

# Художественное наследие. Исследования. Реставрация. Хранение.

Art Heritage. Research. Storage. Conservation.

Nº2 2022

#### МИНИСТЕРСТВО КУЛЬТУРЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ РЕСТАВРАЦИИ» (ФГБНИУ «ГОСНИИР»)

Художественное наследие. Исследования. Реставрация. Хранение.

Art Heritage. Research. Storage. Conservation.

Международное сетевое рецензируемое научное издание

Nº2 2022

# THE MINISTRY OF CULTURE OF THE RUSSIAN FEDERATION THE STATE RESEARCH INSTITUTE FOR RESTORATION

Художественное наследие. Исследования. Реставрация. Хранение.

Art Heritage. Research. Storage. Conservation.

An international peer-reviewed online scientific journal

No 2 2022

#### ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Д.Б. Антонов

#### ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

А.С. Макарова

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А.Н. Балаш, В.В. Баранов, С.И. Баранова, Г.И. Вздорнов, В.Г. Гагарин, М.Ф. Дубровин, В.В. Игошев, С.С. Ипполитов, С.А. Кочкин, А.В. Кыласов, Л.И. Лифшиц, Т.К. Мкртычев, А.В. Окороков, С.А. Писарева, И.Н. Проворова, И.Г. Равич, Н.Л. Ребрикова, Н.В. Синявина, С.В. Филатов, Н.Е. Шафажинская, О.В. Яхонт.

#### ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИИ:

О.Г. Кирьянова

РЕДАКТОР:

Г.И. Герасимова

Выходит 4 раза в год

#### Адрес редакции:

107014, г. Москва, ул. Гастелло, д. 44 стр. 1 e-mail: journal@gosniir.ru Сайт: http://www.journal-gosniir.ru/ Свидетельство о регистрации СМИ ЭЛ. № ФС77-82901 ОТ 14.03.2022 ISSN 2782-5027

#### **EDITOR-IN-CHIEF:**

**Dmitriy B. Antonov** 

#### **DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF:**

Anastasia S. Makarova

#### **EDITORIAL BOARD:**

A.N. Balash, V.V. Baranov, S.I. Baranova, G.I. Vzdornov, V.G. Gagarin, M.F. Dubrovin, V.V. Igoshev, S.S. Ippolitov, S.A. Kochkin, A.V. Kylasov, L.I. Lifshic, T.K. Mkrtychev, A.V. Okorokov, S.A. Pisareva, I.N. Provorova, I.G. Ravich, N.L. Rebrikova, N.V. Sinyavina, S.V. Filatov, N.E. Shafazhinskaya, O.V. Yahont.

#### **EXECUTIVE SECRETARY:**

O.G. Kiryanova

**EDITOR:** 

G.I. Gerasimova

**Quarterly journal** 

#### Address:

44-1, Gastello St., Moscow, Russia, 107014
e-mail: journal@gosniir.ru
Web-site: http://www.journal-gosniir.ru/
Mass media registration certificate EL. N° FS77-82901 from 14.03.2022
ISSN 2782-5027

### СОДЕРЖАНИЕ

Далибандо М.Б., Золотарев Д.А.	
Использование ближнего инфракрасного излучения	
при реставрации и исследовании фотодокументов	7
Малачевская Е.Л., Гордюшина В.И., Иванова А.И.	
Международный опыт консервации артефактов из глины	18
Николаев К.А.	
Копия и оригинал. к вопросу о художественно-историческом	
статусе «вторичного» произведения	31
Ребрикова Н.Л.	
Исследование совместимости биоцидов и гидрофобизаторов	
для защиты памятников из камня на открытом воздухе	41
Lavrentyeva E.V.	
On the dating of one Nevyansk icon from the collection	
of the Chelyahinsk state museum of fine arts	61

### **CONTENTS**

The use of near-infrared radiation in the restoration and study of photographic documents	7
Malachevskaya E.L., Gordyushina V.I., Ivanova A.I. International experience in conservation of artifacts from clay	18
<b>Nikolaev K.A.</b> A copy of the original. To the question of the artistic and historical status of the "secondary" work	31
<b>Rebrikova N.L.</b> Study of compatibility of biocides and hydrophobizers for the protection of stone monuments in the open air	41
<b>Лаврентьева Е.В.</b> К вопросу о датировке одной Невьянской иконы из собрания Челябинского государственного музея изобразительных искусств	61

#### М.Б. Далибандо, Д.А. Золотарев

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РЕСТАВРАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ФОТОДОКУМЕНТОВ

Неудовлетворительное состояние сохранности значительной части архивных и музейных фотодокументов затрудняет получение с них полноценной изобразительной информации. Для реконструкции поврежденных фотоизображений применяются химические, фотографические и физические методы. Из них только фотографический (репродукционный) гарантирует неизменность химического состава и физических свойств предмета в процессе его применения, то есть является единственным неразрушающим бесконтактным методом. Фотографический метод основан на изготовлении с оригинала фотографической копии (репродуцировании) с использованием всего арсенала специфических фотографических приемов, позволяющих улучшить визуальное восприятие изображения. Появление в свое время инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) фотографии значительно расширило возможности репродукционного метода. Невидимые для человеческого глаза, но фиксируемые фотоприемником (фотопленкой или полупроводниковым сенсором) ИК и УФ излучения позволяют визуализировать скрытую для видимого света информацию. Однако, широкое внедрение инфракрасной и ультрафиолетовой фотографии в музейную исследовательскую деятельность мало коснулось области реставрации фотодокументов. В эпоху «серебряной» фотографии такое положение можно объяснить недостаточным вниманием к фотодокументам как объектам культурно-исторического наследия. Современные цифровые фотографические методы редко используют невидимые излучения из-за технологических сложностей их применения при фотосъемке и сканировании. Зачастую восстановленные в графическом редакторе изображения красиво выглядят, но теряют свою документальность, искажаются и становятся информационно ущербными. В статье описан опыт создания инфракрасного фотографического комплекса и применение его для улучшения визуального восприятия поврежденных фотографических изображений. Показано, что современные технологические решения расширяют возможности фотографического способа реконструкции в хранительской и реставрационной практике.

*Ключевые слова:* фотодокумент, серебряное зеркало, фотонегатив, сульфид серебра, инфракрасная фотография, визуализация, химическая деградация, бесконтактный, оптическое излучение, 940 нанометров.

#### M.B. Dalibando, D.A. Zolotarev

## THE USE OF NEAR-INFRARED RADIATION IN THE RESTORATION AND STUDY OF PHOTOGRAPHIC DOCUMENTS

Among the available methods – chemical and physical – which are prac-ticed now to reconstruct damaged images of photographic materials in archive and museum collection only the method of photographic reconstruction is com-pletely non-invasive. It guarantees the stability of image material structure after-wards this method performing which means, in particular, no threat of thermal or photochemical degradation. Image reconstruction mentioned here does not mean the improving of digital image copy in photographic redactor computer programs but implies scientific techniques of light production and registration, especially in UF and IR spectrum. These techniques are generally accessible and have been frequently used in the heritage investigation projects, but till resent time photo-graphic materials were underestimated as the objects of such projects. Unlike dig-ital graphic reconstruction that gives nice improved pictures but with the lack of authenticity in the case of scientific UV and IR image scanning we get reliable visual data so it can be declared truly documental reconstruction. Several tech-nical advances were required to develop a scanning set proper for dealing espe-cially with photographic objects. In this article we describe the experience of de-veloping such a set, its properties and opportunities in archive and museum prac-tice.

Keywords: photography, silver mirroring, photographic plate, silver sulfide, infrared photography, visualization, chemical degradation, contactless, optical radiation, 940 nanometers.

Повреждения фотодокументов ухудшают не только их материальную и физическую сохранность, но и влекут за собой уменьшение информационной ценности экспонатов. Потеря интеллектуальной составляющей предмета может вызывать даже сомнения в необходимости сохранения его в коллекции музея. Или же предмет на долгие годы выходит из зоны внимания специалистов и переходит в разряд второстепенных. В будущем он может быть «открыт» заново или же, при плохих условиях хранения, потерять свою исследовательскую ценность уже навсегда.

Государственная программа по созданию публичных электронных каталогов экспонатов музеев заострила проблему получения полноценной информации с поврежденных предметов. Если фотографическое изображение значительно искажено из-за деградации эмульсионного слоя, то цель создания открытых цифровых каталогов – предоставить полные знания о предмете для специалистов и широкой публики – оказывается во многом недостижимой (ил. 1).

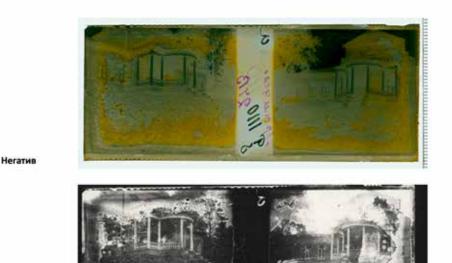


**ИЛ. 1.**Скриншот страницы экспоната (КАМИС)

Фотодокументы имеют многослойное строение. Изображение строится в эмульсионном слое толщиной лишь в несколько микрон, а зёрна вещества, формирующие фотографическое изображение, имеют размеры в десятые и сотые доли микрона. Поэтому даже незначительные механические, химические или биологические повреждения предмета приводят к искажению или потере фотографической информации. Например, цветные пятна на поверхности или внутри эмульсионного слоя фотографических негативов создают непреодолимое препятствие для прохождения света и полностью или частично скрывают детали изображения при получении цифровой копии или печати на фотобумагу (ил. 2).

В 2017 г. Государственный исторический музей совместно с фондом «Московское время» представил 130 фотографий на выставке «Москва в фотографиях Губарева». В нашей мастерской реставрации фотодокументов была выполнена аналоговая фотопечать с авторских негативов. В результате реставрационного осмотра выяснилось, что с третьей части отобранных негативов не может быть осуществлена фотографическая печать выставочного качества из-за значительных химических повреждений. Во многих случаях наличие плотных коричневых пятен, маскирующих изображение, затрудняло идентификацию сюжетов и предварительный визуальный отбор. Лишь в ходе реставрационных мероприятий, подразумевающих химическую обработку, удалось подготовить фотографические негативы к аналоговой фотопечати. Мониторинг коллекции негативов Александра Губарева привел к выводу,

что  $\frac{2}{3}$  из нескольких тысяч авторских негативов подвержены химической деградации различной степени тяжести.



Фотоотпечаток

**Ил. 2.**Фотоотпечаток с поврежденного негатива

Ситуация с этой коллекцией не единична. Время, ненадлежащие условия хранения и использования предметов, а также их собственные физико-химические свойства наносят непоправимый ущерб сохранности значительного объема уникальных исторических памятников, коими являются фотодокументы. В таких условиях исключительное значение приобретает создание образа, копии предмета, отображающих его актуальное состояние. И необходимо приложить все возможные усилия для того, чтобы при создании такой охранной копии максимально достоверно восстановить и сохранить информационное содержание поврежденного фотодокумента.

Сейчас при поступлении фотодокументов на реставрацию все чаще обсуждается возможность и способы реконструкции угасающих изображений. В мире не существует единой методики, решающей такую задачу. Выбор приема восстановления угасшего фотоизображения зависит от характера и степени повреждений. Это может быть использование проверенных десятилетиями методов или обращение за помощью к современной науке и технологиям. Часто в работе используется сочетание различных подходов.

Прежде всего, методы реконструкции изображений являются либо разрушающими, то есть приводящими к изменению физического состояния предмета, либо неразрушающими, бесконтактными, – без воздействия на предмет (ил. 3). Современная мировая тенденция в работе с музейными предметами все чаще отдает предпочтение последним.

Среди разрушающих методов самым старым и разработанным является химическая реставрация, при которой фотодокумент локально или целиком обрабатывается в водных химических растворах. Это пока единственный способ, позволяющий восстановить угасающее фотографическое изображение на самом предмете. Однако риски для актуальной и будущей сохранности предмета после химической обработки так велики, что с конца прошлого века в мире практически отсутствуют публикации и обсуждения опыта химической реставрации фотодокументов.



**Ил. 3**Методы восстановления изображений фотодокументов

Визуальный эффект, достигаемый при обработке в химических растворах, не является основанием для массового применения этих способов в реставрационной практике. Химические методы могут использоваться специалистами лишь в тех случаях, когда это действительно необходимо для обеспечения сохранности предметов.

С 60-х гг. прошлого века в реставрационной практике стали применяться так называемые физические методы восстановления изображений. Практически все они основаны на облучении предметов рентгеновским, гамма- и бета-излучениями. А, например, при авторадиографии в состав эмульсионного слоя вводятся радиоактивные изотопы химических элементов, что требует обработки в химических растворах.

Несмотря на положительные результаты при реставрации фотодокументов, такие методы не получили широкого распространения. Не было сделано однозначного заключения о безопасности жесткого излучения для сохранности фотодокументов. Поэтому эти методы следует относить к разрушающим. Необходимость работы с источниками радиоактивного излучения, дороговизна, долгая и тщательная подготовка предмета к облучению ограничивают применение таких способов лишь решением разовых задач на уровне эксперимента<sup>1</sup>.

Единственным признанным неразрушающим методом восстановления изображений является так называемый фотографический способ. В России разработка этого метода связана с именем Евгения Федоровича Буринского, который на рубеже XIX-XX вв. изучал возможности фотографического воспроизведения в криминалистической экспертизе и музейном деле<sup>2</sup>. Этот метод, известный также как репродукционный, основывается на научных принципах получения фотографического изображения. При изготовлении с оригинала фотографической копии применяется весь арсенал специфических фотографических приемов, позволяющих улучшить визуальное восприятие изображения или получить не видимую невооруженным глазом информацию.

Практически все современные неразрушающие методы восстановления изображений фотодокументов основаны на принципе фотографической репродукции. Вместо трудозатратного и дорогого процесса фотографирования на фотопленку с последующей химико-фотографической обработкой отснятого фотоматериала сейчас используются цифровые технологии. Цифровая копия изображения, полученная с помощью сканера или фотокамеры, обрабатывается в среде графического редактора до достижения необходимого результата. У широкой публики

реставрация фотодокументов сейчас прочно ассоциируется с цифровой обработкой изображений.

Действительно, цифровые технологии в большинстве случаев успешно справляются с задачей реконструкции изображений. Однако далеко не всегда удается достичь желаемого результата. И дело не в ограниченных возможностях программного обеспечения, а в качестве информации, поступающей на обработку в графический редактор. Самые современные алгоритмы обработки цифровой информации, такие как нейронные сети, требуют максимально возможного количества данных о предмете. Использование при обычной фотосъемке или сканировании только видимого оптического излучения ограничивает возможности фотографического метода даже в современном, высокотехнологическом его варианте.

Уже в первой половине XX в. излучения невидимых инфракрасного и ультрафиолетового диапазонов стали использоваться во многих областях прикладной фотографии. Метод получения информации с помощью репродукционного процесса приобрел новые возможности. Облучение архивных документов или произведений живописи невидимыми лучами позволяло визуализировать скрытую для видимого света информацию<sup>3</sup>.

Однако, широкое внедрение инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) фотографии в музейную исследовательскую деятельность мало коснулось области реставрации фотодокументов. Лишь небольшое количество публикаций прошлого века отражает интерес к использованию невидимых спектров излучения при реставрации и изучении фотодокументов. Возможно, тогда это было связано с ограниченными возможностями визуализации с помощью аналоговой ИК и УФ фотографии или с отсутствием заслуженного внимания к проблеме сохранности фотодокументов.

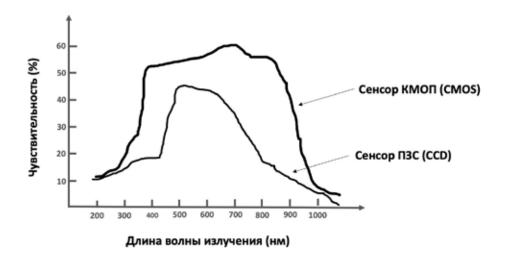
Внедрение цифровой фотографии в реставрационную практику не изменило ситуацию. Напротив, авторы некоторых публикаций обращали внимание на ограниченные возможности цифровой фотографии в невидимом спектре по сравнению с аналоговой<sup>4</sup>.

Несмотря на отсутствие методических разработок и пессимистические прогнозы относительно возможностей ультрафиолетовой и инфракрасной цифровой фотографии, мы решили провести самостоятельные эксперименты. Более внимательное изучение технических характеристик сканеров и цифровых фотокамер позволило сделать заключение, что светочувствительные сенсоры этих приборов способны фиксировать сигналы интересующих нас невидимых зон спектров (ил. 4).

Образцы фотодокументов на разнообразных подложках и с различными видами повреждений мы облучали светодиодными монохроматическими источниками излучения в разных диапазонах спектра – от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного. Исследования проводились как в отраженном, так и проходящем свете. Информация, получаемая таким способом, записывалась на цифровую камеру с расширенной спектральной чувствительностью. Эксперимент на первых этапах помогали осуществить сотрудники Института космических исследований РАН.

Самый эффектный результат получился при прохождении инфракрасного излучения с длиной волны 940 нм через фотографические негативы с плотными коррозионными пятнами (ил. 5). Во многих случаях такие проблемные участки,

непроницаемые для видимого и УФ излучения, в ИК лучах демонстрировали наличие фотографического изображения. А цифровая копия при этом обладала полноценной изобразительной информацией, подходящей для использования в хранительских и исследовательских целях.



**Ил. 4**Типичная спектральная чувствительность сенсоров фотокамер и сканеров



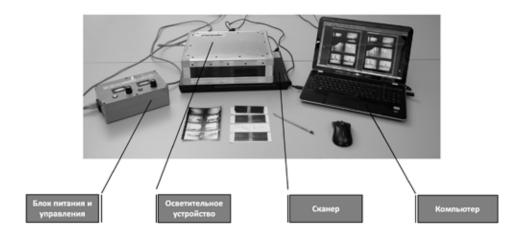


Ил. 5
Желатино-серебряный негатив на стекле. Тип повреждения: цветные пятна химического происхождения. Фотофиксация в проходящем свете

Удачный опыт с негативами и одобрение коллег привели к решению разработать лабораторную установку для изучения поврежденных предметов в проходящем инфракрасном излучении. В качестве приемника ИК излучения мы решили использовать обычный офисный сканер, модернизированный под наши задачи.

В результате был создан портативный Сканирующий комплекс инфракрасного излучения (СКИК), который состоит из блока питания и управления, осветительного устройства, сканера и персонального компьютера (ил. 6). Блок питания и управления совместно с осветительным устройством представляют собой автономную осветительную установку ИК и видимого диапазона спектра, которая может быть использована отдельно от других модулей сканирующего комплекса. Модуль сканера совместно с персональным компьютером являются приемно-записывающей системой и также могут быть использованы автономно для решения различных задач.

Сканирующий комплекс позволяет производить последовательное сканирование в проходящем инфракрасном (940 нм) и видимом диапазонах спектра прозрачных и частично прозрачных для ИК плоских оригиналов размером до 20×30 см, а также производить фотосъемку таких оригиналов в отраженном свете с помощью фотокамеры с расширенной спектральной чувствительностью.



**Ил. 6**СКИК – Сканирующий комплекс инфракрасного излучения

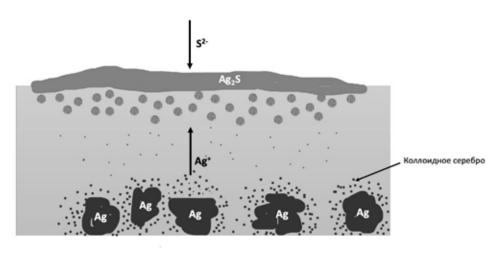
Опыт использования комплекса показал, что с его помощью можно проводить массовую оцифровку коллекции негативов с целью каталогизации. Работая с коллекцией негативов, мы включили сканирование в ИК-диапазоне в состав предреставрационных исследований и смогли на практике убедиться в преимуществах этого метода. Также положительные результаты были получены при фотографировании поврежденных коррозией дагеротипов в отраженных инфракрасных лучах 940 нм (ил. 7). В этом случае удавалось выявить изображение под плотным налетом продуктов химического преобразования металлического серебра. При этом время, затраченное на проведение ИК-фотосъемки, оказывалось в несколько раз меньше, чем время комплексной химической обработки или, например, процесса рентгеновской визуализации.



**Ил. 7**Восстановление изображения дагеротипа разными методами

Имея под рукой экспресс-метод реконструкции изображения, скрытого под слоем пятен и налета, можно существенно ограничить объем реставрационного вмешательства и даже отказаться от химической реставрации фотодокументов в тех случаях, когда риск для их сохранности чрезвычайно велик. Получив в распоряжение исследовательский инструмент, нам захотелось глубже понять природу наблюдаемых явлений при прохождении ИК излучения через фотонегативы с химической деградацией.

Традиционно самый распространенный тип повреждений на желатино-серебряных негативах и бумажных фотографиях описывают как «налет металлического серебра с эффектом серебряного зеркала». Однако исследования последних лет показали, что темно-коричневая пленка, образуемая на поверхности фотографической эмульсии, состоит из сульфида серебра<sup>5</sup>. В результате частичного окисления зёрен металлического серебра, формирующих изображение, образуются ионы серебра, которые могут мигрировать через желатиновый слой эмульсии к ее поверхности (ил. 8).

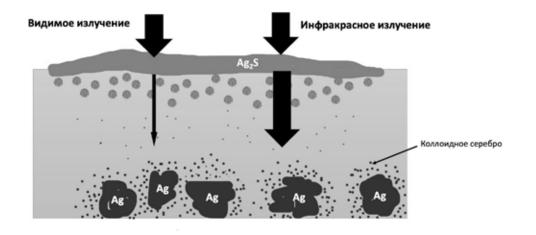


2Ag+ + S2- → Ag2S

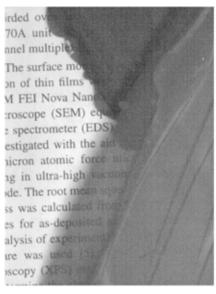
**Ил. 8**Модель формирования сульфида серебра на поверхности эмульсионного слоя

Соединяясь с серой, источником которой могут быть как газообразные вещества атмосферы, так и упаковочные материалы, ионное серебро образует сульфид серебра. В основном реакция происходит на поверхности эмульсии, приводя к образованию сульфидной пленки толщиной около 100–200 нм с характерным блеском. Частично серебро реагирует с серой вблизи поверхности эмульсионного слоя, образуя пятна желто-оранжевого цвета внутри эмульсии. Наконец, часть ионов серебра не достигает поверхности эмульсионного слоя и восстанавливается до металлического серебра, образуя коллоидное серебро с размером зерен в единицы – первые десятки нанометров. Коллоидное серебро придает фотодокументу желтоватую окраску.

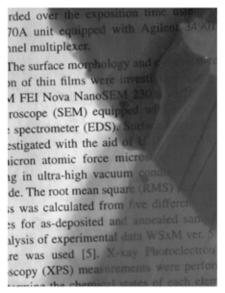
Если принимать такую модель формирования сульфидной пленки на поверхности изображения фотодокументов, то наши наблюдения с помощью ИК излучения говорят о том, что сульфид серебра более прозрачен в ИК излучении, чем в видимом свете (ил. 9). Эксперименты по прохождению инфракрасного излучения через фотопленку с сульфидом серебра подтверждают такой вывод (ил. 10).



