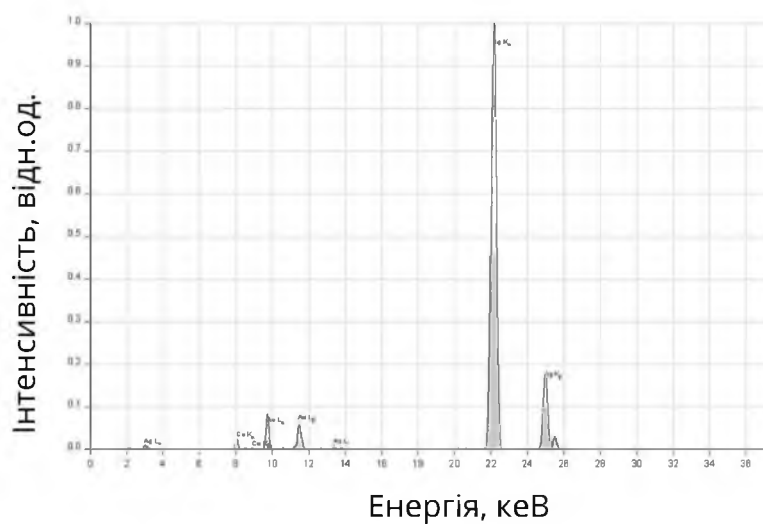


Рис.28. Спектр окладу сплаву ікони Святий Олександр Невський та Свята Єкатерина (18,0;21,0)

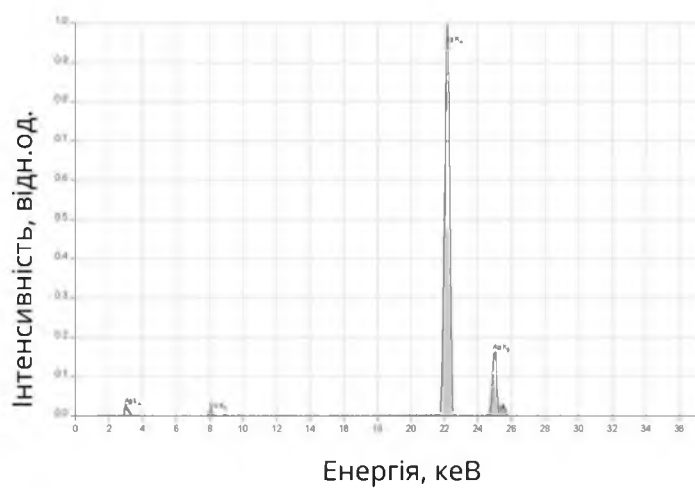


Рис.29. Спектр окладу сплаву ікони Свята Марія Єгипетська (5,0;16,5)

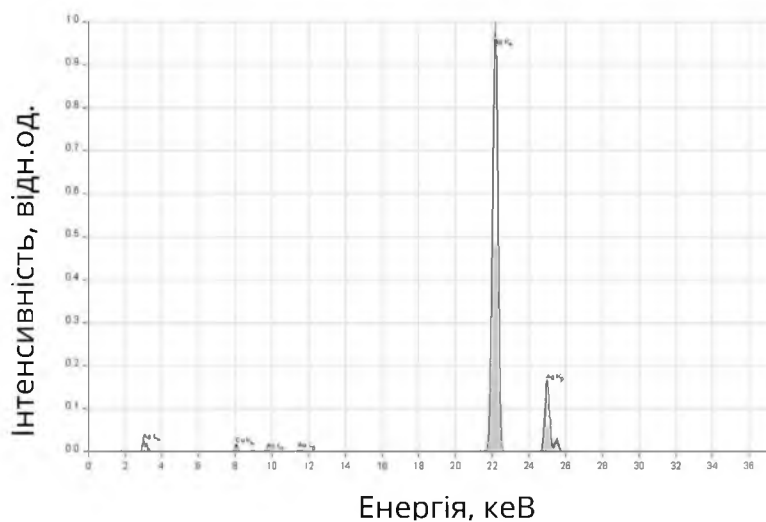


Рис.30. Спектр окладу сплаву ікони Свята Марія Єгипетська (2,0;1,5)

