

ТЕХНОЛОГИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ
ПРОИЗВЕДЕНИЙ СТАНКОВОЙ И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ

ТЕХНОЛОГИЯ,
ИССЛЕДОВАНИЕ
И ХРАНЕНИЕ
ПРОИЗВЕДЕНИЙ
СТАНКОВОЙ
И НАСТЕННОЙ
ЖИВОПИСИ

Технология, исследование и хранение
произведений станковой
и настенной живописи

ТЕХНОЛОГИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ СТАНКОВОЙ И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ

Под редакцией Ю. И. ГРЕНБЕРГА

*Допущено Управлением учебных заведений
и научных учреждений Министерства культуры СССР
в качестве учебного пособия
для студентов художественных вузов
и учащихся художественных училищ*

Москва
«ИЗОБРАЗИТЕЛЬНОЕ ИСКУССТВО»
1987

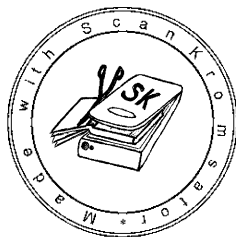
А в т о р ы:

В. Я. Бирштейн, В. П. Голиков, И. П. Горин, Ю. И. Гренберг, Р. А. Девина, В. А. Иванов, А. И. Косолапов, Б. Б. Лукьянов, М. М. Наумова, Ю. П. Петушкова, С. А. Писарева, Н. Л. Ребрикова, Ю. М. Таскаева, И. Н. Тоскина, М. М. Цейтлина

Оформление и макет И. С. Клейнарда

Р е ц е н з е н т ы:

член-корреспондент Академии наук СССР, доктор биологических наук М. В. Горленко, доктор биологических наук, профессор Л. И. Воробьева, доктор биологических наук, профессор А. И. Воронцов, доктор юридических наук, профессор А. А. Эйсман, кандидат биологических наук Д. П. Жужиков, кандидат искусствоведения, доцент А. С. Зайцев, кандидат искусствоведения В. Э. Маркова, кандидат химических наук, доцент А. П. Рысев, кандидат биологических наук А. Д. Троицкий



Scan AAW

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло более десяти лет с тех пор, как коллектив специалистов Всесоюзной центральной научно-исследовательской лаборатории по консервации и реставрации музейных художественных ценностей (ВЦНИЛКР) приступил к работе над первым в нашей стране учебным пособием по хранению, технологическому исследованию и борьбе с биологическими вредителями произведений станковой живописи. Годы, в которые создавалась эта книга *, были временем, когда формулировались новые научные принципы реставрации и консервации, когда разрабатывались и внедрялись в практику изучения произведений живописи исследовательские методы, основанные на достижениях естественных наук. Это было время, когда впервые в масштабах страны подготовка реставраторов живописи была поставлена на государственную основу и появились учебные заведения, сначала средние, а затем и высшие, готовящие таких специалистов. Поэтому адресованное музейным хранителям и реставраторам, преподавателям и студентам художественных учебных заведений пособие было не только воспринято с одобрением, но и сыграло свою роль в подготовке квалифицированных кадров реставраторов.

За годы, истекшие с момента выхода в свет этой работы, в музейно-хранительской и реставрационной деятельности, в технологическом исследовании живописи были осуществлены новые научные разработки, полученные проверенные практикой экспериментальные данные, накоплен значительный опыт. Все это позволило не только пересмотреть некоторые старые взгляды и представления, но и приступить к созданию нового обобщающего труда.

Предлагаемая вниманию читателей книга, подготовленная в основном сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского института реставрации, не переиздание, и лишь в некоторой части — переработка первой публикации. Посвященная тем же вопросам, она не только в главных своих частях написана заново, но и значительно расширена **. Прежде всего в сферу рассмотрения всех затрагиваемых в книге проблем — технологического исследования, борьбы с биологическими вредителями и хранения — помимо станковой включена настенная живопись, изучение, консервация и реставрация которой приобрели в настоящее время особую актуальность.

* Основы музейной консервации и исследования произведений станковой живописи. М., 1976.

** Из-за значительного увеличения объема в настоящем издании опущен имевшийся в публикации 1976 года раздел «Основные сведения по химии (химические процессы и материалы)», который в настоящее время не мог быть существенно изменен или дополнен. По той же причине значительно сокращен раздел, посвященный неразрушающим методам исследования.

Первая часть книги посвящена истории технологии станковой и настенной живописи. Она рассказывает о назначении, составе и развитии в художественной практике основных структурных элементов произведения — основы, грунта, рисунка, красочного и защитного слоев.

Во второй части раскрываются многообразные аспекты технологического исследования живописи, прослеживаются различные этапы его развития в мировой практике и рассматриваются методические основы. Поскольку эффективность такого исследования во многом предопределяется знанием истории технологии живописи, ей посвящен особый раздел.

Практическая сторона представлена разделами, в которых рассмотрены основные аналитические методы (как неразрушающие, так и требующие отбора проб), используемые в работе ведущих исследовательских центров. Прежде всего это наиболее доступный для каждого музея комплекс методов визуального и фотографического исследований в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной и рентгеновской областях спектра. Впервые в отечественной литературе в настоящей работе подробно изложены лабораторные методы исследования материалов живописи. Посвященный этому раздел охватывает проблему изучения как неорганических, так и органических компонентов живописи. Наряду с описанием наиболее простых аналитических приемов — световой микроскопии и микрохимического анализа — здесь рассмотрен целый ряд прецизионных инструментальных физико-химических методов исследования, таких, как инфракрасная спектроскопия, эмиссионный спектральный и рентгеноструктурный анализы, тонкослойная хроматография, а также ряд других перспективных, хотя и не получивших пока широкого практического применения методов анализа. Очень полезны для аналитической работы впервые разработанная и представленная в этом разделе подробная классификация неорганических и органических пигментов, а также обобщающие сведения о составе различных органических связующих и лаках, методах их идентификации. Заключительный раздел посвящен методике комплексного изучения произведений. В нем даются рекомендации по наиболее рациональному использованию возможностей аналитического исследования с целью получения максимально достоверных результатов.

Биологическим агентам — микроскопическим грибам, бактериям и насекомым, наносящим порой непоправимый вред произведениям живописи, — посвящена третья часть книги. Проведенные в последние годы исследования показали, что целый ряд повреждений, особенно настенной живописи, относимых ранее за счет физических и химических факторов, возникает вследствие жизнедеятельности микроорганизмов. Поэтому выбор того или иного метода профилактики, консервации и реставрации живописи сегодня немыслим без предварительного биологического обследования пораженного произведения. Именно поэтому в этой части большое внимание уделено описанию методов выделения и определения активности микроорганизмов-биодеструкторов и насекомых. Борьба с ними невозможна без знания их биологии, а также влияния на их жизнедеятельность влажности, температуры, света и других факторов внешней среды. В соответствующих разделах этой части освещены существующие методы защиты материалов, применяемые в реставрации с учетом специфики музейных объектов, изложены принципы отбора и испытания новых биоцидов, описаны методы борьбы с биологическими агентами непосредственно на произведениях живописи.

Четвертая часть книги посвящена хранению станковой и настенной живописи. Хранение, или консервация, живописи рассмотрено в настоящей работе как одна из главнейших проблем музейной работы, ибо не секрет, что основная масса художественных произведений нуждается сегодня

в реставрации главным образом из-за неудовлетворительного хранения в музеях, на выставках, при транспортировке, из-за неправильной эксплуатации памятников архитектуры с настенными росписями. Здесь подробно проанализированы причины, вызывающие повреждение живописи — нарушение температурно-влажностного режима, воздействие света, загрязнителей воздуха, а также возможные виды разрушений произведений под влиянием этих факторов. С учетом проведенных исследований и экспериментальных проверок рассмотрен вопрос о создании оптимальных условий хранения живописи, включающих весь комплекс проблем эксплуатации здания — отопление, вентиляцию, освещение, количество посетителей.

Можно надеяться, что материал, вошедший в эту книгу, принесет пользу при подготовке кадров реставраторов и будет способствовать использованию современных научно-технических методов при исследовании произведений живописи.

Части, разделы и статьи книги написаны следующими авторами. Предисловие — И. П. Горин. Часть первая — Ю. И. Гренберг. Часть вторая: разд. I — Ю. И. Гренберг; разд. II, гл. 1, 2 — Ю. И. Гренберг, гл. 3 — Ю. И. Гренберг, А. И. Косолапов, гл. 4 — В. А. Иванов, Б. Б. Лукьянов; разд. III, гл. 1, 2 — В. П. Голиков, гл. 3 — С. А. Писарева, Ю. М. Таскаева, гл. 4 — М. М. Цейтлина, гл. 5 — В. Я. Бирштейн, В. П. Голиков, М. М. Наумова, гл. 6 — В. Я. Бирштейн, Ю. М. Таскаева, гл. 7 — В. Я. Бирштейн; разд. IV — Ю. И. Гренберг. Часть третья, разд. I — Ю. П. Петушкова, разд. II — Н. Л. Ребрикова, разд. III — И. Н. Тоскина. Часть четвертая — Р. А. Девина.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТАНКОВОЙ И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ

1. ВВЕДЕНИЕ

Естественнонаучные методы исследования все шире используются при решении задач, до недавнего времени целиком остававшихся компетенцией историков искусства. Необходимость обращения к естественным наукам при изучении произведений искусства сегодня становится все очевиднее. Консервация и реставрация, изучение техники живописи старых мастеров, технологическая экспертиза памятников искусства приобретают новые качества благодаря использованию современных физических, химических и физико-химических методов исследования. Поэтому каждый музейный работник — искусствовед, хранитель, реставратор — должен не только иметь представление о возможностях этих методов, но и знать, в каких случаях и с какой целью их можно или необходимо применять. Очень важно практически овладеть наиболее доступными из них и использовать в работе результаты тех исследований, которые можно провести в специализированной лаборатории.

Очень редко памятники искусства минувших эпох доходят до нас в своем первоначальном виде. Медленно и неумолимо накладывает на них свой отпечаток время, неожиданно и резко их меняют вкусы людей, мода. Люди обычно редко ценят старое, будь то домашняя утварь, мебель или картина. Пока старая вещь не перейдет в категорию старинной, ее переделывают, приспособливают ко вкусам новой эпохи. Основной целью всякого поновления обычно было стремление придать свежесть краскам, утратившим ее от времени или в силу других причин. При этом не всегда заботились о сохранении деталей; художественная же форма менялась в зависимости от эстетических взглядов эпохи, в которую поновление проводилось.

В Успенском соборе Московского Кремля вплоть до 1918 года находился один из шедевров мирового искусства — «Богоматерь Владимирская» (рис. 1). Икона, написанная в Константинополе в начале XII века, вскоре была перевезена в Киев, а оттуда во Владимир. Пострадав во время нашествия Батыя, она в первой половине XIII века была поновлена. В самом начале XIV столетия ее перевезли в Москву и в начале XV века вновь записали. Затем икона вновь вернулась во Владимир, но в 1480 году она окончательно попадает в Москву, где в начале XVI столетия ее снова переписывают. Проведенная в 1918 году расчистка показала, что от первоначального произведения сохранилось немного: лица, фрагмент головного убора Богоматери и детали одежды младенца. Все остальное — переписи и чинки XIII—XIX веков.

Поновляли как иконы, так и светскую живопись. Так, например, картины знаменитой серии «смолянок» — портретов выпускниц Смольного института, созданных в XVIII веке замечательным русским художником Д. Левицким, — показались в последующем столетии слишком яркими, не отвечающими дворцовой моде, которая требовала темных тонов. Поэтому картины были покрыты желтым «галерейным» лаком.



1. Богоматерь Владимирская. Начало XII в. Лицевая сторона иконы и схематическое изображение авторской живописи (косая клетка) и записей.

Довольно часто, особенно это было характерно для XVIII — первой половины XIX века, владельцы картин произвольно меняли их формат. Иногда картину обрезали, а иногда наращивали, подгоняя к месту, отведенному ей на стене; часто фрагменту, вырезанному из большой композиции, придавали вид самостоятельного произведения. С таким случаем столкнулись при исследовании картины «Вакханка», приписываемой итальянскому художнику первой половины XVII века Луке Феррари (рис. 2). Проведенное исследование и пробные расчистки подтвердили, что ее композиция первоначально была иной. После удаления записей стало очевидно, что картина является лишь частью более значительной по размерам вещи. Для того чтобы придать фрагменту вид законченного произведения, изменили положение рук женщины: левую дописали, согнув ее в локте, а в кисть правой вписали чашу; иной характер был придан и драпировкам на заднем плане.

Но даже тогда, когда произведения искусства находятся в музеях, в руках внимательных хранителей, они не остаются неизменными. Материалы, из которых состоят произведения живописи, подвержены неотвратимому действию времени. Поэтому и при заботливом уходе картина время от времени нуждается в реставрации. Конечно, ее не переписывают. Тем не менее и такая реставрация приводит к тому, что произведения лишаются порой присущих им особенностей: живопись переводят с холста на дерево или на другой холст, удаляют старый лак, а с ним зачастую завершающие лессировки.

Произведения живописи не только меняют свой внешний облик. Еще чаще они теряют имена исполнивших их мастеров: забывается традиция, связывающая то или иное произведение с определенным живописцем, часто теряется само произведение, а потом, будучи найденным, оказывается безымянным или начинает жить под новым именем. «Неизвестный французский мастер XV века», «Мастерская Рубенса», «Круг Рокотова» — такие или подобные им этикетки можно встретить под многими картинами. История искусства знает огромное число анонимных картин и немалое число живописцев без произведений, тысячи произведений русских иконописцев и лишь несколько дошедших до нас имен мастеров, сотни известных по архивным документам имен живописцев, работавших в Южных Нидерландах в XV веке, и четыре с половиной тысячи картин, среди которых лишь единицы имеют документально подтвержденное авторство; огромное число анонимных картин характерно для русской живописи XVIII века.

Вместе с тем музейному работнику приходится сталкиваться не только с картинами неизвестных мастеров. К изменившимся со временем или измененным людьми, утратившим имя творца или получившим фальшивое имя произведениям живописи добавляется огромное число неизвестных копий, хранящихся в музеях. Копирование было распространено во все эпохи. Копировали картины учителя ученики; есть копии, выполненные сразу же после создания оригинала, а есть исполненные через несколько десятилетий. Существуют авторские повторения оригиналов и картины, написанные учениками и завершенные мастером. Буше охотно позволял копировать ученикам свои работы. Он сам поправлял копии и на наиболее удачных ставил свое имя. Коро радовался, если ученики удачно повторяли его произведения, и подписывал их. Сколько картин учеников украшает подпись Коро, сказать сейчас вообще невозможно. И такие случаи не единичны.

В XVIII веке с возникновением в России светской живописи получил распространение как один из жанров парадный портрет. Портреты лиц царской фамилии, придворных и вельмож пишут крупнейшие русские и приезжие западноевропейские мастера. Для дворцов и государственных учреждений делаются их повторения, иногда авторские, а чаще выполненные другими, как правило, неизвестными мастерами. С ростом собирательства произведений искусства, когда картинная галерея становится почти обязательной принадлежностью богатой дворянской усадьбы, появляются оригинальные произведения безвестных крепостных мастеров и многочисленные копии с произведений наиболее модных западноевропейских и русских художников.

Мир искусства безграничен. Произведения живописи, скульптуры, графики и прикладного искусства рассеяны по бесчисленным музеям и частным коллекциям. И почти в каждом собрании есть свои шедевры. А если их нет? Тогда под картиной неизвестного мастера или под старой копией появляется этикетка, связывающая такое полотно с именем Рафаэля или Рембрандта, Рокотова или Брюллова. Желание во что бы то ни стало обладать работами крупнейших мастеров не обходится без курьезов. Известно, например, что количество полотен Рембрандта, Коро и других живописцев в европейских и американских собраниях во много раз превосходит число созданных этими художниками произведений.

Страсть к коллекционированию, мода, приобретение предметов искусства с целью помещения капитала, наживы, спекуляции привели к быстрому росту цен на произведения искусства.

Сегодня кажется невероятным, что в конце прошлого столетия в лавке А. Воллара в Париже картины Ренуара висели годами — их не покупали по самым низким ценам. Люксембургский музей отказался принять полотно Гогена даже в подарок. В 1895 году «Белый



2. Лука Феррари. Вакханка. Первая пол. XVII в. Картина до удаления записей и после реставрации.

индюк» Клода Моне стоил в Париже 96 франков, а двадцать лет спустя эта сумма возросла ровно в тысячу раз. Воллар после долгих колебаний приобрел за 300 франков одну из картин Модильяни; в 30-е годы нашего столетия она была продана за 350 000 франков.

Неудивительно, что безудержный рост цен подстегивает фальсификаторов. Ведь художественный рынок скудеет — число подлинных произведений искусства ограничено, к тому же почти все они давно находятся в музеях. И образовавшуюся пустоту стремятся заполнить фальсификаторы — соблазн велик: в случае удачи прибыль достигает фантастических размеров. «Одержимость, безудержное желание владеть и непреодолимое стремление назвать определенное произведение искусства своим приводят одного к астрономическим предложениям на аукционах, другого, может быть, к преступлению...», — пишет один из зарубежных исследователей истоков фальсификации в искусстве.

«Мир хочет быть обманутым». Эти слова, сказанные в 1494 году эльзасцем Себастьяном Брантом в «Корабле глупцов», можно было бы взять эпиграфом к истории фальсификации в искусстве. Во всяком случае они могли бы открывать ее главу, относящуюся к XVI веку, ибо в это столетие подделки уже создавались в большом количестве. Еще при жизни Дюрера многочисленные копии повторяли картины великого нюрнбергского художника, ставя на них его монограммы. В середине XVI века Леопольд Вильгельм Австрийский приобрел шестьдесят восемь подделок Дюрера, считая их оригиналами.

В XVII веке с ростом собирательства возникла массовая фальсификация картин итальянских мастеров. Голландский антиквар Г. Уленборх организовал мастерскую, в которой молодые художники в соответствии со своими вкусами и способностями занимались фабрикацией подделок. В 1671 году Уленборх продал бранденбургскому курфюрсту тринадцать

«итальянских» картин. К несчастью для антиквара, подделка была обнаружена, и амстердамский магистрат назначил для разбирательства пятьдесят экспертов, одна часть которых признала картины подлинными, а другая объявила их поддельными. «Спектакль,— замечает по этому поводу один из зарубежных авторов,— доступный нам и в настоящее время».

Когда в XVIII столетии стали модными произведения голландских жанристов XVII века, появились картины, выдаваемые за произведения этих живописцев. В XIX веке их подделывали наряду с картинами фламандских мастеров. Не все эти «шедевры» были написаны заново. Чаше фальсификатор на неподписанной картине ставил фальшивую подпись популярного художника, соскабливал или закрашивал подпись там, где она была, и писал на ее месте новую (рис. 3).

Время от времени широкая публика становится свидетелем очередной сенсации: найдена античная статуя, открыта неизвестная картина Рафаэля, обнаружено новое полотно Левитана. Иногда это бывает действительно так, но нередко и ошибки, причем ошибаются не новички, ошибаются специалисты, имеющие за плечами огромный опыт, обладающие большими знаниями.

Достаточно напомнить одну из самых громких сенсаций нашего времени — историю с атрибуцией картины «Ученики в Эммаусе». Доктор Бредиус, общепризнанный знаток голландской живописи, назвал это полотно первоклассным произведением Вермера Делфтского. Восторг, с которым была встречена эта «вершина четырехсотлетнего развития голландской живописи», статьи искусствоведов и манифестации зрителей явились тем фоном, на котором десять лет спустя разыгрался один из самых грандиозных скандалов за всю историю искусства. Оказалось, что «Ученики в Эммаусе», как и четырнадцать других произведений «классической голландской живописи» (Терборха, Хальса и Вермера), «открытых» и проданных между 1937 годом и концом второй мировой войны,— подделка голландского художника Хана ван Меегерена.

Дело одесского ювелира И. Рухомовского, разоблачение подделок итальянского скульптора А. Доссены, берлинский процесс о фальшивых картинах Ван Гога (дело О. Вакера) и сотни историй о фальсификациях в области искусства, давно ставших хрестоматийными, говорят о том, что эксперты, ограничивающиеся при атрибуции или определении подлинности картин только особенностями стиля и внешними признаками живописи, часто оказываются по отношению к мастерски выполненным имитациям удивительно несостоятельными.