**Ил. 9**Модель прохождения света через фотонегатив с налетом сульфида серебра





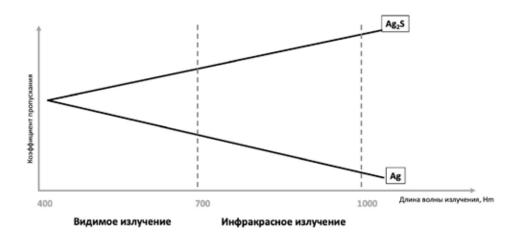


Инфракрасное излучение 940 нм

Ил. 10
Прохождение
инфракрасного
излучения через
фотопленку
с сульфидом серебра.
Фотосъемка
в отраженном свете

Для завершения обсуждаемой модели воздействия ИК облучения на разные вещества поврежденной фотоэмульсии остается установить разницу в оптической плотности серебра изображения и сульфидных новообразований.

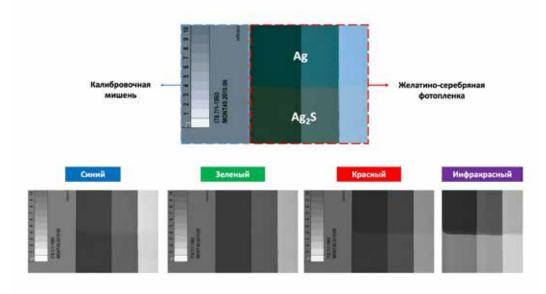
Исходя из опубликованных данных по оптическим характеристикам тонких пленок серебра и его сульфида можно в сильно упрощенном виде продемонстрировать разницу в их прозрачности в разных зонах оптического спектра (ил. 11). Сувеличением длины волны излучения прозрачность пленки сульфида серебра увеличивается. В то же время, прозрачность пленки металлического серебра уменьшается. В пограничном районе спектра между видимым светом и УФ-излучением прозрачность обоих веществ становится практически равной.



**Ил. 11** Спектральное пропускание пленки Ag (серебра) и Ag2S (сульфида серебра)

Для проверки такой модели был подготовлен образец желатино-серебряной фотопленки с двумя участками разного химического состава. Часть изображения формируется металлическим серебром, другой участок содержит сульфид серебра, образовавшийся в результате обработки участка фотопленки в щелочном растворе тиомочевины (ил. 12). Тестовый образец фотопленки отсканирован в проходящем видимом и ИК-излучениях. В изображении, полученном при сканировании в видимом спектре, красный, зеленый и синий каналы выделены и показаны

отдельно. Эксперимент в целом подтверждает теоретическую модель и объясняет возможность «видеть» серебряное фотоизображение сквозь пленку сульфида серебра в ИК лучах.



Ил. 12
Спектральное
пропускание
фотоизображения,
состоящего из сульфида
серебра (Ag2S) и
металлического
серебра (Ag)

Интересным результатом анализа теоретической модели и экспериментов является заметное увеличение оптической плотности сульфида серебра в коротковолновой части спектра. Можно прогнозировать перспективность использования ультрафиолетового и синего излучения для восстановления угасших изображений, содержащих сульфид серебра. Мы надеемся, что наша разработка расширит возможности для изучения природы химических повреждений на фотодокументах и идентификации техник получения фотоизображений, а также сможет служить ценным подспорьем в решении практических реставрационных задач.

#### Примечания

- 1.. Kozachuk M.S. et al. Recovery of Degraded-Beyond-Recognition 19th Century Daguerreotypes with Rapid High Dynamic Range Elemental X-ray Fluorescence Imaging of Mercury L Emission / M.S. Kozachuk, Tsun-Kong Sham, R.R. Martin, A.J. Nelson, I. Coulthard, J.P. McElhone // Scientific Reports. Vol. 8. 2018. June 22.
- 2. *Буринский Е.Ф.* Записка о восстановлении письмен при помощи фотографии // Известия Академии наук. Т. 2. 1895.
- 3. *Косолапов А.Ф.* Физические методы изучения произведений искусства. М.: Искусство, 1985. 192 с.
- 4. Харитонов А.Г., Константинова Т.В. Сравнительный анализ аналоговых и цифровых технологий для выработки и применения технологических решений, обеспечивающих восстановление угасающих текстов архивных документов. Аналитический обзор. М., 1998. URL: https://archives.gov.ru/documents/methodics/obzor\_restore-text-archival-document.shtml (дата обращения: 12.08.2022).
- 5. Di Pietro G. A Local microscopic model for the formation of silver mirroring on black and white photographs, Metal 04 // Proceedings of the International Conference on Metals Conservations, National Museums of Australia. Canberra, 2004. P. 126–136.

- 1. Kozachuk M.S. et al. Recovery of Degraded-Beyond-Recognition 19th Century Daguerreotypes with Rapid High Dynamic Range Elemental X-ray Fluorescence Imaging of Mercury L Emission / M.S. Kozachuk, Tsun-Kong Sham, R.R. Martin, A.J. Nelson, I. Coulthard, J.P. McElhone // Scientific Reports. Vol. 8. 2018. June 22.
- 2. *Burinskii E.F.* Zapiska o vosstanovlenii pismen pri pomoshchi fotografii // Izvestiya Akademii nauk. T. 2. 1895.
- 3. *Kosolapov A.F.* Fizicheskie metody izucheniya proizvedenii iskusstva. M.: Iskusstvo, 1985. 192 s.
- 4. Kharitonov A.G., Konstantinova T.V. Sravnitelnyi analiz analogovykh i tsifrovykh tekhnologii dlya vyrabotki i primeneniya tekhnologicheskikh reshenii, obespechivayushchikh vosstanovlenie ugasayushchikh tekstov arkhivnykh dokumentov. Analiticheskii obzor. M., 1998. URL: https://archives.gov.ru/documents/methodics/obzor\_restore-text-archival-document.shtml (data obrashcheniya: 12.08.2022).
- 5. Di Pietro G. A Local microscopic model for the formation of silver mirroring on black and white photographs, Metal 04 // Proceedings of the International Conference on Metals Conservations, National Museums of Australia. Canberra, 2004. P. 126–136.

#### Сведения об авторах

Далибандо Маргарита Борисовна – реставратор высшей категории, Исторический музей, заведующий мастерской реставрации.

109012, Москва, Красная площадь, д. 1. Федеральное Государственное бюджетное учреждение культуры «Государственный исторический музей». E-mail: margodalibando@yandex.ru

Золотарев Дмитрий Алексеевич – реставратор второй категории, Исторический музей, художник-реставратор.

109012, Москва, Красная площадь, д. 1. Федеральное Государственное бюджетное учреждение культуры «Государственный исторический музей». E-mail: macmicus@gmail.com

Dalibando Margarita – restorer of the highest category, State Historical Museum, Head of the restoration workshop.

State Historical Museum. Russia, 109012, Moscow, Red Square, 1. E-mail: margodalibando@yandex.ru

Zolotarev Dmitry – restorer of the second category, State Historical Museum, Artist-restorer.

State Historical Museum. Russia, 109012, Moscow, Red Square, 1. E-mail: macmicus@gmail.com

#### Е.Л. Малачевская, В.И. Гордюшина, А.И. Иванова

## МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОПЫТ КОНСЕРВАЦИИ АРТЕФАКТОВ ИЗ ГЛИНЫ

Целью статьи является знакомство реставраторов и научных сотрудников, занимающихся данной проблемой, с международным опытом консервации археологических изделий из необожженной глины. Авторами рассматривается опыт ведущих музеев, занимавшихся этой проблемой. Основное внимание уделяется сообщениям о методах консервации артефактов из необожженной глины, применявшихся разными музеями и реставрационными организациями при получении ими археологических предметов. Отражены методы консервации Вавилонских табличек в ГМИИ им. А.С. Пушкина, берлинском Музее Передней Азии, Лувре, а также методы консервации лёссовых предметов в Эрмитаже, ГОСНИИР, Институте истории им. А. Дониша АН Таджикистана, Иранском национальном музее (Тегеран). В статье представлены сравнительные характеристики свойств всех консолидантов, применявшихся для укрепления глиняных артефактов. Описаны исследования как натуральных, так и синтетических материалов. Изложен опыт бытования глиняных предметов, прошедших процесс укрепления, и выявлены последствия применения различных укрепляющих составов. Приведены укрепляющие составы, которыми в настоящее время пользуются ведущие музеи и реставрационные центры мира. Определены необходимые для консерванта свойства. На основании полученных данных выбрано дальнейшее направление работы химикотехнологической лаборатории ГОСНИИР.

*Ключевые слова:* археология, артефакт, необожженная глина, лёсс, обжиг, консолидант, физикомеханические исследования.

#### E.L. Malachevskaya, V.I. Gordyushina, A.I. Ivanova

### INTERNATIONAL EXPERIENCE IN CONSERVATION OF ARTIFACTS FROM CLAY

The purpose of the article is to familiarize conservators and researchers dealing with this problem with international experience in conservation of archaeological items made of air-dried clay. The authors study the experience of leading museums dealing with this problem. The main attention is paid to reports on the methods of preservation of artifacts made of air-dried clay used by various museums and conservation organizations when they received archaeological objects. The methods of preservation of Babylonian tablets used at the Pushkin State Museum of Fine Arts, the Berlin Asian Art Museum and the Louvre are studied, as well as methods of conservation of loess objects used at the Hermitage, GOSNIIR, the A. Donish Institute of History of the Academy of Sciences of Tajikistan, the Iranian National Museum (Tehran) are reflected. The article presents comparative characteristics of the properties of all consolidants used to strengthen clay artifacts. Studies of both natural and synthetic materials are described. The experience of the condition study of clay objects that have undergone the consolidation process is described, and the consequences of the use of various consolidating compounds are revealed. The consolidating compositions, which are currently used by the leading museums and restoration centers of the world, are given. The properties necessary for preservation of artifacts have been determined. Based on the data obtained, the further direction of work at the chemical technology laboratory of the State Research Institute for Restoration was chosen.

*Keywords*: archeology, artifact, air-dried clay, loess, firing, consolidant, physico-mechanical research.

Консервация музейных предметов из глины – сложная проблема, которая десятилетия стоит перед музейными хранителями.

Глины представляют собой осадочные горные породы. Состоят, в основном, из алюмосиликатов Al2Si2O5(OH)4. Они содержат остатки выветривания, например, кварц, мусковит, полевой шпат, иногда биотит, хлорит. Цвет глин определяется содержанием в них и типом оксида железа. Лёсс, из которого изготовлены среднеазиатские артефакты, – это тонкодисперсная глина. Материалы эти обладают неоднородной, слоистой структурой, что вызывает дополнительные сложности при их укреплении<sup>1</sup>. Артефакты указанной природы часто сохраняют засоленность и растрескиваются при воздействии соляных кристаллов. При изменениях влажности в хранилище этот процесс интенсифицируется.

Сотрудник ВХНРЦ имени академика И.Э. Грабаря А.Я. Мазина в соавторстве с С.В. Соколовым (Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского) провели анализ глиняных табличек из Шумера (конец III тыс. до н.э.). Были сфотографированы под увеличением высолы в виде почкообразных агрегатов белого цвета. Рентгенофлуоресцентным спектральным анализом в высолах определены калий, кальций, сера. Кроме того, исследователи провели определение набора слагающих минералов табличек из разных раскопов Шумера и сделали вывод, что глины всех образцов характеризуются почти единым набором минералов<sup>2</sup>.

Таблички из необожженной глины разрушаются даже в музейных условиях. В XIX в. было найдено огромное количество таких табличек, большинство из них хранится в Британском музее. Реставратор этого музея пытался сохранить артефакты с помощью обжига, но первый опыт оказался неудачным<sup>3</sup>. Со временем процесс был усовершенствован. Так, в Музее Передней Азии (Берлин) отработана технология обжига табличек, и он производится по такой схеме:

- повышение температуры до 150°C (в течение 10 часов);
- поддержание достигнутой температуры в течение 30 часов;
- нагревание от 150 до 400°C (в течение 6 часов, примерно 40° в час);
- нагревание от 400 до 700°C (в течение 5 часов, примерно 60° в час);
- поддержание 700°C примерно 15 мин.;
- остывание до 400° (в течение 15 часов, примерно 20° в час);
- остывание до комнатной температуры за время от суток до двух.

Эта технология используется продолжительное время. Таблички становятся достаточно прочными для удаления солей. Иногда при обжиге происходит растрескивание табличек. Необходимо также контролировать образование налета карбоната кальция, который часто образуется на поверхности изделий. Однако при обжиге происходит изменение химических характеристик материала и его физических свойств. Это означает, что утрачивается аутентичность памятника.

Те же проблемы сохранения актуальны и для лёссовой скульптуры и живописи на лёссовой основе. Эти произведения искусства в древности применяли для украшения дворцов и храмов Центральной, Средней и Передней Азии. Археологические раскопки в Таджикистане и Узбекистане предоставили огромное

количество подобных памятников<sup>4</sup>. Штукатурка зданий состояла из лёсса, наполненного сильно измельченной соломой, которая со временем истлела, оставив пустоты. По штукатурке наносили белый гипсовый грунт на растительном связующем. Живопись выполнялась с использованием, в основном, минеральных пигментов. В скульптуре наружный слой, образующий окончательную форму, также выполнен из лёсса или глины. Грунт и красочный слой у скульптуры изготовлены так же, как у настенной живописи.

В.Я. Бирштейном<sup>5</sup> были проведены исследования фрагментов живописи парфянского святилища Мансур-депе (II-I вв. до н.э.) и бактрийского памятника Кара-тепе (I-IV вв. н.э.). Исследование фрагментов из Мансур-депе показало, что и для грунта, и для живописи употреблялось одно и то же связующее – животный клей. При анализе росписей из Кара-тепе были обнаружены полисахариды, спектры которых соответствуют спектрам растительной камеди плодовых деревьев. Таким образом, автор подтверждает, что технология среднеазиатских росписей не была единой.

Основным разрушающим фактором для данных памятников (как, впрочем, почти для всех остальных) является влага, тем более, что такие материалы, как лёсс и глина, гигроскопичны.

С 30-х гг. прошлого века встала проблема укрепления археологических артефактов из глины. В 1948 г. для решения данной проблемы живописи и скульптуры древнего Хорезма были применены поливинилацетат (ПВА) и клей БФ-4, представляющий собой фенолоформальдегидную смолу с добавкой поливинилацеталя. Это был неудачный опыт. Сейчас указанные предметы находятся в плохом состоянии и нуждаются в реставрации. Оба примененные материала проникли неглубоко и создали дополнительные участки напряжения, образовав корку поверхностно укрепленного слоя. Кроме того, у ПВА со временем нарастает жесткость, а БФ-4 необратим и сильно темнеет.

В 1949 г. методику укрепления лёссовой скульптуры и росписей на лёссовой основе разрабатывал (с сотрудниками Государственного Эрмитажа) П.И. Костров. Он учел опыт работы С.Н. Дудина по консервации буддийских храмовых росписей из Китайского Туркестана, привезенных в Эрмитаж (1914) и аналогичные работы, проведенные А. Грюнведелем с буддийскими и манихейскими храмовыми росписями<sup>6</sup>. Дудин применял поверхностное проклеивание живописи водными растительными клеями: вишневым, гуммиарабиком, декстрином. Некоторые фрагменты с обратной стороны пропитывались спиртовым лаком, после чего были загипсованы. Грюнведель покрывал живопись перед снятием ее со стены спиртовым лаком, затем фрагменты загипсовывались и помещались в герметичные металлические коробки со стеклом. Применение спиртовых лаков вскоре вызвало сильное потемнение рисунков вследствие значительной гигроскопичности клеевой живописи, лёсса и гипса. Лёсс, глина и гипс вспухали и рассыпались, на поверхности изображений выступали кристаллы солей, содержавшихся в лёссе. «Практика реставрации в Эрмитаже восточно-туркменских росписей, а также лёссовой скульптуры показала полную непригодность водных растительных и животных клеёв и привела к пробам применения синтетических смол и клеёв на неводных растворителях, не размывающих лёсс и клеевую живопись», - писал С.Н. Дудин.

П.И. Костров с сотрудниками впервые применили для укрепления глиняных артефактов растворы полибутилметакрилата<sup>7</sup> (ПБМА) в органических растворителях<sup>8</sup>

Была проведена большая работа по выбору полимера подходящего молекулярного веса (низковязкий продукт марки ПБМА НВ), подобраны растворители для разных задач пропитки, выбраны границы концентраций и отработана методика, дающая оптимальный результат. При реставрации фрагментов пристенной скульптуры из Топрак-Кала в Хорезме (II–IV вв. н.э.) были использованы ксилольные, ацетоновые, а также спирто-ксилольные растворы полибутилметакрилата для устранения всех видов деструкций: расслоений, растрескиваний, деформаций, выбоин, разрывов поверхностной корки скульптуры. Этот материал применяется до сегодняшнего дня при реставрации глиняных археологических предметов и фрагментов живописи на лёссовом основании в отделе реставрации монументальной живописи ГЭ9. Для связывания солей при глубинном укреплении штукатурной основы к раствору ПБМА добавляли полиэтиленгликоль.

Основным критерием результатов пропитки служит степень заполненности полимером пор материала артефакта. Так, при укреплении египетских статуэток (ушебти) из расслаивающегося известняка (применяли 10–15 % растворы ПБМА) заполнение пор составило 28–30 %. При пропитке лёссовых обожженных кирпичей 10–12 % растворами ПБМА заполнение пор составило 13–19 %. Экспериментальная работа над росписями Синьцаяна показала, что в зависимости от рыхлости штукатурки (емкость пор составляла 16–30 %) для укрепления достаточно заполнения пор на величины от 25 до 39 %. Укрепление скульптуры проводили многократным нанесением раствора ПБМА кистью и пропиткой с помощью шприца. С тыльной стороны скульптуры вынимали весь лёсс, оставляя образующий форму слой толщиной 1–2 см. Этот слой и подлежал укреплению. Вместо вынутого лёсса вводили деревянный каркас, который укреплялся в полости скульптуры воско-смоляной мастикой.

Однако, при всех достоинствах методик с использованием полибутилметакрилата, отмечались его недостатки. Л.И. Альбаум<sup>10</sup> сообщает о недостатках ксилольного и ацетонового растворов полибутилметакрилата. Раствор этого полимера в ксилоле вызывает значительное потемнение красочного слоя и основы живописи, а раствор в ацетоне дает неглубокую пропитку из-за быстрого испарения растворителя. Сотрудники лаборатории реставрации Института искусствознания им. Хамзы в Ташкенте<sup>11</sup> считали, что глубина пропитки растворами ПБМА недостаточна и слишком велико время, необходимое для укрепления предмета. Поэтому они предложили пропитывать предметы из необожженной глины мономерами - жидкостями с очень низкой вязкостью (11 сек. по ВЗ-4). Глиняные фрагменты пропитывались смесью мономеров бутилметакрилата и метилметакрилата. Были подобраны условия полимеризации этих мономеров внутри предметов в присутствии перекиси бензоила. Пропитанный мономерами предмет заворачивали в фольгу и помещали в термостат. Температуру постепенно за 2-3 часа поднимали до 100°C, а затем до 110-120°С и поддерживали ее в течение 2-3 часов. Затем предмет вынимали и охлаждали. Весь процесс укрепления занимал 4-6 часов. Авторы отмечали, что отреставрированный таким образом предмет отличается исключительной механической прочностью и устойчивостью к изменению влажности. Однако, имеется негативный опыт использования этой технологии. Так, Б.А. Литвинский и Т.И. Зеймаль, описывая реставрацию скульптуры «Будда в нирване», сообщают следующее. После полимеризации мономеров внутри фрагмента в сушильном шкафу фрагмент растрескался, в нем произошли внутренние разрывы на всю глубину и во всех направлениях. Пальцы скульптуры увеличились в объеме почти в 2 раза. Произошло расслоение, растрескивание красочного слоя и отделение его от поверхности скульптуры.

Процесс поиска новых материалов и технологий для консервации артефактов из глины продолжался постоянно. Этой проблемой много занимались в химико-технологической лаборатории ВЦНИЛКР (Всесоюзная центральная научно-исследовательская лаборатория по консервации и реставрации музейных художественных ценностей. Ныне - ГОСНИИР). Ведь реставраторы отдела монументальной живописи этой организации работали на археологических раскопках в Средней Азии, памятники которой хранили много живописи на лёссовой основе. Заведующий химико-технологической лабораторией А.В. Иванова опубликовала статьи по работе сотрудников с этими предметами<sup>12</sup>. Указывалось в частности<sup>13</sup>, на такие недостатки полибутилметакрилата, как высокая вязкость полимера, низкая теплостойкость (30-33°C), высокое грязеудержание, невысокая поверхностная твердость (0,25). Автор предлагала устранить их, применяя не чистый полибутилметакрилат, а сополимеры бутилметакрилата с другими акриловыми производными. Был предложен сополимер бутилакрилата с метакриловой кислотой – продукт марки БМК-5. По сравнению с ПБМА он имеет большую теплостойкость и более высокую поверхностную твердость (0,75). Кроме того, растворы БМК-5 менее вязки. Сотрудники ВЦНИЛКР применили этот материал в 1967 г. на раскопках Эребуни для укрепления красочного слоя на лёссовой штукатурке. Первоначально для этих целей при работе с урартскими росписями применяли раствор ПБМА в этаноле, но даже в концентрации 2-3 % он дает высоковязкие растворы, которые плохо проникают в структуру штукатурки и образуют поверхностную пленку. При этом меняются цвет и фактура красочного слоя. Чтобы фрагменты не рассыпались, их заливали гипсом, заключая в гипсовую опалубку. По новой методике влажные фрагменты с росписями после сушки ацетоном укрепляли раствором БМК-5 5 % концентрации, нанося его 8-10 раз. При этом основа пропитывалась на глубину до10 мм. В полевых условиях при пропитке росписей ПБМА его 20 % растворы в ксилоле наносили 20-25 раз, и в этом случае глубина проникания составляла 2-2,5 мм. При этом полимер подтягивался к поверхности, образуя в верхней части предмета уплотненный слой. Пропитка БМК-5 не только укрепляла красочный слой, но сохраняла его цвет и фактуру. А.В. Иванова использовала этот материал для пропитки лёссовой основы небольших фрагментов с уже укрепленным красочным слоем. В результате основа была консолидирована настолько, что фрагменты оказались пригодны к транспортировке без гипсовой опалубки. В дальнейшем сотрудники отдела монументальной живописи ГОСНИИР применяли этот материал, работая на раскопках в Средней Азии и Эребуни при консервации и глиняной скульптуры<sup>14</sup>, и фрагментов ЖИВОПИСИ<sup>15</sup>.

Далее А.В. Ивановой была предложена еще одна разработка для укрепления живописи на лёссовом основании и глиняной скульптуры. Для выбора подходящего материала исследователи опробовали целый ряд полимеров разного класса: эпоксиды, полиуретаны, полиэфиры, полиэфиракрилаты. Это все смолы, отверждающиеся при температуре 15–25°С, растворяющиеся в различных растворителях с образованием низковязких растворов при достаточно высоком содержании сухого вещества. При предварительных испытаниях выяснилось, что только полиуретановые смолы подходят по технологическим и декоративным свойствам. Из этих смол наилучшей была смола марки УР-19. В качестве эталона для сравнения использовали растворы ПБМА, широко применяемые для данных целей. Оптимальным оказался раствор УР-19 30 % концентрации, вязкость которого составила 13,5 сек. по ВЗ-4 (вязкость 20 % раствора ПБМА равна 21 сек. по ВЗ-4). При сравнении физико-механических свойств модельных образцов, укрепленных УР-19 и ПБМА,

выяснились преимущества укрепления полиуретаном, как по скорости насыщения образцов влагой и отдачей ее при высыхании, так и по улучшению физико-механических свойств. Так, применение смолы УР-19 увеличивает прочностные характеристики в 2–3 раза, значительно возрастает водостойкость.