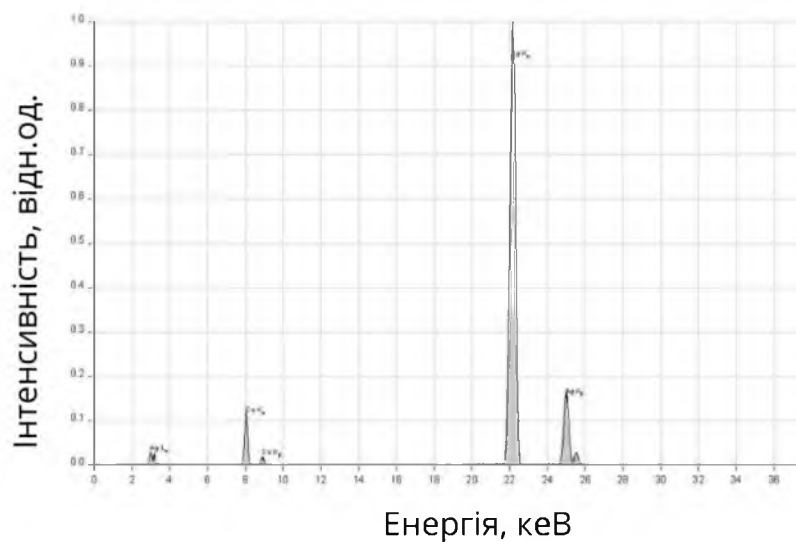


Рис.31. Спектр окладу сплаву ікони Святий Архангел Михаїл (11,0;14,5)

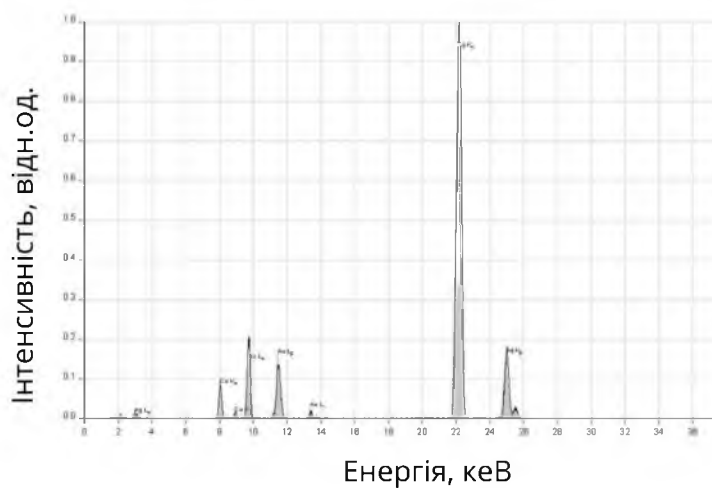


Рис.32 Спектр окладу сплаву ікони Святий Архангел Михаїл (10,5;18,0)

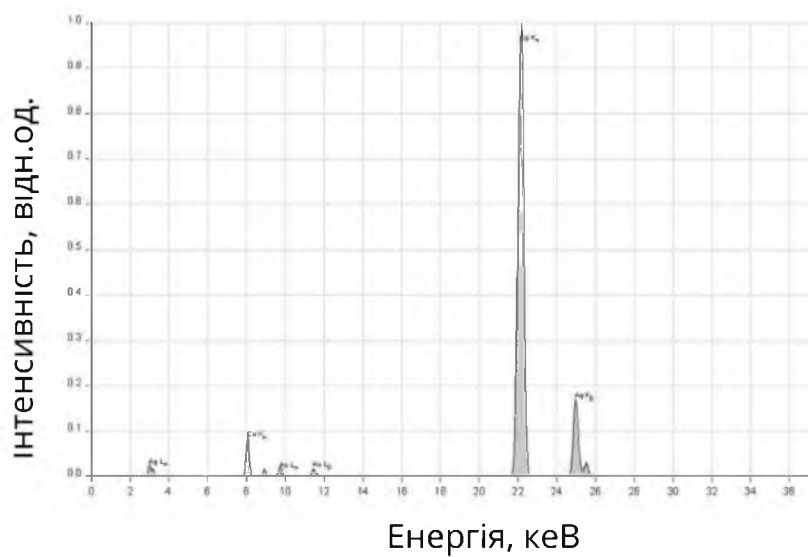


Рис.33. Спектр окладу сплаву ікони Святий Миколай Чудотворець (16,0;3,0)