Как же среди бесчисленного количества картин неизвестных мастеров, поновленных, переписанных, испорченных реставрациями произведений, среди огромного количества копий, подражаний, повторений и подделок найти те бесспорные подлинники, которые должны украшать музеи? А как поступить реставратору? Опытный глаз определяет, что картина переписана или даже написана поверх другого изображения, но что там — предварительный эскиз, измененная автором композиция, работа другого художника? Ответить на эти вопросы помогают естественно-научные методы исследования. Изучение картины в ультрафиолетовых и инфракрасных лучах, специальные виды фотографии и рентгенографии, микрохимический анализ и различные виды физико-химического исследования — вот далеко не полный перечень средств, которыми располагают современные музейные лаборатории и реставрационные мастерские.

Реставрация живописи — удаление записей, следов неудачных реставраций и другие операции, еще недавно проводившиеся вслепую, что нередко приводило к порче произведения,— теперь осуществляется также после предварительных исследований. Они важны и для выяснения степени сохранности живописи, для определения использованных художником материалов. Знание последних необходимо для того, чтобы подобрать

такие реставрационные материалы, взаимодействие которых с материалами оригинала не вызовет в дальнейшем нежелательных последствий.

Реставрационная практика нашего времени выдвигает на первый план проблему консервации произведений искусства. Сегодня речь идет не о том, чтобы воссоздать утраченные фрагменты, а о стабилизации состояния произведения искусства, сохранившегося до наших дней. В связи с этим возникает необходимость в изучении причин, вызывающих разрушение произведений, в разработке мер по их устранению и предотвращению. Правильно решить эту проблему без технологического исследования также невозможно.

Знания в области такого исследования важны и для музейного хранителя. Используя их, можно более квалифицированно следить за сохранностью коллекций: своевременно принимать



3. Монограммист «KL» Натюрморт XVII в. Фрагмент с фальшивой подписью Яна Фейта (слева внизу) и с подлинной монограммой.



меры, предотвращающие поражение экспонатов, контролировать реставрационные работы.

Музейных работников волнуют не только вопросы сохранности картин. Ведь определить истинное место произведения живописи в истории искусства — это тоже вернуть ему жизнь. Выше шла речь о фальшивых картинах. Но иногда неподлинной оказывается лишь часть произведения. Встречаются, например, случаи, когда небольшой подлинный фрагмент врезается в новый холст. В стиле этого фрагмента пишется новый сюжет, обратная сторона картины дублируется. Созданное таким путем произведение на основании типичной для определенного мастера подлинной детали может быть принято целиком за его произведение. А подписи? Можно ли утверждать, что стоящая на картине подлинная подпись художника обязательно свидетельствует о том, что произведение написано действительно им: может быть, мастер поставил свою подпись на картине ученика, чтобы придать ей большую цену. Встречаются и противоположные случаи: поставленная чужой рукой подпись стоит на бесспорно подлинном произведении художника.

С помощью технологического исследования можно не только отличить подлинное произведение от позднейшей копии или подделки, но и воссоздать процесс работы художника над картиной, раскрыть историю создания произведения.

На картине, изображающей русского воина верхом на коне, вызвала сомнение подлинность подписи, так как резко бросалась в глаза разница между нею и датой. Четкая подпись известного художника-баталиста Франца Рубо лежала в верхнем слое живописи, тогда как дата была сильно смыта или соскоблена и местами закрашена краской того же цвета, что и фон, на котором сделана подпись. Исследование показало, что подпись была выполнена по еще не просохшему красочному слою. Первые буквы подписи лежат поверх слоя фона. Они выполнены кистью, на которой имелось достаточное количество краски, и поэтому художник писал их без нажима. К концу слова краски на кисти были уже недостаточно и художник нажимал на кисть сильнее, отчего последние буквы написаны в массе зеленой краски и перерезают мазки фона. Так как краска фона, на котором выполнена подпись, одинакова везде по своему составу, можно считать подпись аутентичной * изображению воина. Визуальное исследование картины в скользящем свете показало, что фигура всадника написана поверх другого изображения. Рентгенограмма подтвердила это предположение, обнаружив изображение женской фигуры. Именно к этому красочному слою и относится полустертая дата (рис. 4).

При реставрации картин и при их искусствоведческом исследовании очень важно учитывать изменения во внешнем виде произведения, являющиеся следствием естественного старения живописных материалов. Эти изменения подчас бывают весьма существенными. Постепенно в течение десятилетий темнеет и разлагается покровный слой олифы, почти полностью скрывая изображения на произведениях древнерусских мастеров; слои пыли, грязи, а иногда и копоты меняют колорит настенной живописи. Через пожелтевшую пленку лака старая масляная живопись воспринимается как сквозь желтый светофильтр. Но даже в тех случаях, когда защитный слой не мешает восприятию живописи, произведение не остается неизменным. Верхний красочный слой в процессе старения делается более прозрачным, сквозь него начинают просвечивать нижележащие слои краски и цветные грунты, в результате меняется общий колорит. Выявить все эти явления, дать им серьезное научное объяснение можно лишь проводя соответствующее технологическое исследование произведения.

Не менее важны такие исследования и для истории технологии живописи. Полученные в их результате сведения об основах, о составе красок

* Аутентичный — соответствующий подлинному, действительный. В данном случае подпись и изображение, выполненные рукой одного художника, являются аутентичными.



4. Рентгенограмма центральной части картины Ф. Рубо, изображающей конного русского воина, с выявленным нижележащим изображением женской фигуры и фрагмент с подписью художника и датой



и грунта, способе нанесения живописных слоев позволяют глубже разобраться в отличительных особенностях различных художественных школ и в манере письма отдельных мастеров. Излишне повторять, насколько важны эти сведения не только для реставратора, но и для историка искусства.

II. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЖИВОПИСИ

Любое произведение живописи, будь то примитив раннего средневековья или шедевр Возрождения, нельзя представить себе вне материальной стороны. Однако может показаться, что функция материалов, составляющих художественное произведение, ограничена. Безусловно, это в какой-то степени так. Доска призвана придать прочность картине, являясь для нее основой, грунт связывает основу с красочным слоем, а слой лака предохраняет живопись от внешних повреждений. И тем не менее такая оценка роли материалов живописи будет явно неполной.

Разве можно отделить технику исполнения от применяемых материалов? А техника? Разве она не связана с воплощением образа в картине? «Стиль в живописи, как и в литературе, есть овладение материалами — будь то слова или краски, — при помощи которых передаются замыслы или чувства...», — говорил Джошуа Рейнольдс. А «всеобщий учитель» русских живописцев П. П. Чистяков писал в письме В. И. Сурикову: «По сюжету и прием; идея подчиняет себе технику».

В истории искусства каждая большая художественная эпоха — будь то романское искусство или готика, Возрождение или барокко — отмечена принципиально отличными друг от друга технологическими приемами. При этом внутри каждого большого стиля существовали направления или локальные школы, характеризующиеся приемами, типичными только для них.

Технологические особенности основных стилистических направлений в самом общем виде были очевидны и раньше. Но лишь в наши дни в результате почти векового изучения произведений живописи естественнонаучными методами появилась возможность провести более строгую научную дифференциацию этих особенностей и сделать очевидной определенную закономерность, присущую живописи отдельных эпох, национальных и местных школ, отдельных мастеров. Это относится как к технике живописи, то есть к методу работы красками, так и ко всей совокупности технологического процесса создания картины или настенной росписи. Накопленные данные технологических исследований позволяют говорить о существовании типичных признаков, присущих каждому структурному элементу — основе, грунту, рисунку, красочному слою, — и путем их определения делать вывод о времени или месте создания исследуемого произведения, а в ряде случаев, когда типичные признаки указанных элементов выяснены до уровня конкретного мастера, делать заключения атрибуционного характера.

1. Основа

Наиболее распространенным видом основы, то есть материалом, на котором создается произведение, в станковой живописи были дерево и холст, а в настенной — камень, кирпич и другие строительные материалы. В отдельные эпохи в качестве основы использовали металл, пергамент, бумагу и реже — кость, кожу, мрамор, шифер и другие материалы.



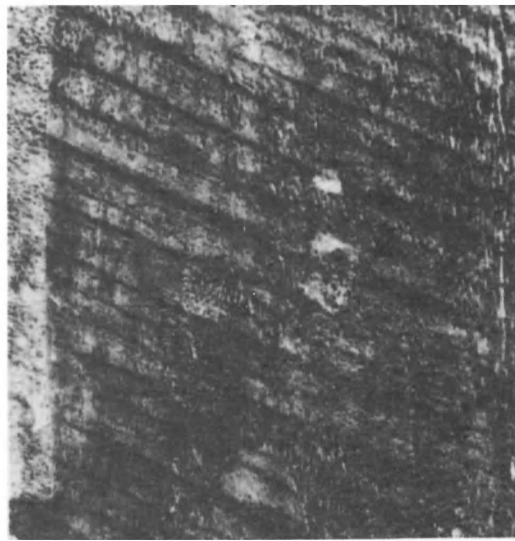
а



б



в

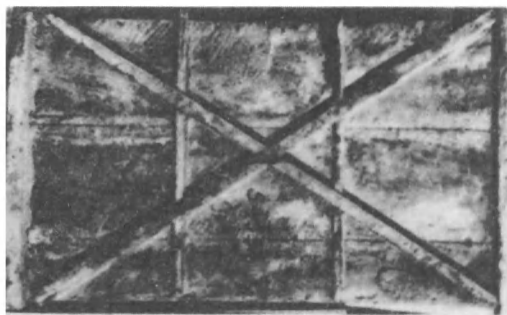


г

5. Обратная сторона деревянной основы картин, обработанная:
а — долотом, б — теслом, в — скобелем, г — пилой.

Основы из дерева. Древнейшие, дошедшие до нас произведения станковой живописи на дереве, — это так называемые фаюмские портреты, относящиеся к первым трем векам нашей эры. В западноевропейской и русской живописи основы из дерева использовали до конца XVII века, несмотря на то что основы из холста получили широкое распространение в Европе уже в эпоху Возрождения. Отдельные произведения живописи выполняли на досках и в последующее время.

Изучение живописи многих художественных школ показывает, что для основы будущих картин мастера брали, как правило, только древесину широко распространенных в их местности деревьев. Так, несмотря на то что



6. Доски, соединенные диагональными и поперечными планками, набитыми на оборотную и торцовую стороны основы.



7. Доски основы, соединенные с лицевой стороны с помощью «ласточки».



8. Основа, сохранившая заболонь, доски соединены с помощью врезных шпонок.

для западноевропейской живописи XIII—XVI веков в целом характерно применение примерно четырнадцати видов древесины (каштан, дуб, ель, груша, бук, орех, вяз, тополь, сосна, приморская сосна, европейская пихта, липа, ива, алжирская туя), для конкретных художественных школ типичными оказываются лишь некоторые из них. В странах с разнообразием климатических зон можно выделить виды древесины, применение которых типично лишь для местных школ.

Для итальянской школы в целом типичны основы из тополевых досок. Однако в районе Феррары широко применялся также орех, а в школах Эмилии — липа; для венецианской живописи характерны основы из ели, для болонской — из бука, а для школ Ломбардии — из пихты.

Во Франции предпочитали основы из дуба. Однако дуб типичен только для живописи художественных школ, расположенных к северу от Луары, тогда как к югу от нее типичным было использование ореха и тополя, а для юго-восточной Франции — пихты.

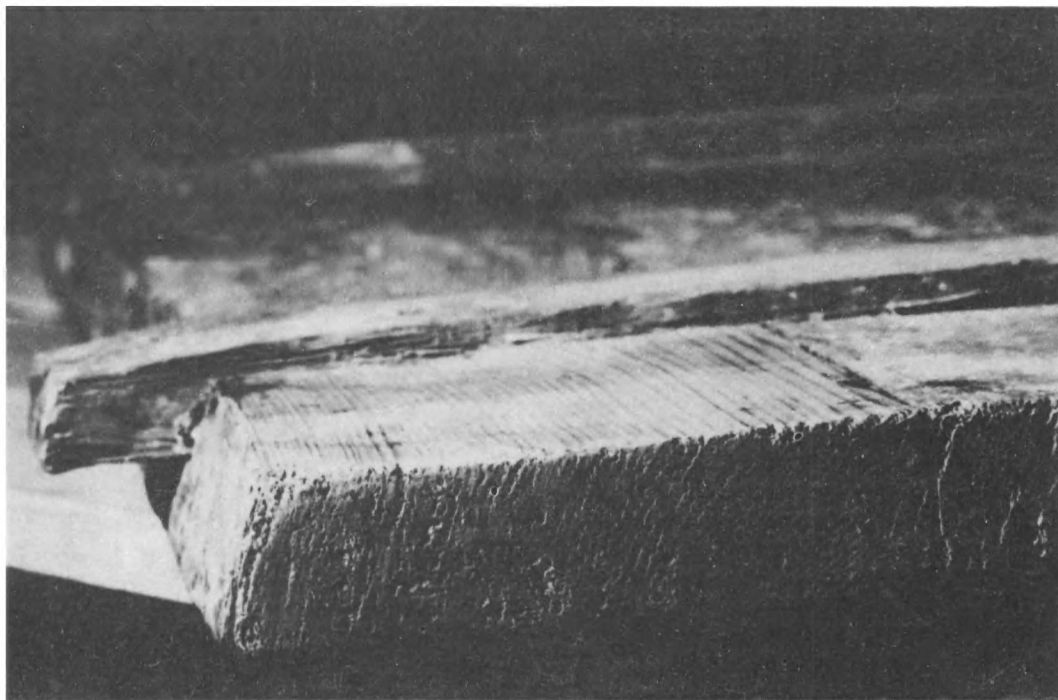
Для немецкой живописи типичны основы из хвойных видов древесины — пихты, ели, сосны. Использовалась также липа, но только в тех районах, где она росла. В западных немецких школах преобладали основы из дуба, а в Альпах — из древесины хвойных деревьев.

Во Фландрии и Голландии практически единственным материалом, которым пользовались живописцы этих стран до середины XVII века, был дуб.

Для основ испанских картин характерно применение сосны и тополя. Однако тополь преобладал в Каталонии, а в Кастилии и Арагоне — сосна.

Сербские мастера писали на липе, сосне, реже — на дубе и орехе. Особенно ценилась ими за красоту и прочность древесина каштана и дикой груши.

Древнерусские мастера обычно выбирали липовые, сосновые и еловые доски и значительно реже — буковые и лиственничные. Особое предпочте-



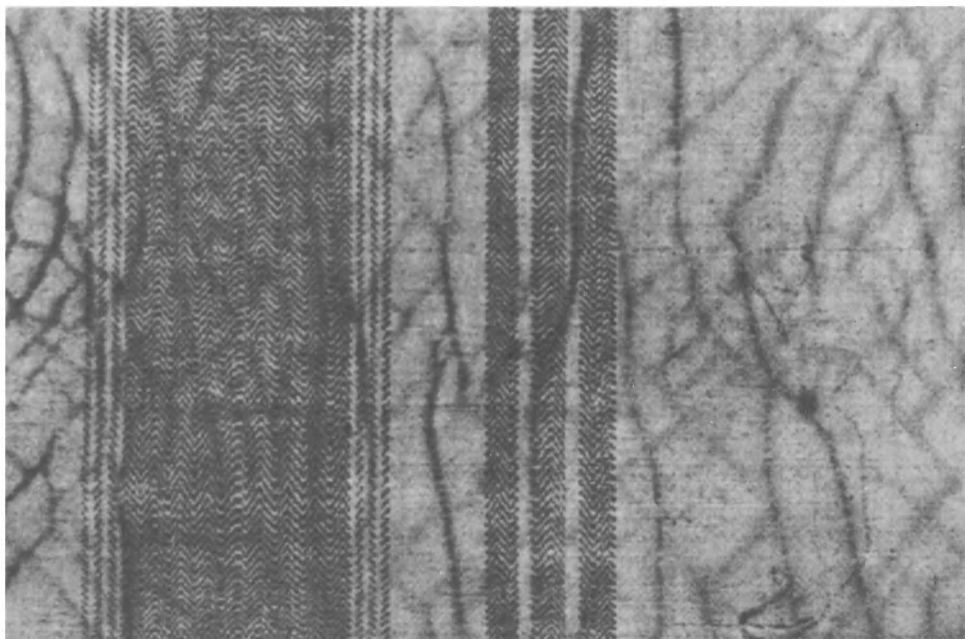
ние отдавалось легким липовым доскам; что касается других, то выбор их определялся, как и везде, местной флорой. Например, в живописи псковской школы, чаще, чем в других, встречается сосна.

В ходе исследования основы может оказаться, что она изготовлена из дерева, нетипичного для школы, к которой относится произведение. Однако, если установлено, что этот вид дерева встречается в данной местности, такой случай, хотя и носит характер исключения, должен квалифицироваться как нормальный. Когда же не удастся связать материал основы с местной флорой, атрибуция произведения может быть поставлена под сомнение, и такое произведение должно быть особенно внимательно изучено.

С расширением международной торговли ассортимент используемых в живописи досок значительно расширяется и уже не укладывается в рассмотренную схему. Так, в XVII веке фламандцы начинают писать не только на дубе, но и на досках из кедра и липы, на древесине, привозимой из тропических стран. Среди голландских картин встречаются написанные на красном дереве, а среди русских икон — на кипарисовых досках.

Основы старой живописи отличаются не только видом древесины, но и характером обработки досок, конструкцией. Доски под живопись в разное время и в разных странах делались разной толщины. Толщина досок лучших фаюмских портретов не превышает 2—3 мм. Христианские иконы VI—VIII веков написаны на досках толщиной 10—12 мм. На тонких досках написаны старые русские иконы. Напротив, в Италии раннего Возрождения, как позже и на Руси, использовали очень толстые доски. Картины северных мастеров XVII века написаны на досках толщиной 8—12 мм.

По-разному обрабатывалась и поверхность досок (рис. 5). В эпоху средневековья лицевую сторону доски делали гладкой. Позже на доске делались насечки (царапины), призванные обеспечивать лучшее сцепление основы с грунтом. Дефектные участки доски — выпадения сучков, полости,

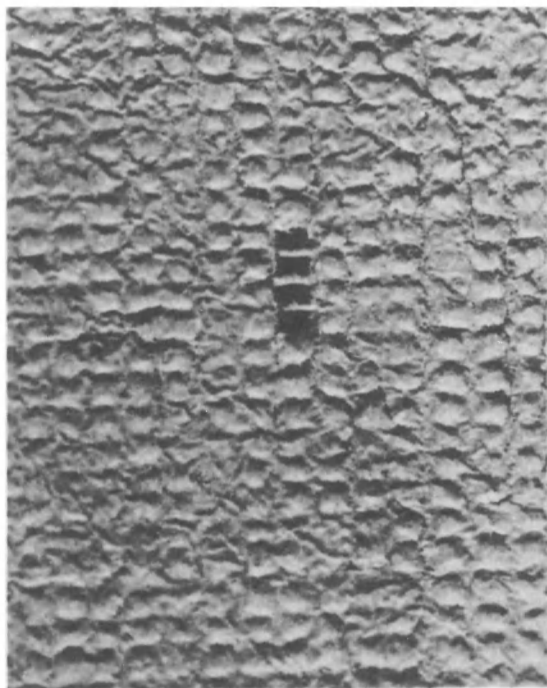


9. Венецианский холст саржевого переплетения с цветными полосами «елочкой».

освобожденные от древесной смолы,— заполнялись мастиками разного состава (опилками, мелом или белилами, смешанными с клеем или воском).

В зависимости от размера произведения основа изготовлялась из одной доски или собиралась в щит из нескольких досок, как правило, одного вида древесины. Доски обычно собирались в щит параллельно длинной стороне произведения. К ранним способам сборки щитов относится соединение предварительно склеенных досок с помощью внутренних шипов, вставляемых в их боковые части, а также соединение с помощью «бабочек», или «ласточек», врезавшихся в лицевую поверхность (рис. 7). Более простым и чаще употребляемым способом было использование различных планок и перекладин, набиваемых на торцы основы. В XIII—XIV веках планки набивались уже не только на торцы, но и на обратную сторону (рис. 6). С XIV века появляется новый вид крепления — врезные шпонки (рис. 8). В XVIII веке в практику крепления основ был внедрен метод паркетирования. Паркетаж, обеспечивая большую подвижность основы при изменении температуры и влажности, предохранял доски от коробления.