Еще одним из материалов, применявшихся для реставрации росписей на лёссовой основе, является фторлон<sup>16</sup> марки Ф-42Л<sup>17</sup>. С 1965 г. археологическим отрядом Института истории им. А. Дониша АН Таджикской ССР и мастерской реставрации монументальной живописи Эрмитажа проводились раскопки дворца царей средневекового государства Уструшаны, близ современного поселка Шахристан. Все помещения дворца были украшены стенописью, деревянными резными конструкциями и скульптурами людей, животных, птиц. Исследование показало, что материалы шахристанских росписей близки среднеазиатской клеевой живописи раннего средневековья, в частности живописи Пенджикента. До 1971 г. росписи Шахристана обрабатывали растворами ПБМА, после чего живопись заметно потемнела. Чтобы избежать потемнения живописи хорошей сохранности, уменьшали количество полимера, вводимого в роспись, для чего снижали концентрацию растворов и число пропиток. Несмотря на это, зачастую не удавалось сохранить первоначальный тон. Чтобы найти подходящий для этого материал, была проведена большая экспериментальная работа. Опробовали следующие составы:

- растворы низковязкого ПБМА в ацетоне (1-20 %), ксилоле (5-25 %), уайт-спирите (2,5-5 %);
- растворы сополимера бутилметакрилата и метакриловой кислоты в смесях ксилола, ацетона и бутилацетата или ксилола и бутанола;
- французский акриловый фиксатив для туши и акварели;
- водный раствор натриевой соли метакриловой кислоты (5-10 %);
- акрило-стирольный латекс (3-10 %);
- водная дисперсия сополимера винилацетата с 2-этилгексилакрилатом марки BA-2ЭГA (0,5–5 %);
- раствор поливинилпирролидона (ПВП) в этаноле (5-20 %);
- водные растворы полиэтиленоксида с молекулярным весом 4 000 (10-50 %);
- водные растворы полиэтиленоксида с молекулярным весом 5 000 000 (0,2-2,5 %);
- раствор кремнийорганической смолы ЛТ-3 в ксилоле (5–10 %);
- водный раствор осетрового клея, 1%;
- водный раствор фруктовой камеди (2-5 %);
- растворы фторопластов марок Ф-42Л, H-6, Ф-26, Ф-32Л в метилэтилкетоне, ацетоне, смесях ацетона, этилацетата и амилацетата и смеси этилацетата и бутилацетата.

Для каждого материала подбирались растворители, концентрации, режимы пропитки и сушки. Экспериментальные материалы проверяли на сохранность исходного цвета образца при их воздействии и прочность укрепления красочного слоя.

Укрепление красочного слоя без изменения его тональности показали только фторлоны трех марок (H-6, Ф-26 и Ф-42Л) и раствор БМК-5 в смеси ксилола,

ацетона и бутилацетата. А из этих четырех материалов лучшим оказался фторлон Ф-42Л, который представляет собой сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом. Этот материал дает прозрачные пленки с низким коэффициентом преломления, обратимые, атмосферостойкие, термостойкие. В полевых условиях фрагменты шахристанских росписей с лицевой стороны укрепляли 3% раствором фторлона Ф-42Л в смеси этилацетата с бутилацетатом, а с тыльной – 25–30% раствором ПБМА в ксилоле. После испытаний на ускоренное старение выяснили, что по долговечности укрепляющего эффекта обработка этим фторлоном не уступает обработке ПБМА.

В 1976 г. на раскопе X Дильберджина была использована описанная выше методика для укрепления фрагментов расписной лёссовой скульптуры. Как и при раскрытии росписей в Шахристане, красочный слой фрагментов укрепляли фторлоном Ф-42Л, а тыльную сторону – ПБМА.

Поиски материалов для реставрации живописи на лёссовом основании продолжались. Были исследованы в качестве укрепляющих составов для данной цели сополимер винилацетата<sup>18</sup> с тетрафторэтиленом<sup>19</sup> и полиметакриловая кислота<sup>20</sup>. Как сообщает С.В. Вивденко, оба эти материала были синтезированы специально для реставрации глиняных скульптур и резного декора, распространенных в древнем мире от Междуречья до Китая. Опробовались эти полимеры при реставрации и консервации скульптур из Халчаяна (рубеж н.э.) и Дальверзина (I-II вв.), а также при реставрации настенных росписей в Доме-музее Половцева в Ташкенте. И для халчаянской скульптуры с высоким качеством глины, и для низкокачественной глины в изделиях Дальверзина был получен достаточный укрепляющий эффект. Цвет и фактура укрепляемых предметов оставались неизменными. Однако дальнейших сведений по использованию этих материалов опубликовано не было.

Еще одним материалом, который использовался для реставрации глиняных табличек, является этиловый эфир кремневой кислоты – этилсиликат. Этот материал много лет применялся в Лувре для укрепления табличек. Были проведены подробные исследования влияния этого консолиданта на физические и механические свойства каждого минерала, входящего в состав глин<sup>21</sup>. Модельные образцы для испытаний готовились по результатам анализа минеральных составов клинописных табличек из Вавилона (раскопы Tello, Zarsa, Susa). Механические свойства изучались до и после укрепления. Пластические свойства оценивались неразрушающим методом, основанным на измерениях резонансной частоты. Образцы оценивались на прочность и распространение трещин. Для всех образцов определяли диффузию паров воды. В результате проведенных исследований было показано, что гидроксильные группы, локализованные на поверхности глин, включены в механизм укрепления и способствуют образованию большого количества связей. То есть укрепление получается только поверхностное. Этилсиликат взаимодействует с каждым глинистым минералом (по анализам – смектит, иллит, каолинит, полигорскит), но не проникает в слои глины, а связи, образованные им с наружной поверхностью глины, не влияют на внутренние структуры глинистого минерала.

Важной проблемой, рассматриваемой авторами, занимающимися реставрацией глиняных экспонатов, является удаление солей. 10 лет назад был сделан обзор методов, применяемых для этого процесса. Обессоливание проводилось в ваннах с дистиллированной водой, куда помещались глиняные предметы, и вода с разной периодичностью менялась на свежую. Рыхлые и хрупкие части изделий защищались растворами нитрата целлюлозы.

В Иранском музее таблички промывали в проточной воде 3 дня и сушили при температуре 110°C.

Проблеме обессоливания клинописных табличек посвящена статья реставратора ГЭ<sup>22</sup>. Она предлагает сложную схему обессоливания и укрепления табличек. Схема состоит из следующих операций:

- 1. Подготовка к обжигу. Термостатирование табличек при температуре 90-1000С в течение 3-4 дней;
- 2. Обжиг. Постепенное повышение температуры до 570оС, выдержка в течение 2 часов и постепенное понижение температуры;
  - 3. Укрепление 4-5% раствором ПБМА в ацетоне;
  - 4. Обессоливание вымачиванием в дистиллированной воде;
- 5. Замещение воды этиловым спиртом при помещении табличек в ванночку с этим растворителем;
  - 6. Высушивание в нормальных условиях 4-5 дней;
- 7. С помощью ксилола или ацетона удаление пленки ПБМА вместе с загрязнениями и солями;
  - 8. Новое нанесение пленки ПБМА из ксилольного или ацетонового раствора.

Автор сообщает, что эта методика дает хорошие результаты. Удалось спасти несколько десятков неопубликованных, а также интенсивно разрушавшихся табличек XXI–XXII вв. до н.э.

Для удаления гипса предлагается вымачивать таблички в 2 % растворе соляной кислоты, при условии, что содержание извести в них невысокое. Затем они помещаются в чистую воду, которая часто меняется. В следующую после четвертой ванну добавляется немного нашатырного спирта для нейтрализации оставшейся кислоты. Затем продолжается промывка в воде.

В берлинском Музее Передней Азии обессоливание проводится в дистиллированной воде. Затем таблички раскладываются для просушки при комнатной температуре. Белые пятна соединений кальция, которые в процессе сушки могут появиться на поверхности, удаляются 5–10 % растворами лимонной или уксусной кислот. Контроль за содержанием соли в промывочной воде осуществляется измерением ее электропроводности. При стабилизации этой величины в диапазоне 100–50 См обессоливание прекращается.

В 1957 г. лабораторией коллоидной химии Ленинградского государственного университета был предложен метод электродиализа для удаления солей, а в 1959 г. он был полностью отработан для применения к фрагментам живописи<sup>23</sup>. Процесс очень сложный, не позволялось превышать температуру на поверхности живописи при прохождении тока выше 50оС и требовалось наблюдать за силой тока, его напряжением и временем его прохождения. Отдельные участки росписей приходилось дорабатывать. Затем проводился процесс медленной сушки фрагментов между двумя щитами в течение 20 дней. Однако все меры предосторожности не исключают возможности появления разрывов на больших фрагментах. Данный метод был применен при удалении солей из росписей Пянджикента (VII–VIII вв. н.э.), представлявших собой клеевую живопись на лёссовой штукатурке, покрывавшей

сырцовые стены зданий. Живопись на месте пропитывали ПБМА, а затем фрагментами снимали со стен. Штукатурка содержала большое количество водорастворимых солей (хлориды – Cl, сульфаты – SO4, карбонаты – CO3) – 5–8 % от веса, а иногда и 10–11 %. Однако, дальнейшая практика показала, что вымачиванием в дистиллированной воде можно удалить соли не менее быстро, чем электродиализом, избежав при этом вредного для росписей разогрева<sup>24</sup>. На практике довольно часто делается бумажная пульпа из фильтровальной бумаги, которая смачивается дистиллированной водой и в таком виде накладывается на артефакт для извлечения солей. Растворимые соли мигрируют из предмета в пульпу.

Итак, по опубликованным итогам опыта работ ведущих музеев мира можно сделать следующие выводы:

- 1. Хорошо отработан метод температурной обработки необожженных предметов из глины, но он меняет их химическую природу и физико-химические свойства, тем самым меняя их аутентичность;
- 2. Обессоливание следует проводить в дистиллированной воде, меняя ее и осуществляя контроль процесса по ее электропроводности;
- 3. Основным критерием результатов пропитки артефакта служит степень заполнения его пор. Для укрепления достаточна степень заполнения на величины от 25 до 39 %;
- 4. Для укрепления необожженных табличек были исследованы натуральные и синтетические продукты. Из натуральных опробовались воски и растительные клеи (вишневый, гуммиарабик, декстрин, даммара). Практика реставрации показала их полную непригодность. Началось опробование синтетических продуктов. Вначале применяли клеи марок БФ-4, ПВА, недостатки которых показали их неприменимость для данной цели. В Германии для укрепления табличек долго использовали нитрат целлюлозы, который тоже со временем проявил свою непригодность. Затем началось применение ПБМА, который до сих пор остается в арсенале реставраторов, несмотря на некоторые недостатки. Параллельно исследовались материалы всех классов полимеров, производившихся промышленностью.

В конечном результате в нашей стране при реставрации живописи на лёссовом основании и глиняной скульптуры используются акриловый полимер ПБМА (Эрмитаж) и акриловый сополимер БМК-5 (ГОСНИИР). В Германии (Музей Передней Азии) для этих целей применяют акриловые сополимеры Paraloid B-72 и B-44, а также Mowital B-30 (поливинилбутираль). В Лувре для укрепления глиняных табличек используется этилсиликат – аналог Wacker OH под маркой Silres BSOH.

Однако, для реставрации глиняной скульптуры нужен глубоко проникающий материал, максимально равномерно пропитывающий весь объем предмета, не создающий никаких напряжений внутри него и не меняющий внешний облик артефакта (цвет, блеск, фактуру).

Работа по определению оптимального консолиданта и будет проводиться в химико-технологической лаборатории ГОСНИИР.

#### Примечания

- 1. *Иванова А.В., Рузавин Ю.А*. О возможности применения полиуретановой смолы УР-19 для закрепления живописи и скульптуры на лёссовой основе // Сообщения ВЦНИЛКР. № 28. 1972. С. 117–125.
- 2. *Мазина А.Я., Соколов С.В.* Результаты исследований табличек из Шумера / Отчет ВХНРЦ им. академика И.Э. Грабаря, предоставленный из архива ГМИИ им. А.С. Пушкина, 2015.
- 3. *Gutschow C.* Methoden zur Restaurierung von ungebrannten und gebrannten Keilschrifttafeln // Gestern und Heute. Vol.22. Gladbeck, PeWe-verlag, 2012. P. 31, 52–54, 61–65.
- 4. *Костров П.И.* Реставрация древней монументальной живописи на лёссовой штукатурке и расписной лёссовой скульптуры // Сообщения ВЦНИЛКР. № 1. 1964. С. 76–105.
- 5. Бирштейн В.Я. Некоторые вопросы технологии среднеазиатских и причерноморских стенных росписей античного времени // Художественное наследие. №2 (32). 1977. С. 19–30.
- 6. Литвинский Б.А., Зеймаль Т.И. Буддийский монастырь Аджина-Тепа. (Таджикистан). Раскопки. Архитектура. Искусство. 3-е изд. СПб. : Нестор-История, 2010. 260 с.
- 7. *Фоминых В.А.* Реконструкция монументальной глиняной скульптуры «Будда в нирване» из Аджина-тепа // Исследования в консервации культурного наследия. Материалы международной научно-практич. конф. М., 2005. 256 с.
- 8. Шейнина Е.Г. Применение синтетических смол в реставрации монументальной живописи и некоторых других музейных экспонатов // Сообщения ВЦНИЛКР. N° 1. 1960. С. 62–74.
- 9. Викторова О.С., Казимирова Р.А. Три женские фигуры. Стенд на Реставрационной выставке в Реставрационно-хранительском центре Гос. Эрмитажа «Старая деревня» 2019 // Возрожденные шедевры. Реставрация в Эрмитаже. СПб. : Гос. Эрмитаж, 2017. С. 20–24.
- 10. *Альбаум Л.И.* Из опыта консервации стенных росписей на лёссовой основе // Художественное наследие. №2 (32). 1977. С. 114–116.
- 11. Федорович Е.Ф., Хусиитдинходжиев Х., Рузыбаев Д. Новый способ закрепления археологических предметов из необожженной глины и других пористых материалов // Сообщения ВЦНИЛКР. №17–18. 1966. С. 113–116.
- 12. Викторова О.С., Казимирова Р.А. Реставрационные паспорта, поданные в комиссию Минкультуры России по аттестации специалистов в области сохранения объектов культурного наследия в области реставрации культурных ценностей, из архива Министерства культуры, 1921.
- 13. *Иванова А.В.* Укрепление фрагментов живописи на лёссовой основе сополимером БМК-5 // Сообщения ВЦНИЛКР. № 28. 1972. С. 112–116.
- 14. *Ковалева Н.А.* Консервация фрагментов настенной: живописи из Топрак-кала // Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. N° 4. M.: [Б.и.], 1982. C. 48–50; Лохоеиц В.А., Рапопорт Ю.А. Раскопки на Топрак-кале // Археологические открытия 1979. 1980. C. 451.

- 15. *Бурый В.П.* Реставрация фрагментов стенописей. История методов. М.: МГХПА им. С.Г. Строганова, 2019. 556 с.
- 16. Соколовский В.М., Виноградова В.П. Применение фторлона Ф-42 для реставрации росписей из Шахристана // Художественное наследие. № 1 (31). 1975. С. 52-62.
- 17. Вивденко С.В., Муханова С.М., Бадыров Б.Х. Сополимер винилацетата с тетрафторэтиленом в реставрационной практике // Тезисы докладов VI искусствоведч. научно-теоретич. конф. молодых ученых. Ташкент, 1986. Ташкент : Ёш гвардия, 1990. 43 с.
- 18. *Вивденко С.В., Апазиди А.И.* Полиметакриловая кислота в реставрации живописи на лёссовом основании // Тезисы докладов V Всесоюзного семинара реставраторов. Киев : [Б.и.], 1984. С. 6–7.
- 19. *Вивденко С.В.* Исследование и реставрация кушанской пластики Северной Бактрии. Автореф. дис. ... канд. искусствоведения. Ташкент: [Б.и.], 1990. 24 с.
- 20. Вивденко С.В., Апазиди А.И. Способ обработки монументальной живописи. Авторское свидетельство СССР № 1240636 от 1.03.86. Открытия. Изобретения: офиц. бюл. Гос. Комитета СССР по делам изобретений и открытий. № 24. 1986. 4 с.
- 21. *Tiennot M, Bourgès A, Mertz J-D*. Clays, archeological tablets and ethyl silicate: evaluation of the consolidation mechanisms // ICEM 16th International Conference on Experimental Mechanics, Cambridge, England, 7–11 July, 2014. P. 8.
- 22. Строганова В.И. Проблемы сохранения страниц древнейшей книги земной цивилизации глиняных клинописных табличек // Теория и практика сохранения памятников культуры : Сб. науч. трудов / сост. С.А. Добрусина. № 20. СПб.: РНБ, 2000. С. 180–189.
- 23. Костров П.И., Ногид И.Л. Удаление солей из росписей Пенджикента методом электродиализа // Сообщения ВЦНИЛКР. № 1. 1960. С. 54–58.
  - 24. Соколовский В.М., Виноградова В.П. Указ. соч. С. 52-62.
- 1. *Ivanova A.V., Ruzavin Yu.A.* O vozmozhnosti primeneniya poliuretanovoi smoly UR-19 dlya zakrepleniya zhivopisi i skulptury na lessovoi osnove // Soobshcheniya VTsNILKR. N° 28. 1972. S. 117–125.
- 2. *Mazina A.Ya., Sokolov S.V.* Rezultaty issledovanii tablichek iz Shumera / Otchet VKhNRTs im. akademika I.E. Grabarya, predostavlennyi iz arkhiva GMII im. A.S. Pushkina, 2015.
- 3. *Gutschow C.* Methoden zur Restaurierung von ungebrannten und gebrannten Keilschrifttafeln // Gestern und Heute. Vol.22. Gladbeck, PeWe-verlag, 2012. P. 31, 52–54, 61–65.
- 4. Kostrov P.I. Restavratsiya drevnei monumentalnoi zhivopisi na lessovoi shtukaturke i raspisnoi lessovoi skulptury // Soobshcheniya VTsNILKR. N° 1. 1964. S. 76–105.
- 5. Birshtein V.Ya. Nekotorye voprosy tekhnologii sredneaziatskikh i prichernomorskikh stennykh rospisei antichnogo vremeni // Khudozhestvennoe nasledie. N° 2 (32). 1977. S. 19–30.

- 6. *Litvinskii B.A., Zeimal T.I.* Buddiiskii monastyr Adzhina-Tepa. (Tadzhikistan). Raskopki. Arkhitektura. Iskusstvo. 3-e izd. SPb.: Nestor-Istoriya, 2010. 260 s.
- 7. Fominykh V.A. Rekonstruktsiya monumentalnoi glinyanoi skulptury «Budda v nirvane» iz Adzhina-tepa // Issledovaniya v konservatsii kulturnogo naslediya. Materialy mezhdunarodnoi nauchno-praktich. konf. M., 2005. 256 s.
- 8. Sheinina E.G. Primenenie sinteticheskikh smol v restavratsii monumentalnoi zhivopisi i nekotorykh drugikh muzeinykh eksponatov // Soobshcheniya VtsNILKR. N° 1. 1960. S. 62–74.
- 9. Viktorova O.S., Kazimirova R.A. Tri zhenskie figury. Stend na Restavratsionnoi vystavke v Restavratsionno-khranitelskom tsentre Gos. Ermitazha «Staraya derevnya» 2019 // Vozrozhdennye shedevry. Restavratsiya v Ermitazhe. SPb.: Gos. Ermitazh, 2017. S. 20–24.
- 10. Albaum L.I. Iz opyta konservatsii stennykh rospisei na lessovoi osnove // Khudozhestvennoe nasledie. N° 2 (32). 1977. S. 114–116.
- 11. Fedorovich E.F., Khusiitdinkhodzhiev Kh., Ruzybaev D. Novyi sposob zakrepleniya arkheologicheskikh predmetov iz neobozhzhennoi gliny i drugikh poristykh materialov // Soobshcheniya VTsNILKR. N° 17–18. 1966. S. 113–116.
- 12. Viktorova O.S., Kazimirova R.A. Restavratsionnye pasporta, podannye v komissiyu Minkultury Rossii po attestatsii spetsialistov v oblasti sokhraneniya obektov kulturnogo naslediya v oblasti restavratsii kulturnykh tsennostei, iz arkhiva Ministerstva kultury, 1921.
- 13. *Ivanova A.V.* Ukreplenie fragmentov zhivopisi na lessovoi osnove sopolimerom BMK-5 // Soobshcheniya VTsNILKR. N° 28. 1972. S. 112–116.
- 14. Kovaleva N.A. Konservatsiya fragmentov nastennoi: zhivopisi iz Toprak-kala // Restavratsiya, issledovanie i khranenie muzeinykh khudozhestvennykh tsennostei. N° 4. M.: [B.i.], 1982. S. 48–50; Lokhoeits V.A., Rapoport Yu.A. Raskopki na Toprak-kale // Arkheologicheskie otkrytiya 1979. 1980. S. 451.
- 15. B*uryi V.P.* Restavratsiya fragmentov stenopisei. Istoriya metodov. M.: MGKhPA im. S.G. Stroganova, 2019. 556 s.
- 16. Sokolovskii V.M., Vinogradova V.P. Primenenie ftorlona F-42 dlya restavratsii rospisei iz Shakhristana // Khudozhestvennoe nasledie. N° 1 (31). 1975. S. 52–62.
- 17. Vivdenko S.V., Mukhanova S.M., Badyrov B.Kh. Sopolimer vinilatsetata s tetraftoretilenom v restavratsionnoi praktike // Tezisy dokladov VI iskusstvovedch. nauchno-teoretich. konf. molodykh uchenykh. Tashkent, 1986. Tashkent : Esh gvardiya, 1990. 43 s.
- 18. Vivdenko S.V., Apazidi A.I. Polimetakrilovaya kislota v restavratsii zhivopisi na lessovom osnovanii // Tezisy dokladov V Vsesoyuznogo seminara restavratorov. Kiev : [B.i.], 1984. S. 6-7.
- 19. *Vivdenko S.V.* Issledovanie i restavratsiya kushanskoi plastiki Severnoi Baktrii. Avtoref. dis. ... kand. iskusstvovedeniya. Tashkent: [B.i.], 1990. 24 s.
- 20. *Vivdenko S.V., Apazidi A.I.* Sposob obrabotki monumentalnoi zhivopisi. Avtorskoe svidetelstvo SSSR N° 1240636 ot 1.03.86. Otkrytiya. Izobreteniya : ofits. byul. Gos. Komiteta SSSR po delam izobretenii i otkrytii. N° 24. 1986. 4 s.

- 21. *Tiennot M., Bourgès A., Mertz J.-D.* Clays, archeological tablets and ethyl silicate: evaluation of the consolidation mechanisms // ICEM 16th International Conference on Experimental Mechanics, Cambridge, England, 7–11 July, 2014. R. 8.
- 22. Stroganova V.I. Problemy sokhraneniya stranits drevneishei knigi zemnoi tsivilizatsii glinyanykh klinopisnykh tablichek // Teoriya i praktika sokhraneniya pamyatnikov kultury: Sb. nauch. trudov / sost. S.A. Dobrusina. N° 20. SPb.: RNB, 2000. S. 180–189.
- 23. Kostrov P.I., Nogid I.L. Udalenie solei iz rospisei Pendzhikenta metodom elektrodializa // Soobshcheniya VTsNILKR. N° 1. 1960. S. 54–58.
  - 24. Sokolovskii V.M., Vinogradova V.P. Ukaz. soch. S. 52-62.

#### Сведения об авторах

Малачевская Елена Львовна – ФГБНИУ «ГОСНИИР», заведующая лабораторией химико-технологических исследований.