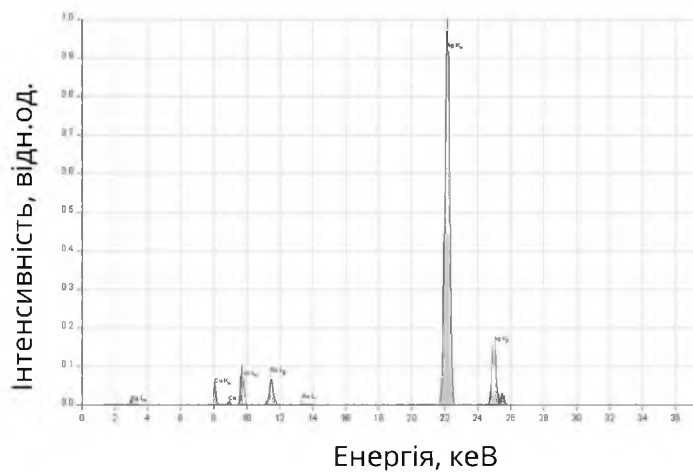


Рис.34. Спектр окладу сплаву ікони Святий Миколай Чудотворець (18,0;9,0)

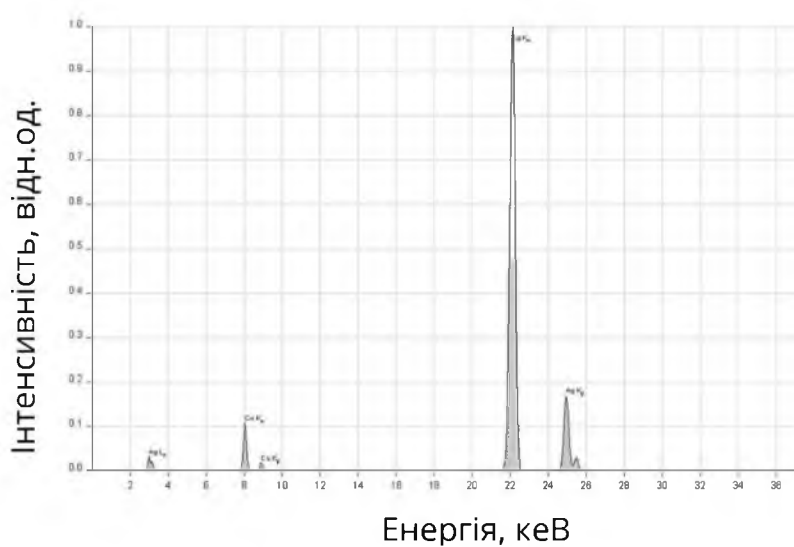


Рис.35. Спектр окладу сплаву ікони Святий Серафим (17,0;20,0)

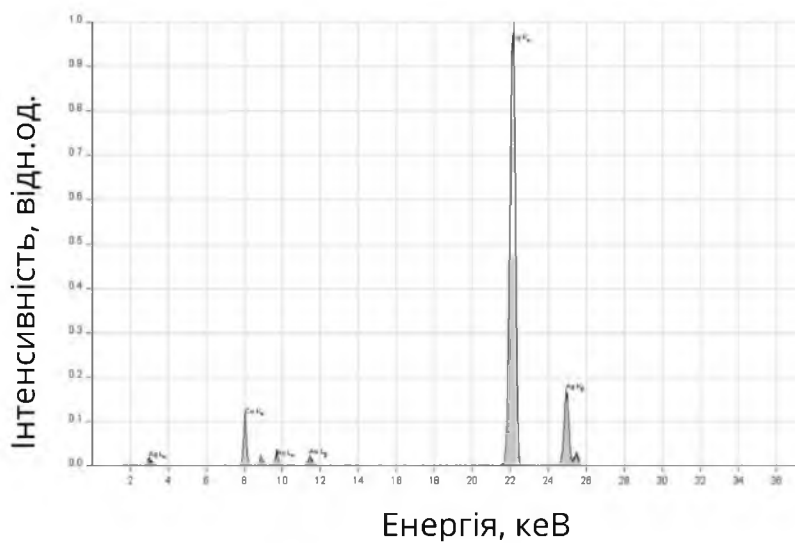


Рис.36. Спектр окладу сплаву ікони Святий Серафим (10,0;10,0)