Основы из ткани. Живопись на ткани получила распространение много позже, чем на дереве. Но прежде чем занять самостоятельное место в качестве основы, ткань в течение нескольких столетий играла вспомогательную роль в живописи на досках. Уже в эпоху средневековья предварительно проклеенную доску покрывали кожей или пергаментом, а чаще — пропитанным клеем холстом, увеличивающим прочность основы и ее сцепление с грунтом. Холст (как правило льняной и реже пеньковый, из волокон конопли) в разных художественных школах использовали по-разному. На Руси холст — паволоку — наклеивали на лицевую сторону доски (на двусторонних иконах иногда с двух сторон), в Италии холст закрывал



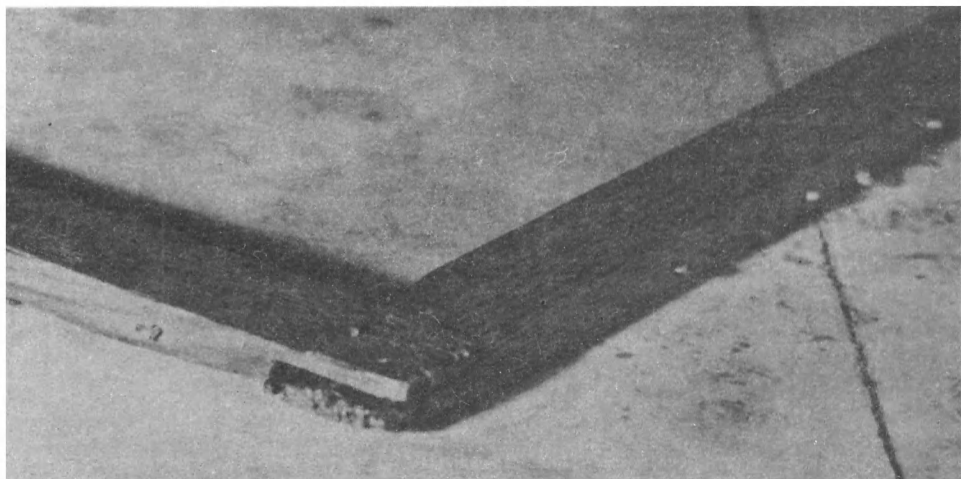
10. Лицевая и обратная стороны итальянского холста XVII в. редкого полотняного переплетения с характерным выпадом красочного слоя.

обычно только лицевую поверхность (но иногда и обратную), в Испании его наклеивали на обе стороны, а в Германии лишь на обратную. В ранние периоды холст (или пергамент) покрывал основу целиком, а позже только стыки досок, края около торцов и другие слабые места.

Как основу под живопись холст начинают регулярно использовать в XV веке в Италии. Однако еще в предшествующем столетии живопись на холсте клеевыми красками была известна в Италии как «немецкий метод». Древнерусские мастера стали пользоваться основами из холста лишь в XVII веке, в так называемой парсунной (портретной) живописи. Знали русские иконописцы и другой прием живописи на холсте, известный еще в XV веке,— исполнение небольших иконок (таблеток) на плотно залевкашенном с двух сторон одним или двух слоях склеенного холста. Однако функционально их основа не отличается от деревянной, поскольку остается абсолютно жесткой.

До XIX века живописцы пользовались только льняным холстом и реже — пеньковым. Лишь в отдельных случаях в качестве основы применяли шелк. В XIX веке в связи со снижением требований к ремесленно-технологической стороне живописи стали применять ткань из хлопка, джута, шерсти. Несмотря на небольшое разнообразие материала, основы из ткани обладают некоторыми характерными особенностями, позволяющими наметить, хотя и приблизительную из-за отсутствия более полных данных, схему их применения.

До конца XVI века в Европе преобладал тонкий льняной холст полотняного переплетения. В то же время в Венеции в XV—XVI столетиях писали на грубом небеленом пеньковом холсте, главным образом саржевого переплетения (рис. 9). В конце XVI—XVII веках в Италии широко



11. Глухой подрамник, скрепленный деревянными гвоздями, ими же набивался и холст.

используют более грубый холст редкого полотняного переплетения (на таком холсте исполнены и многие старые копии картин XVI—XVII веков) (рис. 10). В Испании в это время предпочитали плотные саржевые холсты. Во Франции XVII века были в ходу пеньковые и льняные холсты полотняного переплетения, но встречаются и саржевые с рисунком «елочка». Голландцы выбирали, как правило, тонкие холсты полотняного переплетения, а во Фландрии встречаются саржевые холсты.

Холсты, о которых шла речь, были сотканы на ручных ткацких станках. В 1786 году в Англии был изобретен первый механический ткацкий станок, а в 1805 году во Франции — станок для узорной ткани. Таким образом, с конца XVIII века в живописи наравне с ручным стал применяться холст машинной выработки, отличающийся большей равномерностью переплетения и значительной плотностью. В XVIII веке впервые появляются специальные холсты, загрунтованные на мануфактурах.

В XIX веке в Европе получили распространение холсты из тонкой, очень равномерной пряжи. В то же время свойственная некоторым мастерам неприязнь к таким холстам вынуждает их работать на грубых холстах худшего качества, а также на холстах из джута.

Русские живописцы первой половины XVIII века употребляли чаще тонкие и реже грубые холсты. В середине и второй половине века разнообразие холстов увеличивается: применяются привозное полотно, холст, вырабатываемый на отечественных мануфактурах, дмотканое полотно. Для второй половины века характерны льняной холст полотняного переплетения, тонкий мелкозернистый, используемый для картин небольшого формата, и саржевый крупнозернистый холст. (Зернистость холста определяется толщиной нити.) Большим разнообразием отличаются дмотканые холсты узорного переплетения, с цветными полосами и т. п. Русские портретисты XVIII — первой половины XIX века обычно писали на льняных среднезернистых холстах полотняного переплетения ручной выработки. В XIX веке чаще, чем в предшествующем столетии, пишут на плотном мелкозернистом холсте и сначала в виде исключения, а к концу века чаще — на саржевом холсте. К концу века в употребление вошли очень грубые холсты, используемые для крупноформатных картин. Большое значение приобретает в это время применение готового грунтованного

холста, особенно для картин большого размера. Такой холст ввозили в Россию из-за границы и продавали здесь на подрамниках или в рулонах.

Так как проклеенный и даже загрунтованный холст оставался в значительной степени эластичным и неудобным для дальнейшей работы, ему необходимо было придать известную жесткость. Поэтому с первых опытов применения тканой основы ее использовали в комбинации с деревом. Сначала холст растягивали нитками на деревянной раме или прибивали с лица на временные, так называемые рабочие, подрамники. Затем холст стали натягивать, прибывая его загнутые кромки деревянными или железными коваными гвоздями на постоянные подрамники. Во второй половине XIX века появляются гвозди, изготовленные машинным способом, в XX веке появились медные луженые и железные оцинкованные гвозди, меньше разрушающие холст.

Долгое время подрамники оставались глухими (неподвижными), сколоченными гвоздями или скрепленными шипами (рис. 11, 65). В середине XVIII века появились подвижные подрамники на колках (рис. 66). Однако в XIX веке живописцы вновь вернулись к примитивным, грубо сколоченным рамам.

Основы из металла. Несмотря на прочность этого материала, живопись на металле не получила большого распространения, что объясняется увеличением веса произведения и стоимостью основы, в этом же причина и небольшого размера таких картин. Хотя металлические основы в отличие от дерева и холста практически не подвержены движению под действием изменяющейся температуры и влажности окружающей среды, живопись на металле поражается коррозией. На картинах, написанных, например, на меди, можно видеть темные пятна — результат взаимодействия металла и свободных кислот, содержащихся в связующем веществе красок. Недостатком металлических основ является также их плохое сцепление с красочным слоем. Правда, иногда на поверхности меди в результате ее взаимодействия с масляно-лаковым связующим образуется слой олеата или резината меди, дающий прочное сцепление красочного слоя с основой.

Наиболее распространенным металлом эпохи средневековья было железо. Служило оно и основанием под живопись на бытовых предметах. По железу писали как темперными, так и масляными красками. Позже живопись на железе использовалась для вывесок, изображений святых и гербов, укреплявшихся на наружных стенах домов. С середины XVIII века появляются картины на белой жести (луженом железе). Однако применение железа в качестве основы для станковой живописи всегда носило лишь случайный характер.

В XVI веке в Европе, сначала, по-видимому, в Италии, появляются произведения, написанные на выковываемых вручную медных пластинах. Начиная с этого времени, медь как основа для живописи преобладала над другими металлами. На меди писали нидерландцы и немцы, голландцы и фламандцы, испанцы и французы. Использовали медные доски в XVII веке и царские иконописцы, работавшие при Оружейной палате; хотя и не часто, писали на них и отдельные русские художники XVIII века. Когда в реставрационную практику вошел метод перевода живописи на новое основание, в качестве такового применяли и медные листы.

Реже встречаются картины, написанные на основе из других металлов. В Австрии, например в XVII—XVIII веках, употребляли олово; среди произведений XIX столетия встречаются написанные на цинке и свинце.

Основы из пергамента и бумаги. Несмотря на то что в Европе вплоть до VII века в качестве материала для письма широко использовали папи-

рус, уже в первые столетия нашей эры получает распространение новый материал — пергамент. Более прочный и эластичный, он постепенно вытесняет привозимый из Египта папирус.

Наиболее широкое применение как основа для живописи пергамент получил в рукописях, отдельные листы которых, заставки, концовки и инициалы выполнялись с большим искусством средневековыми мастерами. Использовали пергамент живописцы и следующих эпох — образцы живописи на пергаменте можно встретить во многих музеях мира. Широкое применение получил пергамент в XVIII веке с развитием пастельной живописи.

Однако несравненно более широкое применение, чем пергамент, в живописи имели бумага и картон. Секрет приготовления бумаги принесли в покоренную ими Испанию арабы. Здесь в XII веке была изготовлена первая в Европе бумага, отсюда же способ ее производства проник во Францию. В Италии своя бумага появилась лишь в XIII веке, только в конце XIV века немецкая бумага смогла по качеству конкурировать с французской и итальянской. Большинство же стран Западной Европы освоили производство бумаги лишь в XVI веке.

В России бумагу знали уже в XIV столетии, когда она ввозилась из Италии. В XV веке появляется французская, затем немецкая и польская бумага, а с XVI века голландская, вытеснившая с русского рынка остальных конкурентов. Первые попытки наладить собственное производство бумаги в Московском государстве относятся к XVI веку.

Появившаяся в Европе бумага изготовлялась из тряпичных отходов ручным способом. Тряпичное волокно рубили на мелкие части, гноили для уменьшения сцепления между волокнами, разбалтывали с водой и сливали в деревянный ящик с сетчатым дном. На осевшие волокна накладывали слой войлока и вынимали его вместе с приставшей к нему бумажной массой. После неоднократно повторенных операций стопа бумаги прессовалась, сушилась и проклеивалась.

В середине XIX века произошел переворот в бумажной промышленности: в 1848 году был открыт способ производства бумаги из механически перетертой древесины, которую поначалу применяли лишь как примесь к тряпичной массе. Во второй половине века были разработаны химические способы получения из дерева целлюлозы, и начиная с 70-х годов прошлого столетия бумагу в основном стали изготавливать без тряпичной массы.

Начиная с XIII века итальянские бумажники стали укреплять на сетке рисунки из проволоки или шелка. В местах такого рисунка бумажная масса ложилась на сетку более тонким слоем; получался знак — филигрань, которую нельзя было ни уничтожить, ни подделать, не повредив бумагу.

Вышитый на сетке рисунок быстро изнашивался, и почти ежегодно его приходилось менять. Каждый раз делалось новое изображение. Благодаря этому филигранные рисунки позволяют судить о том, когда и где сделана бумага, помогают обнаружить разного рода фальсификации, в частности подделки в искусстве.

Первые сведения о применении бумаги в живописи относятся к началу XII века. Однако до XVII столетия художники редко использовали бумагу в качестве основы для живописи. В XVII веке таких произведений становится больше, а в XVIII и особенно в XIX веке их число значительно увеличивается и этот вид основы становится весьма распространенным во всех художественных школах. Особенно часто пишут на бумаге натурные этюды.

Широкому применению в живописи картона способствовало то, что многие фирмы, торгующие художественными материалами, наряду с грун-

тованным холстом с середины XIX века начали выпускать специально загрунтованный, предназначенный для живописи картон.

В XIX веке картон и бумага становятся привычными материалами для масляной живописи и у русских художников. Если в начале столетия ими пользовались нечасто, и главным образом для небольших картин, то позже картон и бумага широко используются для эскизов и набросков, пейзажных этюдов с натуры.

Иногда произведения живописи на пергаменте или бумаге можно принять за живопись на дереве или холсте, так как для придания таким картинам прочности их часто дублировали на одном из этих материалов. Среди приемов фальсификации произведений старых мастеров существует и такой, когда в качестве основы будущего произведения брали старую гравюру и писали на ней маслом. После того как было сделано произведение в стиле того или иного мастера, гравюру наклеивали на холст. Такие подделки также легко принять за произведения, написанные на холсте.

Основа настенной живописи. В архитектуре прошлого основой настенной живописи чаще всего служили внутренние поверхности стен и сводов здания, а также его несущие элементы — столбы (или колонны). (Что касается плафонов — плоских потолков — они чаще расписывались не непосредственно, а по укрепляемому на них холсту.) Таким образом, основу настенной живописи составляет материал, из которого сделано данное сооружение. Им может быть кирпич, камень или любой другой строительный материал. Поэтому изучение специфики такой основы и ее исследование, способные пролить свет на историю, время создания или атрибуцию выполненной на ней росписи, составляют предмет не столько истории технологии живописи, сколько истории архитектуры.

Вместе с тем настенные росписи выполнялись не непосредственно на строительном материале. Как правило (исключение составляют лишь доисторические наскальные рисунки и пещерные росписи), предназначенные под живопись поверхности предварительно покрывались штукатуркой, толщина которой колебалась в зависимости от характера кладки стен от нескольких миллиметров (на тесаном камне) до нескольких сантиметров (в сооружениях из кирпича или грубо обработанных блоков камня).

В некоторых случаях слой штукатурки можно рассматривать как основу настенной живописи, поскольку существовали и существуют сейчас приемы письма по сухой штукатурке (например, масляная, клеевая и темперная живопись). Вместе с тем штукатурка, особенно ее наружный слой, несомненно, и в этом случае играет скорее роль грунта, нежели основы, организуя поверхность под живопись и обеспечивая ее прочность. Последнее обстоятельство в еще большей степени относится к технике фрески во всех ее технологических вариантах. Исходя из этого, специфические особенности различных штукатурок, позволяющие в известных пределах судить об аутентичности росписей и времени их создания, рассмотрены в разделе о грунтах.

2. Грунт

Основа редко служила непосредственным носителем красочного слоя. Будь то дерево или холст, металл, бумага, камень или другой материал, на него обычно наносили грунт. Грунт играет важную роль в создании произведения, в значительной мере определяя его сохранность. Учитывая это, старые мастера относились к выбору грунта и его приготовлению как к одной из ответственных операций.

Грунты станковой живописи. Улучшая сцепление красочного слоя с основой, одновременно являются своеобразным амортизатором, компенсирующим неравномерность их расширения или сжатия при изменении температуры и влажности среды. В масляной живописи грунт поглощает излишки связующего из красочного слоя, препятствуя в то же время его проникновению в основу и предохраняя ее тем самым от окисления и последующего разрушения. Велика роль грунта и в организации поверхности под живопись (гладкой, шероховатой, выявляющей структуру основы или скрывающей ее), во многом определяющей фактуру красочного слоя. Большое, а в некоторые эпохи решающее значение в построении колорита картины играл цвет грунта.

Способ приготовления грунта, его структура, состав, цвет не были одинаковы на разных этапах истории живописи и в разных странах. Выбор наполнителя грунтовочной массы определялся обычно местным природным материалом, а фактура и цвет грунта — технологическими и эстетическими требованиями эпохи или школы, индивидуальными склонностями художника. Выбор связующего (вида клея, а позже масла) зависел от освященного традицией метода, предпочитаемого той или иной школой, от климатических условий и других факторов.

В структурном отношении грунт станковой картины представляет собой слоистую систему, состоящую в классической живописи из трех или четырех основных элементов: изолирующего слоя клея, собственно грунта (одного или нескольких последовательно наносимых слоев), в некоторых случаях второй проклейки и имприматуры. Хотя последняя используется не только как изолирующий слой в масляной живописи, но и содержит определенный, сознательно выбранный художником пигмент, определяющий общую или местную тональность произведения, имприматура не должна быть отнесена к живописному слою. Что касается клея, которым предварительно проклеивали доску или холст, он должен рассматриваться как составная часть грунта хотя бы уже потому, что в ряде случаев это был единственный промежуточный слой между основой и красочным слоем.

В течение нескольких столетий господства живописи на досках применялись клеевые грунты, наполнителем которых служил на юге гипс (Италия, Испания, вероятно, страны Балканского полуострова), а на севере мел (Нидерланды, Голландия, Фландрия, Англия, страны Центральной Европы и Скандинавии). В некоторых художественных школах, как, например, во Франции, Византии и на Руси, использовали оба вида наполнителя.

Мел, или точнее писчий мел, используемый после механического измельчения и последующей очистки в качестве наполнителя для приготовления грунта, представляет собой осадочную породу морского происхождения. Писчий мел — это тонкозернистый кристаллический кальцит (40—50 %), остатки известковых скелетов простейших микроорганизмов (50—60 %) и небольшое количество (2—3 %) нерастворимых минералов. В химическом отношении мел представляет собой углекислый кальций (или карбонат кальция) — CaCO_3 , содержание которого доходит до 95 %. Присутствующие примеси (глины, кремний, окислы железа и прочее) часто изменяют цвет и свойства мела.

Гипс — это минерал, являющийся двуводным (или дигидратом) сульфатом кальция — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При обжиге гипса при температуре 300—400 °C он превращается в так называемый безводный гипс — CaSO_4 , идентичный минералу — ангидриту, а при температуре несколько выше 100° C — в полуводный гипс (полугидрат) — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, идентичный минералу бассаниту.

Еще и сегодня распространено ошибочное мнение, что гипсовый грунт живописи есть не что иное, как полуводный сульфат кальция — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, называемый в Европе парижским гипсом, а у нас — алебастром. Поскольку этот материал имел широкое распространение в качестве вяжущего строительного средства, а способ его получения (обжиг гипса)

был аналогичен приготовлению грунта, описываемому в старых источниках по технике живописи, вошло в традицию считать, что эти материалы были тождественны.

Проведенные исследования гипсовых грунтов показали, что вопреки утверждениям полуводный гипс (парижский гипс, алебастр) практически не применялся для приготовления грунта, тогда как природный гипс (дигидрат) и гипс, пережженный до состояния безводного сульфата кальция (ангидрита), обнаруживаются в качестве основных элементов в грунтах подавляющего числа исследованных картин стран бассейна Средиземного моря. Не применяли алебастр мастера раннехристианской энкаустики, древнерусские и, по-видимому, византийские живописцы: во всех случаях исследования произведений и этих школ основной наполнитель грунта был идентифицирован либо как ангидрит, либо как дигидрат сульфата кальция.

Связующим веществом как меловых, так и гипсовых грунтов служил животный, главным образом кожный (мездровый) или пергаментный, клей.

Грунтовочную массу наносили на доску, предварительно проклеенную в несколько слоев тем же клеем, который шел и на приготовление грунта. Сначала обычно наносили толстый слой грубого (крупнотертого) грунта, а по нему тонкие слои тщательно перетертого материала. При мелких работах после тщательной проклейки доски допускалась грунтовка только тонким грунтом. После того как грунт просыхал, его шлифовали.

В ранней итальянской живописи часто грунтовали не только лицевую, но и тыльную и боковые стороны доски. Это же практиковалось в XIV—XVI веках в Германии, Голландии и во Франции, аналогичным образом поступали сербские иконописцы и чешские мастера XIV века. Если оборотная сторона доски не служила основанием живописи, грунт наносили на нее толстым слоем. Часто такой грунт делали цветным. На алтарных створках, имеющих двустороннее изображение, грунт на оборотной стороне делали много тоньше, чем на лицевой, а иногда он вообще мог отсутствовать.