107014, Москва, ул. Гастелло, 44, стр. 1.

E-mail: elemal34@mail.ru

Гордюшина Валентина Ивановна – ФГБНИУ «ГОСНИИР», старший научный сотрудник лаборатории химико-технологических исследований.

107014, Москва, ул. Гастелло, 44, стр. 1.

E-mail: vgordiushina@mail.ru

Иванова Анастасия Игоревна – ФГБНИУ «ГОСНИИР», младший научный сотрудник лаборатории химико-технологических исследований.

107014, Москва, ул. Гастелло, 44, стр. 1.

E-mail: iva\_stasiya@mail.ru

Malachevskaya Elena - The State Research Institute for Restoration, Cheif of the Laboratory of Chemical and Technological Research.

44-1, Gastello St., Moscow, Russia, 107014.

E-mail: elemal34@mail.ru

Gordyushina Valentina - The State Research Institute for Restoration, Senior researcher of the Laboratory of Chemical and Technological Research.

44-1, Gastello St., Moscow, Russia, 107014.

E-mail: vgordiushina@mail.ru

Ivanova Anastasia – The State Research Institute for Restoration, Junior researcher of the Laboratory of Chemical and Technological Research.

44-1, Gastello St., Moscow, Russia, 107014.

E-mail: iva\_stasiya@mail.ru

#### К.А. Николаев

### КОПИЯ И ОРИГИНАЛ. К ВОПРОСУ О ХУДОЖЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКОМ СТАТУСЕ «ВТОРИЧНОГО» ПРОИЗВЕДЕНИЯ

В статье на примере копии с оригинальной картины «Се Человек» мастерской нидерландского художника Яна Мостарта (из собрания ГМИИ им. А.С. Пушкина) рассматривается вопрос художественно-исторического статуса «вторичного» произведения. На основе этой картины поднимается проблема важности изучения копийного произведения, позволяющего судить о отдельных моментах бытования оригинала. Проведенные комплексные исследования картины позволили получить полноценные данные о технико-технологических особенностях и художественных приемах копииста, работавшего в конце XVIII - начале XIX в., по всей видимости, в рамках русской живописной традиции. Данное произведение заслуживает внимания как ценный исторический артефакт, фиксирующий состояние оригинала до реставрации. На примере этой работы возникает важная тема значимости старой копии в связи с историей бытования оригинального памятника. В то же время появление такого произведения в поле зрения эксперта позволяет вновь обратить внимание на важную роль тесного взаимодействия различных методов исследования – искусствоведческого, технологического и реставрационно-аналитического. Необходимо отдельно подчеркнуть значимость работы с документальными источниками, позволившими в данном случае обоснованно объяснить имеющиеся отличия в изображении копии и древнего оригинала. Таким образом, эта работа еще раз отмечает немаловажную роль многостороннего исследования копии как полноценного художественного произведения, являющегося в то же время документом своего времени. Учитывая непроясненность истории бытования музейной картины до 1862 г., ее долгое нахождение в течение XIX в. в стенах храма, где она использовалась в качестве иконы, особо интересен сравнительный анализ изобразительных особенностей копии и описания разновременных поновительских вмешательств, зафиксированных при реставрации картины в 1926 г.

*Ключевые слова*: экспертиза, атрибуция, произведение живописи, нидерландская живопись, технико-технологические исследования, искусствознание, реставрация.

#### K.A. Nikolaev

### A COPY OF THE ORIGINAL. TO THE QUESTION OF THE ARTISTIC AND HISTORICAL STATUS OF THE "SECONDARY" WORK

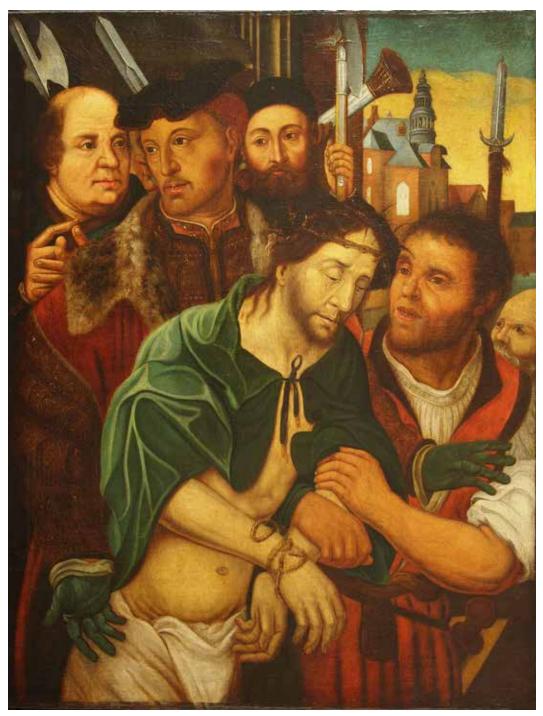
The article considers the issue of the artistic and historical status of the "secondary" work on the example of a copy from the original painting by the workshop of the Dutch artist Jan Mostart. On the basis of this picture, the problem of the importance of studying a copy work, which allows us to judge individual moments of the existence of the original, is raised. The complex studies of the painting allowed us to obtain full-fledged data on the technical and technological features and artistic techniques of the copyist who worked in the late XVIII - early XIX centuries, apparently within the framework of the Russian painting tradition. This work deserves attention as a valuable historical artifact that records the state of the original before restoration. On the example of this work, an important theme of the significance of the old copy arises in connection with the history of the existence of the original monument. At the same time, the appearance of such a work in the field of view of an expert allows again to draw attention to the important role of the close interaction of various research methods – art criticism, technological and restoration-analytical. It is necessary to separately emphasize the importance of working with documentary sources, which in this case made it possible to reasonably explain the differences in the image of the copy and the ancient original. Thus, this work once again notes the important role of a multilateral study of a copy as a full-fledged work of art, which is at the same time a document of its time. Considering the unclear history of the existence of the museum painting until 1862, its long stay during the XIXth century in the walls of the temple, where it was used as an icon, a comparative analysis of the pictorial features of the copy and descriptions of multi-temporal renovation interventions recorded during the restoration of the painting in 1926 is of particular interest.

*Keywords*: expertise, attribution, artwork, Dutch painting, technical and technological research, art history, restoration.

Как показывает опыт, в процессе экспертизы произведений живописи нередко приходится сталкиваться с предметами копийного характера. Преимущественно это произведения, воспроизводящие оригиналы более или менее известных авторов, сопровождающиеся в течение своей жизни различными репликами и копиями. Как правило, выявить копийные черты произведения, если оригинал, как говорится, лежит не на поверхности, удается по формальным стилистическим признакам. Идентифицировать копию возможно при сравнительном анализе, когда известен оригинал, находящийся в какой-либо музейной коллекции, а время создания такого «повторения» по своим технологическим характеристикам уже на стадии визуального осмотра может быть отнесено к более позднему периоду. Отношение к подобным копиям неоднозначно. Но, однако, всегда есть исключения. Старая копия, возможно, даже и XIX в., отличающаяся качеством исполнения и выполненная с оригинала, то есть не по гравюре, может являться важным документально-иконографическим материалом. Проблема терминологии в отношении так называемой копии, авторского повторения или позднего неавторского подражания и статус такого вторичного предмета как объекта исследования неоднократно рассматривались в искусствоведческой литературе на протяжении всего XX в. Попытка комплексного подхода к этому вопросу в плане экспертизы была осуществлена еще 1988 г. в Сборнике научных трудов, изданном ВХНРЦ им. И.Э. Грабаря<sup>1</sup>.

В нашей экспертной практике мы с той или иной степенью постоянства имеем дело с различными копиями, композициями, выполненными по мотивам оригинального произведения, и тому подобными вторичными воспроизведениями, а также откровенными имитациями. Чтобы однозначно атрибутировать такое произведение, - не только выявить протооригинал и правильно датировать его повторение, - необходимо провести комплекс исследовательских работ. Не всегда нужно использовать весь набор методов, подключая, например, рентгенографическое исследование. Бывает достаточно микроскопического осмотра картины, чтобы сделать определенные выводы об ее статусе. Именно прояснение статуса художественного произведения, определение его места в культурном контексте того или иного периода времени – одна из важных задач экспертизы, сочетающей методы исследований гуманитарных и точных наук. Важной в этом отношении является работа с источниками, насколько возможно глубокое изучение истории бытования оригинального произведения. Сравнительный и стилистический анализ однотипных по иконографии произведений, - как правило, это касается средневековой живописи, - часто позволяет делать предварительные весомые выводы о художественной и исторической роли исследуемого памятника. При этом, когда встает вопрос о датировке произведения, композиционно связанного с древним протооригиналом и имеющего признаки естественной продолжительной жизни, становится очевидной необходимость методов глубокого технологического исследования. Более пристальное внимание к подобным работам обусловлено возможностью либо ввести исследуемое произведение в орбиту мастерской или близкой по времени традиции последователей того или иного художника, либо рассматривать его как копию, выполненную в рамках более поздней художественной практики. В то же время нужно понимать ограниченность возможностей каждого из методов исследования, используемых в отдельности. Только комплексное исследование, базирующееся на методах технико-технологического, историко-культурного и искусствоведческого анализа, может дать более или менее полное представление о памятнике.

В этой связи показательно исследование в Отделе экспертизы ГОСНИ-ИР картины «Се Человек» (ил. 1). Работа выполнена по композиции известного одноименного произведения, датируемого 1530–1540-ми гг., из собрания ГМИИ им. А.С. Пушкина (ил. 2), связанного с мастерской нидерландского художника Яна Мостарта (1475–1556)². В каталоге ГМИИ с определенной долей вероятности картина атбутируется как вольная копия мастерской Мостарта «с утраченного прототипа Мостарта, причем он сам принял участие в исполнении главных фигур»³. Существуют несколько вариантов этой композиции, имеющих статус копий первой половины XVI в. Известны работы из частного собрания и Музея Фицуильям в Кембридже (дерево, масло; 89,8×69 см).



Ил. 1.
«Се Человек»
Копия с картины
мастерской Я. Мостарта из
ГМИИ им. А.С. Пушкина.
Конец XVIII – начало XIX в.
Частное собрание

В ГМИИ картина поступила в 1925 г. из церкви Богоматери всех скорбящих Радости на Большой Ордынке в Москве. Бытование ее в церкви документально зафиксировало в 1862 г. опубликованное в это время описание<sup>4</sup>. Вероятно, произведение появилось в стенах храма еще ранее, так как сведения о местонахождении

в указанной публикации были заимствованы из церковных описей. Также, по легенде XIX в., этот образ приписывался кисти Альбрехта Дюрера. В описании храма 1862 г. говорится следующее: «... входя в нее (трапезу. – К.Н.), редко не видно толпы народа перед картиною, изображающею Спасителя пред судом Пилата. При совершенной простоте в изображении и выполнении, при отсутствии в ней эффектного освещения, – какая необыкновенная живость! Как много говорит одна слеза, текущая из очей Спасителя! Эта картина – работа знаменитого Альбрехта Дюрера»<sup>5</sup>. Не исключено, что старинный образ был подарен храму кем-то из богатых прихожан, жертвовавших на строительство. Так, в 1800 г. трапезная храма была перестроена «на иждивение прихожанина этой церкви Г-на Долгова», а в 1836 г. был освящен новый главный храм, построенный по проекту О. Бове на средства купца К.А. Куманина<sup>6</sup>. Интересна в историческом контексте такая подробность.



**Ил. 2.**«Се Человек»
Мастерская Я. Мостарта.
Нидерланды.
1530–1540-е гг.
ГМИИ им. А.С. Пушкина

Один из братьев Куманиных – Александр Алексеевич – был женат на тетке писателя Ф.М. Достоевского А.Ф. Куманиной (Нечаевой). Супруги Куманины, в свою

очередь, были крестными всех трех братьев Достоевских и материально поддерживали будущего писателя. Эти родственные отношения любопытно пересекаются с историей картины «Се Человек», впечатление от которой, по мнению исследователя Г.А. Федорова, вероятно, опосредованно отразилось в романе Достоевского «Идиот»<sup>7</sup>. По версии Г.А. Федорова, Достоевский мог видеть эту картину в храме иконы Божией Матери «Всех скорбящих Радость» на Большой Ордынке до 1867 г.<sup>8</sup>

Важно отметить, что при реставрации картины (1926) в Государственных реставрационных мастерских, при ее расчистке были удалены множественные, местами многослойные записи с подведенным левкасом, характерным для икон. Этот факт также может свидетельствовать о длительном бытовании этого произведения в обиходе храма в качестве иконы. Отчет о реставрации картины был опубликован в 1928 г. художником-реставратором В.Н. Яковлевым<sup>9</sup>. Кроме него, в реставрации картины принимали участие Д.Ф. Богословский и С.С. Чураков.

Возвращаясь к непосредственному исследованию поступившей на экспертизу картины, необходимо сразу сказать, что ее позднейшее происхождение не вызывало сомнений. Картина была выполнена на холсте в технике масляной живописи<sup>10</sup>. Ее композиция, размер (130×100 см) достаточно близки предполагаемому оригиналу, хранящемуся в ГМИИ им. А.С. Пушкина. Проведенное химическое исследование состава наполнителя грунта и красочных пигментов позволило уточнить датировку<sup>11</sup>. Живопись исполнена с применением цветного грунта красноватого оттенка<sup>12</sup>. Использованные художественные материалы, в совокупности с выявленной в составе красочных пигментов живописи берлинской лазурью, дали основание рассматривать нижнюю границу времени создания – не ранее второй четверти XVIII в. В свою очередь, живописная манера исполнения и технологические особенности работы позволили соотнести произведение с художественной практикой конца XVIII – начала XIX в. Имеющиеся реставрационные вмешательства – старая дублировка холста, разновременные ретуши и тонировки красочного слоя – косвенно свидетельствовали о значительном возрасте полотна.

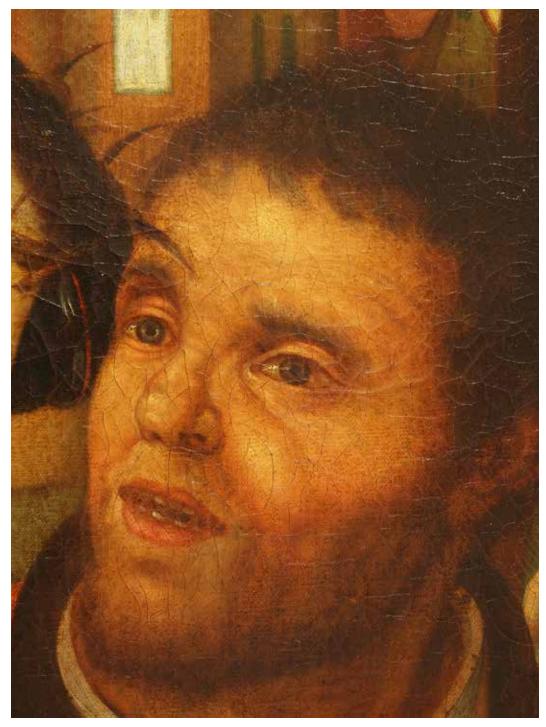
Как показали исследования, данная композиция воспроизводит состояние музейной картины до снятия многочисленных записей в 1926 г. «Поверхность живописи была сильно испорчена записями, нанесенными в разное время и вызванными разнообразными причинами. Надо сказать, что все эти записи так искажали истинный вид картины, что до реставрации можно было предполагать наличие более сильных повреждений»<sup>13</sup>. Автор копии зафиксировал имевшиеся на то время изменения первоначального колорита и оригинальных деталей композиции. Например, в музейной картине перчатки Пилата серого цвета, а в данной композиции темно-зеленые. Это соответствует дореставрационному состоянию оригинала. Как отмечает в своем отчете В.Н. Яковлев, «Сплошь был записан пейзаж, зеленый плащ, белая повязка на бедрах и руки Христа, перчатки Пилата и руки палача. Записаны были также детали вооружения в верхней части картины и многие части фона. Все это вместе было покрыто олифой, сильно загрязнено и закопчено»<sup>14</sup>. Особо реставратор подчеркивает, что перчатки Пилата «были записаны сплошь и настолько тщательно»<sup>15</sup>. Также в исследуемой картине, при сравнении с оригиналом, отсутствует лицо рыжебородого мужчины, просматривающееся справа на дальнем плане между головой Христа и палача. Это изображение на музейной картине было записано (на фотографиях из отчета Яковлева, воспроизводящих вид картины до реставрации, а также из архива М. Фридлендера этого лица нет). «Когда при расчистке открылся глаз «человека в чалме», то В.Н. Яковлев воскликнул: "Глаз вопиющего в пустыне!"»<sup>16</sup>. Об этом факте Яковлев с недоумением пишет в отчете: «Неизвестно какими соображениями руководствовался мастер, записавший целую голову в чалме...»<sup>17</sup>. В экспертируемой картине нужно отметить определенную лапидарность изображения деталей предметных форм, обобщенность трактовки элементов архитектуры. Например, ярусное башнеобразное сооружение в нашем случае имеет иные конструктивные особенности (ил. 3). Это можно объяснить также тем, что на оригинальной картине на этих участках имелись записи, искажающие первоначальную композицию. «Не умея удалить почернения, реставратор наносил слой темперной краски на разрушенную поверхность подлинника. Такие записи имелись



Ил. 3. «Се Человек» Копия с картины мастерской Я. Мостарта из ГМИИ им. А.С. Пушкина. Фрагмент

главным образом в части пейзажно-архитектурной и, по типу кракелюра, могут быть отнесены или к концу XVIII или к началу XIX в.»<sup>18</sup>. Светотеневая моделировка форм в нашем случае отличается некоторой схематичностью, а колористическую условность, например, изображения неба можно проиллюстрировать такими

словами Яковлева: «...под темперной записью неба (четвертый слой вглубь) открылась поверхность цвета асфальта с жженой слоновой костью» Эта деталь предположительно может говорить о том, что автор данной копии, вероятно, воспроизвел внешний вид старой «темперной записи», еще не переписанной в более позднее время. В том числе, здесь можно выявить незначительные изменения в трактовке образов основных персонажей. Наиболее заметна разница в передаче взгляда палача. В исследуемой картине выражение его глаз не такое индивидуальное по своей эмоциональности, как в оригинальной композиции (ил. 4). Определенная ремесленность исполнения рассматриваемой копии, отличающейся в то же время качественностью технико-технологических приемов, может вполне объясняться тем, что автор точно повторил изобразительный строй оригинала, искаженного записями.



**Ил. 4.**«Се Человек»
Копия с картины
мастерской Я. Мостарта из
ГМИИ им. А.С. Пушкина.
Фрагмент

Учитывая непроясненность истории бытования музейной картины до 1862 г., ее долгое нахождение в течение XIX в. в стенах храма, где она использовалась

в качестве иконы, можно высказать версию, что данная копия могла быть исполнена в России в конце XVIII – начале XIX в. В свою очередь, эта датировка может быть соотнесена с этапом поновлений оригинала.

В заключение нужно подчеркнуть, что данное произведение заслуживает внимания как ценный исторический артефакт, фиксирующий состояние оригинала до реставрации. Таким образом, на примере этой работы возникает важная тема значимости старой копии в связи с историей бытования оригинального памятника. В то же время появление такого произведения в поле зрения эксперта позволяет вновь обратить внимание на необходимость тесного взаимодействия различных методов исследования – искусствоведческого, технологического и реставрационно-аналитического.

#### Примечания

- 1. Оригинал и повторение в живописи: Экспертиза художественных произведений: Сб. науч. тр. М.: ВХНРЦ, 1988. 204 с.
- 2. «Се Человек». Мастерская Я. Мостарта. Нидерланды. 1530–1540-е гг. Дерево (дуб), масло. 122×95 см. ГМИИ им. А.С. Пушкина, инв. № 1739.
- 3. ГМИИ им. А.С. Пушкина. Собрание живописи: Нидерланды XV–XVI века, Фландрия XVII–XVIII века, Бельгия XIX–XX века. М.: Подгот. к печати изд-вом «Трилистник», 1998. С. 80.
- 4. Храм Богоматери всех скорбящих Радости, что на Ордынке в Москве. М.: Тип. П. Глушкова, 1862. 23 с.
  - 5. Там жe. C. 10-11.
  - 6. Там же. С. 10.
- 7. Федоров Г.А. «Се человек» Яна Мостарта // Этюды о картинах: К 75-летию Гос. музея изобразит. искусств им. А.С. Пушкина. М. : Искусство, 1986. С. 55–85.
  - 8. Там же. С. 63.
- 9. Яковлев В.Н. Реставрация картины Яна Мостарта «Ессе Homo» // Вопросы реставрации: Сб. Центр. гос. реставрационных мастерских / Под ред. Игоря Грабаря. Вып. 2. М.: ЦГРМ, 1928. С. 195–206.
- 10. В исследовании принимали участие сотрудники Отдела научной экспертизы ГОСНИИР М.М. Красилин, К.А. Николаев, С.А. Кочкин, К.О. Плещенов (фото и специальная фотосъемка), ведущий научный сотрудник (на тот момент) Лаборатории физико-химических исследований ГОСНИИР И.Ф. Кадикова (химический анализ).
- 11. Исследование состава наполнителя грунта и пигментов красочного слоя картины было выполнено ведущим научным сотрудником (на тот момент) Лаборатории физико-химических исследований ГОСНИИР И.Ф. Кадиковой.
- 12. Состав грунта: красная охра, кальцит, свинцовые белила, каолин (См.: Акт экспертизы N° mostaert от 23.05.2016 г. Результаты исследования состава наполнителя грунта и пигментов красочного слоя в картине «Се человек». Заключение // Архив отдела научной экспертизы ГОСНИИР).

- 13. Яковлев В.Н. Реставрация картины Яна Мостарта «Ессе Homo» // Вопросы реставрации: Сб. Центр. гос. реставрационных мастерских / Под ред. Игоря Грабаря. Вып. 2. М.: ЦГРМ, 1928. С. 196.
  - 14. Там же. С. 201.
  - 15. Там же. С. 205.
- 16. Федоров Г. А. «Се человек» Яна Мостарта // Этюды о картинах: К 75-летию Гос. музея изобразит. искусств им. А.С. Пушкина. М.: Искусство, 1986. С. 76.
- 17. Яковлев В.Н. Реставрация картины Яна Мостарта «Ессе Homo» // Вопросы реставрации: Сб. Центр. гос. реставрационных мастерских / Под ред. Игоря Грабаря. Вып. 2. М.: ЦГРМ, 1928. С. 204.
  - 18. Там же. С. 196.
  - 19. Там же. С. 202.
- 1. Original i povtorenie v zhivopisi: E`kspertiza xudozhestvenny`x proizvedenij: Sb. nauch. tr. M.: VXNRCz, 1988. 204 s.
- 2. «Se Chelovek». Masterskaya Ya. Mostarta. Niderlandy`. 1530–1540-e gg. Derevo (dub), maslo. 122 × 95 sm. GMII im. A.S. Pushkina, inv. Nº 1739.
- 3. GMII im. A.S. Pushkina. Sobranie zhivopisi: Niderlandy` XV–XVI veka, Flandriya XVII–XVIII veka, Bel`giya XIX–XX veka. M.: Podgot. k pechati izd-vom «Trilistnik», 1998. S. 80.
- 4. Xram Bogomateri vsex skorbyashhix Radosti, chto na Ordy`nke v Moskve. M. : Tip. P. Glushkova, 1862. 23 s.
  - 5. Tam zhe. S. 10-11.
  - 6. Tam zhe. S. 10.
- 7. Fedorov G.A. «Se chelovek» Yana Mostarta // E`tyudy` o kartinax: K 75-letiyu Gos. muzeya izobrazit. iskusstv im. A.S. Pushkina. M.: Iskusstvo, 1986. S. 55–85.
  - 8. Tam zhe. S. 63.
- 9. Yakovlev V.N. Restavraciya kartiny` Yana Mostarta «Ecce Homo» // Voprosy` restavracii: Sb. Centr. gos. restavracionny`x masterskix / Pod red. Igorya Grabarya. Vy`p. 2. M.: CzGRM, 1928. S. 195–206.
- 10. V issledovanii prinimali uchastie sotrudniki Otdela nauchnoj e`kspertizy` GOSNIIR M.M. Krasilin, K.A. Nikolaev, S.A. Kochkin, K.O. Pleshhenov (foto i special`naya fotos``emka), vedushhij nauchny`j sotrudnik (na tot moment) Laboratorii fiziko-ximicheskix issledovanij GOSNIIR I.F. Kadikova (ximicheskij analiz).
- 11. Issledovanie sostava napolnitelya grunta i pigmentov krasochnogo sloya kartiny` by`lo vy`polneno vedushhim nauchny`m sotrudnikom (na tot moment) Laboratorii fiziko-ximicheskix issledovanij GOSNIIR I.F. Kadikovoj.
- 12. Sostav grunta: krasnaya oxra, kal`cit, svinczovy`e belila, kaolin (Sm.: Akt e`kspertizy` No mostaert ot 23.05.2016 q. Rezul`taty` issledovaniya sostava napolnitelya

grunta i pigmentov krasochnogo sloya v kartine «Se chelovek». Zaklyuchenie // Arxiv otdela nauchnoj e`kspertizy` GOSNIIR).