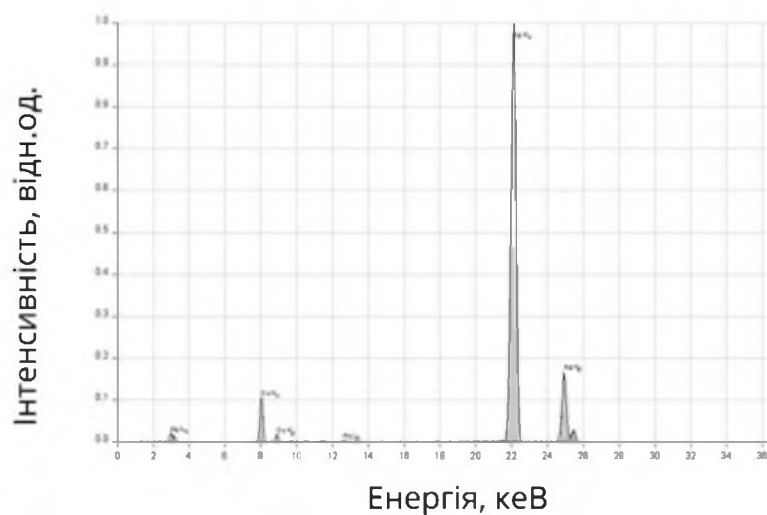


Рис.37. Спектр окладу сплаву ікони Введення у храм Пресвятої Богородиці
(18,12;5,0)

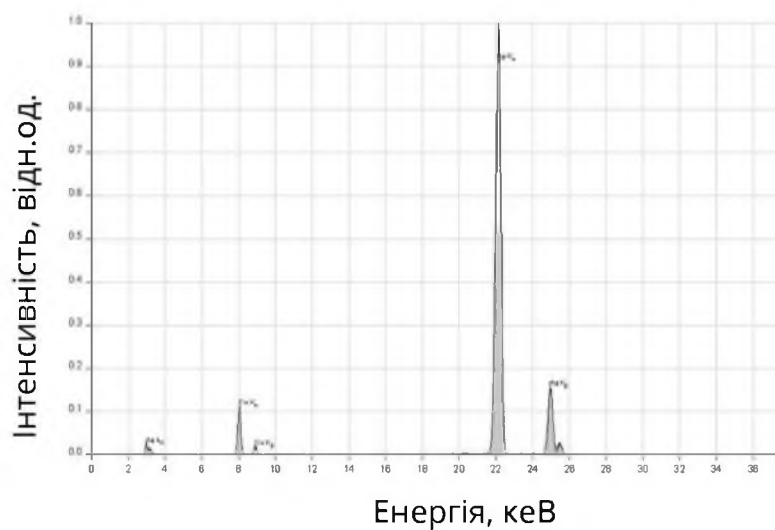


Рис.38. Спектр окладу сплаву ікони Спас Всемиловичий (16,0;29,0)

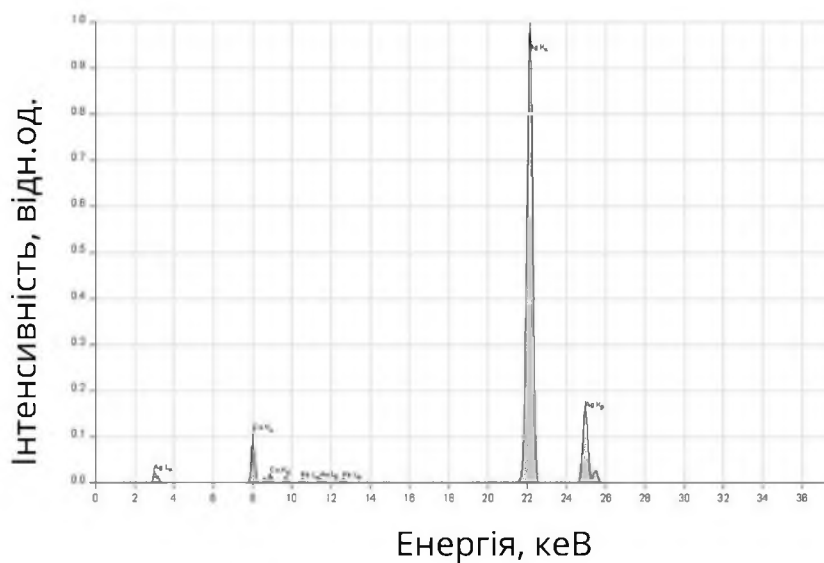


Рис.39. Спектр окладу сплаву ікони Спас Всемиловичий (26,0;0,2)