Если основу заключали в специально сделанную раму и грунтовали после этой операции, по периметру изображения получалось заметное утолщение грунта, свидетельствующее о неизменности первоначального формата произведения.

К XIII веку относятся первые свидетельства о применении для приготовления грунта масла. Его использовали сначала как изолирующий слой между клеевым грунтом и красочным слоем, как связующее в слое имприматуры и, наконец, как связующее основного слоя грунта.

Для итальянской живописи XIV века было, например, характерно применение промежуточного слоя масла между клеевым гипсовым грунтом и красочным слоем, выполненным темперой, а также тонкого слоя имприматуры из свинцовых белил, стертых на масле. Еще чаще такие имприматуры встречаются в XV веке. Живопись по имприматуре из свинцовых белил, наносимых поверх клеевого грунта, появляется в середине XIV века в отдельных произведениях Чехии, а во второй половине столетия этот прием становится характерным для чешской живописи.

Иной способ применялся при грунтовке холста. Для большей эластичности холст достаточно было покрыть лишь тонким слоем гипса, можно было грунтовать и без гипса. В этом случае готовили пасту из муки, орехового масла и порошка свинцовых белил и наносили ее на холст, плотно втирая в него ножом и рукой. После этого грунт один или два раза покрывали жидким клеем, а затем имприматурой. Такой грунт довольно тонок — он не закрывает даже неровностей холста (особенно крупнозернистого) на многих итальянских полотнах XVI—XVIII веков (рис. 10).

В течение нескольких столетий грунт, независимо от того был он меловым или гипсовым, сохранял свой натуральный белый цвет. Это было характерно для всех школ — южных и северных, восточных и западных. На белых грунтах писали русские, византийские и ранние итальянские живописцы, французские мастера школы Клуэ и старые немецкие художники, английские портретисты елизаветинской эпохи. Привычка нидерландцев XV — XVI веков работать на белом грунте была воспринята их последователями — многими фламандскими и голландскими художниками, широко использовавшими белый грунт и в XVII веке, работая при этом на основе из дерева.

Значение белого грунта в живописи очень велико. Вместе с тем полностью его свойства выявляются лишь в том случае, если по нему пишут прозрачными красками, которые благодаря светоотражающим качествам грунта приобретают своеобразное внутреннее свечение.

Появление цветных имприматур изменило характер грунта. Сначала грунты итальянских живописцев оставались светлыми — сероватыми различных оттенков или телесного, красноватого цветов. В конце XV века появляются и примерно с середины следующего столетия получают распространение темные, вплоть до темно-красных, болюсных, или коричневаточерных с примесью умбры грунты. Итальянские пейзажисты XVII века и следующего столетия часто использовали золотистые (охристые) и красные грунты, некоторые из итальянских пейзажистов применяли в это время и белый грунт.

Художники использовали тонированный грунт прежде всего как более простой способ в достижении реалистической передачи интенсивного освещения и моделировки тела. Толстые, корпусно положенные красочные слои, например в изображении освещенных частей тела, не испытывают влияния цветного грунта. Однако в местах перехода от света к тени и в самих тенях, где красочный слой тоньше, на тонированном грунте легко получить все градации тона.

При технологическом исследовании, атрибуции и реставрации произведений масляной живописи необходимо учитывать, что колорит картин этого периода из-за применения цветных грунтов мог значительно измениться. Благодаря уменьшению со временем показателя преломления связующего масляных красок общий колорит произведения становится обычно более теплым, так как начинающий просвечивать грунт съедает голубые, зеленоватые и другие холодные тона. Кроме того, темные грунты могут быть причиной усиления контраста света и тени, не предусматриваемого мастером. Подобный эффект возникает из-за того, что белильный подмалевок, не теряющий своей кроющей силы в местах, где он проложен толстым слоем, в местах тонких прописок становится со временем более прозрачным. В результате правильное отношение света, полутени и тени нарушается, полутень приобретает характер тени, а следовательно, возрастает контраст всего изображения.

Основным отличием грунтов картин, написанных севернее Альп, было, как уже говорилось, применение вместо гипса мела. При этом старые нидерландцы в отличие от южных мастеров сначала наносили на загрунтованную доску рисунок, а уже поверх него масляную имприматуру. Для нидерландцев XV века был типичен меловой грунт толщиной до 450 мкм, тогда как для художников следующего столетия стали характерны тонкие грунты, доходящие до 120—160 мкм, что позволяет при боковом освещении картины видеть текстуру древесины. В XVII веке грунт делали из мела и клея, выравнивали и покрывали легким слоем смеси свинцовых белил и умбры, стертых на масле. При работе на холсте северные мастера XVII века целиком приняли итальянский метод: толстый слой клеемелового

грунта с нанесенной на него имприматурой был заменен слоем тонкого масляного грунта.

Со временем, однако, грунты стали отличаться большим разнообразием. Постепенно это привело к тому, что грунты из характерных, какими они оставались в XV — XVI веках, становятся все более и более индивидуальными, отвечающими не только общим живописным принципам эпохи, но и склонностям отдельных мастеров. Так, например, в картинах голландских и фламандских мастеров XVII века можно встретить и клеемеловые грунты с примесью охры и черной, покрытые в верхнем слое сиккативным маслом, и масляные грунты из свинцовых белил с примесью тех же пигментов, и грунты, основным наполнителем которых служат цветные земли с добавленными к ним свинцовыми белилами или мелом. Известны случаи использования голландскими живописцами масляных грунтов, основным наполнителем которых служит кварц (песок) с примесью кальцита, каолина, глинистых минералов.

В Германии белый грунт вышел из употребления уже к концу XVI века, тогда как у голландцев, писавших на досках, обычай работать по белому грунту сохранялся еще и в XVII веке. До середины этого столетия на белых грунтах писали и фламандцы. Затем для этих школ становится характерным применение цветных грунтов — охристых, золотисто-желтых, жемчужно-серых, серо-голубых, красноватых, красно-коричневых; однако они редко были столь же темными, как грунты их итальянских, французских или испанских современников.

Грунты для досок испанских живописцев были традиционны: гипс с клеем наносился на проклеенную доску, затем покрывался слоем тонкого гипса, которому придавалась идеальная ровная и гладкая поверхность, после чего наносилась имприматура из свинцовых белил и умбры, стертых на льняном масле. В то же время грунты для холста отличались большим разнообразием и были различны для отдельных районов страны. Грунтовали мучным клейстером с примесью оливкового масла и меда и наносили сверху слой масляной краски или на проклеенный пергаментным клеем холст наносили клеегипсовый грунт. В Мадриде вместо гипса некоторые художники употребляли золу, а имприматуру готовили из красной охры, стертой с льняным маслом. Другие мастера предпочитали имприматуру, состоящую из свинцовых белил с суриком и угольной черной, стертых на льняном масле, и накладываемую на клеегипсовый грунт. Иногда писали масляными красками прямо по проклеенному холсту. Этот же способ применяли при работе на досках и на меди. В XVII веке испанские художники переходят к живописи по очень темным грунтам. Такой прием значительно усиливал цветовые контрасты, но со временем сделал более темными произведения многих испанских художников. Темный грунт хотя и не влиял на корпусно написанные света, но привел к тому, что темный фон многих произведений стал глухим, лишенным воздушной перспективы.

Материалами для грунта старым французским живописцам служили мел и гипс. Грунты были, как правило, толстыми. Сквозь них не видно ни дерева, ни характера его обработки. Живопись французского классицизма, находящаяся под сильным влиянием итальянского искусства, восприняла от него и многие технические приемы, в частности темные грунты. Грунты картин французских живописцев XVII—XVIII веков близки по структуре и составу, хотя, разумеется, встречаются и значительные отклонения от общего правила, свидетельствующие об индивидуальных склонностях отдельных мастеров. Грунт обычно двухслойный: нижний слой темный (красно-коричневый, темно- и ярко-красный), а верхний — значительно более светлый (оранжевый, розоватый, охристый). Цвет грунта обусловлен использованием железосодержащих натуральных пигментов, богатых

алюмосиликатами. Верхний слой состоит из того же наполнителя, но разбелен свинцовыми белилами. Грунт содержит большое количество льняного или орехового масла. На рубеже XVII — XVIII веков техника французских художников во многом приближается к технике их северных соседей. В отношении грунта влияние фламандцев проявляется в использовании светлых, слегка приглушенных протиркой серым белого, а иногда и белого грунтов.

Много нового в изготовление грунтов внес XIX век. В разделе об основах из ткани упоминалось о широком использовании живописцами всех стран, начиная с этого столетия, готовых грунтованных холстов. До-вольно тонкий и плотный фабричный холст проклеивали клеевой водой, после высыхания шлифовали пемзой и покрывали слоем хорошо растертой густой масляной краски — обычно свинцовых белил с примесью виноградной черной и охры. Выпускался также каолиново-крахмальный грунт, не содержащий масла, что обеспечивало хорошее поглощение его излишков из красочного слоя. Для придания загрунтованным холстам большей эластичности в клей иногда добавляли масло, сахар, воск, белок и другие материалы.

В качестве наполнителя помимо мела, гипса и свинцовых белил в XIX веке применяли цинковые и баритовые белила. Несмотря на то что цинковые белила как краска для живописи получили широкое распространение только в конце XIX века, в качестве материала для грунта их использовали значительно раньше. Так, цинковые белила в смеси с мелом были обнаружены в грунте картины, датированной 1837 годом. С конца XIX столетия появляются фабричные масляные грунты, состоящие целиком из цинковых белил, стертых с сырым или вареным льняным маслом и наносимых на холст в один-два слоя. Один из наиболее ранних случаев использования для грунта баритовых белил относится к 1817 году. Начиная с 30-х годов этого столетия баритовые грунты в чистом виде и в смеси с мелом встречаются постоянно.

В XIX веке появляются грунты, в состав которых входит казеиновый клей, большое распространение в это же время получают и эмульсионные грунты.

По мере все расширяющегося производства загрунтованных холстов живописцы постепенно отказываются от разнообразия тонированного грунта. В 20 — 30-х годах XIX века все шире входит в обиход белый грунт. В XIX веке он встречается у большинства живописцев всех стран и на подавляющем большинстве полотен импрессионистов.

Технологическим своеобразием древнерусской станковой живописи было то, что на протяжении всего ее развития это была живопись по белому клеевому грунту, наполнителями которого до конца XVII века служили мел и гипс. В качестве связующего вещества грунта, или, как его называли на Руси, левкаса, использовали водный раствор животного (мездрового) клея. Иконные доски грунтовались в один или в несколько слоев только с лицевой стороны, при двусторонней живописи левкас наносился и с оборотной стороны. Поверхность грунта тщательно выравнивали смоченным в воде куском дерева или железом, а затем шлифовали хвощом.

Толстый слой клеевого грунта, наносимый на доску и используемый при левкашении таблеток, которые после этого приобретали характер тонких жестких дощечек, был не пригоден для грунтовки холстов, служивших основой парсунной живописи: он должен был быть тоньше и эластичнее. В этих случаях холст сначала проклеивали пшеничным клейстером, а затем покрывали слоем масляной краски. Масляный грунт наносили также на холст, предварительно проклеенный рыбьим клеем с медом. Для приготовления такого грунта обычно стирали на вареном масле

охру с умброй, добавляя к ним белила. После нанесения на холст и просушки грунт шлифовали пемзой, лещадным камнем или хвощом. Грунтовали обычно в два-три слоя.

Русские живописцы первой половины XVIII века писали большей частью на тонированных темной охрой, красноватых и коричневых грунтах, нанесенных на предварительно проклеенный животным или растительным клеем холст. Грунт, по-видимому, обычно был двухслойным — нижний слой клеемеловым, а верхний — масляным, состоящим из свинцовых белил с добавкой цветной земли (например, охры) и сажи. В середине XVIII века в картинах русских мастеров по-прежнему преобладали темные грунты, содержащие, вероятно, сиену, умбру, темную охру; для произведений работавших в это же время в России иностранных живописцев были характерны светлые (цвета светлой охры) грунты. Для приготовления масляного грунта в качестве наполнителя использовали свинцовые белила; в случае, когда грунт делался двухслойным, наполнителем нижнего, клеевого слоя служил мел. Иногда такой грунт делали болусным (то есть темным, красно-коричневым).

Во второй половине века русские живописцы, как правило, пишут по более светлым грунтам — золотистым, сероватым или зеленоватым, тонированным в верхнем слое или во всей массе, а на рубеже XVIII — XIX веков переходят к работе на белом грунте. В первые десятилетия XIX века в России еще преобладали холсты с авторским грунтом, но к концу 20-х и в 30-е годы художники чаще пользуются готовым грунтованным холстом.

Грунты настенной живописи. В отличие от грунтов станковой живописи представляют собой обычно многокомпонентные структуры, состав которых определяет их качество и свойства, а выбор диктуется местным минеральным сырьем и техникой живописи.

Основным компонентом, обеспечивающим прочность штукатурки и ее связь со стеной, издавна на Европейском континенте служила известь, получаемая путем обжига природного камня — известняка, содержащего определенное количество примесей глины, окислов железа, марганца, магния и прочего. Количество и состав этих примесей обуславливают цвет и основные свойства извести.

В результате обжига известняка и его последующего гашения, то есть соединения с водой, получают очень пластичную, тестообразную массу гашеной извести, или гидрата окиси кальция — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, обладающую прекрасными вяжущими качествами. Но поскольку известковое тесто, высыхая, сильно уменьшается в объеме и растрескивается, его нельзя использовать в чистом виде. Поэтому для приготовления строительного или известкового раствора гашеную известь смешивают с инертными наполнителями, которыми обычно служили толченая керамика, песок, толченый древесный уголь, растительные волокнистые наполнители — лен, пенька, солома. Применяемые в качестве штукатурки известковые растворы могут быть двух видов: воздушные, твердеющие на воздухе, и гидравлические, твердеющие в присутствии воды. Гидравлическую известь получают из природного мергелистого известняка, содержащего значительное количество кремнезема. Кроме того, ее можно получить, добавляя в обычный известковый раствор, например, толченый кирпич или черепицу (керамику). Подобные растворы, имеющие характерную розоватую или желто-оранжевую окраску, называют цемяночными. В практике приготовления штукатурок используют и такие добавки, которые не придают извести гидравлических свойств, но способствуют ее твердению. В качестве таких часто использовали толченый камень — известняк.

После нанесения известкового раствора на стену известь начинает быстро твердеть, освобождаясь от избытка примешанной при ее затворе-

нии воды, которая испаряется и поглощается стеной; одновременно идет процесс карбонизации, во время которого гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, соединяясь с углекислым газом воздуха, переходит в карбонат кальция, или кальцит — CaCO_3 , образующий на поверхности штукатурки плотную, практически не растворимую в воде кристаллическую корочку. В поверхностном слое этот процесс идет очень интенсивно, а в толще штукатурки — крайне медленно: старые, насчитывающие сотни лет строительные растворы часто содержат наряду с карбонатом кальция некарбонизировавшийся гидрат окиси кальция*.

Грунт древнерусской настенной живописи и средневековой живописи Закавказья за очень редким исключением был известковым, наносимым в два и реже в один слой. Нижний слой служил подготовкой, обеспечивая связь с кладкой стены и выравнивая последнюю; толщина его в зависимости от характера кладки колебалась от нескольких миллиметров до 5—6 сантиметров. Верхний слой, служащий непосредственным носителем красочного слоя, был значительно тоньше, но в отдельных случаях доходил до 2 сантиметров. Оба слоя могли быть однородны по основному составу или отличаться добавлением отдельных компонентов, но наружный слой, как правило, всегда был более тщательно приготовлен.

Для русской настенной живописи до конца XIII века были типичны, хотя использовались не всегда и не исчезли окончательно в дальнейшем, известковые цемяночные растворы, так называемые розовые штукатурки, включающие помимо извести толченый кирпич или черепицу, иногда песок или кусочки известняка, а также органические компоненты — обычно волокна льна, армирующие внешний слой штукатурки.

Начиная с XIV века становятся характерными штукатурки, нижний слой которых содержит большое количество песка, часто с добавлением толченого древесного угля, а верхний, кроме того, и волокна льна. Со временем во владими́ро-суздальских и московских памятниках появляются однослойные белые штукатурки с волокном льна и включением значительного количества в качестве отошающих добавок толченого известняка, позволяющих оценивать эти растворы как известково-карбонатные.

Примерно с конца XVI века для древнерусской настенной живописи в подготовке грунта становится характерным новый прием, связанный, по-видимому, с утратой традиций в получении высококачественных строительных растворов. Он заключается в том, что до нанесения штукатурки в стены и особенно в кладку сводов вбивали большое количество гвоздей с широкими шляпками, которые должны были усилить связь грунта со стеной. Поверх первого слоя штукатурки по шляпкам гвоздей наносился второй слой штукатурки.

Характер грунта настенной живописи во многом определяет техника предстоящей росписи, в данном случае связующего, используемого для закрепления красочного слоя на стене. Рассмотренные выше штукатурки удовлетворяли живописи в технике фрески, то есть при работе разведенными на воде красками по сырой штукатурке, живописи красками на изве-

* В гидравлической извести и в воздушной извести с гидравлическими добавками после затворения водой гидрат окиси кальция адсорбируется, а затем химически связывается активным кремнеземом SiO_2 гидравлической добавки в практически не растворимое соединение — водный силикат кальция. Вторичным процессом твердения цемяночного раствора является карбонизация гидросиликата кальция $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$. При обжиге гидравлической извести в результате взаимодействия SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 глины с CaO известняка в зависимости от их соотношения могут образоваться силикаты, алюминаты и ферриты кальция состава, например $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Наряду с ними в продукте обжига содержатся в свободном состоянии остаточные CaO , MgO и SiO_2 в виде зерен кварца. При гашении обожженной извести свободные CaO и MgO гидратируются в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

стковым связующем по высохшей штукатурке, работе в смешанной технике, а также в технике темперы.

Самым распространенным строительным материалом древних цивилизаций Ближнего и Среднего Востока была глина, использовавшаяся также и в качестве штукатурки — грунта под живопись.

Глина — продукт выветривания горных пород, основными компонентами которых являются слоистые силикаты, а также оксиды и гидроксиды Al, Si и Fe. Она обладает пластичностью, теряемой ею при высушивании. Глина относится к воздушным вяжущим веществам и для приготовления строительных растворов отощается песком; для прочности раствора в него добавляли траву, рубленую солому, шерсть домашних животных и прочие волокнистые материалы.

Среди сохранившихся до нашего времени известны глиняные штукатурки двух типов. К первому относятся грубые штукатурки, которые, по-видимому, скорее следует рассматривать как завершающую отделку основы. Во втором случае этот слой покрывался еще одним, тонким, высокого качества слоем глины.

На обширной территории Ближнего и Среднего Востока, в том числе и на территории советской Средней Азии, Казахстана и некоторых других регионов, на протяжении тысячелетий широко использовался другой местный вяжущий материал — лессовидная глина, служившая как строительным, так и отделочным материалом. Известны росписи, выполненные непосредственно по основе, а также сделанные по двухслойным штукатуркам — нижней, армированной органическими волокнистыми наполнителями, и верхней — из тонко отмученного материала.

Во многих случаях глиняные и лессовые штукатурки служили, однако, лишь подготовкой под грунт, в качестве которого использовался раствор, приготовленный из обожженного гипса, наносимого в виде тонкой обмазки, или ганча — гипса с естественной примесью глины (глиногипса), содержащего некоторое количество кремнезема и карбонатов. Разновидностью глиногипса является гаж — вяжущее, широко применявшееся на Северном Кавказе и в Закавказье.

Со времен первых династий Древнего Египта известны штукатурки из продукта обожженного гипса — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, служившие также грунтом настенных росписей. Обычно белого цвета, гипсовый грунт мог иметь и некоторую окраску, объясняемую входящими в состав природного материала примесями или примесью угля, попавшего в гипс при обжиге. В некоторых случаях гипсовые грунты содержат большое количество карбоната кальция CaCO_3 , являющегося следствием применения природного сырья, содержащего примесь карбоната, либо результатом искусственного введения в гипсовый раствор избытка карбоната кальция.