- 13. *Yakovlev V.N.* Restavraciya kartiny` Yana Mostarta «Ecce Homo» // Voprosy` restavracii: Sb. Centr. gos. restavracionny`x masterskix / Pod red. Igorya Grabarya. Vy`p. 2. M.: CzGRM, 1928. S. 196.
  - 14. Tam zhe. S. 201.
  - 15. Tam zhe. S. 205.
- 16. Fedorov G. A. «Se chelovek» Yana Mostarta // E`tyudy` o kartinax: K 75-letiyu Gos. muzeya izobrazit. iskusstv im. A.S. Pushkina. M.: Iskusstvo, 1986. S. 76.
- 17. Yakovlev V.N. Restavraciya kartiny` Yana Mostarta «Ecce Homo» // Voprosy` restavracii: Sb. Centr. gos. restavracionny`x masterskix / Pod red. Igorya Grabarya. Vy`p. 2. M.: CzGRM, 1928. S. 204.
  - 18. Tam zhe. S. 196.
  - 19. Tam zhe. S. 202.

#### Сведения об авторах

Николаев Кирилл Алексеевич – ФГБНИУ «ГОСНИИР», заведующий отделом научной экспертизы.

107014, г. Москва, ул. Гастелло, д. 44, стр. 1.

Электронная почта: kirill.pochta@mail.ru

Nikolaev Kirill - The State Research Institute for Restoration, Head of the Department of scientific expertise.

44-1, Gastello St., Moscow, Russia, 107014.

E-mail: kirill.pochta@mail.ru

#### Н.Л. Ребрикова

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ БИОЦИДОВ И ГИДРОФОБИЗАТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПАМЯТНИКОВ ИЗ КАМНЯ НА ОТКРЫТОМ ВОЗДУХЕ

Проведен длительный мониторинг защитного действия трех органорастворимых и одного водоразбавляемого гидрофобизатора на известняках с разным водопоглощением; показано, что оно зависит от степени водопоглощения обрабатываемого известняка. Funcosil SNL длительнее защищал известняк с небольшим водопоглощением, чем известняк с большим водопоглощением. На блоках выветренного известняка МСН-7 превосходил все другие испытанные гидрофобизаторы. Исследована совместимость биоцидов и гидрофобизаторов, используемых для защиты камня. Использование биоцидов из группы четвертичных аммониевых солей (ЧАС) либо не оказывало влияние на защитные свойства гидрофобизаторов, либо снижало срок защитного действия. Снижение срока защитного действия определено не только по скорости реколонизации тестовых площадок и образцов водорослевыми биопленками, но и путем измерения времени впитывания воды, и по скорости сорбции поверхностных загрязнений. На участках, обработанных катамином АБ или Capatox и затем Funcosil SNL, загрязнения накапливались быстрее, чем на участках, обработанных только Funcosil SNL. Обработка ПАВ снижала гидрофобный эффект Funcosil SNL на известняке с низким водопоглощением до уровня незащищенного камня. Степень воздействия, которое оказывала биоцидная обработка перед нанесением гидрофобизатора, зависела от растворителя в случае органорастворимых гидрофобизаторов и от степени выветренности известняка. Растворителем для Funcosil SNL служит уайт-спирит, для МСН-7 – толуол. Если при нанесении гидрофобизатора происходит растворение предварительно нанесенного биоцида, обладающего поверхностно-активными свойствами, это препятствует процессу его полимеризации. Некоторые ЧАС растворяются в алифатических углеводородах.

*Ключевые слова*: памятники из камня, известняк, водопоглощение, водорослевые биопленки, биоциды, гидрофобизаторы, защита от обрастания.

#### N.L.Rebrikova

## STUDY OF COMPATIBILITY OF BIOCIDES AND HYDROPHOBIZERS FOR THE PROTECTIONOF STONE MONUMENTS IN THE OPEN AIR

A long-term monitoring of the protective effect of three soluble in organic solvents and one water-diluted hydrophobizer on limestones with different water absorption was carried out, it was shown that it depends on the degree of water absorption of the treated limestone. Funcosil SNL protected limestone with a small water absorption for a longer time than limestone with a large water absorption. On blocks of weathered limestone, MSN-7 was superior to all other tested hydrophobizers. The compatibility of biocides and hydrophobizers used to protect the stone was investigated. The use of biocides from the quaternary ammonium salts (QAC) group either did not affect the protective properties of hydrophobizers, or reduced the duration of protective action. The decrease in the protective effect is determined not only by the recolonization rate of test sites and samples with algae biofilms, but also by measuring the water absorption time and the sorption rate of surface contaminants. In the areas treated with QAC: catamine AB or Capatox and after Funcosil SNL it was higher than in the areas treated only with Funcosil SNL. Surfactant treatment reduced the hydrophobic effect of Funcosil SNL on limestone with low water absorption to the level of unprotected stone. The degree of impact that the biocidal treatment had before applying the hydrophobizer depended on the solvent in the case of hydrophobizers soluble in organic solvents and on the degree of weathering of limestone. The solvent for Funcosil SNL is white spirit, for MSN-7 - toluene. If, when applying a hydrophobizer, a previously applied biocide with surface-active properties dissolves, this prevents its polymerization process. Some QAC are dissolved in aliphatic hydrocarbons.

Keywords: stone monuments, limestone, water absorption algae biofilms, biocides, hydrophobizers, antifouling protection..

#### Введение

Уменьшая количество воды, доступной для микроорганизмов, гидрофобизаторы защищают камень от биообрастания. Нужно ли совмещать биоцидную обработку и гидрофобизацию, нужно ли добавлять биоциды в состав консолидантов? Известно, что обработка камня кремнийорганическими и фторорганическими гидрофобизаторами затормаживает его реколонизацию водорослевыми биопленками. Для усиления защитного действия предлагается сочетать гидрофобы с биоцидами. Сочетать биоцидную и гидрофобную обработку можно тремя способами. Биоцид смешивают с гидрофобом, вводят в его состав. Биоцидная обработка может быть проведена до или после нанесения гидрофоба.

Результаты совместного применения гидрофобов и биоцидов противоречивы. Некоторые исследователи сообщают о снижении эффективности гидрофобной обработки из-за взаимодействия гидрофобов с биоцидными веществами<sup>1</sup>. Если в качестве биоцида, используются вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами (ПАВ), например, четвертичные аммониевые соли (ЧАС), и они наносятся на поверхность камня до нанесения гидрофоба, то они мешают его полимеризации, в результате уменьшаются гидрофобные свойства продукта<sup>2</sup>. Есть данные, что комбинации гидрофобов с биоцидами не влияют на гидрофобные свойства, как, например, в случае использования гидрофобов на основе силан/силоксановой смеси с последующей обработкой биоцидом – алкилпиридиниевой солью, которая является ПАВ. Отмечается, что эффективность обработки зависела от биовос-приимчивости субстрата. Образцы вспененного бетона, имеющего высоко макропористую и шероховатую поверхность, обработанные только гидрофобом или гидрофобом в сочетании с биоцидом, колонизировались микроорганизмами значительно быстрее, чем образцы белого бетона<sup>3</sup>.

Были попытки придания гидрофобу биоцидных свойств посредством химического связывания его с биоцидом. Исследовали триметоксисилановое покрытие химически связанное с ЧАС. Были синтезированы 12 триметоксисилан функциональных ЧАС. Лабораторные исследования показали антибактериальную и антифунгальную активность этих соединений<sup>4</sup>. К сожалению, нет сведений об их испытании *in situ* и о влиянии модификации гидрофоба на его свойства, или о широком использовании модифицированных гидрофобов в практике реставрации.

Добавление в консолидант на основе этилсиликата (Silires BS OH 100) или в гидрофоб на основе силан/силоксановой смеси (Silires BS 290) биоцидов природного происхождения, таких как капсаицин, зостеровая кислота, цинальдегид и некоторых других, привело к отрицательным результатам в отношении предохранения образцов мрамора от образования биопленок<sup>5</sup>.

Результаты по совмещению биоцидной и консервационной обработке камня противоречивы. Большинство исследований проведены в лабораторных условиях, результатов испытаний in situ очень мало. В практике отечественной реставрации принято проводить биоцидную обработку перед нанесением гидрофоба. На памятниках из камня рекомендовалось использовать сочетание катамина АБ с гидрофобизатором МСН-7<sup>6</sup>. Фирма Реммерс рекомендует после биоцидной обработки препаратом ВFA использовать гидрофобизатор. «Для создания эффекта [хранилища действующего вещества] проводят дополнительную обработку гидрофобизирующими составами серии Funcosil»<sup>7</sup>.

В качестве биоцидов чаще всего используются ЧАС: ВFА (фирма Реммерс), сараtox (фирма Капарол), катамин АБ (объединение «Бурсинтез»). Все перечисленные биоциды относятся к группе ЧАС, которые являются ПАВ. В качестве биоцидного и очищающего средства используется также перекись водорода, но это соединение в силу своей летучести не может взаимодействовать с материалами для консервации камня. В качестве защитного покрытия для камня используются разные водоотталкивающие средства (гидрофобы): Funcosil SNL (фирма Реммерс), продукт МСН-7 (алкилсилазан) и другие, которые растворимы в разных органических растворителях или разбавляются водой, как например, гидрофоб фирмы Акеми. Увеличивается ли срок защиты камня от повторного обрастания, при нанесении биоцида перед гидрофобной обработкой, или срок защиты такой же, как при использовании только гидрофоба, оказывает ли биоцид влияние на водоотталкивающие свойства защитного покрытия, это те вопросы, которые были поставлены в начале настоящего исследования.

# НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ И БИОЦИДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРАКТИКЕ РЕСТАВРАЦИИ ПАМЯТНИКОВ ИЗ КАМНЯ НА ОТКРЫТОМ ВОЗДУХЕ

#### Подготовка блоков известняка для проведения натурных испытаний

Испытания проходили на двух блоках известняка, расположенных в затененных участках парка вокруг путевого дворца Елизаветы Петровны в Москве, и на образцах известняка из отдела реставрации монументальной скульптуры ГОСНИ-ИР, обработанных биоцидами и защитными покрытиями в лабораторных условиях, а затем помещенных в парковые условия, в которых находятся блоки. Блок  $N^{\circ}$  1 – верхняя горизонтальная поверхность с небольшим углом наклона, на которой после расчистки были сделаны тестовые площадки, была почти полностью колонизирована сообществами водорослей, цианобактерий, гетеротрофных микроорганизмов и мхов. Блок  $N^{\circ}$  2 – верхняя горизонтальная поверхность с небольшим углом наклона, на которой после расчистки были сделаны тестовые площадки, частично колонизирована сообществами водорослей, цианобактерий, гетеротрофных микроорганизмов и мхов. Образцы известняка – биопленок и признаков развития микроорганизмов нет.

Расчистка блока  $N^{\circ}$  1 была выполнена с помощью водоструйного аппарата. Через неделю после расчистки была сделана обработка тестовых площадок. Расчистка блока  $N^{\circ}$  2 от биообрастателей и поверхностных загрязнений была выполнена 5% раствором синтанола ДС с применением щетинных щеток. Образцы были промыты водой, чтобы удалить последствия распиловки, затем просушены. Поверхность блоков известняка была шероховатой, особенно поверхность блока  $N^{\circ}$  1. После расчистки водоструйным аппаратом шероховатость поверхности ещё возросла, так как под напором воды удалялись не только загрязнения, но и часть верхнего слоя камня. После расчистки поверхность блоков была разделена на экспериментальные площадки, размером  $10 \times 15$  см (un. 1).

#### Биоциды и гидрофобизаторы, выбранные для натурных испытаний

Для того, чтобы выяснить необходимо ли совмещение биоцидной и гидрофобной обработки, замедляется ли процесс реколонизации камня, когда после биоцидной обработки проводится гидрофобная, были выбраны четыре гидрофобизатора,

используемых в практике реставрации: МСН-7 – 2% раствор олигосилазана в толуоле (Редкинский опытный химический завод), Funcosil SNL – на основе силана/силоксана (низкомолекулярный алкилалкоксилоксан) в алифатическом углеводороде, содержание силоксана 7% по массе (фирма Remmers), «каменная пропитка» – видоизмененный олигомер алкилалкоксилоксана, разбавляется водой (фирма AKEMI), а также гидрофобизатор фирмы Bellinzoni IDEA HP, состав не известен. В качестве биоцидов выбраны наиболее широко используемые препараты ЧАС: катамин АБ (алкилдиметилбензиламмониум хлорид, «Бурсинтез») 3% водный раствор, капатокс (алкилдиметилбензиламмониум хлорид фирма Сарагоl) 1,5% водный раствор, ВFА (бензалкониум хлорид фирма Remmers) 1% водный раствор. Степень гидрофобности (смачиваемости) покрытий определяли по времени впитывания капли воды.





**Ил. 1**Расчистка блока
№ 1 струей воды под давлением.
Поверхность блока разделена на тестовые площадки. Границы тестовых площадок вырублены в камне.
Размер одной тестовой площадки 10×15 см

## Водопоглощение разновидностей известняков, используемых в натурных экспериментах

С блоков  $N^\circ$  1 и 2 и с кусков известняка, взятых из отдела реставрации монументальной скульптуры, были либо отпилены, либо отколоты образцы для определения водопоглощения. Среднее значение водопоглощения известняка блока  $N^\circ$  1 – 18,1%, почти в два раза было выше, чем образцов известняка из коллекции – 9,2%. Среднее значение водопоглощения известняка блока  $N^\circ$  2 – 14,7% – было меньше, чем известняка блока  $N^\circ$  1. Оба блока находятся на открытом воздухе, затенены окружающими деревьями, находятся на одном и том же участке, но степень колонизации блока  $N^\circ$  2 меньше, чем блока  $N^\circ$  1, это связано, по-видимому, с разной степенью их водопоглощения.

## Исследование состава биопленок и определение степени контаминации гетеротрофными микроорганизмами блока N° 1

Состав биопленки на блоке N° 1 изучали микроскопически и путем выделения микроорганизмов, присутствующих в биопленке, на искусственные питательные среды. Для микроскопического исследования скальпелем делали соскобы с поверхности камня, покрытого биопленкой. Из материала проб приготовляли препараты для микроскопирования, которые изучали с помощью микроскопа Leica DML S2.

Для посевов также с помощью скальпеля с соблюдением правил асептики отбирали пробы с поверхности камня. Для количественного учета колоний образующих единиц (КОЕ) грибов в грамме пробы 10 мг измельченного до порошкообразного состояния материала, помещали в колбу со 100 мл стерильной воды, в которой был добавлен Твин 80. Колбы с пробами встряхивали на качалке 300 об/мин

в течение 5 минут. Из колбы брали 0,1 мл жидкости и переносили на дно чашки Петри. Затем в чашку добавляли 15–20 мл расплавленной и охлажденной до 37–40°С агаризированной питательной среды, частицы пробы равномерно распределяли путем вращения чашки с ещё не успевшей застыть средой. Выделение микроорганизмов из каждой пробы проводили на две среды – среда Чапека для выделения микроскопических грибов и среда Чапека с крахмалом со слабощелочным значением рН для выделения актиномицетов и микроскопических грибов. Посевы инкубировали при комнатной температуре. Чашки периодически просматривали, начиная с третьих суток, и отмечали начало развития колоний микроорганизмов. Через шесть и восемь дней проводили учет выросших колоний грибов и других микроорганизмов. Результаты микологического анализа проб представлены в *табл. 1.* 

**Таблица 1.** Количество гетеротрофных микроорганизмов в грамме пробы, отобранной с экспериментальных блоков известняка

Участок отбора пробы	KOE/r			
	Среда Чапека	Среда Чапека с крахмалом		
1. Контрольный, водорослевый налет до расчистки, блок 1	Γ – 1,1×10 <sup>6</sup> Fusarium sp., Phoma sp., Cladosporium sp., Alternaria sp., Aureobasidium pullulans	Γ – 6,0×10 <sup>5</sup> Б>10 <sup>6</sup> Fusarium sp., Phoma sp., Alternaria sp.		
2. Через 5 месяцев после водоструйной очистки, блок 1	Γ – 2,0×10 <sup>6</sup> Fusarium sp., Phoma sp., Cladosporium sp., Mycelia sterilia	Γ – 2,0.×10 <sup>5</sup> Б>10 <sup>6</sup> Fusarium sp., Phoma sp., Mycelia sterilia		
3. Без водорослевого налета, блок 2	Г присутствуют	Г – присутствуют Б – 1,9×10 <sup>6</sup>		

Пробы для количественного определения колоний образующих единиц (КОЕ) грибов и других микроорганизмов были отобраны с участка блока № 1, не подвергавшегося расчистке, и с участка, очищенного струей воды под давлением, через 5 месяцев после обработки. Реколонизация поверхности камня водорослевой биопленкой была хорошо заметна. С поверхности второго камня пробы были взяты с участка без признаков развития фотосинтетиков. Посевы проб были сделаны с целью, чтобы посмотреть, насколько быстро восстанавливается численность микроскопических грибов в составе биопленки и насколько больше численность микроскопических грибов в зоне развития фотосинтетиков, чем вне ее.

Известно, что в ассоциациях с водорослями и цианобактериями развивается много гетеротрофных бактерий<sup>8</sup>, что подтверждается результатами посевов с камней. Численность микроскопических грибов в составе биопленок высокая, сопоставима с численностью грибов в верхних слоях почвы. Микобиота представлена в основном аэрофильными формами, которые часто выделяются в результате посева проб воздуха. В результате микроскопического исследования в составе биопленки были обнаружены конидии темноокрашенных грибов и небольшие фрагменты мицелия.

Показано, что через 5 месяцев после водоструйной очистки на участке, вновь колонизированном фотосинтетиками, численность микроскопических грибов восстанавливается, но она еще ниже численности грибов до расчистки. Количество

гетеротрофных микроорганизмов в пробах из зон развития водорослей очень высокое. Без разведения пробы в 100 мл стерильной воды подсчитать колонии грибов в чашках было невозможно, разведение пробы, описанное в методике посевов, сделало подсчет возможным. На поверхности камня, свободной от роста фотосинтезирующих организмов, количество микроскопических грибов намного ниже, чем в пробах с участков, на которых они развиваются.

В результате микроскопического исследования материала, собранного с поверхности камня до очистки, были обнаружены клетки зеленых одноклеточных Chlorococcum sp. и зеленой нитчатой водоросли Ulothrix (Hormidium) sp., являющиеся представителями экологической группировки наземных водорослей. Для них характерно образование слизистых чехлов, оберток, служащих защитой от высыхания, чрезмерной инсоляции, резких изменений условий окружающей среды. Будучи автотрофными организмами, они обеспечивают пищей гетеротрофных микроорганизмов, селящихся вместе с ними, благодаря образуемым слизистым веществам также защищая их от неблагоприятных условий. Поэтому так много гетеротрофных микроорганизмов в зоне развития сухопутных водорослей.

### Определение скорости реколонизации блоков и образцов известняка на начальных этапах

Скорость реколонизации на начальных этапах определяли по количеству АТФ (аденозинтрифосфат) в смывах с тестовых площадок, затем визуально путем длительного мониторинга и фотофиксации всех этапов реколонизации.

Для определения АТФ были использованы микролюминометр (модель 3560) фирмы New Horizons Diagnostic Corporation и набор реактивов «Люмтек» для определения общей микробной обсемененности поверхности. Анализ проводился согласно инструкции по применению набора «Люмтек» для определения чистоты поверхностей с высоким уровнем контаминации.

Через неделю после обработки (28.06.2018) экспериментальных площадок на блоке  $N^{\circ}$  1 с них были взяты пробы для определения в них количества АТФ. В качестве контроля служили расчищенные за две недели до этого площадки, которые не обрабатывались. Визуально наблюдаемых признаков реколонизации водорослевыми биопленками как необработанных, так и тем более обработанных биоцидами и гидрофобизторами площадок не было. Результаты измерений представлены в  $maб \Lambda$ . 2.

Проведенное исследование показало, что с помощью измерения количества АТФ можно определить начало реколонизации тестовых площадок, когда еще нет признаков обрастания камня, заметных невооруженным глазом. Наиболее высокий уровень АТФ был обнаружен в пробах с площадок, обработанных АКЕМІ и Funcosil SNL в случае однократного нанесения, что согласуются с результатами длительного мониторинга, эти площадки стали зарастать одними из первых. Большая разница в количестве АТФ, а, следовательно, и количества клеток микроорганизмов на единицу поверхности между расчищенным, ничем не защищенным камнем и тестовыми площадками связана с тем, что на шероховатой негидрофобизированной поверхности камня задерживается больше поверхностных загрязнений и клеток микроорганизмов. В то же время с площадок, обработанных только биоцидами, последние ещё не успели вымыться.

Таблица 2. Содержание АТФ в пробах с тестовых площадок на блоке № 1

Участки отбора пробы	Количество АТФ (пикомоль)	Количество клеток на см²
Расчищенная эродированная поверхность, 15 дней после расчистки (контр. 1)	179,98	8,1×10 <sup>5</sup>
1. BFA трехкратная	5,00	2,2×10 <sup>4</sup>
2. Capatox двукратная	3,09	1,4×10 <sup>4</sup>
3. Катамин АБ однократная	8,88	4,0×10 <sup>4</sup>
4. Funcosil SNL однократная	10,26	4,6×10 <sup>4</sup>
5. АКЕМІ двукратная	18,50	8,3×10 <sup>4</sup>
6. МСН-7 двукратная	6,19	2,8×10 <sup>4</sup>
7. BFA+ Funcosil SNL	7,06	3,2×10 <sup>4</sup>
8. BFA+AKEMI	-	-
9. BFA+ MCH-7	-	-
10. Расчищенная, менее эродированная поверхность, 15 дней после расчистки (контр. 2)	146,74	6,6×10 <sup>5</sup>
11. Capatox+Funcosil SNL	1,46	6,6×10 <sup>3</sup>
12. Capatox+AKEMI	3,45	1,5×10 <sup>4</sup>
13. Capatox+MCH-7	3,72	1,7×10 <sup>4</sup>
14. Катамин АБ+ Funcosil SNL	4,02	1,8×10 <sup>4</sup>
15. Катамин АБ+АКЕМІ	2,03	9,1×10 <sup>3</sup>
16. Катамин АБ + МСН-7	3,38	1,5×10 <sup>4</sup>
17. Funcosil SNL двукратная	-	-
18. АКЕМІ однократная	12,3	5,5×10 <sup>4</sup>
19. МСН-7 однократная	7.39	3,3×10 <sup>4</sup>

Проведенное исследование показало, что с помощью измерения количества АТФ можно определить начало реколонизации тестовых площадок, когда еще нет признаков обрастания камня, заметных невооруженным глазом. Наиболее высокий уровень АТФ был обнаружен в пробах с площадок, обработанных АКЕМІ и Funcosil SNL в случае однократного нанесения, что согласуются с результатами длительного мониторинга, эти площадки стали зарастать одними из первых. Большая разница в количестве АТФ, а, следовательно, и количества клеток микроорганизмов на единицу поверхности между расчищенным, ничем не защищенным камнем и тестовыми площадками связана с тем, что на шероховатой негидрофобизированной поверхности камня задерживается больше поверхностных загрязнений и клеток микроорганизмов. В то же время с площадок, обработанных только биоцидами, последние ещё не успели вымыться.