Глинистые, лессовые и гипсовые грунты применялись только в живописи на клеевом связующем и в живописи, выполненной в технике темперы.

В живописи Нового времени получили распространение гипсовые (алебастровые) штукатурки с добавлением для придания им большей прочности растительного или животного клея. Иногда к гипсу примешивали также известь и некоторые другие добавки, замедляющие процесс его твердения. Подобные штукатурки отличаются большой твердостью и белизной, но в силу высокой гигроскопичности гипса разрушаются быстрее известковых. К сказанному необходимо добавить, что клеевая живопись Нового времени обычно предусматривала предварительную проклейку стен горячим клеем, насыщение штукатурки растворами квасцов, снятым молоком и т. п. Иногда после такой обработки стены дополнительно покрывали слоем грунта, состоящего из смеси мела и клея.

Меньше всего настенным росписям удовлетворяла техника масляной живописи. Не говоря о том, что масляное связующее разлагается под действием извести в щелочной среде, масляные краски создают воздухо непроницаемую пленку, препятствующую нормальному воздухообмену помещения. Следствием этого являются конденсация влаги на поверхности живописи и ее скопление на границе грунт — красочный слой. Все это вместе взятое приводит к быстрому разрушению живописи. Чтобы предохранить масляную живопись от разрушения, уже в XIV веке, а может быть и раньше, хорошо высушенную известковую штукатурку насыщали горячим маслом или смолами, а затем писали прямо по этой подготовке или наносили еще слой грунта, состоящего из смеси наполнителя, например гипса, со смолой или маслом.

3. Рисунок

Подготовительный рисунок не всегда можно рассматривать как элемент структурного построения произведения, хотя в отдельных случаях его материал может быть отмечен как самостоятельный слой при исследовании поперечного сечения живописи. Поэтому очень важно рассмотреть рисунок с точки зрения материала и техники исполнения, так как от этого зависит выбор наиболее эффективного метода его выявления, что представляет несомненный интерес во многих отношениях. Выявление рисунка позволяет восстановить первоначальный замысел живописца, показывает изменения, вносимые в композицию в процессе работы, позднейшие искажения и прочее. Возможность сопоставления выявленного рисунка спорно произведения с рисунком подлинных вещей мастера, с его графическими произведениями или набросками, открывает новые пути в атрибуции.

Типичным приемом рисунка в ранней европейской станковой живописи было процарапывание грунта каким-либо острым предметом. Такой рисунок — графья — обычно наносился для обозначения границ позолоты, контура фигур, архитектурных деталей фона, основных складок драпировок и служил границей, в пределах которой художник вел построение формы тоном. Графью можно видеть невооруженным глазом под слоем живописи на многих произведениях ранних итальянских и северных мастеров. Позже рисунок стали делать пережженным углем; смахнув излишки угля, рисунок проходили при помощи острой кисти разведенной в воде черной краской. После этого уголь окончательно удалялся и тупой мягкой кистью тушевали складки и тени. Существовал также способ перевода рисунка с картона, то есть с отдельно выполненного рисунка с помощью припороха порошком угля. Вероятно, позже появился способ перевода рисунка с картона под копирку, когда оборотную сторону листа закрашивали углем или черным порошком или использовали окрашенный тем же способом промежуточный лист бумаги, после чего прочерчивали оригинал острой палочкой.

По цветным имприматурам рисунок делали также углем или белым мелом. Существовал также метод перевода рисунка на грунт не механическим путем, а повторением его с помощью сетки, то есть разграфления на квадраты. Этот способ применялся, очевидно, когда необходимо было увеличить изображение.

Точный рисунок, руководствоваться которым надо было при создании картины, в эпоху Возрождения показался сковывающим возможности живописца, и художники начинают создавать композицию кистью и красками (например, бистром), не только линией, но и пятном, меняя, переделывая ее в процессе написания вещи.



12. И. Бейкелар. Рождество Христа. 1508 г. Обычная фотография и инфракрасная фотография фрагмента, выявляющая авторский рисунок.



13. Ян Йост. Успении Марии. 1506 г. Обычная фотография и инфракрасная фотография фрагмента, выявляющая авторский рисунок.

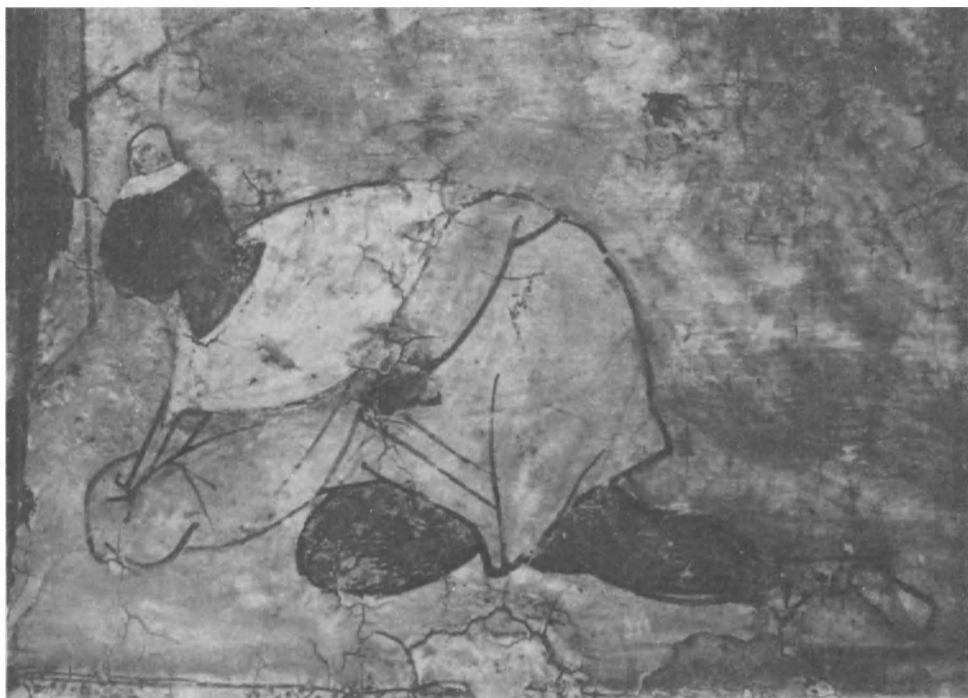


14 Ян Йост. Сошествие св. Духа. 1508 г. Обычная фотография и инфракрасная фотография фрагмента (голова Марии), показывающая незначительные отклонения от авторского рисунка.

Северные мастера, как и итальянцы, переносили рисунок на клеевой грунт с помощью припороха, делали его карандашом или штифтом, после чего проходили черной водяной краской, а затем, как уже говорилось, всю поверхность доски покрывали прозрачным слоем масляной имприматуры.

Многочисленные случаи выявления авторского рисунка на произведениях северных живописцев показывают, что первый рисунок на грунте далеко не всегда был окончательным: рисунок гораздо чаще менялся и уточнялся в процессе работы, чем оставался неизменным. Часто на одном и том же произведении можно было различить одновременно несколько способов нанесения рисунка: графью (основные композиционные элементы), карандаш (построение перспективы) и кисть (все то, что не поддается геометризации). Наличие многочисленных вспомогательных линий построения перспективы, поправки и многочисленные переделки в рисунке фигур, их перемещение показывают, что рисунок не только переносился на грунт, но и создавался на нем, сохраняя при этом индивидуальность почерка мастера (рис. 12, 13). Вместе с тем при довольно вольном обращении с первоначальным рисунком в изображении большинства персонажей лица основных святых в картинах северных мастеров почти не подвергались переделкам (рис. 14).

В XVII веке северные мастера переняли итальянский метод работы. С появлением плотных имприматур по ним делали рисунок мягким, легко стирающимся материалом — мелом, углем или желтой охрой, который после удаления его излишков усиливали черной масляной краской с примесью яри-медянки для более быстрого просыхания. Использовали также и чернила, прибавляя к ним немного желчи; делали рисунок и краской, разведенной на лаке.



15. Архангел Михаил. Икона XIV в. Обычная фотография и инфракрасная фотография фрагмента, показывающая первоначальный рисунок.

Русскими мастерами процарапывание контура по левкасу применялось в ранние периоды иконописи, как и в эпоху европейского средневековья, лишь по нимбам, прямыми линиям, границам золотого фона и реже — по границам больших цветовых плоскостей. С конца XV и особенно в XVI веке графья встречается часто как рисунок всего изображения. Начиная с XVII века графья почти всегда присутствует на иконах в очень развитом виде. Не менее распространен на Руси был и способ наносить рисунок на левкас углем и обводить готовый контур чернилами (рис. 15). Отдельные детали рисунка в русской иконописи, например контуры нимбов, выполнялись иногда кинварью с помощью циркуля. Весьма широко применяли русские иконописцы и припорох. Спрос на иконы и производство их во все возрастающем количестве привели к механическому копированию наиболее популярных сюжетов. Перевод (то есть оттиск с прориси), припорох и размножение оригинала под копирку — через дополнительный лист зачерненной бумаги или с помощью чернения или покрытия какой-либо краской оборотной стороны прориси — стали наиболее частыми способами нанесения рисунка на грунт.

В XVIII веке для рисунка по полотну, покрытому масляным грунтом, русские живописцы использовали мел, черные угольные и цветные, красные и белые карандаши, а также привозимый из Рима материал, называемый черным мелом.

Предварительный рисунок в настенной живописи также исполняли различными материалами и разными способами. Рисунок под живопись в технике фрески делали по мокрой штукатурке обычно желтой или красной охрой и, по-видимому, реже зеленой или черной краской, разведенной простой водой (рис. 16). Прежде всего размечали горизонтальные регистры и их вертикальное членение, отбивая их окрашенной бичевкой. Затем кистью очень быстро делали рисунок основных элементов композиции, которую можно было выполнить за день, пока штукатурка не высохла. По-видимому, значительно реже делали рисунок углем, и то лишь в живописи по сухой штукатурке.

В некоторых случаях рисунок делали графьей.

В русской настенной живописи графья еще в XIV веке встречается в очень ограниченном виде — обычно при очерчивании циркулем нимбов и в прямых линиях, проводимых по линейке, например в изображении черно-белых крестов (шашечек) на одеждах святых, пик святых воинов и т. п. В живописи XVI века графья встречается значительно чаще, а в следующем столетии постоянно, причем в очень развитом виде (рис. 17).

В итальянской фреске начиная с XIV века появляется своеобразная двухступенчатая система предварительного рисунка. В связи с происшедшими изменениями в технике настенной живописи треченто сократился дневной объем росписи стен, что привело к необходимости делать подробно разработанный рисунок, наносимый на нижний слой штукатурки — арричиато. Рисунки делали сначала углем, а затем обводили красной землей, по названию которой их стали называть синопиями. Определив дневной объем живописи, часть синопии строго по контуру рисунка покрывали свежей штукатуркой — интонако, по которому уже велась живопись.

По мере усложнения формы и насыщения композиции деталями наряду с синопиями стали применять трафареты — детально разработанные, перфорированные рисунки, переводимые на интонако припорохом. Со временем трафареты были вытеснены картонами — написанными в натуральную величину композициями, кусок за куском переводимыми на интонако с помощью кальки, прочерчиваемой стилетом, оставляющим на штукатурке отпечаток рисунка. Эта техника использовалась большинством фрескистов вплоть до XVIII века.



16. Пророк Даниил. Роспись XIV в. в барабане ц. Федора Стратилата в Новгороде. Обычная фотография и инфракрасная фотография, показывающая авторский рисунок на штукатурке.



17. Фрагмент росписи ц. Чуда архангела Михаила в Московском Кремле. XV в. Рисунок выполнен графией. Обычная фотография и фотография в скользящем свете.

В восточноевропейской, в том числе и в древнерусской, настенной живописи, эти методы не получили применения. Тем не менее известны случаи, когда на нижнем слое штукатурки в отдельных русских памятниках и в памятниках на территории Югославии были обнаружены уменьшенные эскизы будущих росписей.

4. Красочный слой

Красочный слой, особенно в классической живописи, представляет собой сложное чередование неоднородных по составу слоев, состоящих из пигментов и связующего. Использование этих материалов было весьма многообразным и зависело от эпохи, в которую создавалось произведение, традиций школы, к которой принадлежал живописец, от его творческой индивидуальности. При этом коренные изменения живописного процесса, вызываемые совокупностью исторических условий, включающих стоящие перед искусством задачи, заключались прежде всего в замене одного вида связующего другим. Что касается пигментов, то их выбор, до известной степени зависящий от живописного процесса, определялся главным образом естественным сырьем, условиями коммерческого производства и рынком, развитием химии.

Пигменты. С точки зрения оптических свойств краски и пигменты издавна было принято делить на две категории — прозрачные и непрозрачные, или лессировочные и кроющие. Кроющие краски совершенно скрывают грунт или нижележащие слои краски, а лессировочные создают новые цветовые отношения. Первыми выполнялся подмалевок, вторыми — велись последующие прописки. Краска может быть кроющей, как за счет отражения света, так и за счет его поглощения. Например, белила являются кроющими, так как в сильной степени отражают падающий на них свет, а все черные пигменты обладают тем же качеством за счет того, что в сильной степени поглощают свет, прежде чем он дойдет до нижележащего слоя. Как правило, меньшей кроющей способностью обладают гидраты. Так, гидроксид железа — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является хромофором, цветовым фактором сиенской земли, состав которой почти идентичен составу охры. Однако пропорционально большее содержание гидроксида железа придает сиене прозрачность, отличающую ее от охры. Сиена натуральная, охра и умбра, теряя в процессе обжига кристаллизационную воду, не только меняют цвет, но и становятся более кроющими.

Не следует смешивать кроющую способность пигмента и интенсивность цвета. Если пигмент обладает большей интенсивностью цвета, то самое небольшое его количество может придать окраску белому пигменту. У белых пигментов кроющая способность и интенсивность равны, а, например, берлинская лазурь обладает низкой кроющей способностью, но сильной интенсивностью.

Пигменты западноевропейских мастеров до конца XVII века. Количество пигментов, применяемых в живописи, постепенно увеличивалось на протяжении всей ее истории. По свидетельству Плиния, древнегреческие живописцы пользовались лишь четырьмя красками: белой, желтой, красной и черной. Во времена самого Плиния (I в.) количество красок составляло уже около двадцати. Не только появились новые по цвету краски, но и расширился ассортимент пигментов уже известных цветов. Примерно это же количество пигментов было известно живописцам начала эпохи Возрождения. Наиболее древними были следующие четыре краски. Мелин, или мелинум, — белый пигмент с острова Мелос в Эгейском море. Аттиче-

ская желтая — также натуральный пигмент, вероятно, желтая охра. Третьей была синопская земля — красный пигмент, встречающийся во многих местах, но особенно ценившийся с острова Лемнос. Черную краску — атраментум — получали искусственным путем, пережигая виноградные выжимки, слоновую кость, а также собирая сажу.

В IV — III веках до н. э. живописцы знали такие популярные в будущем пигменты, как свинцовые белила, киноварь, аурипигмент, азурит, ярь-медянку, малахит, ультрамарин из ляпис-лазури и некоторые другие.

Древнейшим белым пигментом в дошедших до наших дней произведениях станковой живописи были свинцовые белила — основной углекислый свинец $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (использовался также средний углекислый свинец PbCO_3), приготовляемые путем окисления уксусом свинцовых пластин или стружек. На протяжении всей истории европейской живописи этот пигмент оставался важнейшим. И не только потому, что до появления в XIX веке цинковых белил он был единственным белым пигментом. Свинцовые белила всегда рассматривались как эквивалент света, с их помощью строилась форма предметов, в смеси с ними писалось человеческое тело, они присутствовали почти во всех светлых участках живописи в чистом виде или в смеси с другими пигментами. Со временем их стали использовать как материал для грунта. Этот пигмент стирали со всеми видами связующего — воском, яйцом, камедью, животным клеем, высыхающими маслами.

Ограниченное применение свинцовые белила имели лишь в настенной живописи, где их заменили так называемые известковые белила — хорошо очищенная и перетертая, лишенная вяжущих качеств известь, представляющая собой смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и углекислого кальция.

Еще более древним пигментом, известным авторам пещерных росписей, была добываемая во многих местах желтая натуральная земля, называемая греками охрой. Подобно свинцовым белилам, желтые железосодержащие пигменты широко использовались в живописи на всех связующих вплоть до наших дней. Их применяли и применяют как в натуральном виде, так и пережигая для получения пигментов другого цвета, обычно красного или красно-коричневого.

Очень рано, уже в IV—III веках до н. э., знали и другую желтую краску станковой живописи — аурипигмент, сернистый мышьяк. Эта краска, применявшаяся часто для имитации золота, была распространена в средние века и в эпоху Возрождения. В отличие от других серосодержащих пигментов (киновари и ультрамарина), с которыми часто смешивались свинцовые белила, смешивать с ними аурипигмент не рекомендовалось. Аурипигмент встречается нескольких видов — от лимонно- и золотисто-желтого до оранжевого.

Под названием «сандарак» древним авторам был известен еще один серосодержащий пигмент, который обычно отождествляют с реальгаром — минералом красного цвета.

Искусственной желтой была издавна известная, но редко применяемая краска, получаемая путем прокаливании свинцовых белил — свинцовая желтая, или желтая окись свинца — массикот.

Органической (растительной) желтой, известной задолго до нашей эры, является шафран. Для имитации золота шафраном на масле или лаке писали по оловянной фольге. Как прозрачный желтый лак шафран широко использовался в живописи в течение многих столетий.

В эпоху Возрождения был известен еще один желтый пигмент — арчика — желтый лак из резеды красильной.

По-видимому, в эпоху раннего средневековья появился новый ярко-желтый пигмент, называемый итальянцами джаллорино (или джаллоли-

но) — свинцовый станнат, получивший в современной литературе название свинцово-оловянистой желтой. Все произведения западноевропейской живописи и полихромной скульптуры, на которых была обнаружена свинцово-оловянистая желтая, датируются 1300—1750 годами. Чаще всего она использовалась в XV — XVII веках. В первой половине XVIII столетия она встречается реже, а во второй половине не встречается вовсе. Очень часто этот пигмент в картинах старых мастеров ошибочно называют неаполитанской желтой. Вместе с тем самый ранний случай применения неаполитанской желтой связан с исследованием картины, датированной концом XVII века.

С доисторических времен, подобно охрам, известна во всех видах живописи красная земля — красные железосодержащие пигменты разнообразных по цвету, от светлого, теплого красного (английская красная) до холодных фиолетовых (капут мортум) и желтовато-розовых (розовая поццуольская земля).

Красные пигменты получали также искусственным путем. Пережигая свинцовые белила, получали распространенную в средние века красную краску — свинцовый сурик. Чаще его использовали в станковой живописи и миниатюре, но применяли и при работе на стене. Краску того же цвета, что и сурик, получали, пережигая некоторые виды охры.

Одной из самых распространенных красных красок, широко применявшейся во всех техниках, была киноварь — сульфид ртути чистого красного или красно-малинового цвета. Известную еще египтянам как минеральный пигмент киноварь с VIII века стали получать и искусственным путем.

На рубеже нашей эры стала известна драконова кровь — красная краска растительного происхождения, получаемая из надразов коры драконова дерева. В средневековье ее использовали только для миниатюрной живописи.

Одной из наиболее дорогих красных красок был багрянец, или пурпур, — краситель красно-фиолетового цвета, извлекаемый из морской пурпурной улитки. Пурпур был очень распространен в миниатюрной живописи средневековья. Северный пурпур был темным, с фиолетовым оттенком, а южный — красным.

Издавна применялась и была распространена на протяжении многих столетий другая органическая красная — мареновый лак, или краплак, извлекаемый путем экстракции из корней красильной марены, или краппа. Мареновый краплак был наиболее распространен в живописи XVII — XIX веков. Полученный в 1869 году искусственный ализарин вытеснил органический краситель.

Кармин, или красный лак, для живописи получали путем вываривания окрашенных в красный цвет шерстяных, шелковых и полотняных тканей. Понятие «кармин» не является однозначным. Оно объединяет обычно кермес, или червец дубовый, — краситель издревле использовавшийся в Европе наряду с мареной и пурпуром, и кошениль — краситель, извлекаемый из насекомого того же названия, появившийся в Европе лишь после открытия Америки в 1492 году.