Рост обрастателей зависит от фактуры камня. Разница в количестве АТФ в пробах с ровной поверхности камня и в пробах с неровной поверхности с большим количеством углублений была очень большой. Количество пикомолей АТФ в пробах с неровной поверхности было на порядок больше, чем в пробах

с гладкой поверхности камня. Это можно объяснить тем, что в углублениях клетки микроорганизмов лучше задерживаются, они хуже промываются дождевой водой, в них вместе с водой попадают клетки микроорганизмов с соседних более гладких участков. Разница в структуре поверхности камня, по-видимому, связана с различиями в плотности известняка на различных участках. Участки с меньшей плотностью камня выветриваются быстрее. Развитие водорослей, наблюдаемое невооруженным глазом, начиналось в первую очередь в неровностях и углублениях камня.

Через 137 дней после обработки образцов известняка из коллекции отдела реставрации монументальной скульптуры только гидрофобизаторами и ими же, но с предварительной биоцидной обработкой, с них были взяты пробы для определения количества АТФ. В качестве контроля служили необработанные участки образцов.

Испытания были начаты в конце лета, 20 августа 2019 г. Через 27 дней пребывания образцов на открытом воздухе (большую часть этого периода погода была сухой) на участках, оставленных необработанными в качестве контрольных, появились признаки сорбции известняком поверхностных загрязнений. Цвет контрольных участков стал заметно отличаться от цвета обработанных участков. Он приобрел серый цвет вследствие накопления поверхностных загрязнений. Осаждение загрязнений на образцы происходило равномерно, но на необработанных участках загрязнения задерживались лучше, чем на участках, обработанных гидрофобизаторами. Через 48 дней экспонирования стала заметна разница в сорбции поверхностных загрязнений между участками, обработанными Funcosil SNL и участками, обработанными биоцидами и Funcosil SNL. Загрязнений было меньше на участках только с гидрофобизатором.

Через 56 дней аккумуляция поверхностных загрязнений на необработанных участках стала хорошо заметна. При этом развитие водорослей на контрольных участках визуально не наблюдалось. Рост водорослей на контрольных участках начался через 89 дней от начала эксперимента. На участках, обработанных гидрофобизаторами или биоцидами, а затем гидрофобизаторами рост водорослей отсутствовал и после 137 дней испытаний. Для оценки степени колонизации тестовых площадок в условиях, когда отсутствуют визуально наблюдаемые признаки развития биообрастателей, с них были взяты пробы для определения количества АТФ. Результаты измерений представлены в *табл. 3*.

**Таблица 3**. Содержание АТФ в пробах с образцов из коллекции известняков отдела монументальной скульптуры

Участки отбора пробы	Количество АТФ (пикомоль/мл)	Количество клеток на см²
Контрольная площадка, образец Nº 1	246,1	1,1×10 <sup>6</sup>
Контрольная площадка, образец № 5	243,7	1,1×10 <sup>6</sup>
Funcosil SNL, образец Nº 4	42,7	1,9×10 <sup>5</sup>
Capatox + Funcosil SNL, образец Nº 5	122,0	5,5×10 <sup>5</sup>
МСН-7, образец № 2	137.7	6,2×10 <sup>5</sup>
Катамин АБ + МСН-7, образец № 1	12,1	5,4×10 <sup>4</sup>

Наибольшее количество клеток микроорганизмов было обнаружено в пробах с контрольных необработанных площадок. По данным измерения АТФ в пробах участок, обработанный биоцидом (Capatox) и Funcosil SNL, колонизируется быстрее, чем участок, обработанный только Funcosil SNL. Участок, обработанный биоцидом (катамин АБ) и МСН-7, колонизируется медленнее, чем участок, обработанный только МСН-7. Проведенное исследование показало, что с помощью измерения количества АТФ можно определить начало колонизации тестовых площадок, когда еще нет признаков обрастания камня, заметных невооруженным глазом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА ТЕСТОВЫХ ПЛОЩАДОК И ОБРАЗЦОВ Блок № 1

Блок известняка, который практически полностью был колонизирован сообществами водорослей, цианобактерий, гетеротрофных микроорганизмов и мхов, был расчищен с помощью водоструйного аппарата (21.06.2018). После расчистки блок был разделен на экспериментальные площадки. Экспериментальные площадки были обработаны 28.06.2018 только биоцидами: BFA, Capatox, катамин АБ (все из группы ЧАС), только гидрофобизаторами: MCH-7, Funcosil SNL, AKEMI и биоцидами с последующим нанесением гидрофобизаторов. Учитывая разную концентрацию действующего вещества, обработка BFA проводилась три раза, обработка Сараtox – два раза, обработка 3% раствором катамина АБ – один раз. Обработку только гидрофобизатором фирмы Bellinzoni IDEA HP, биоцидами Сараtox, катамином АБ с последующим нанесением гидрофобизатора выполнили 27.08.2018.

Условия для роста биообрастателей на экспериментальном блоке известняка N° 1 благоприятны: низкий уровень наклона поверхности, высокая затененность, неровная, шероховатая поверхность, высокое значение водопоглощения (18,1%), что указывает на высокую пористость известняка.

Проведен длительный мониторинг тестовых площадок. Результаты мониторинга тестовых площадок представлены на *un.2-4* и в *maбл. 4, 5.* 

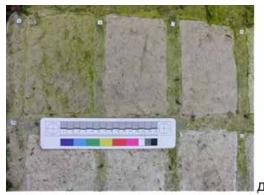








Расчищенный блок известняка, разделенный на экспериментальные площадки: а) отсутствие визуально наблюдаемых признаков повторной колонизации, 14 дней после расчистки; б) реколонизация необработанных участков, 25 дней после расчистки; в) начало повторной колонизации площадок Nº 1, Nº 7 и Nº 8, 25 дней после обработки, 7 дней задержки роста в сравнении с необработанным камнем; г) повторная колонизация на площадках N° 1, N° 7, N° 8 и N° 17, 49 дней после обработки;







д) площадки N° 1, N° 2, N° 3, под ними N° 11, N° 12, N° 13, 49 дней после обработки; е) площадки, расчищенные и обработанные Веllinzoni, Bellinzoni с капатоксом и кат. АБ, верхний ряд, 20.08.18; ж) повторная колонизация площадки, обработанной Bellinzoni, 38 дней после обработки

#### Ил. 3

Расчищенный блок известняка, разделенный на экспериментальные площадки: a) 4 - Funcosil SNL, один раз; 5 - Akemi, два раза; 6 - МСМ-7, 2 раза; 7 – BFA + Funcosil SNL; 8 - BFA + Akemi; 9 - BFA + MCH-7; 11 -Capatox + Funcosil SNL; 12 - Capatox + Akemi; 13 - Capatox + MCH-7; 14 – кат. АБ + Funcosil SNL; 15 – кат. АБ + Akemi; 16 - кат. АБ + МСН-7; 17 -Funcosil SNL, 2 pasa; 18 -Akemi, 1 pas; 19 - MCM-7, 1 pas; 21 - Capatox + Bellinzoni; 22 – Кат. АБ + Bellinzoni; 23 - Bellinzoni; б) площадки 6 и 16 более детально, площадка 7 заросла сильнее, чем площадка 4







#### Ил. 4

Блок № 1. Площадки через 2 года и 2 месяца после обработки: 5 – Akemi, 2 раза; 6 – МСМ-7, 2 раза; 9 – BFA + MCH-7; 13 – Capatox + MCH-7; 16 – кат. АБ + MCH-7; 19 – MCM-7, 1 раз

**Таблица 4**. Время, необходимое для возобновления роста водорослей на тестовых площадках, обработанных биоцидами, гидрофобизаторами, гидрофобизаторами в сочетании с биоцидами

	дни								
Тестовые площадки	11	14	22	25	27	36	49	113	143
1. BFA трехкратная	_	-	_	+_	+				
2. Capatox двукратная	_	-	_	-	-	-	-	+	
3. Катамин АБ однократная	-	-	_	-	-	-	+_	+	
4. FuncosilSNL однократная	_	-	_	+_	+				
5. АКЕМІ двукратная	-	-	_	+_	+				
6. МСН-7 двукратная	_	-	-	-	-	-	-	-	+_
7. BFA + Funcosil SNL	_	-	_	+_	+				
8. BFA + AKEMI	_	-	_	+_	+				
9. BFA+ MCH-7	_	_	_	-	-	-	-	+_	+
11. Capatox + Funcosil SNL	_	-	-	-	_	-	-	+_	+
12. Capatox + AKEMI	_	_	_	-	_	-	-	+_	+
13. Capatox + MCH-7	_	_	_	-	-	-	-	-	-
14. Катамин АБ+Funcosil SNL	_	-	-	-	-	-	-	+	
15. КатаминАБ +АКЕМІ	_	-	_	-	-	-	-	+	
16. КатаминАБ +МСН-7	_	-	-	-	-	-	-	-	_
17. Funcosil SNL двукратная	_	_	_	+_	+-	+_	+-	+	
18. АКЕМІ однократная	_	_	+_	+					
19. МСН-7 однократная	_	_	_	_	-	_	_	_	+_

**Таблица 5**. Время, необходимое для возобновления роста водорослей на площадках, обработанных гидрофобизатором Bellinzoni и гидрофобизатором Bellinzoni в сочетании с биоцидами

	дни				
Тестовые площадки	7	38	43	113	143
21. Capatox +Bellinzoni	-	-	-	+	
22. Катамин АБ +Bellinzoni	-	-	_	+	
23. Bellinzoni	-	+-	+		

В первую очередь возобновление водорослевой биопленки произошло на площадках, обработанных BFA, однократно Funcosil SNL, однократно и двукратно АКЕМІ, BFA+Funcosil SNL, BFA+AKEMІ. Сараtох и Катамин АБ задерживали процесс реколонизации на более длительный срок, чем BFA, защитное действие которого было самым непродолжительным, визуально наблюдаемая биопленка появилась на площадке с BFA только на 7 дней позже, чем на расчищенной и необработанной поверхности известнякового блока.

Длительность защитного действия продуктов для консервации камня была связана со степенью их гидрофобности. Проверка гидрофобности через сутки после обработки показала следующее. Время впитывания капли воды на площадке, обработанной МСН-7, составило 300 секунд; на площадке с Funcosil SNL: 130–180 секунд; на площадке с AKEMI: 20–30 секунд. Участки известнякового блока,

на которые был нанесен AKEMI, в том числе и с биоцидами, заросли первыми. Спустя два месяца MCH-7 и Funcosil SNL сохраняли гидрофобный эффект. Противоречат этим данным результаты, полученные для гидрофобизатора Bellinzoni IDEA HP. Первоначальный гидрофобный эффект его был высоким, но участок блока с ним без биоцидов, зарос практически с той же скоростью, что участок, после однократного нанесения Funcosil SNL.

В результате более чем 4,5-месячного испытания было показано, что использование биоцидов на основе ЧАС не оказывает влияния на защитные свойства гидрофобизатора МСН-7. Лишь применение ВFA немного снижало защитное действие МСН-7, но эта площадка отличалась особенно выщербленной поверхностью. Обработка катамином АБ и Сараtох перед нанесением гидрофобизатора АКЕМІ («каменная пропитка») и Bellinzoni увеличивала срок защитного действия. Обработка катамином АБ и Сараtох перед нанесением гидрофобизатора Funcosil SNL не оказывала влияния на срок защитного действия. Использование BFA снижало срок защитного действия гидрофобизатора Funcosil SNL. Наблюдения были возобновлены весной следующего года.

Мониторинг белокаменного блока Ν° после обра-1 через ГОД ботки наблюдения. В подтвердил результаты 4,5-месячного сравнегидрофобизаторами другими камень ОТ повторного лучше защищает МСН-7 (ил. 3). При этом даже однократная обработка обеспечивает высокий уровень защиты. Обработка камня проводилась 3% раствором МСН-7 в толуоле. Известно, что наибольший показатель водонепроницаемости имеют поверхности, обработанные органорастворимыми гидрофобизаторами. Через год гидрофобный эффект поверхности площадок, обработанных МСН-7, сохранился в пределах 300 секунд, фоновые значения гидрофобности для камня, покрытого пленкой биообрастателей, были в пределах 120-150 секунд.

Через год из 23 тестовых площадок визуально наблюдаемого развития водорослевых биопленок не было на площадках, защищенных МСН-7, как с предварительной обработкой биоцидами, так и без неё. При однократном использовании Funcosil SNL и АКЕМІ наблюдалось развитие биопленок, при двукратном их нанесении площадки остались почти свободными от развития биопленок, например, площадки 4 (Funcosil SNL, однократная) и 17 (Funcosil SNL, двукратная).

Через 2 года и 2 месяца после обработки отличались от контрольных, ничем не обработанных участков камня следующие тестовые площадки: площадка 6 – МСН-7, двукратная, площадка 9 – ВFА + МСН-7, площадка 19 – МСН-7, однократная (ил. 4). В меньшей степени отличались от контрольных участков площадка 5 – АКЕМІ, двукратная, площадка 13 – Capatox + МСН-7, площадка 16 – катамин АБ + МСН-7 и площадка 17 – Funcosil SNL, двукратная (ил. 4). Остальные площадки либо не отличались от незащищенного камня (обработка только биоцидами), либо отличались незначительно.

Хотя часть тестовых площадок через два года натурных испытаний отличалась от окружающего зеленого фона, цвет их за время испытаний изменился, они значительно потемнели. Смачивание каплей воды потемневшей поверхности тестовой площадки показало, что развитие биопленок на этих тестовых участках началось. Эти площадки частично сохранили гидрофобность, поэтому условия для формирования биопленок на них отличаются от необработанного камня.

#### Блок № 2

Блок  $N^{\circ}$  2 был частично покрыт биопленкой и мхами. Расчистка блока  $N^{\circ}$  2 от биообрастателей и поверхностных загрязнений была выполнена раствором синтанола с применением щетинных щеток. После расчистки на блоке  $N^{\circ}$  2 были сделаны тестовые площадки.

биообрастателей Условия ДЛЯ роста на эксперименталь-Ν° блоке известняка 2 благоприятны: HOM низкий уровень наклона поверхности, высокая затененность, но они менее благоприятны, чем на блоке No 1, менее выветренная поверхность, меньше значение водопоглощения камня 14,7 % в сравнении со значением водопоглощения камня блока Nº 1 - 18.1 %.

Для обработки камня использовали гидрофобизаторы и биоциды, которые показали лучшие результаты в ходе ранее проведенных натурных испытаний. Гидрофобизаторы: МСН-7 и Funcosil SNL, биоцидные препараты: Capatox (1,5%) и катамин АБ (3%). Поверхность камня защищали гидрофобизаторами без предварительной биоцидной обработки и после её проведения. При использовании биоцидного препарата Capatox и гидрофобизаторов обработка была двукратной (ил. 5). За тестовыми площадками велось наблюдение. Через 38 дней визуально наблюдаемая биопленка появилась на расчищенном и ничем незащищенном камне. Рост водорослей сначала наблюдался только в углублениях и трещинах, спустя 70 дней вся поверхность камня вокруг тестовых площадок была покрыта водорослевым налетом. Через 70 дней признаки реколонизации водорослевой биопленкой появились на площадке 2 (Funcosil SNL, 2 раза).



**Ил. 5**Тестовые площадки, обработка сделана 27.08.2019; 1 – МСН 7; 2 – Funcosil SNL; 3 – кат. АБ+ МСН 7; 4 – Capatox+ МСН 7; 5 – кат. АБ+ Funcosil SNL; 6 – Capatox+ Funcosil SNL

Зимой клетки водорослей, цианобактерий и гетеротрофных микроорганизмов в составе водорослевых биопленок находятся в состоянии анабиоза, при этом окраска их становится более тусклой (ил. 6). Затем при положительных температурах они вновь становятся метаболически активными, развитие биопленок возобновляется. В первой половине июня (11.06.2020) помимо площадки 2 были реколонизированы площадки 5 и 6, предварительно обработанные катамином АБ или Сараtох, затем Funcosil SNL. Слабые признаки реколонизации появились на площадке 4, обработанной Сараtох, затем МСН-7. В 3-й декаде июня (22.06.2020) слабые признаки реколонизации появились и на площадке 3, обработанной катамином АБ, затем МСН-7. Через 10 месяцев испытаний и через год визуально наблюдаемых признаков реколонизации не было на площадке 1 (МСН-7, 2 раза) (ил. 7). В меньшей степени чем остальные, была колонизирована площадка 3 (кат. АБ+ МСН 7). На этом блоке известняка, так же как и на блоке № 1 МСН-7 обеспечивал более длительную защиту, чем Funcosil SNL. Предварительная обработка поверхности биоцидами

катамин АБ и Capatox снижала длительность защитного действия МСН-7. Через 10 месяцев испытаний площадки, предварительно обработанные биоцидами, не отличались от площадки, обработанной только Funcosil SNL.





**Ил. 6** (слева) Тестовые площадки через 176 дней натурных испытаний, 19.02.20

**Ил. 7** (справа) Тестовые площадки через 318 дней натурных испытаний, 10.07.2019.02.20

#### Образцы

Образцы известняка из коллекции отдела реставрации монументальной скульптуры – значение водопоглощения 9,2 %, в два раза меньше, чем водопоглощение блока № 1. Они имели форму вытянутых параллелепипедов. Верхняя поверхность образцов была поделена на 3 части. Средняя часть ничем не обрабатывалась, контрольный участок. Верхняя часть обрабатывалась гидрофобизатором (дважды), нижняя часть – биоцидным составом (дважды), а после полного высыхания – гидрофобизатором (дважды). Подготовлено было 6 образцов:

Nº 1 - верхняя часть МСН, нижняя часть катамин АБ + МСН-7,

N° 2 – верхняя часть МСН, нижняя часть Capatox + МСН-7,

Nº 4 – верхняя часть Funcosil SNL, нижняя часть катамин АБ + Funcosil SNL,

 $N^{\circ}$  5 – верхняя часть Funcosil SNL, нижняя часть Capatox + Funcosil SNL,

№ 7 – верхняя часть АКЕМІ, нижняя часть катамин АБ + АКЕМІ,

 $N^{o}$  8 – верхняя часть AKEMI, нижняя часть Capatox + AKEMI.

В отличие от блоков известняка N° 1 и N° 2 обработка образцов 3% раствором катамина АБ проводилась дважды. После обработки они были размещены на блоке N° 1 (un. 8). Через 27 дней пребывания образцов на открытом воздухе (бо́льшую часть этого периода погода была сухой) на участках, оставленных необработанными в качестве контрольных, появились признаки сорбции известняком поверхностных загрязнений (un. 9). Цвет контрольных участков стал заметно отличаться от цвета обработанных участков. Он стал серым вследствие накопления поверхностных загрязнений. Осаждение загрязнений на образцы происходило равномерно, но на необработанных участках загрязнения задерживались лучше, чем на участках, обработанных гидрофобизаторами.

Через 48 дней экспонирования стала заметна разница в сорбции поверхностных загрязнений между участками, обработанными Funcosil SNL, и участками, обработанными биоцидами и Funcosil SNL (ил. 10). Спустя 56 дней аккумуляция поверхностных загрязнений на необработанных участках стала хорошо заметна. При этом развитие водорослей на контрольных участках визуально не наблюдалось. На боковых поверхностях параллелепипедов рост водорослей начался раньше, чем на контрольных участках через 82 дня. По прошествии 89 дней на контрольных участках появились водорослевые налеты.





Ил. 8 (слева)
Образцы известняка после обработки размещены на экспериментальном блоке, который находится
в затененных условиях, 20.08.19

Ил. 7 (справа)
Образцы известняка через 27 дней экспонирования на открытом воздухе. Сорбция поверхностных загрязнений заметна на необработанных (центральных) участках камня, 17.09.19



#### Ил. 10

Образцы известняка через 48 дней экспонирования на открытом воздухе. Сорбция поверхностных загрязнений на необработанных участках стала заметнее. На нижней части образца 4 (катамин АБ + Funcosil SNL) и образца 5 (Сараtox+ Funcosil SNL) загрязнений больше, чем на верхних частях, обработанных только Funcosil SNL, 8.10.19

На участках, обработанных гидрофобизаторами или биоцидами, а затем гидрофобизаторами, рост водорослей отсутствовал и после 137 дней испытаний. Для оценки степени колонизации тестовых площадок при отсутствии визуально наблюдаемых признаков развития биообрастателей, с них были взяты пробы для определения количества АТФ. Результаты представлены в *табл. 6*.

Наибольшее количество клеток микроорганизмов было обнаружено в пробах с контрольных необработанных площадок. По данным измерения АТФ участок, на который был нанесен биоцид (Capatox) и Funcosil SNL, колонизируется быстрее, чем площадка с Funcosil SNL без биоцида. Участок с биоцидом (катамин АБ) и МСН-7 колонизируется медленнее, чем участок только с МСН-7.

В процессе мониторинга образцов, испытания которых в условиях натурного эксперимента были начаты 20 августа 2019 г., было установлено, что поверхностные загрязнения аккумулируются в некоторых случаях сильнее на участках, обработанных биоцидами и гидрофобизатором, чем на участках, обработанных только гидрофобизатором. Возникло предположение, что это связано с изменением гидрофобности покрытий, возможно, вследствие использования сочетания биоцида и гидрофобизатора, возможно, вследствие процессов разрушения покрытия в результате атмосферных воздействий. Через 147 дней гидрофобность покрытий оценивали, сравнивая время впитывания капли. На всех контрольных необработанных участках к моменту проведения испытаний развивались водоросли, на всех обра-

ботанных участках развитие водорослей не наблюдалось. Среднее значение время впитывания трех капель представлено в *табл. 6*.

Таблица 6. Гидрофобность покрытий, 147 дней пребывания образцов на открытом воздухе

Тестируемые участки	Время впитывания капли
Контроль, необработанный камень	35 сек.
МСН-7, образец №1	142 мин.
МСН-7, образец №2	177 мин.
Кат. АБ + МСН-7, образец №1	140 мин.
Capatox + MCH-7, образец N°2	155 мин.
Funcosil SNL , образец Nº4	280 мин.
Funcosil SNL , образец N°5	300 мин.
Катамин АБ + Funcosil SNL , образец №4	1 мин. 18 сек.
Capatox + Funcosil SNL , образец Nº5	1 мин. 17 сек.
АКЕМІ, образец №7	131 мин.
АКЕМІ, образец N°8	146 мин.
Катамин АБ + АКЕМІ, образец N°7	20 мин.
Capatox + AKEMI, образец N°8	41 мин.