Среди растительных красных красок, получивших широкое распространение в европейской живописи начиная со средневековья, следует назвать также бразильский лак, приготовляемый путем вываривания древесины красного или фернамбукового дерева. Широко использовали этот прозрачный пигмент как лессирующую краску и в эпоху Возрождения.

Натуральной зеленой краской издавна служила зеленая земля, или глауконит, — краска не яркая, скорее, тусклая. Под разными названиями

(веронская земля, чешская земля и др.) она применялась живописцами практически всех художественных школ. В зависимости от месторождения состав пигмента и его цвет несколько варьируют.

Другой зеленой краской, возможно, была хризоколла — минерал из класса слоистых силикатов.

Со времен античности известна искусственно приготовляемая ярко-зеленая краска, называемая на Руси ярью-медянкой, или медной ярью, которую широко использовали в живописи вплоть до XIX века, когда она была вытеснена вновь открытыми пигментами. Яр-медянка — собирательный термин для обозначения уксусно-кислых солей (ацетатов) меди различного химического состава с оттенками от зеленого и зелено-синего до сине-зеленого и голубого. Различают два вида этого пигмента, используемого в западноевропейской живописи: голубую основную яр-медянку и зеленую нейтральную яр-медянку. Обе краски относятся к числу самых нестойких. Голубая ярь быстро становится зеленой; нейтральная, зеленая ярь изменяется меньше, но тоже не остается постоянной в цвете. Со временем оба пигмента в масляном связующем, а нейтральная яр-медянка в яичной темпере постепенно темнеют, образуя оксид меди. Чаще всего яр-медянка встречается на картинах XV — XVII веков. В ранней итальянской, нидерландской и немецкой живописи яр-медянка применялась исключительно для усиления зеленых тонов, поскольку известные тогда зеленые пигменты (малахит, зеленая земля) или составные зеленые не обладали необходимой интенсивностью цвета. Широко применялась яр-медянка также в смеси со свинцовыми белилами и свинцово-оловянистой желтой как кроющая краска. В картинах XVIII — XIX веков яр-медянка встречается значительно реже.

В соединении со смолами яр-медянка образует медный резинат — прозрачный ярко-зеленый лак, приобретающий такую окраску за счет медных солей смоляных кислот. Резинат меди широко использовался в XV — XVI веках. Со временем краска теряла первоначальный цвет, превращаясь в коричневую.

Задолго до нашей эры были известны несколько синих пигментов: азурит, египетская синяя, натуральный ультрамарин и органическая синяя.

Минерал азурит использовали в Древнем Египте еще в конце III тысячелетия до н. э. Однако в античном мире он не получил распространения. Многочисленные исследования не обнаружили присутствия азурита в западноевропейской живописи до XIII столетия. Затем его вновь стали употреблять в живописи под разными названиями: немецкая, венгерская, или горная синяя, немецкая лазурь и другие. В это же время существовали способы искусственного получения синего пигмента известного сегодня под названием «голубой вердитер», или «бледно-синяя» (основная углекислая медь типа азурита).

В Египте, на Ближнем Востоке, в Древней Греции и Риме, в раннехристианской живописи использовали другой синий пигмент — получаемое искусственным путем синее медное стекло, названное впоследствии египетской синей, или александрийской фритой (александрийской лазурью).

Из Бадахшана, расположенного на территории современного Афганистана, привозили в Европу полудрагоценную ляпис-лазурь, содержащую минерал лазурит. Изготовленный из этого минерала пигмент чистого синего цвета называли в Европе ультрамарином. Натуральный ультрамарин в XIII — XVI веках был одной из самых любимых живописцами, но и самых дорогих синих красок. Особенно широко его применяли в XIV и первой половине XV века, причем в Италии чаще, чем на севере. В конце XVI — XVII веках сокращение производства наиболее распространенного синего пигмента — азурита — привело к повышению спроса на дорогой ультрама-

рин. С появлением в конце 20-х годов XIX века искусственного ультрамарина натуральный пигмент быстро вышел из употребления.

Органической синей был пигмент, известный в Европе под названием «индиго» — краситель, извлекаемый из индигоносных растений. Индиго использовали и в эпоху Возрождения, и в XVII веке. Этот растительный пигмент употребляли самостоятельно и в смесях с желтыми, например с аурипигментом, для получения зеленой.

В эпоху Возрождения появился еще один синий пигмент — смальта — порошок тонко или грубо измельченного калийного стекла, окрашенного небольшим количеством окиси кобальта в синий цвет. Химический состав смальты может меняться из-за наличия различных примесей, придающих пигменту тот или иной оттенок синего цвета. С увеличением содержания окиси калия уменьшается устойчивость смальты и со временем некоторые ее образцы изменяют свой цвет: интенсивный синий цвет становится более бледным, сероватым. Открытие смальты как пигмента для живописи относят к середине XVI века, хотя кобальтовые руды для окрашивания стекла использовали еще в Древнем Египте и в классические времена; известна была смальта и венецианским стеклоделам, изготовлявшим окрашенное кобальтом синее стекло еще в XV веке. Наиболее раннее произведение, в котором была обнаружена смальта, датируется серединой XV века, а следующее — 1483 годом. Основная же масса таких картин относится ко второй половине XVI — XVII столетиям. В XVI веке смальту уже изготовляли в Германии и в Нидерландах, причем ее использовали не только на месте производства. С 1605 года смальту производят в Англии. Особенно широко производство смальты было организовано в XVII веке в Германии. С начала XVIII века, особенно после открытия берлинской лазури, смальту в живописи практически уже не использовали.

К эпохе Возрождения относится применение умбры и асфальта (битума) — коричневой ископаемой смолы.

Набор пигментов, которым располагали старые мастера, был очень невелик по сравнению с обилием красок, находящихся в распоряжении современных живописцев. Тем не менее и из этого небольшого числа пигментов живописцы использовали далеко не все. Так, например, исследования произведений фламандской и голландской живописи XV — XIX веков показали, что художники этих школ использовали лишь двадцать пять различных пигментов, причем для отдельных периодов их количество составляло меньше половины. Так в состав палитры фламандских живописцев XV — XVI веков входили (не считая золота) одиннадцать пигментов: три синих, по два желтых, красных и зеленых, белый и черный, а живописцы XVII столетия использовали тринадцать пигментов: четыре синих, три зеленых, по два красных и желтых, белый и черный.

Пигменты Нового времени. Обзор пигментов, используемых до конца XVII века, показывает, что больше чем за полторы тысячи лет развития европейской живописи палитра художников менялась очень незначительно. XVIII век явился тем рубежом, за которым началось интенсивное обогащение ассортимента красок. Особенно это стало характерно для следующего столетия, когда производство всех художественных материалов полностью переходит из мастерской художника сначала к ремесленнику, затем к отдельным фабрикантам и, наконец, к нескольким фирмам, поставляющим свою продукцию во все страны мира. В XVIII веке готовые краски не получили еще широкого распространения. Но в следующем столетии картина резко меняется. Успехи химической промышленности привели к тому, что во второй половине XIX века в продажу стали поступать в большом количестве фабричные краски.

Палитра живописцев необычайно расширилась, появились новые названия красок, новые цвета.

Одной из первых искусственных синих красок явилась открытая в 1704 году берлинским фабрикантом красок Дисбахом берлинская лазурь; хотя промышленное производство пигмента началось с 1724 года, в первую половину XVIII века его применяли, очевидно, сравнительно редко. Однако к началу XIX века берлинская лазурь, или прусская синяя, стала одной из самых распространенных синих красок.

Столетие спустя был открыт еще один синий пигмент. На этот раз открытие было связано с попыткой заменить натуральный ультрамарин из ляпис-лазури. Необходимые исследования в этом направлении были проведены французским химиком Тенаром, но завершились они в 1804 году открытием не искусственного ультрамарина, а синего кобальта, или синей Тенара.

В 1827 году французский инженер Гимэ открыл способ производства искусственного ультрамарина и в 1830 году построил завод по его производству. Хотя повсеместное употребление искусственного ультрамарина относится к середине XIX века, Энгр, например, использовал ультрамарин Гимэ еще в 1827 году. В каталогах фирмы «Винзор и Ньютон» искусственный ультрамарин фигурирует как пигмент для масляной и акварельной живописи с 1832 года.

Наряду с производством искусственного ультрамарина на европейском рынке в начале того же столетия вновь появился натуральный ультрамарин из привозимой, на этот раз из России, ляпис-лазури.

В середине XIX века появился еще один синий пигмент, приготовленный на кобальтовой основе, — церулеум. Открытый еще в 1800 году, он получил широкое распространение в качестве художественной краски с 60-х годов XIX века.

В XVIII—XIX веках были открыты несколько зеленых пигментов. Исследование мышьяка привело в 1778 году к открытию зеленого пигмента — мышьяковистокислой меди — зеленой Шееле. Поскольку этот пигмент всегда содержит некоторое количество основной углекислой меди, цвет этой краски варьируется.

В 1797 году французским химиком Вокеленом была открыта хромовая зелень. Как прекрасную лессировочную краску водную окись хрома, известную под названием «изумрудная зеленая», начали выпускать в 1837 году. Когда же в 1859 году был опубликован патент на ее производство, изумрудная зелень стала применяться повсеместно, вытеснив с палитры живописцев все менее стойкие зеленые краски. Смешивая ее со свинцовыми белилами, получают кроющую краску — перманентную зеленую.

Одновременно с водной окисью хрома Вокелену была известна и безводная окись хрома. Однако как художественную кроющую краску ее стали применять только с 1862 года.

Открытый в 1814 году в Швейнфурте ярко-зеленый пигмент представлял собой, как и зеленая Шееле, соединение меди и мышьяка. Однако швейнфуртская зеленая, зеленая Шееле, как и другие зеленые медные пигменты, были вытеснены изумрудной зеленой и получившим распространение во второй половине XIX века, а вскоре ставшим одним из самых распространенных зеленых пигментов для художественных красок зеленым кобальтом, или зеленой Ринмана, — пигментом, открытым еще в 1780 году.

Значительно обогатилась палитра живописцев и желтыми пигментами. Помимо индийской желтой (органической желтой или желтого лака), привозимой из Индии и широко применявшейся в европейской живописи начиная с середины XVIII столетия в качестве лессировочной краски, была открыта целая серия искусственных желтых пигментов.

В XVIII столетии в Неаполе была открыта и получила вскоре широкое распространение великолепная желтая краска, получившая название «неаполитанская желтая», представляющая собой безводные сурьмяносвинцовые соли.

В 1809 году Вокеленом были получены баритовая, цинковая и хромовая желтые. Цинковая желтая широко применялась с середины XIX века, а хромовые желтые в течение всего XIX столетия.

Со временем открытые Вокеленом желтые краски были вытеснены стойкими желтыми и оранжевыми кадмиевыми красками, открытыми в 1817 году. Хотя промышленное производство желтого кадмия началось вскоре после его открытия, до середины XIX века его использовали лишь в отдельных случаях.

С середины XIX века вошла в обиход живописцев стронциановая желтая.

XIX век ознаменовался еще одним очень крупным нововведением. Впервые за всю историю европейской живописи было реализовано стремление получить белый пигмент, не уступающий по качеству свинцовым белилам, но лишенный их недостатков. Проблему создания новой белой краски для живописи удалось решить в 1849—1850 годах англичанину Леклеру. Он приготавил дешевые и неядовитые цинковые белила, белизна которых не уступала лучшим сортам свинцовых и не менялась от влияния сернистого газа. Однако нужно заметить, что акварелисты пользовались цинковыми белилами и до 1849 года. В 1834 году фирма «Винзор и Ньютон» выпускала разновидность этого пигмента под названием «китайская белая». Вместе с тем в масляной живописи цинковые белила стали применять лишь в последнее десятилетие XIX века.

В XIX веке стали применять еще одну белую — бланфикс, или баритовые белила, — открытую в 1830 году Кульманом. Вместе с тем, подобно тому как цинковые белила в смеси с мелом были обнаружены в грунте картины, датированной еще 1837 годом, в грунте картины 1817 года были найдены баритовые белила. Начиная с 30-х годов XIX века баритовые белила встречаются постоянно в грунтах картин как в чистом виде, так и в смеси со свинцовыми белилами или мелом.

С 1920 года начали выпускать титановые белила, получаемые из минерала ильменита. Хотя и редко, этот пигмент (двуокись титана) встречается на картинах, написанных после 1930 года. Позже двуокись титана стали получать по так называемому хлорному методу. Картина, в которой присутствуют титановые белила этого типа, не может быть написана раньше 1959 года.

Получившей распространение в XX веке красной краской был открытый в 1907 году и применяемый в живописи с 1912 года красный кадмий. Предложенная же в начале XIX века красная краска — йодистая киноварь — оказалась непрочной и быстро вышла из употребления.

Переворотом в красочной промышленности явилось открытие каменноугольных красителей. В 1868 году из антрацита был получен ализарин, после чего появился искусственный краплак. Более стойкий и дешевый ализариновый лак вскоре вытеснил краплак из марены. Позже появились и другие лаковые краски, но они оказались малостойкими.

Во второй половине века были получены и несколько фиолетовых пигментов: темный кобальт, описанный Сальветатом в 1859 году, светлый кобальт, известный с 1880 года, а также марганцовая фиолетовая (с 1868 г.), известная также и под другими названиями.

На рубеже XIX—XX веков при помощи некоторого изменения состава сырья и технологии его обработки было получено много новых красок: разнообразные по цвету марсы, зеленый и фиолетовый кобальт, фиолето-

вый ультрамарин, зеленая киноварь и другие. Появились в большом количестве краски, составленные из тех, которые продавались и в чистом виде. Этим составным краскам давали названия, ничего не говорящие о пигменте: небесно-голубая, Аврора, зеленая минеральная, коричневая Ван Дейка, Рубенсов гаранс, королевская желтая и многие, многие другие. Общее число названий красок на рубеже двух столетий превысило триста. При этом лишь немногие фабриканты с конца XIX века стали обозначать основной химический состав красок в каталогах своих фирм.

Пигменты русских живописцев. Древнерусские живописцы, как и их современники в Европе, пользовались красками, приготовленными на основе пигментов минерального происхождения или полученных искусственным путем.

Белыми пигментами русских иконописцев были свинцовые белила, тогда как в настенных росписях ими использовались только известковые белила. Проведенные исследования памятников древнерусской живописи показывают, что свинцовые белила присутствуют в чистом виде или в смеси с другими пигментами на всех исследованных иконах XI—XVII веков. Как и в западноевропейской живописи, свинцовые белила встречаются в виде основного и среднего углекислого свинца.

Черными пигментами были сажа, применявшаяся обычно в иконописи, и толченый древесный уголь, широко использовавшийся в настенной живописи.

Среди красных прежде всего следует назвать киноварь. Она, как и в Европе, была известна русским иконописцам двух видов — минеральная и искусственно приготовленная. Последнюю получали путем химического соединения серы и ртути согласно классическим рецептам. Можно предположить, что искусственной киноварью пользовались в более ранние периоды русской живописи. Подобно белилам, киноварь была наиболее распространенным пигментом.

Наряду с киноварью русские мастера использовали в качестве красного пигмента и сурик, получаемый пережиганием свинцовых белил. Другим очень распространенным красным пигментом были красные и красно-бурые земли, называемые обычно черленью. В качестве красной краски использовали и пережженную желтую охру.

Знали русские живописцы и красные органические пигменты растительного происхождения, получаемые из природных красителей и называемые обычно баканами.

Из желтых красок наиболее распространены были охры разных оттенков. Помимо этого в письменных источниках упоминаются желтые красители растительного происхождения из шафрана и крушины. Шафран в соединении с щучьей желчью использовали для имитации золота. Крушина, или жестер, также служила для изготовления желтых лаков: ярко-желтые лаки делались из свежей крушины, а коричневые — из высушенной коры этого растения.

Очень рано древнерусские живописцы знали и аурипигмент, его небольшие кусочки золотисто-желтого цвета и куски этого минерала с включением оранжево-красных кристаллов реальгара были обнаружены при исследовании материалов раскопок иконописной мастерской XII века в Новгороде. Известна русским иконописцам была и желтая окись свинца — белила пережженные, или блягиль.

Зеленые краски, объединяемые общим понятием «празелень», были разнообразны по составу. Свойство меди давать со слабыми органическими кислотами зеленые и голубые соли, пригодные в качестве пигментов, знали и на Руси. Однако в отличие от византийских и западноевропейских



18. Сергий и Вакх. VI—VII вв. Энкаустика.

мастеров, получавших медную ярь в виде уксуснокислой меди, русские иконописцы, судя по сохранившимся рецептам, чаще имели дело с молочнокислой медью. Ее получали, действуя на медь молочной кислотой — скисшим молоком, кислым творогом, козьим сыром, солью и медом. Получавшаяся при этом примесь казеина значительно меняла свойства и цвет яри. Она была более крошечей, и не ярко-зеленой, а зеленовато-голубой, иногда грязновато-зеленой. Однако русские мастера знали и ярь, приготовленную с уксусом. Пользовались русские мастера и привозной венецианской, или «турской», ярью. Эта краска причислялась к зеленому, но, по видимому, была ближе к голубой.

Исследования последних лет показали, что наиболее распространенным зеленым пигментом станковой и настенной древнерусской живописи была зеленая земля, или глауконит. По-видимому, значительно реже использовали русские мастера другой зеленый минеральный пигмент — малахит.

Одной из часто употребляемых древнерусскими мастерами красок была лазурь. Однако это название употреблялось как обозначение синего цвета вообще. Что же касается синих красок, то для их изготовления древнерусские живописцы широко использовали различные минеральные пигменты. Русские мастера уже в XI—XII веках знали такие первоклассные синие пигменты, как натуральный ультрамарин из ляпис-лазури и азурит.

Знали русские мастера и растительную синюю — крутик — краситель, извлекаемый путем вываривания синего сукна и получаемый из индигоносного растения, известного под названием вайда. Пользовались русские живописцы и привозным синим красителем — индиго. В более позднее время в качестве синего пигмента стали применять на Руси смальту — синее кобальтовое стекло.

В XVIII веке русские художники пользуются как местными красками, так и привозными. Существует мнение, что палитра русских художников XVIII века была весьма ограничена. Однако палитра учеников петербургской Академии художеств этого времени включала около пятидесяти различных красок, которые они постоянно использовали в работе.

Наиболее распространенными красками этого времени были следующие.

Среди белых известны были различные сорта свинцовых белил. Из русских наилучшими считались кашинские и вологодские, а также московские. Белила были немецкие, венецианские, а возможно, привозимые и из других стран. Существовали низшие сорта свинцовых белил с примесью мела.

Среди черных традиционными были приготовлявшиеся из жженой слоновой кости (в разбеле они давали желтоватый тон). Из угольных применяли, например, липу жженую, дающую синеватый тон, а из натуральных — отечественные и привозные земли (олонецкая земля, римская земля).

Красными пигментами были искусственная и натуральная киноварь, сурик (кашинский и немецкий), жженая охра, браунрот (красная земля), бакан ржевский (светлый), венецианский (темный), турецкий и другие.

Помимо разных сортов и оттенков охр (светлая, темная, толстуха) среди желтых можно назвать неаполитанскую желтую, свинцовую желтую, аурипигмент. Применяли также желтые лаки из крушины — шижгель, светлый и темный, шижгель турецкий, похожий по цвету на умбру.

Наиболее распространенными коричневыми пигментами были привозные и местные умбры (осташковская, голландская, сиенская, испанская), пережигая которые получали пигменты различных оттенков.

Зеленые пигменты — это различные медные яри (медянка, сибирская, венецианская) и натуральные зеленые земли.

Наряду с ультрамарином из ляпис-лазури русские живописцы широко использовали берлинскую лазурь, азурит, крутик французский (индиго), смальту.

Помимо красок, приготовляемых фабричным путем, в XVIII веке практиковалось производство домашних красок, которые были в ходу у «любителей художеств». Возможно, ими широко пользовались крепостные мастера, художники-самоучки и любители, живущие в провинции.

В первой половине XIX века происходит расширение местного производства красок и увеличивается ассортимент красок, ввозимых в Россию. Больше всего покупали французские, в меньших количествах — английские и итальянские, некоторые краски привозили из Китая. Поэтому краски, которыми пользовались русские живописцы XIX века, были те же, что и у европейских мастеров этого времени. Это свинцовые белила, неаполитанская желтая, желтый кадмий, краплак, кобальт, искусственный ультрамарин, зеленая окись хрома, составляющие и по сегодняшний день основную часть ярких красок. Здесь же следует назвать и такие краски, как индийская желтая, баритовые белила, хромовые желтые. Важным, хотя далеко не лучшим приобретением русских живописцев был асфальт. Благодаря красоте и прозрачности этой ископаемой смолы, она получила широкое распространение на Западе в XVIII — начале XIX века. С начала XIX столетия асфальтом стали пользоваться и русские художники, что, как известно, привело к разрушению многих картин.

Во второй половине XIX века большинство красок по-прежнему привозят из-за границы: из Голландии, Англии, Франции, Германии. Их продавали во многих русских городах, многие художники выписывали их

прямо из-за границы. Характерным как для русского, так и для европейского рынков, становится в это время изобилие новых красок, чрезвычайная пестрота их названий.

Связующее и работа красками. Методы работы красками на протяжении многовекового существования станковой и настенной живописи не оставались неизменными. Каждая большая историческая эпоха стремилась найти такие технические средства выражения в живописи, которые наиболее полно позволяли бы решать стоящие перед искусством задачи. Коренные изменения в работе красками были прежде всего обусловлены заменой связующего. Однако и при использовании одного и того же связующего техника живописи в определенные эпохи, в различных местных и национальных художественных школах, а со временем и в пределах творчества отдельных живописцев не оставалась неизменной.

Проходило время, и старые приемы, обусловленные характером красок, и прежде всего свойствами связующих веществ, начинали сковывать возможности мастеров, становились тормозом в развитии искусства. Тогда они постепенно отмирали, или видоизменялись, или резко отбрасывались наиболее яркими творческими индивидуальностями, становящимися родоначальниками новых технических традиций. Так в свое время византийские греки отказались от античной традиции письма восковыми красками, заменив их более простой в обращении темперой, которую мастера Возрождения заменили масляной живописью, претерпевшей в последующие столетия значительные изменения. Точно также дорогостоящая и трудоемкая мозаика уступила в настенной живописи место фреске, которая, в свою очередь, была заменена более простой, смешанной техникой, а затем и другими методами письма.

Энкаустика. В основе греко-римской живописи лежала техника работы восковыми красками — энкаустика. Древнейшие из дошедших до нас произведений станковой энкаустической живописи — это относящиеся к первым трем векам нашей эры погребальные портреты, получившие по месту их обнаружения название фаумских. Энкаустика была характерна и для раннехристианской иконописи, не исчезла она и с развитием темперной живописи. Под влиянием открытия памятников греко-римского мира энкаустика вновь вошла в моду в XVIII веке и увлечение ею длилось около столетия.

О составе связующего, о способе работы восковыми красками существует много противоречивых мнений. По-видимому, наряду с очищенным пчелиным и пуническим * воском (чистая энкаустика) связующим веществом пигментов в энкаустической живописи служила также смесь воска с небольшим количеством оливкового масла (восковая темпера); для придания воску эластичности к нему добавляли также смолу — хиосский бальзам, или мастикс.

Восковые краски, представляющие собой смесь соответствующим образом обработанного пчелиного воска с пигментом, очевидно, в расплавленном состоянии наносили на предварительно нагретые дощечки, служившие основой живописи. Возможно, в некоторых случаях дощечки предварительно покрывали слоем чистого воска для улучшения сцепления красочного слоя и основы. Первый слой краски, накладывавшейся на такой грунт, был общим фоном. Затем делался черной краской рисунок, иногда давался дополнительный тон под лицо, волосы, одежду и уже по нему прорабатывались отдельные детали. Предположение, что некоторые фаум-



19. Липпо Мемми. Мария Магдалина. Первая пол. XIV в. Фрагмент. Исполнение инкарната в технике штриховки.

ские портреты написаны на подмалевках, выполненных темперными красками, пока не получило подтверждения.

Указания античных авторов и фактура живописи фаюмских портретов показывают, что краски наносились щетинными кистями и нагретым металлическим инструментом — каутерием. При работе чистой энкаустикой мазки получались крупными, пластически четко выраженными, а в случае

письма восковой темперой — мелкими и более слитными. Несмотря на ограниченное число красок, которыми пользовались мастера фаюмского портрета, они достигали большого разнообразия оттенков, смешивая основные цвета — белый, желтый, красный и черный.

Раннехристианская энкаустическая живопись — иконы, написанные в Византии, Северном Египте и Малой Азии — отличалась в техническом отношении от фаюмских портретов. Это были произведения со вполне сложившимися, технологически отработанными приемами, лучшие образцы которых отмечены высоким профессиональным мастерством исполнения. Краски на восковом связующем здесь наносили кистью, в жидком состоянии и, судя по характеру мазка, очень быстро, с незаметным переходом друг в друга. Большие плоскости фона и одежд покрывали краской за один-два раза и легко прописывали белилами. Лепка лица велась очень уверенно и энергично в несколько слоев, с участием нескольких красок, в результате чего детали лица получали более высокий рельеф мазков (рис. 18).

Темпера. Параллельно с развитием настенной живописи и миниатюры в византийском искусстве сложился своеобразный тип станковой живописи — икона, истоки которой восходят к позднеэллинистической живописи. Эту преемственность в древнейших из дошедших до нас христианских иконах можно видеть и в единой для тех и других технике исполнения — энкаустике. Со временем, однако, византийские мастера отказываются от этой техники и переходят в иконописи к темперной живописи.

Темперная живопись господствовала не только в Византии. В странах Западной Европы, например в Италии, ею пользовались еще в XVI веке, а в России — до конца XVII столетия. Но подобно тому как энкаустика не исчезла с появлением темперы, так и классическая темпера применялась еще долго после того, как живописцы стали переходить к масляной живописи. Темперой писали самые выдающиеся мастера итальянского Возрождения. Как показали лабораторные исследования, краски на темперном связующем применялись в комбинации с масляными в итальянской живописи еще в XVII веке. В XVIII веке классическая темпера становится уже редким явлением.

Одно из ведущих мест занимала темпера и в настенной живописи. В этом качестве ее широко использовали в Западной Европе и в Византии, в странах Восточной Европы и на Руси, где она применялась как самостоятельно, так и в сочетании с фреской.

Понятие «темпера» среди живописцев первоначально обозначало любую смесь, служащую связующим для красок. Однако со временем под темперой стали подразумевать только те краски, связующим которых были водные эмульсии составных частей яйца (белка или желтка), а также водные растворы животного или растительного клея. Так Ченнино Ченнини (рубеж XIV—XV веков) описывает два вида темперы: одну, состоящую из цельного яйца (желтка и белка) и сока побегов фигового дерева (фигового молока), применяемую в настенной живописи, и другую — из яичного желтка, универсальную, используемую при работе на стене, доске, железе.

К чему же сводилась работа темперой? Прежде всего нужно подчеркнуть, что темперная живопись старых мастеров была многослойной. Поэтому художественный замысел живописца мог быть воплощен целиком лишь в том случае, если были выполнены с начала до конца все строго предусмотренные правилами операции. На подготовленную под живопись доску в пределах контуров рисунка мастер наносил краску, покрывая ею ровным слоем отдельные участки в границах каждого тона. Этот процесс проходил в определенной последовательности: сначала писали фон и окру-



20. П. Перуджино. Мадонна с младенцем. Конец XV в. Фрагмент.
Живопись по белому грунту без цветного подмалевка.

жающую обстановку — пейзаж, архитектуру, одежды, а затем обнаженные части тела. Темпера не совместима с пастозным письмом, так как нижние слои легко размываются, если они хорошо не просохли. Поэтому при работе темперой каждый последующий слой наносили лишь после того, как просыхал предыдущий. Дело упрощалось благодаря тому, что темперные краски быстро сохли, а последовательная расколеровка поверхности позволяла практически не прерывать работу.

Работа темперными красками сводилась к следующим технологическим операциям. Сначала составляли колера, то есть смеси красок, имеющие строго определенное назначение. Прежде всего готовили состав для первой прокладки по грунту на месте обнаженных частей тела; обычно в него входили охра, зеленая земля и черный пигмент, хотя состав мог



21. Феофан Грек. Богоматерь Донская. 1392 г. Фрагмент.
Охрение по санкирю.

значительно варьироваться. Затем готовили состав чаще из смеси черной с темной охрой или умбры с болюсом для обозначения черт лица. Вслед за этим составлялась телесная краска, состоящая из смеси, в которую могли входить охры разных оттенков, свинцовые белила, киноварь.

После того как все колера были составлены, приступали к живописи. Традиция исполнения инкарната — обнаженных частей тела, — восходящая к византийскому средневековью, заключалась в работе по темному оливково-коричневому подмалевку, с постепенным его высветлением, сна-



22. Богоматерь Великая Панагия. XII в. Фрагмент. Исполнение инкарната мелкими мазками, положенными рядом друг с другом.

чала тем же колером с добавлением телесного, затем чистым телесным колером и, наконец, телесным колером, разбавленным белилами для получения более светлого тона. На выступающих частях тела тон делался еще более светлым. При этом каждый наносимый слой краски тщательно ступшевывался по краям с нижележащим, благодаря чему создавались незаметные переходы и мягкая лепка объема.

Классический прием этой техники письма — «Богоматерь Владимирская» (рис. 1).

Принцип исполнения одежд оставался тем же, хотя техника письма была несколько проще. Прежде всего делали прокладку основным тоном (красным, синим, зеленым и т. д.). Более светлым колером — смесью той же краски с белилами — писали светлые участки. Той же, но более темной краской, нанося ее более тонким слоем в местах, где должны быть тени, писали складки. Наконец, самым светлым колером наносили света. Живопись заканчивали нанесением мазков чистых белил.

Хотя византийская основа технических знаний западноевропейских и русских живописцев несомненна, средневековая темперная живопись не была единой в своей технической основе. В более или менее классической форме старовизантийская традиция сохранялась дольше всего, помимо самой Греции, в странах Балканского полуострова и в русских землях, охватив обширную территорию от афонских монастырей и Крита на юге до Новгорода и Ярославля на севере. В то же время в Западной Европе, например на территории Италии, начиная с XIII века развиваются довольно самостоятельные художественные школы, во многом изменившие традициям Византии. В Центральной Европе, например в землях Чехии, Саксонии, Тюрингии, произошло своеобразное скрещивание западных и византийских традиций.

В отличие от византийских, а также балканских и русских мастеров, принявших в целом ту же систему живописи, итальянцы пользовались иным живописным приемом. Инкарнат в итальянских картинах XIII—XV веков строился путем нанесения значительно более светлого зеленого подмалевка — зеленой земли в чистом виде или в смеси со свинцовыми белилами, — перекрываемого одним или несколькими слоями розового и желто-зеленого цветов. Вместо сплошных заливок охрой по темному подмалевку, как делали мастера византийской школы, итальянцы добивались эффекта объема с помощью штриховки кончиком кисти короткими перекрещивающимися мазками, красками, основу которых составляли свинцовые белила (рис. 19). Этот принцип письма был характерен для мастеров, работающих в различных художественных центрах Италии на протяжении двух столетий, вплоть до Перуджино и Рафаэля.

Примерно с середины XV века итальянские живописцы начинают отказываться от этого приема и переходят в живописи инкарната к совершенно иной манере — письму очень светлой охрой по белому грунту и широким завершающим мазкам свинцовых белил на выпуклых участках лица (рис. 20). Однако оба метода письма (даже в произведениях одного и того же мастера) можно видеть еще и в XVI веке.

Говоря о составлении колеров мастерами средневековой западноевропейской темперной живописи, следует подчеркнуть, что характерной их особенностью было то, что все пигменты (за исключением живописи инкарната) употреблялись здесь, как правило, в чистом, наиболее сильно выраженном по цвету виде. Их смешивали только с белилами, иногда с угольной черной и почти никогда не смешивали между собой (исключением являлись составные зеленые). Составные краски на старых картинах оказываются, как правило, позднейшими записями.

Конечно, за многовековую историю древнерусской темперной живописи технические приемы иконописцев менялись. Вместе с тем основные принципы, унаследованные ими от Византии, — желтковое связующее, многослойность и очередность письма, живопись в течение недолгого периода по светлому подмалевку, а затем построенная на принципе высветления темного санкиря — оставались постоянными несколько столетий.

Обнаженные участки тела изредка уже в XIII веке — а начиная с XIV постоянно — писали по предварительно положенному санкирю, темному фону коричнево-зеленого цвета разных оттенков, поверх которого



23. Георгий. XII в. Фрагмент. Образец бессанкирной живописи.

более темной краской делали тонкий линейный рисунок. По сделанной подготовке прокладывали в несколько слоев телесный колер, что в русской терминологии называлось охрением. Оставляя по краям санкирь, который соответствовал наиболее глубоким теням, постепенно высветляли выступающие участки тела, с помощью чего и лепилась форма (рис. 21). В ранних произведениях встречается система наложения «румян», как правило, кинноварью. Границы между слоями охрения и подрумянки стусшевывали, получая при этом невидимые глазом переходы. На выпуклых местах дета-

лей лица или тела наносили чистыми белилами блики — «движки», или «оживки». В завершение всего черты лица прорисовывали коричневым контуром. Реже в древнерусской живописи использовался прием передачи объема обнаженных участков тела с помощью нанесения мелких мазков, накладываемых рядом друг с другом (рис. 22).

Довольно подробное описание составления колеров и процесса личного письма сохранилось в одном из русских иконописных подлинников второй четверти XVII века: «Вохра да киноварь, да чернила. А если хочешь темнее, прибавь той же вохры да черлени, да чернил: это есть санкирь. Состав первой вохры: вохра да киноварь, да белила. Состав второй вохры: вохра да белила. А поттин составляй на раковине: в другую [т. е. во вторую.— Ю. Г.] вохру прибавляй белил. Ведати подобает и как лица писать. Сначала посанкирь по лицу жиденько и легко, потом сплавь погуше. Яйца клади немало, чтобы знамя [т. е. рисунок.— Ю. Г.] было видно. А когда санкирь просохнет, раствори первой вохры, но яйца клади немного. Да пометь лица. А как просохнет, прибавь яйца, да сплавь, да вытени тенно. А как вытенишь, опиши багром, киноварью подрумянь, да иззатинь. Да вторую вохру раствори и наложи, также сплавь да иззатинь тенно. Да раствори белил и по сильным [т. е. светлым.— Ю. Г.] местам движ двигай, да и морщинки пометь. Да подтену составь, да сплавь, да и вытени. Да в тот же подтен прибавь белил да отживи по сильным местам, куда движ лежит и морщины. Если хочешь светлее, больше прибавь белил».

Первым поколениям древнерусских иконописцев был хорошо известен и способ письма по светлым подмалевкам без темного санкиря. Этим приемом написаны многие произведения, датируемые XII и частично XIII веками (рис. 23). По белому грунту наносили слой телесного цвета — светлый подмалевок с преобладанием свинцовых белил (в некоторых случаях, возможно, с небольшим добавлением киновари). Поверх этого слоя зеленой землей писали теневые участки, чем и завершалась живопись, включая, разумеется, отделку деталей, глаз, рта и т. д.

В процессе личного письма, как по темному санкирю, так и без него, русские мастера пользовались составными колерами. Часто прибегали они к составлению смесей и при письме доличного. Что касается чистых красок, их использовали главным образом в лессировках.

Темперная живопись средневековья не исчерпывается применением связующего, приготовленного на основе желтковой эмульсии — яичного желтка, тщательно отделенного от белка и разведенного водой, с добавлением уксуса или вина (на юге), пива (на севере) и кваса (на Руси). Хотя краски, стертые на яичном белке, камеди (гумми) или животном (мездровом или рыбьем) клее, употреблялись византийскими, русскими, итальянскими и другими западноевропейскими мастерами главным образом в книжной миниатюре на пергаменте и бумаге, нужно помнить (особенно важно это учитывать при реставрации и определении связующего аналитическим путем), что некоторые пигменты и в живописи на доске не рекомендовалось стирать с яичным желтком. Не рекомендовалось затирать на желтке пигменты, содержащие серу (киноварь, ультрамарин), а также синие и голубые пигменты. Обычно эти краски стирали на яичном белке, животном клее или камедях.

В странах Северной Европы, особенно в Нидерландах и в Германии, в XV—XVI веках была широко распространена живопись клеевыми красками на тонком незагрунтованном льняном холсте.

Широко распространена была в этом регионе в эпоху средневековья клеевая живопись и при росписи интерьеров. Пользовались ею, по-видимому, непосредственно при работе на стенах, но, вероятно, чаще для росписи деревянных панелей, стационарно укрепляемых на потолках и стенах здания (рис. 24). Хорошо была известна клеевая живопись в древнем мире: использовали ее в памятниках архитектуры на Ближнем Востоке и в Средней Азии, где связующим служили камеди — смолы фруктовых деревьев.



24. Ангел. Около 1200 г. Фрагмент живописи на деревянной основе из ц. в Сюддре (о. Готланд).



25. Константин и Елена. Фрагмент клеевой росписи XII в. из Софийского собора в Новгороде.

Знали эту технику и в средневековой Руси, но, по-видимому, в чистом виде ее применяли нечасто (рис. 25). Вместе с тем клеевое связующее (отвар зерен злаковых растений) древнерусские стенописцы широко использовали при завершении росписей, начатых в технике фрески. В XVIII веке клеевая живопись получила очень широкое распространение в настенных росписях дворцовых интерьеров и частных особняков.

В средневековой Европе существовали художественные школы, мастера которых не только игнорировали желтковое связующее (к ним принадлежали главным образом живописцы, работавшие севернее Альп, широко применявшие клеевую темперу и масло), но и руководствовались принципиально иным методом ведения живописного процесса, подробно изложенным в трактате Теофила (начало XII в.). Это живопись, не знающая ни темного подмалевка, ни желтых и коричневых охрений, с тенями, накладываемыми поверх телесного колера. Произведения, в которых инкарнат строился по светлому подмалевку, а чаще непосредственно по белому грунту колером телесного цвета, слегка подвеченными или чистыми белилами, встречаются во многих художественных школах европейского континента. Этот технический прием, прослеживающийся в живописи начиная с XII века, восходит к наиболее ранней фазе византийской живописи, развивавшейся под непосредственным влиянием восточно-эллинистического искусства и сохранившей многое из его технологических приемов. В этом отношении достаточно вспомнить отсутствие темных подмалевков в фаюмских портретах и в произведениях раннехристианской энкаустики, ведущее значение в них свинцовых белил в инкарнате и общий светлый колорит.

Масляная живопись. Развитие масляной живописи не носило эволюционного характера в смысле постепенного перехода от темперного связующего к масляному, и, конечно, это не был переворот, совершенный в начале

XV века Яном ван Эйком, которому легенда приписывала изобретение новой техники. Высыхающее растительное масло употребляли еще в античности. О его использовании для живописи говорится в старейших сборниках рецептов раннего средневековья. А указания Теофила (начало XII в.) об использовании масла в качестве связующего вещества для красок, применявшихся в живописи, не оставляет места сомнению относительно существования масляной живописи уже в это время. Вместе с тем столь же очевидно, что по чисто техническим причинам она не имела в это время широкого распространения, поскольку еще не были известны способы приготовления быстро высыхающих масел. Решающий шаг в технологии обработки растительного масла был сделан, вероятно, на рубеже XII—XIII веков, когда был открыт способ приготовления прекрасного связующего для красок: варка с известью очищала масло от посторонних примесей, выдерживание на солнце уплотняло его и отбеливало, а добавление свинцовых белил делало его сиккативным, то есть быстро сохнущим. Не случайно именно к XIII веку относятся многочисленные письменные свидетельства применения масляной живописи в разных странах Северной Европы, а начиная с XIV века — и на территории Италии (свидетельства, подтверждаемые сегодня данными лабораторных исследований).

Сохранившаяся на территории Норвегии большая группа произведений станковой масляной живописи XIII — первой половины XIV века, имеющая стилистические аналоги в искусстве ряда европейских художественных школ, подтверждает, что масляную живопись хорошо знали в это время в странах бассейна Балтийского и Северного морей. По-видимому, не подлежит сомнению, что технологические принципы этой живописи, отличающие ее от византийской ветви восточно- и южноевропейского искусства, совершенствовались и развивались, пока не достигли, наконец, своего классического завершения в нидерландском искусстве начала XV столетия. Во всяком случае, технологическое исследование произведений норвежской живописи неопровержимо свидетельствует о том, что истоки не только техники масляной живописи нидерландцев, но и самого принципа ведения ими живописного процесса следует искать в станковой живописи романского и раннеготического искусства Северной Европы.