Наиболее высокую степень гидрофобности показал Funcosil SNL, затем MCH-7, гидрофобность АКЕМІ была ниже. Использование биоцидов перед нанесением Funcosil SNL привело к значительному снижению водоотталкивающих свойств Funcosil SNL, почти до полной их потери. Значения гидрофобности на этих участках ненамного отличаются от контрольных, что также подтверждается данными мониторинга по накоплению поверхностных загрязнений и определению количества АТФ в пробах. Отмечается также снижение водоотталкивающих свойств препарата АКЕМІ при использовании биоцидов класса ЧАС перед его нанесением. В то же время использование биоцидов не влияло на гидрофобность МСН-7. Возможно, это связано с разными растворителями, используемыми для этих препаратов: толуол для MCH-7, уайт-спирит для Funcosil SNL (органорастворимые гидрофобизаторы). AKEMI «каменная пропитка» - видоизмененный олигомер алкилалкоксилоксана, разбавляется водой. ЧАС растворяются в воде и некоторые ЧАС – в уайт-спирите, например, алкилтриметиламмоний хлорид. В результате в процессе нанесения возможно взаимодействие ПАВ с гидрофобизатором, приводящее к снижению гидрофобного эффекта, как в случае катамина АБ или Capatox и Funcosil SNL. Поскольку АКЕМІ является дисперсией, в отличие от других использованных гидрофобизаторов, наличие ЧАС на поверхности камня оказало влияние на процесс его полимеризации, но не такое значительное, как в случае ЧАС и Funcosil SNL.

Продолжившиеся натурные испытания подтвердили результаты, полученные в начальной стадии исследований с помощью биолюминесцентного анализа и результаты определения гидрофобности покрытий. Выявлена несовместимость использования ЧАС (катамина АБ, Capatox) и гидрофобизатора Funcosil SNL, поскольку их использование приводит к очень значительному снижению его гидрофобных свойств. Это было установлено не только по времени впитывания капель воды, но и по и быстрому накоплению поверхностных загрязнений на этих участках. Участки, обработанные биоцидами и Funcosil SNL, через 9 месяцев почти не отличались

от контрольных. На участках, обработанных только Funcosil SNL, визуально наблюдаемого развития водорослевых биопленок не было (ил. 11). Использование ЧАС не влияло на гидрофобные свойства МСН-7. Защита участков, обработанных только МСН-7, была на уровне участков, предварительно обработанных биоцидами. Показано, что водоотталкивающие препараты, пока сохраняются их гидрофобные свойства, обеспечивают защиту от развития водорослевых биопленок. ЧАС повлияли на водоотталкивающие свойства гидрофобизатора АКЕМІ, но не столь существенно, как в случае с Funcosil SNL. На участках образцов, обработанных предварительно биоцидами, а затем АКЕМІ, только началось развитие визуально наблюдаемых водорослевых биопленок.



#### Ил. 11

Образцы известняка через 9 месяцев и 21 день экспонирования на открытом воздухе. Водорослевая биопленка, мало отличающаяся от контрольных участках на нижней половине образца 4, катамин АБ + Funcosil SNL и образца 5, Capatox + Funcosil SNL. Начало колонизации нижней части образца 7, катамин АБ+АКЕМІ и образца 8, Capatox+AKEMI, 11.06.20

#### Заключение

- 1. Проведен длительный мониторинг защитного действия трех органорастворимых и одного водоразбавляемого гидрофобизатора на известняках с разной степенью водопоглощения. Гидрофобизаторами обрабатывали выветренный известняк и образцы не выветренного известняка. Испытания проводились в условиях, благоприятных для развития водорослевых биопленок. Эффективность защитного действия оценивалась на разных этапах колонизации тестовых площадок и образцов.
- 2. Скорость колонизации тестовых площадок зависела от фактуры камня. На первых этапах колонизации разница в количестве АТФ в пробах с относительно ровной поверхности и в пробах с поверхности с углублениями была большой. Позднее это нашло подтверждение в ходе мониторинга тестовых площадок; развитие водорослей, наблюдаемое невооруженным глазом, начиналось в первую очередь в неровностях и углублениях камня. Это связано с тем, что в углублениях клетки микроорганизмов лучше задерживаются, они хуже промываются дождевой водой, в них вместе с водой попадают клетки микроорганизмов с соседних более гладких участков.
- 3. Длительность защитного действия гидрофобизатора зависела от степени водопоглощения обрабатываемого известняка. Funcosil SNL длительнее защищал известняк с небольшим водопоглощением, чем известняк с большим водопоглощением. На блоках выветренного известняка МСН-7 превосходил все другие испытанные гидрофобизаторы. Он был эффективен даже при однократной обработке. Образцы известняка с низким водопоглощением МСН-7 защищал на уровне Funcosil SNL.

- 4. Исследована совместимость биоцидов и гидрофобизаторов, используемых для защиты камня. Использование биоцидов из класса ЧАС либо не оказывало влияние на защитные свойства гидрофобизаторов, либо снижало срок защитного действия. Снижение срока защитного действия было определено не только по скорости реколонизации тестовых площадок и образцов водорослевыми биопленками, но и путем измерения времени впитывания воды, и по скорости сорбции поверхностных загрязнений. На участках, обработанных камином АБ, Capatox и Funcosil SNL, накопление поверхностных загрязнений происходило быстрее, чем на участках, обработанных только Funcosil SNL. Скорость загрязнения участков, на которых использовали биоцидные препараты и затем гидрофобизатор была близка к контрольным участкам. Обработка ПАВ снижала гидрофобный эффект Funcosil SNL.
- 5. Степень воздействия, которое оказывала биоцидная обработка перед нанесением гидрофобизатора, зависела от растворителя в случае органорастворимых гидрофобизаторов и от степени выветренности известняка. Растворителем для Funcosil SNL служит уайт-спирит, для МСН-7 – толуол. Если при нанесении гидрофобизатора происходит растворение предварительно нанесенного биоцида, обладающего поверхностно-активными свойствами, это препятствует процессу его полимеризации. Некоторые ЧАС растворяются в алифатических углеводородах, к которым относится уайт-спирит, в толуоле они не растворимы, поэтому обработка ЧАС не влияла на длительность защитного действия МСН-7. На сильно выветренном блоке известняка обработка катамином АБ, Capatox или BFA немного снижала защитные свойства Funcosil SNL, на образцах не выветренного известняка наблюдалась полная несовместимость катамина АБ или Capatox с этим гидрофобизатором. Возможно, это связано с более глубоким проникновением биоцидов в выветренный известняк и их распределением в нем, вследствие этого при растворении их в растворителе гидрофобизатора не достигается концентрация, препятствующая процессу полимеризации.
- 6. При использовании принятой в настоящее время методики реставрации мраморной скульптуры, находящейся на открытом воздухе, возобновление роста биообрастателей происходит меньше, чем через год экспонирования в тени деревьев, если отсутствует текущий уход. Для его предупреждения необходим регулярный уход за памятниками и за деревьями и кустарниками рядом с ними. Необходимо промывать поверхность от загрязнений нейтральным ПАВ. По результатам осмотра в случае необходимости возобновлять консервационное покрытие.
- 7. Не следует совмещать распространенную биоцидную обработку биоцидами из класса ЧАС и гидрофобизацию известняка, так как усиления защитного действия не наблюдается, а в некоторых случаях происходит снижение защитных свойств гидрофобизатора. На выветренном пористом известняке надо возобновлять защитное покрытие быстрее, чем на плотном не выветренном известняке, особенно, если для защиты используется Funcosil SNL.

#### Примечания

1. *Nugari M.P., Salvadori O.* Biocides and Treatment of Stone: Limita-tions and Future Pro-spects // Proceedings of Art, Biology and Conservation: Biodeterioration of Works of Art. N.Y., USA, 2003. P. 519–535; *Moreau C. et al.* Water-Repellent and Biocide Treatments:

Assessment of the Potential Combinations / C. Moreau, V. Verges-Belmin, L. Leroux, G. Orial, G. Fronteau, V. Barbin // Journal of Cultural Heritage. 2008. 9 (4). P. 394-400.

- 2. *Malagodi M. et al.* Effects of Combined Application of Biocides and Protectives on Mar-ble / M. Malagodi, M.P. Nugari, A. Altieri, G. Lonati // 9th International Congress on Deteri-oration and Conservation of Stone. Venice, 2000. P. 225–233.
- 3. De Muynck W. et al. Evaluation of Strategies to Prevent Algal Fouling on White Architec-tural and Cellular Concrete / W. de Muynck, A. Maury Ramirez, N. de Belie, W. Verstraete // International Biodeterioration & Biodegradation. 2009. 63. P. 679–689.
- 4. Majumdar P. et al. Combinatorial Materials Research Applied to the Development of New Surface Coatings XIII: An Investigation of Polysiloxane Antimicrobial Coatings Containing Tethered Quaternary Ammonium Salt Groups / P. Majumdar, E. Lee, N. Gubbins, D.A. Christianson, S.J. Stafslien, J. Daniels, L.J.B. VanderWal, B.J. Chisholm // Journal of Combinatorial Chemistry. 2009. 11 (6). P. 1115–1127.
- 5. Cuzman O.A. et al. Natural Antibiofouling Agents as New Control Method for Phototrophic Biofilms Dwelling on Monumental Stone Surfaces / O.A. Cuzman, M. Camaiti, B. Sacchi, P. Tiano // International Journal of Conservation Science. 2011. 2 (1). P. 3–16; Cuzman O.A., Tiano P., Ventura S. New Control Methods against Biofilms' Formation on the Monumental Stones // 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone / ed. by J.W. Lukaszewicz, P. Niemcewicz. Torun, Poland: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikolaja Kopernika, 2008. P. 837–846.
- 6. Агеева Э.Н., Ребрикова Н.Л., Кочанович А.В. Опыт консервации памятников наскального искусства Сибири // Памятники наскального искусства Центральной Азии. Общественное участие, менеджмент, консервация, документация. Алматы: UNESCO Республиканский НИПИ ПМК Министерства Культуры Казахстана, 2004. С. 116–122; Rebricova N.L., Ageeva E.N. An evaluation of biocide treatments on the rock art of Baical // Methods of Evaluation Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monu-ments. ICCROM International Colloqium. Rome: ICCROM, 1995. P. 69–74.
- 7. BFA 5 л. URL: http://remmers-shop.ru/catalog/predvaritelnaya\_obrabotka\_osnovaniya/BFA/ (дата обращения: 24.06.2022).
- 8. De Muynck W. et al. Evaluation of Strategies to Prevent Algal Fouling on White Architec-tural and Cellular Concrete / W. de Muynck, A. Maury Ramirez, N. de Belie, W. Verstraete // International Biodeterioration & Biodegradation. 2009. 63. P. 679–689.
- 1. Nugari M.P., Salvadori O. Biocides and Treatment of Stone: Limita-tions and Future Pro-spects // Proceedings of Art, Biology and Conservation: Biodeterioration of Works of Art. N.Y., USA, 2003. P. 519–535; Moreau C. et al. Water-Repellent and Biocide Treatments: As-sessment of the Potential Combinations / C. Moreau, V. Verges-Belmin, L. Leroux, G. Orial, G. Fronteau, V. Barbin // Journal of Cultural Heritage. 2008. 9 (4). P. 394–400.
- 2. *Malagodi M. et al.* Effects of Combined Application of Biocides and Protectives on Marble / M. Malagodi, M.P. Nugari, A. Altieri, G. Lonati // 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Venice, 2000. P. 225–233.

- 3. De Muynck W. et al. Evaluation of Strategies to Prevent Algal Fouling on White Architec-tural and Cellular Concrete / W. de Muynck, A. Maury Ramirez, N. de Belie, W. Verstraete // International Biodeterioration & Biodegradation. 2009. 63. P. 679–689.
- 4. Majumdar P. et al. Combinatorial Materials Research Applied to the Development of New Surface Coatings XIII: An Investigation of Polysiloxane Antimicrobial Coatings Containing Tethered Quaternary Ammonium Salt Groups / P. Majumdar, E. Lee, N. Gubbins, D.A. Chris-tianson, S.J. Stafslien, J. Daniels, L.J.B. VanderWal, B.J. Chisholm // Journal of Combinatori-al Chemistry. 2009. 11 (6). P. 1115–1127.
- 5. Cuzman O.A. et al. Natural Antibiofouling Agents as New Control Method for Phototrophic Biofilms Dwelling on Monumental Stone Surfaces / O.A. Cuzman, M. Camaiti, B. Sacchi, P. Tiano // International Journal of Conservation Science. 2011. 2 (1). P. 3–16; Cuzman O.A., Tiano P., Ventura S. New Control Methods against Biofilms' Formation on the Monumental Stones // 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone / ed. by J.W. Lukaszewicz, P. Niemcewicz. Torun, Poland: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikolaja Kopernika, 2008. P. 837–846.
- 6. Ageeva E.N., Rebrikova N.L., Kochanovich A.V. Opy't konservacii pamyatnikov naskal'nogo iskusstva Sibiri // Pamyatniki naskal'nogo iskusstva Central'noj Azii. Obshhestvennoe uchastie, menedzhment, konservaciya, dokumentaciya. Almaty': UNESCO Respublikanskij NIPI PMK Ministerstva Kul'tury' Kazaxstana, 2004. C. 116–122; Rebricova N.L., Ageeva E.N. An evaluation of biocide treatments on the rock art of Baical // Methods of Evaluation Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments. IC-CROM International Collogium. Rome: ICCROM, 1995. P. 69–74.
- 7. BFA 5 l. URL: http://remmers-shop.ru/catalog/predvaritelnaya\_obrabotka\_osnovaniya/BFA/ (data obrashheniya: 24.06.2022).
- 8 De Muynck W. et al. Evaluation of Strategies to Prevent Algal Fouling on White Architec-tural and Cellular Concrete / W. de Muynck, A. Maury Ramirez, N. de Belie, W. Verstraete // International Biodeterioration & Biodegradation. 2009. 63. P. 679–689.

#### Сведения об авторах

Ребрикова Наталия Львовна – кандидат биологических наук, ФГБНИУ «ГОСНИИР», заведующая Лабораторией биологических исследований. 107014, Москва, ул. Гастелло, д. 44, стр. 1.

E-mail: nrebrikova@rambler.ru

Rebrikova Nataliya - Candidate of Biological Sciences, The State Research Institute for Restoration, Head of the Biological Laboratory.

44-1, Gastello st., Moscow, Russia, 107014.

E-mail: nrebrikova@rambler.ru

#### E. Lavrentyeva

## ON THE DATING OF ONE NEVYANSK ICON FROM THE COLLECTION OF THE CHELYABINSK STATE MUSEUM OF FINE ARTS

The article presents the main results of a technical and technological analysis of the early Nevyansk icon, The Mother of God of Vladimir, from the collection of the Chelyabinsk State Museum of Fine Arts, which we carried out in 2020. These results proved the icon's dating to the first half of the 18th century that had been previously proposed by the historian E. Roizman. When studying the art work under a stereoscopic microscope at 28x magnification, we managed to learn the stylistic mode of so-called lichnoe (painting of exposed body parts) and dolíchnoe (painting of clothing), as well as the painting stratigraphy. The article gives a detailed description of the state of preservation of the original painting, and presents the results of modern museum restoration. Also, the traces of the Old Believers renovation are revealed. In the result of our research we confirmed that The Mother of God of Vladimir was painted at the same time and in the same Old Believers workshop as another Nevyansk icon, The Mother of God of Egypt, (1734), which is hold in the Nevyansk Icon Museum in Ekaterinburg. We also made the expertise on that icon earlier, and our conclusion is based on the fact that both icons have almost identical lichnóe. The first modeling, executed with white lead, was put directly on the sankir. Then, it was completely covered with yellow ochre layer. The "construction" of the face shape was completed with white modeling. Thus, we observe alternating layers of pure white and ochre. Due to densely-applied white layers, the lichnoe modeling of the both icons gets relief, almost sculptural and tactile. Besides, other features are indisputable and confirm the simultaneous creation of the both icons in the same workshop: the set of pigments (synthetic azurite, cinnabar, white lead, red organic, red lead, ochres); the preparation of the same paint mixtures for dolichnoe; one prime composition (anhydrite); and identical processing of the wooden panels.

*Keywords*: icon-painting of Old-Believers, fine arts of the Urals, attribution of icons, pigments of icon-painting, technical and technological analysis of tempera paintings.

#### Е.В. Лаврентьева

# К ВОПРОСУ О ДАТИРОВКЕ ОДНОЙ НЕВЬЯНСКОЙ ИКОНЫ ИЗ СОБРАНИЯ ЧЕЛЯБИНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО МУЗЕЯ ИЗОБРАЗИТЕЛЬНЫХ ИСКУССТВ

В статье изложены результаты технико-технологического анализа невьянской иконы «Богоматерь Владимирская» из Челябинского государственного музея изобразительных искусств, на основании которых удалось подтвердить предложенную ранее историком Е. Ройзманом датировку иконы первой половиной XVIII в. В ходе исследования установлено, что «Богоматерь Владимирская» была написана в то же время и в той же старообрядческой мастерской горнозаводского Урала, что и «Богоматерь Египетская» 1734 г. (Музей «Невьянская икона», г. Екатеринбург), экспертиза которой была проведена нами ранее. В первую очередь об этом свидетельствует почти идентично исполненное личное письмо (прием чередования слоёв белил и охрений при построении карнации). В обоих случаях непосредственно по санкирю свинцовыми белилами наносилась первая живописная моделировка, которая впоследствии перекрывалась желтым охрением. Объем завершался второй белильной моделировкой. За счёт густо наплавленных белил лепка личного на обеих иконах рельефна, почти скульптурна, ощутима тактильно. Другие технологические особенности также подтверждают единовременность создания обеих икон и их принадлежность к одной мастерской: 1. «набор» пигментов (искусственный азурит, киноварь, свинцовые белила, красная органика, свинцовый сурик, охры), 2. применение одинаковых красочных смесей для написания доличного, 3. состав грунта (ангидрит), 4. идентичная обработка деревянной основы и проч.

*Ключевые слова*: старообрядческая иконопись, изобразительное искусство Урала, атрибуция икон, пигменты иконописи, технико-технологический анализ произведений темперной живописи.

The Chelyabinsk State Museum of Fine Arts contains a small remarkable icon, *The Mother of God of Vladimir (fig. 1)*, (inventory #  $\times$  - 1142), which was initially attributed to the early period of the Nevyansk School and dated to the first half of the 18<sup>th</sup> century by the collector and historian Evgeny V. Roizman¹. According to his data, it was found in Nizhny Tagil. Visually, in terms of stylistic and technological features, *The Mother of God of Vladimir* can confidently be placed on par with Nevyansk Old Believers icons of the first half of the 18<sup>th</sup> century.



Fig. 1.

Mother of God
of Vladimir.

Chelyabinsk State
Museum of Fine Arts

There are few such masterpieces in Russian state museums<sup>2</sup>. Most such art works are in private collections in the Urals Mountains Region. The most broad and accessible for study is the collection of the NIM (Nevyansk icon museum). Today, only one early icon with exact dating is known – it is The Mother of God of Egypt, 1734 (*fig. 2*) (NIM, inventory # HI/ 18/7). Scientific expertise was conducted on the icon in April 2019<sup>3</sup>.

This is a sort of starting point for the study of the very characteristic "stylistically identical" original first masterpieces of the industrial Urals Region. Visually, they can't be confused with any other Russian icon-painting center of that time. Having studied the material and structural complex of the icon, *Our Lady of Vladimir*, from the Chelyabinsk Museum<sup>4</sup>, we discovered a number of technological features specific to the icon of 1734 that had been studied earlier. The technique and mode of execution also turned out to

be almost identical. Thus, we can reasonably assert that the period of their creation was similar and that they belong to one and the same workshop<sup>5</sup>.



**Fig. 2.** *Mother of God of Egypt.*1734.
Nevyansk Icon Museum,
(Ekaterinburg)

A characteristic feature of all Nevyansk icons is a very high-quality processing of their wooden panels. The Chelyabinsk icon has a size of 21,2×17,8×2,6 cm. As in the case of *The Mother of God of Egypt*, its wooden panel consists of one board and has a very slight warping (the warping height doesn't exceed 1.5 mm). Rectangular wooden sunk keys are set straight through into its bottom side and top side. The reverse and all sides are carefully processed with a plane.

Before taking a look at *The Mother of God of Vladimir* technological features, let us describe the state of its preservation. In 2012, an official museum conservation of the icon was carried out by Maxim and Mikhail Ratkovsky. In the course of their work, the darkened varnish coating on its surface and the layer of over-painting on its original blue edges (so-called *opush*) were removed. Also, the worn places of the paint layer were toned, and the icon was varnished anew<sup>6</sup>. We have photographs of the icon before that conservation as well as those of its process. In the photograph "in process", we see the state of preservation after the varnish was removed but still before the completion of areas that had paint losses (*fig. 3, 4*). Thus, we can estimate the percentage of the original art work that remains.



Fig. 3.

Mother of God
of Vladimir.

Restoration "in process"

The conservators carried out minor delicate toning treatment of areas with paint losses and worn spaces on the body's exposed parts (*lichnóe*). The face of the Infant Christ has conservation work on the upper eyelids, above the eyebrows, on the cheeks under the eyes and on the right cheek below, on the chin, on the tip of the nose and right nostril, on the lower lip, as well as small tone improvements made on the hair. On the face of the Mother of God, several areas of paint losses are toned on the left cheek, on the upper and lower eyelids, above the right eyebrow, on the whites of the eyes, in the space between the nose and lips, on the lower lip, on the tip of the nose and left nostril, and on the chin. On the hands of the Mother of God and the Child and on His feet, there are a few point tone improvements. The most significant losses of the paint layer were on the clothes of the Mother of God: along the contour of the maphorion and along its border, and on the cuff. There are small tone improvements on the Christ's clothes, the background, the halos, *luzga*<sup>7</sup>, and the icon's blue edges (*opush*). Also, the monograms of Christ and the Mother of God, and His cruciform halo were partially conserved.

When examining the painting under a binocular stereoscopic microscope at 28<sup>x</sup> magnification, it was clear that it had been restored at one point before the modern conservation<sup>8</sup>. The background and halos of the Mother of God and the Child had been

re-gilded. Gold leaf was applied in the form of small patches to cover the worn spaces of the original *dvoynik*<sup>9</sup>. Currently, we can see that the icon was heavily worn in certain places originally covered with *dvoynik*, and later they were conserved by adding patches of gold leaf (this later gold leaf is well preserved, for example, in the upper right part of the background). At the same time, the worn initials of the Mother of God and the Child, the letters in His cruciform halo, were partially reconstructed on those worn areas.

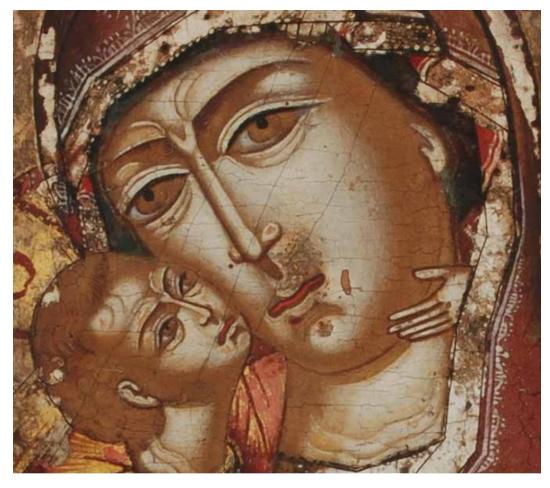


Fig. 4.

Mother of God
of Vladimir.

The fragment of the icon.
Restoration "in process"

With the help of the aforementioned magnification, we can distinguish the "new" color (added in the second half of the 18th/early 19th century) in those places where it covered the worn areas of the original letters. Its composition has large particles of red pigment. The author's letters are written in high-dispersed cinnabar. So the "O" in the cruciform halo turned out to be almost completely "reconstructed", it lies on a "patch" of gold leaf since the titlo is original (fig. 5). The letters "IC XC" and "MP" are a little bit over-painted, and the "OY" are over-painted almost entirely. The Christ's halo is partially reconstructed. There are also some new glazes with red organic pigment on the outline of His halo (over the gold leaf). At the same time, the original luzga was over-painted in the red-brown color. Its over-painting was left by modern conservators due to the poor preservation of the original paint layer. Original luzga fragments, with preserved white trefoils, were found in the lower left and upper right corners. In the lower right corner, on a shabby trefoil (over the original decorative element), we noticed a fragment of a gold leaf measuring about 1×1 mm, which immediately drew our attention to the presence of later interventions on the background and halos. The icon's opush was also over-painted. In a photograph taken before the 2012 restoration, it is double, blue and red.

Thus, *The Mother of God of Vladimir* has come down to us in a good state of preservation. Thanks to the excellent modern museum conservation and good Old Believer "renovation", now, we can certainly imagine its original appearance.



Fig. 5.

Mother of God
of Vladimir.

The fragment of Christ's halo:

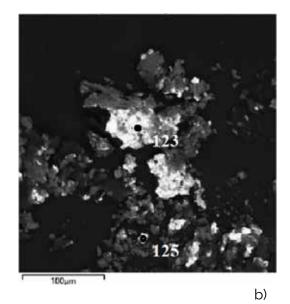
- 1 original dvoynik;
- 2 original titlo;
- 3 gilding of the 2<sup>nd</sup> half of the 18<sup>th</sup> – beginning of the 19<sup>th</sup> century; 4 – letter reconstruction
- of the same period of time;
- 5 modern reconstruction

This icon is painted on a glue prime, the filler of which, as in the case of *The Mother of God of Egypt*, is anhydrite, anhydrous gypsum (CaSO<sub>4</sub>)<sup>10</sup>. The prime is dense, about 1 mm thick. In side lighting, a preparatory scratched outline, made with a sharp, thin object can be easily noticed. In small areas of loss along the edge of the lower field, a medium-grained canvas of plain weave is visible. The painting manner and technique of the Chelyabinsk Museum icon and *The Mother of God of Egypt* from the Ekaterinburg collection are rather similar, with minor differences. Both have almost identical *lichnoe* (exposed body areas) and *dolichnoe* (the painting of clothes). The same pigments and their mixtures are used. In both cases, the main pink tone of the Christ's clothes (himation in *The Mother of God of Egypt*, and chiton in *The Mother of God of Vladimir*) is a mixture of cinnabar with white lead; while the shading is painted with red organic pigment, and the fold lines – with red-brown high-dispersed paint that includes red ochre.

On the Chelyabinsk icon, the *maphorion* of the Virgin is painted with red ochre with some admixture of calcite. The lines of the folds are painted with black paint, the shading with a brown color that also includes red ocher (on the icon of 1734 the shades on the maphorion are painted with red organic pigment). The ornaments along the border of Her maphorion and the "stars of the Mother of God Everlasting Virginity" are made with white lead with some admixture of calcite. Synthetic azurite was used in the blue clothes (the cap of the Mother of God and the sleeve of Her tunic, the belt of Christ). The lines of the folds on the blue clothes are made with a brown paint that includes red ochre. The socalled "highlights" or "hatching" of the maphorion were painted with powdered gold (see tab. 1), (in the icon of 1734 it was made with powdered dvoynik (tab. 4). The hatching on the Christ's clothes was executed with gold leaf (tab. 2) (before gilding, it was marked with red-orange paint, composed of yellow ochre, cinnabar and white lead). There is no doubt that the hatching on the Christ's clothes is original. With high microscopic magnification on the borders of His hiton and lichnoe, the original sankir in some places is seen laying over the previously set golden hatching. This is a proof of the latter's authenticity (lichnoe in icons was always made after the dolichnoe). Thin highlights on the Virgin's blue sleeve were painted with powdered silver (tab. 3). The border of Her maphorion and cuff were covered with dvoynik and ornamented with blue and red stones and pearls.

**Table 1**. Examination of the sample of the "hatching" of Virgin's maphorion (*The Mother of God of Vladimir*): a). The elemental composition (in weight %) of the sample; b). SEM (scanning electron microscope) image

	Spectrum 123	Spectrum 125
Al	0.47	0.45
Si	1.23	
S	1.78	
Cl	0.44	
Ca	1.76	0.53
Fe	1.02	0.42
Cu	1.39	1.33
Ag	6.11	3.26
Au	85.80	94.00
Total	100.00	100.00

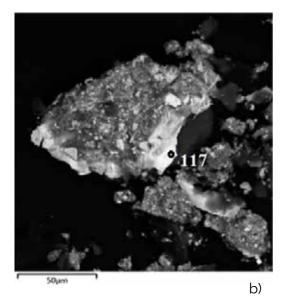


a)

**Table 2**. Examination of the sample of the "hatching" of Christ's clothes (*The Mother of God of Vladimir*): a). The elemental composition (in weight %) of the sample; b). SEM (scanning electron microscope) image

	Spectrum 117
Cu	1.40
Au	95.39
Pb	3.21
Total	100.00

a)



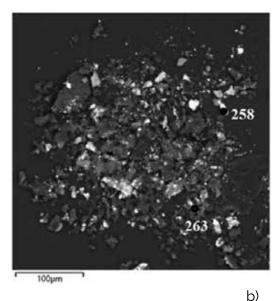
The icon's fields were in light ochre. The author's *opush* was double: the blue outline is well preserved (synthetic azurite, white lead, calcite), while the orange one is almost completely lost (presumably made with red lead, no chemical analysis was carried out). The original *luzga* color consists of red ochre with some admixture of calcite. Its inner outline was executed with white lead; the outer outline and outer trefoils were made with black paint.

The *lichnoe's* technique is very characteristic. The *sankir* is dense and light. It contains yellow ochre with kaolin, red organic pigment, a little bit of red ochre, white lead and carbon black. On some parts of the *lichnoe*, we can see the sequence of paint layers when modeling the shape. In the micro paint losses on the Virgin's left hand (on the border of the hand and cuff), it is clearly seen that the first layer of paint (white lead) lies directly on the *sankir*. The layer of yellow ochre overlapped the white modeling. The final

layer of white paint lies over yellow ochre. The same sequence of paint layers is visible in another area – at the inner corner of the Virgin's left eye (*fig. 10*). An identical stratigraphy of the painting is also visible on smaller details of exposed body parts; for example, fingers (the Virgin's left thumb) or ears.

**Table 3.** Examination of the sample of the "hatching" of Virgin's blue sleeve (*The Mother of God of Vladimir*): a). The elemental composition (in weight %) of the sample; b). SEM (scanning electron microscope) image

	Spectrum 258	Spectrum 263
Al		0.66
Si	0.47	0.51
S	1.07	
Cl	14.65	7.49
K	1.33	
Ca	1.66	1.79
Cu	1.09	3.04
Ag	74.60	79.21
Pb	5.14	7.29
Total	100.00	100.00

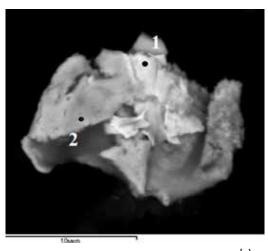


a)

**Table 4.** Examination of the sample of the "hatching" of Virgin's maphorion (*The Mother of God of Egypt*): a). The elemental composition (in weight %) of the sample; b). SEM (scanning electron microscope) image

	Spectrum 1	Spectrum 2
Al	0.85	1.32
Cl	1.58	0.74
Ca		0.57
Ag	20.16	85.90
Au	77.41	11.46
Total	100.00	100.00

a)



b)

With the help of visual research under a microscope, we are able to declare that the technique of *lichnoe* and its stratigraphy in *The Mother of God of Vladimir* icon is very similar to the technique of *lichnoe* in the 1734 icon (*fig. 11*), which we described in detail in our article already mentioned here, although with some minor differences. The white modeling in the Chelyabinsk icon is not so wide, its area is smaller. On the Virgin's left cheek, at the point of transition from *sankir* to highlights, the thin glazing brush strokes of the final white layer of the modeling are clearly visible; they follow the shape of the face. *The Mother of God of Egypt*, in contrast to *The Mother of God of Vladimir*, has peculiar white highlights (so-called *dvizhki*<sup>11</sup>) under the eyes. Also, on the left cheeks of the Moth-

er of God and the Child, the layer of yellow ochre is barely covered with the final white modeling, which creates the effect of a smooth transition to *sankir*. In the both icons, an almost sculptural relief of the *lichnoe* surface is tactilely felt. This relief is created with thick layers of liquid white paint (*fig. 6, 7*). There is no flush on the faces. The contour of *lichnoe* is executed with red ochre. Metallic pigment is used for Christ's hair<sup>12</sup>. The upper lips of the Virgin and Christ are depicted with a cinnabar line (*fig. 8, 9*).

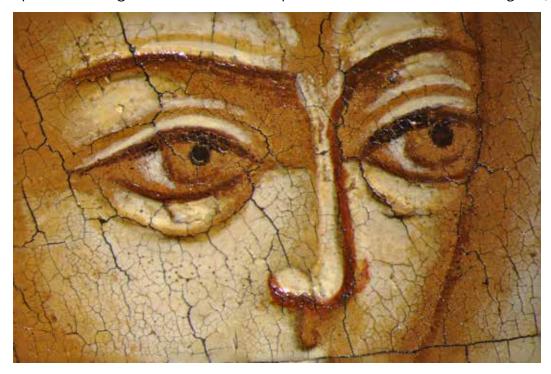


Fig. 6.

Mother of God
of Vladimir.

The fragment of Christ's
face. Macro - photograph



Fig. 7.

Mother of God
of Egypt.

The fragment of Christ's
face. Macro - photograph

Summing up our research: all early Nevyansk icons of this workshop have one and the same peculiar technique in *lichnoe* – alternating layers of pure white paint and yellow ochre (sometimes yellow ochre with some admixture of white lead) for the face modeling. This principle of "constructing" carnations is always seen in the so-called "the first workshop" icons<sup>13</sup>.



Fig. 8.

Mother of God
of Vladimir.

The fragment of Virgin's
face. Macro - photograph



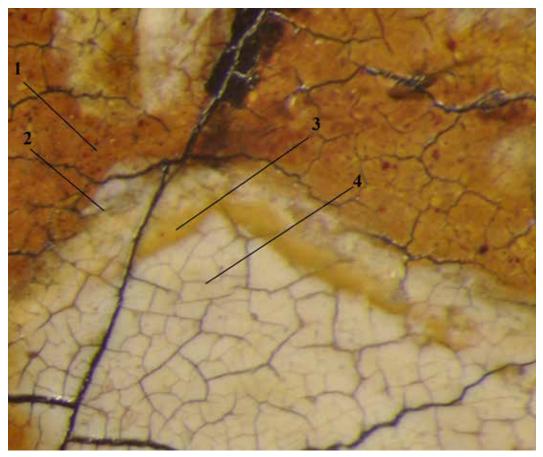
Fig. 9.

Mother of God
of Egypt.

The fragment of Virgin's
face. Macro - photograph

In addition, these icons are marked with such technological features as a modest set of the same pigments used in the *dolichnoe* depiction (synthetic azurite, cinnabar, red ochre, yellow ochre, red organic pigment, white lead, and red lead, both in pure form and in various combinations); texture and density of painting (deliberate sculptural volume, relief); the use of *dvoynik* to cover the background, halos and parts of clothes; the use of either *dvoynik* or silver or gold for clothes' "hatching" or "highlights"; light ochre fields with double *opush* (blue was painted most often with synthetic azurite or glauconite with some admixture of white lead, the second red line was made with red lead); gypsum prime (often anhydrite is the filler).

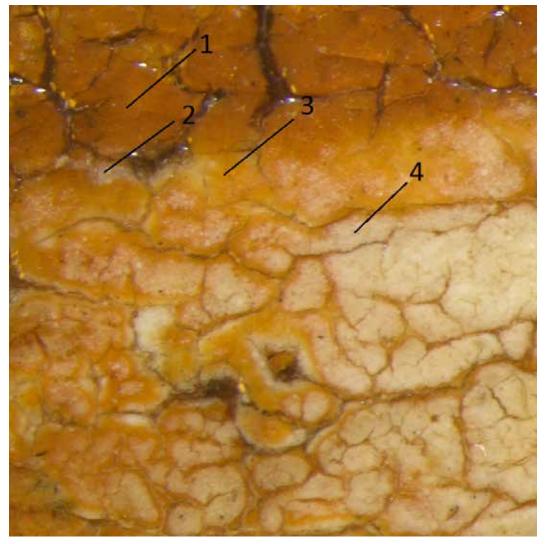
Thus, the revealed features of the art work studied here show that it is on par with the very first icon-painting works by Old Believers in the Urals Mountains industrial Region.



**Fig. 10.** *Mother of God* of Vladimir. The fragment of Virgin's face. Painting stratigraphy:

- 1 sankir;

- 2 layer of white paint; 3 layer of yellow ocher; 4 layer of white paint. Micro photograph



**Fig. 11**. *Mother of God* of Egypt. The fragment of Virgin's neck. Painting stratigraphy:

- 1 sankir;

- 2 layer of white paint; 3 layer of yellow ocher; 4 layer of white paint. Micro photograph

#### **Notes**

- 1. When the icon entered the museum collection in 1984, it was dated to the 19th century. It was also assigned to this period in the 2003 catalog, where it was first published (*Panteleeva G.I.* Pamyatniki Drevney Rusi iz sobraniya Chelyabinskoy oblastnoy kartinnoy galerei. Ikonopis'. [Monuments of Ancient Russia from the collection of the Chelyabinsk Regional Art Gallery. Icon-painting]. Chelyabinsk: Chelyabinskaya oblastnaya kartinnaya galereya, Publ., 2003. P. 110. /In Russian/). But as early as in the album of the Nevyansk Icon Museum 2014, the icon is dated to the first half of the 18th century (Nev'yanskaya ikona nachala serediny XVIII veka: al'bom [Nevyansk icon of the early to mid-18th century], authors-compilers E.V. Royzman, M.V. Ratkovskiy, V.I. Baydin. Ekaterinburg, Izdatel'stvo Muzeya "Nev'yanskaya ikona" Publ., 2014. P. 48. /In Russian/).
- 2. At least three more early Nevyansk icons are kept in the Nizhniy Tagil Museum Reserve "Gornozavodskoy Ural": Our Lady Odigitria (Inventory # TM-20338 / И-309), Nikolay the Wonderworker (Inventory # HB-16993), Nikolay the Wonderworker (Inventory # TM-17984).
- 3. Lavrent'eva E.V. Bogomater' Egipetskaya 1734 g.: tekhniko-tekhnologicheskie osobennosti samoy ranney datirovannoy nev'yanskoy ikony [The Mother of God of Egypt of 1734: Technological features of the earliest dated Nevyansk icon] // Vestnik slavyanskikh kul'tur. No 57. 2020. P. 232–245. /In Russian/).
- 4. The author is grateful to the Chelyabinsk State Museum of Fine Arts, especially to the Deputy Director on the Research Work, Yuliya L. Alferova, for the opportunity to study this piece of art and for all necessary assistance that made this research possible.
- 5. The chemical analysis of the prime and paints pigments of the icon Our Lady of Vladimir was carried out by Irina F. Kadikova, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Research, the State Research Institute for Restoration. In the course of studying the painting technology, the following methods were used: polarizing microscopy (POLAM L-213 M, LOMO), Scanning electron microscope (MIRA 3 LMU, Tescan) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (Oxford Instruments Nanoanalysis) (SEM-EDX), micro-Fourier transform infrared (m-FTIR) spectroscopy (LUMOS, Bruker).
- 6. Spasti i sokhranit'. Muzeynaya restavratsiya 2009–2019: metodiki i rezul'taty. Tempernaya, maslyanaya zhivopis' i dekorativno-prikladnoe iskusstvo XVII pervoy poloviny XX veka iz sobraniya Chelyabinskogo gosudarstvennogo muzeya izobrazitel'nykh iskusstv: al'bom-katalog [Save and Preserve. Museum restoration 2009–2019 methods and results. Tempera, oil painting and decorative and applied art of the 17th to first half of the 20th century from the collection of the Chelyabinsk State Museum of Fine Arts. Album-catalog] / Ed. Yu.L. Alferova. Chelyabinsk: Chelyabinskiy gosudarstvennyy muzey izobrazitel'nykh iskusstv Publ., 2019. P. 98, cat. 4. /In Russian/).
- 7. Luzga means a bevel between the borders and cut-back centre portion of the icon panel.
- 8. Chemical analysis of a micro-particle of the new blue paint left on the icon's opush, showed it was Berlin blue, which only began to be used in Russia in 1748 (*Luk'yanov P.M.* Istoriya khimicheskikh promyslov i khimicheskoy promyshlennosti Rossii do kontsa XIX veka [History of chemical trades and industry in Russia until the end of the 19th century]. Moscow, Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR Publ., 1955. Vol. 4. P. 159. /In Russian/). Russian icon painters used this paint from the mid-18th to the early 20th centuries. Berlin blue was discovered in the author's paint layer of the Nevyansk icon of 1762 St. Nikolay with

scenes of his life in 12 border scenes (NIM) (*Krasilin M.M., Naumova M.M., Danchenko E.A.* Ob odnoy gruppe nev'yanskikh ikon [About one group of Nevyansk icons] // Iskusstvo Khristianskogo mira. No 10. 2007. P. 406. /In Russian/). Taking into account these facts and the state of the innovative additions themselves (deep ubiquitous craquelure of the paint layer), we can cautiously assume that the renovation of the icon, The Mother of God of Vladimir, was made in the second half of the 18th / early 19th century.

- 9. Dvoynik means a thin leaf of silver fused with a thin leaf gold.
- 10. We would like to emphasize that with all Nevyansk icons (18th early 19th centuries), studied earlier at the State Research Institute for Restoration, the filler of the original prime is also anhydrite (*Krasilin M.M., Naumova M.M., Danchenko E.A.* Op. cit. /In Russian/).
- 11. These are not dvizhki in the classical sense of the word. The icon painter did not put white brush strokes on the last layer of white highlight. This is the first layer of white paint (laid on sankir) left open in the form of the dvizhok, meaning it's not covered with the subsequent layer of ochre.
- 12. Chemical analysis was not carried out. By visual signs, the locks of the Christ's hair in The Mother of God of Vladimir were painted either with powdered gold or powdered dvoynik.
- 13. The categorization of early Nevyansk icons into workshops was first carried out by E. Roizman (Nev'yanskaya ikona nachala serediny XVIII veka: al'bom. /In Russian/).

#### Примечания

- 1. При поступлении в музей в 1984 г. икона была датирована XIX в. К этому же времени она отнесена в каталоге 2003 г. (Пантелеева Г.И. Памятники Древней Руси из собрания Челябинской областной картинной галереи. Иконопись. Челябинск: Челябинская обл. картинная галерея, 2003. С. 110). Впервые с датировкой первой половиной XVIII в. «Богоматерь Владимирская» была опубликована в каталоге Музея «Невьянская икона» 2014 г. (Невьянская икона начала середины XVIII века: альбом / авт.-сост. Е.В. Ройзман, М.В. Ратковский, В.И. Байдин. Екатеринбург: Музей Невьянская икона, 2014. С. 110).
- 2. Известны три ранние невьянские иконы из Нижнетагильского музея-заповедника «Горнозаводской Урал»: «Богоматерь Одигитрия» (инв. ТМ-20338 / И-309), «Николай Чудотворец» (инв. НВ-16993), «Николай Чудотворец» (инв. ТМ-17984).
- 3. Лаврентьева Е.В. Богоматерь Египетская 1734 г.: технико-технологические особенности самой ранней датированной невьянской иконы // Вестник славянских культур. Т. 57. 2020. С. 232–245.
- 4. Автор статьи благодарит представителей ЧГМИИ и, прежде всего, заместителя директора по научной работе Ю.Л. Алферову за предоставленную возможность изучения памятника и организационную помощь.
- 5. Химический анализ красок и грунта иконы был проведен И.Ф. Кадиковой, зав. Лабораторией физико-химических исследований ГОСНИИР.
- 6. Спасти и сохранить. Музейная реставрация 2009–2019: методики и результаты. Темперная, масляная живопись и декоративно-прикладное искусство XVII первой половины XX века из собрания Челябинского государственного музея

изобразительных искусств: альбом-каталог / гл. ред. Ю.Л. Алферова. Челябинск: Челябинский гос. музей изобразит. искусств, 2019. С. 98, кат. 4.

- 7. Лузга небольшой скос в иконной доске между полем и ковчегом.
- 8. Химический анализ микрофрагмента записи на голубой опуши показал наличие Берлинской лазури, краски, которую с 1748 г. начали активно применять русские иконописцы (Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века: в 6 т. Т. 4. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1955. С. 159). Эта краска обнаружена на невьянской иконе 1762 г. «Св. Николай со сценами жития в 12 клеймах» (Музей «Невьянская икона») (Красилин М.М., Наумова М.М., Данченко Е.А. Об одной группе невьянских икон // Искусство Христианского Мира. № 10. 2007. С. 404–416.). Учитывая эти факты и состояние сохранности поновлений (глубокий повсеместный кракелюр), мы можем осторожно предположить, что икона «Богоматерь Владимирская» была поновлена во второй половине XVIII начале XIX века.
- 9. Двойник тонкий лист серебра, покрытый с одной стороны тонким слоем золота.
- 10. Мы хотим отметить, что в качестве наполнителя грунта на невьянских иконах XVIII–XIX вв., исследованных ранее в ГОСНИИР, был также идентифицирован ангидрит (*Красилин М.М., Наумова М.М., Данченко Е.А.* Указ. соч.).
- 11. Этот движок не что иное, как слой первой корпусной белильной моделировки по санкирю, который как бы «огибает», частично оставляет открытым второй слой из желтой охры.
- 12. Химический анализ не проводился. По визуальным признакам волосы Младенца написаны либо твореным золотом, либо твореным двойником.
- 13. Классификация ранних невьянских икон по мастерским была проведена впервые Е. Ройзманом (Невьянская икона начала середины XVIII века: альбом.).

#### Сведения об авторах

Lavrentyeva Elena – PhD in Art History, The State Research Institute for Restoration, Research Fellow of Tempera Painting Restoration Department. 44-1, Gastello St., Moscow, Russia, 107014. E-mail: Lavrentyeva\_Elena@mail.ru

ORCID 0000-0003-3486-48 62.

Лаврентьева Елена Валерьевна – кандидат искусствоведения, ФГБНИУ «ГОСНИИР», научный сотрудник Отдела научной реставрации станковой темперной живописи.

107014, г. Москва, ул. Гастелло, д. 44 стр. 1.

E-mail: Lavrentyeva\_Elena@mail.ru

#### Научное издание

## Художественное наследие. Исследования. Реставрация. Хранение. Art Heritage. Research. Storage. Conservation.

Свидетельство о регистрации СМИ ЭЛ № ФС77-82901 от 14.03.2022 г. ISSN 2782-5027 Подписано в печать 15.08.2022 г.

Федеральное государственное бюджетное научно-исследовательское учреждение «Государственный научно-исследовательский институт реставрации» 107014, г. Москва, ул. Гастелло, д. 44, стр. 1 e-mail: journal@gosniir.ru

Сайт: http://www.journal-gosniir.ru/