Европейские живописцы применяли в качестве связующего льняное, ореховое и конопляное масла. На севере чаще пользовались льняным маслом, на юге охотно писали на ореховом. В конце XVII века вошло в употребление маковое масло. В некоторых источниках упоминается, что в XVI—XVII веках использовали помимо жирных эфирных масел. В 30-х годах XIX века в качестве связующего стали применять смолу — копайский бальзам, а также смесь его с воском.

Работа красками нидерландских мастеров XV века сводилась к тому, что по нанесенной на грунт имприматуре они делали подмалевок, покрывавшийся затем многочисленными лессировками. Основываясь на письменных источниках, немецкий исследователь и художник Э. Бергер пришел к неправильному, но получившему широкое распространение мнению, что этот подмалевок делался темперой, а лессировки — на масляно-лаковом связующем. Однако лабораторные исследования красок, взятых с произведений ван Эйка, его современников и последователей, позволяют утверждать, что для приготовления связующего вещества красок эти живописцы использовали сиккативное масло, содержащее в некоторых случаях дополнительные компоненты. В основе нидерландской живописи XV века лежит известный метод многослойного письма, как правило, чистыми красками в лессировках и в смеси со свинцовыми белилами в нижних слоях, однако применяемый в значительно более сложной комбинации, нежели в темперной живописи. Так, например, чтобы получить синий цвет одежды,



26. Ян ван Эйк. Мадонна каноника ван дер Пале. 1436 г. Фрагмент картины и его рентгенограмма.

поверх одного или двух непрозрачных слоев свинцовых белил с азуриком прокладывали два слоя, включающих натуральный ультрамарин — нижний, менее прозрачный, содержащий небольшое количество свинцовых белил, и верхний, представляющий лессировку чистым ультрамарином. Характерно, что три нижних слоя — масляная краска, а верхний — на водорастворимом связующем. Аналогичен и принцип работы зелеными, когда по двум или трем слоям смеси малахита со свинцовыми белилами делалась лессировка чистым резинатом меди. Первые два слоя — на масляном связующем, лессировка — на природной смоле.

Из приведенных примеров видно, что сиккативное масло было основным связующим для нижних слоев живописи, тогда как лессировки готовились на лаках (сиккативное масло и смола) и смолах (резинат меди и коричневые органические красители) или на водорастворимом связующем (ультрамарин).

Вместе с тем нужно отметить, что сиккативное масло применялось в качестве связующего не всегда в чистом виде. Исследование произведений этой школы показало, что для приготовления некоторых красок использовалось эмульсионное связующее — животный белок (чистая желатина типа рыбьего клея), смешанный с сиккативным маслом.

Сложная система перекрывающих друг друга непрозрачных, полупрозрачных и прозрачных слоев сохраняется в живописи северных мастеров и позже. Нужно, однако, заметить, что такой способ письма был характерен лишь при выполнении одежд. Тело писалось в один слой, обычно свинцовыми белилами с примесью киновари. Построение инкарната особенно хорошо видно при сравнении произведения с рентгенограммами, показывающими, что объем строится не из глубины, как было принято при работе темперой по методу высветления, и не в подмалевке, что станет

типичным при последующем развитии живописной техники. Форма создается на поверхности слоя телесного цвета с помощью тонких лессировок, не фиксируемых рентгенограммой (рис. 26). Поэтому в живописи северных мастеров наименьшая толщина красочного слоя оказывается на лицах и других участках обнаженного тела.

Несмотря на то что желтковая темпера в Италии была распространена еще в XVI веке, в XIV столетии здесь наметился перелом, определивший дальнейшее развитие итальянской станковой живописи. Нарождающемуся искусству становилось все труднее укладываться в рамки средневековых канонов. Не удовлетворялось оно и техническими возможностями темперной живописи, которая, несмотря на многие достоинства, перестала устраивать живописцев, изощривших художественное зрение и начавших искать для выполнения своих замыслов более совершенную и менее сковывающую технику.

Материалом, который придал краскам совершенно новые качества и удовлетворил художников в отношении почти неограниченных возможностей передачи действительности, явилось высыхающее растительное масло. Стертые на нем краски оказались свободны от недостатков темперы, а работа ими была несравненно более простой.

На территории Италии чисто масляной живописи в течение долгого времени предшествовала смешанная, или комбинированная, техника. Обычно полагали, что при этом живопись начинали желтковой темперой, а заканчивали красками, стертыми на масле. Однако проведенные исследования показали, что это не так.

Масляное связующее встречается на произведениях итальянской живописи начиная с XIII столетия, сначала, как правило, лишь в соединении с зеленым пигментом — резинатом меди. Для произведений XIV века становится характерным применение промежуточного слоя масла по гипсовому грунту или тонкого слоя имприматуры из свинцовых белил, стертых на масле. Особенно часты случаи применения масла в качестве связующего вещества в XV веке: для художников кватроченто смешанная техника была уже обычным явлением. Оставаясь многослойной, итальянская живопись этого периода представляет собой очень сложное чередование слоев на разном связующем. В исключительно сложных комбинациях использовали масло и темперу итальянские живописцы эпохи маньеризма.

Исследования последних лет позволяют прийти к убеждению, что лишь немногие произведения итальянских мастеров XVI века могут быть определены как чистая масляная живопись. Только начиная с XVII столетия в отношении итальянской живописи можно говорить об ограничении использования темперного связующего.

Масляная живопись в Италии не стала, подобно средневековой темпере, чем-то незыблемым и каноническим в отношении технических приемов. Работая в традиционной технике, основанной на использовании перекрывающих друг друга красочных слоев, итальянцы называли эту манеру фламандской. Однако эта манера постепенно была вытеснена способом, получившим в Италии название «меньера модерна», а за ее пределами — «итальянская манера». Новая манера письма заключалась в замене тонкой и многослойной живописи так называемым импасто, то есть более пастозным, корпусным письмом. Признаки новой манеры раньше всего проявились у венецианцев. На долю же Джорджоне и Тициана выпало совершить в технике живописи переворот, который определил последующее развитие европейской живописи.

Отступление от фламандской манеры у итальянцев начинается с приготовления грунта, который, как уже говорилось, постепенно превращался из белого в цветной — сначала в светлый, а затем во все более темный.

На светлых, нейтрального тона грунтах писать начинали с того, что по сделанному рисунку наносили подмалевок белилами, подцветочными землями (охрой, умброй, зеленой и т. п.), создавая форму. Полутени прописывали очень тонким слоем, как правило, в холодном тоне. Просушив как следует эту подготовку (пастозное и полупастозное письмо нуждалось в длительной сушке), прописывали света в локальных тонах в расчете на последующую лессировку. Аналогичным образом поступали с рефлексами в полутенях, особенно в живописи обнаженного тела. Живопись заканчивали полупрозрачными и прозрачными лессировками. Лессировки не всегда были тонирующими (уточняющими цвет), выравнивающими колорит или смягчающими контрасты. Играли они и роль моделирующего начала: такие лессировки наносились по полупросохшему подмалевку и «сплавляясь» с ним, делались менее прозрачными. Часто по темным фонам наносили лессировки с примесью белил. Таким способом, например, писали кружева и стекло.

Перейдя к работе на более темных грунтах, подмалевок часто выполняли в двух цветах — белом и темном, наносившихся пастозно в светах, значительно тоньше в полутенях и совсем тонко в тенях, используя при этом цвет грунта. Таким образом при работе как на темных, так и на светлых грунтах живописный процесс распадался на две четкие фазы: на первой создавалась форма, а на второй — колорит.

Живопись итальянского барокко, в основе которой лежала работа по очень темным грунтам, исходила из корпусного прописывания светов белилами и вариации глубоких теней прозрачной темной лессировочной краской. Полутени создавались за счет распределения наслоений светлых красок по темному грунту. Этот прием был типичен для живописи не только в Италии, но и за ее пределами — во Франции и в Испании; он перешел и на север, где Рембрандт завершил переход пластической формы Ренессанса к форме, построенной на богатстве светотени.

Разумеется, в пределах нанесения каждого слоя живописцы работали в соответствии со своей творческой индивидуальностью, используя тот или иной прием, наиболее полно отвечающий их замыслу и темпераменту. Например, подмалевок мог быть плоским и гладким или высоким и рельефным, сохраняющим все следы проложившей его кисти; форма могла быть основана на постепенном утмнении белил при переходе к полутеням и теням или создаваться за счет постепенного утоньшения слоя белил, сходящего в конце концов на нет. Но основная схема при этом соблюдалась очень строго, и последовательность всего живописного процесса выполнялась, как правило, неукоснительно.

В XVIII веке структура построения красочного слоя значительно упрощается. Прежде всего, были провозглашены господство на палитре светлых и холодных красок и отказ от темных грунтов барокко. Во второй половине этого столетия возникла новая манера, новое понимание лессировок, наносимых широкими плоскостями. Эта техника имела успех во Франции и благодаря Давиду заслужила признание.

В начале XIX века, когда перестали писать по цветным грунтам, вновь вернувшись к белым, возник почти неизвестный до этого новый тип подмалевок, при котором монохромная форма создается с помощью серых или коричневых тонов (смесь белил с черной или с цветными землями). Как правило, такой подмалевок тщательно прописывается, но не играет решающей роли в оптическом построении картины (во всяком случае, сознательно не учитывается). Его функция — не действовать совместно с верхним красочным слоем, как у мастеров предшествующей эпохи, а лишь в том, чтобы облегчить живописцу завершающий этап в создании картины. Когда одновременное построение и формы, и колорита представляет для живо-

писца известную трудность, такой способ письма позволяет завершить произведение, «не замучивая» живописи.

Старые мастера всех периодов и школ создавали свои произведения «изнутри», начиная строить изображение с первых красочных слоев, наносимых на грунт. В противоположность этому приему в XIX веке появились произведения, состоящие из более или менее единого непрозрачного слоя. Приверженцы этой манеры не проявляли большой склонности к виртуозному прозрачному письму, характерному для венецианцев, фламандцев и голландцев. Мастера этого времени, начиная с Констебля, искали пространственную глубину в пастозной и полупастозной живописи, неровная фактура которой заставляет играть свет на многочисленных отражающих его поверхностях. Эта техника непрозрачного письма в сочетании с разделением мазков чистой краски и лежала в основе открытий импрессионистов.

Со временем живописцы приходят к отрицанию вообще всякой системы. Стремясь непосредственно с натуры передать мимолетный эффект, состояние природы, настроение, художник наносит один слой краски на грунт, темную краску — на светлую, или, наоборот, счищает краску, или наслаивает ее. Рассчитывая на рассмотрение картины в целом, отдельные мазки не стусеживаются. Картина должна быть наполнена целиком светом, который уже не концентрируется на отдельных фрагментах, как у старых мастеров. Начиная с импрессионистов, живописный процесс окончательно перестает вестись по определенным стадиям технологического порядка и каждый кусок холста, с точки зрения классической живописи, представляет собой хаотическое нагромождение красок, несущих, однако, все основные элементы живописи — рисунок, форму и цвет. Вместе с тем эти элементы создаются не последовательно один за другим, а одновременно. В результате момент завершения картины всегда несколько условен: художник может остановить живопись на какой-то стадии или продолжить ее. При этом произведение (особенно у крупных мастеров) сохраняет свою эстетическую ценность.

«Письмо из масла» было известно на Руси еще до начала XVIII века, когда масляная живопись заняла господствующее положение в русском искусстве, предоставив темперу мастерам, работающим в сфере церковного искусства. Уже в XVI веке рецепты приготовления масла для стирания на нем красок встречаются в русских иконописных подлинниках. В XVII столетии появились на Руси и мастера парсунного (портретного) письма; возник самостоятельный вид живописи — парсуна — уже значительно отличавшийся от икон по материалу: холст вместо дерева, иной состав грунта, а со второй половины XVII века — применение масляных красок вместо желтковой темперы.

Первые русские мастера масляной живописи проходили обучение у заезжих иностранных художников, позже посылались в Европу. Поэтому среди произведений первых десятилетий русской масляной живописи мы не обнаружим в техническом отношении чего-либо принципиально нового, что отличало бы их от картин, создаваемых в мастерских европейских художников.

Русские мастера XVIII века работали в классической манере европейских живописцев предшествующего столетия. По цветному или тонированному грунту жидкой краской, близкой по цвету к грунту, делался рисунок. В корпусно или полукорпусно выполненном подмалевке, контрастирующем по цвету с грунтом, создавались форма и обобщающая характеристика в цвете. По просохшему подмалевку жидкими красками уточнялись цветовые отношения. Работа завершалась тонкими прописками, обычно лессировочными красками.

В XVIII веке наряду с традиционной многослойной живописью, основанной на строгом разграничении отдельных этапов живописного процесса, все шире применяется манера *alla prima* — однослойное письмо, основоположником и виртуозным мастером которого был Рубенс. Со временем появляется метод исполнения картин частями (и не только для крупноформатных произведений), получивший особенное распространение в XIX веке. Этот прием работы можно видеть на незаконченных полотнах многих русских и западноевропейских мастеров.

Распространение метода письма *alla prima*, вызвавшего появление медленно сохнущих красок, привело к работе «по сырому». Работа обычно начиналась с легкой лессировочной подготовки коричневым тоном (иногда только в тенях), причем часто делались лишь обобщенные формы и распределялись светотени. Иногда работу начинали с подмалевка, выполненного в ослабленном локальном тоне, часто остающемся нетронутым в полутонах. Лессировки постепенно теряли чистоту и прозрачность, в тенях начинали писать корпусными красками; часто накладывали корпусно лессировочные пигменты. В конце XIX века по мере все большего увлечения «живописностью» технические приемы отдельных мастеров усложняются, становятся многообразнее. От отделки деталей художники переходят к общению форм, свободной манере, выражающейся, как правило, в крупном рельефном мазке.

Эволюция технических приемов построения красочного слоя, выразившаяся в конечном счете в переходе от многослойной живописи к письму *alla prima*, характеризовалась и изменением отношения живописцев к обработке красочной поверхности. Проблема индивидуальной манеры, почерка мастера, живописного мазка, то есть создания и способа обработки живописной поверхности, ее фактуры, возникла лишь в эпоху Возрождения. Индивидуальное, то есть то, что не должно было иметь места в живописи согласно этическим и эстетическим нормам предшествующих эпох, становится с XVII века не только очевидным, но намеренно демонстрируется как своеобразный признак артистизма.

Фактура — это специфика живописной поверхности, обусловленная особенностью наложения краски. Движение кисти, столь же неповторимое, как почерк человека, передает характер живописца, его темперамент, то как он ощущает материал, которым работает. Характер фактуры произведений классической живописи — это прежде всего манера писать подмалевки. Именно здесь проявляются все особенности работы кистью, поскольку завершающие живопись прописки и лессировки не меняют обычно фактуры подмалевка. Фактура красочной поверхности во многом зависит от инструмента, находящегося в руках живописца. Больше того, инструменту принадлежит далеко не последняя роль в эволюции фактуры. Это так же очевидно, как и то, что новые технические устремления живописцев вызвали к жизни появление новых инструментов или изменение старых. Так, например, пуантилисты, используя оптическое разложение цвета, ввели в употребление плоские кисти, с помощью которых удобно было класть на холст рядом друг с другом плоские мазки чистой краски. В дальнейшем плоские кисти оказали определенное воздействие на технические приемы многих живописцев. Когда Курбе применил впервые мастихин, это также не осталось незамеченным — появилось средство выражения, совершенно по-новому формирующее живописную поверхность и сильно повлиявшее на живописную технику XX века.

Выявление индивидуальных технических особенностей организации красочной поверхности может дать обширный материал для определения подлинности произведений, разоблачения фальсификаций, идентификации неизвестных картин с достоверными произведениями мастера, то есть

служить одним из надежных средств атрибуции. После того как экспериментально была доказана индивидуальная неповторимость живописного почерка, появилась возможность не только сказать, когда и где было создано произведение, но и установить его автора.

Несмотря на то что масляная живопись — наименее пригодная техника для работы на стене, она была хорошо известна в Западной Европе еще в XIII веке, хотя, по-видимому, применялась тогда нечасто. Однако в эпоху Возрождения масляными красками на стене писали уже многие выдающиеся итальянские живописцы. Особенно широкое распространение в Западной Европе техника масляной настенной живописи получила в XVIII—XIX веках. В XVII веке она проникает в Россию, где ее используют сначала для декоративных росписей в дворцовых сооружениях, а в последующее время особенно широко при поновлениях древнерусской живописи предшествующих эпох. В XVIII веке масляная живопись широко использовалась в росписях дворцовых и церковных сооружений.

Работа масляными красками на стене практически не отличалась от принципов письма в станковой живописи. Основная специфика заключалась здесь, как уже говорилось, в предварительной обработке стены, которую до начала работы рекомендовалось насыщать горячим маслом со смолами. Поскольку бликующая поверхность масляной живописи мало отвечала монументальному характеру настенных росписей, делая их трудно рассматриваемыми, в Новое время к краскам стали примешивать воск, растворяя его, как правило, в скипидаре, что способствовало получению матовой поверхности.

Фресковая живопись и ее разновидности. Часто, даже в специальной литературе, всю настенную живопись, выполненную до начала XVIII века, называют фресковой. Вместе с тем понятие «фреска» в техническом отношении вполне однозначно и не является синонимом настенной живописи вообще.

Понятие «фреска» происходит от итальянского «фреско» (свежий) и означает живопись, выполненную по свежей, то есть сырой, известковой штукатурке красками, разведенными на чистой воде (в терминологии древнерусских мастеров — «письмо по сырому»). Этот вид живописи итальянцы называли также «буон фреско», то есть хорошая, истинная фреска, в отличие от техники «фреско секко», когда связующим красок является гашеная известь, а живопись ведется не по сырой, а выстоявшейся, сухой известковой штукатурке, предварительно смоченной водой. На Руси эта техника именовалась «письмом по сухому», а в странах немецкого языка — «известковой живописью» (или живописью на извести). Кроме того, во всех регионах, где использовали эти виды живописи, мастера знали и так называемую смешанную технику, когда начатая в технике истинной фрески или «фреско секко», живопись заканчивалась красками на органическом — желтковом или клеевом — связующем.

При работе в технике фрески пигменты затирают и разводят чистой водой, без всякого связующего. Связь пигмента с грунтом происходит при этом за счет вяжущих свойств гидрата окиси кальция. Содержащаяся в слое штукатурки избыточная вода растворяет гидрат окиси кальция, который смешивается с разведенной в воде краской. При этом частицы пигмента оказываются окруженными уже не чистой водой, а насыщенным раствором гидрата окиси кальция. В процессе интенсивного поглощения воды стеной и испарения ее с поверхности, а также поглощения углекислого газа из воздуха, из насыщенного раствора происходит выпадение карбоната кальция, или углекислой извести. В результате этого процесса перемешанные с зернами кристаллической извести частицы пигмента



27. Роспись Троицкого придела ц. Успения Богоматери в с. Арбанаси (Болгария) 1704 г. Живопись по темному подмалевку. Деталь и ее фрагмент.

оказываются прочно закрепленными на грунте и прикрытыми сверху прозрачной пленкой сросшихся кристаллов углекислой извести. Из сказанного ясно, что встречающиеся в литературе указания на то, что во фреске пигмент проникает или всасывается в грунт (в штукатурку), ошибочно. Столь же ошибочным является и определение техники фрески на шлифах поперечного сечения по наблюдаемому якобы проникновению частиц пигмента в штукатурку. В грунт (штукатурку) в действительности всасывается только вода. Отдельные частицы пигмента могут лишь попасть в поры и микротрещины штукатурки, могут быть вдавлены в нее кистью, тогда как основной красочный слой, находящийся под прозрачной поверхностной пленкой углекислого кальция, представляет собой описанную выше структуру — частицы пигмента, сцементированные углекислым кальцием на поверхности грунта.

Если вслед за первым красочным слоем быстро (пока карбонизация на поверхности еще не завершилась) наносится второй слой красок, процесс повторяется; насыщенный раствор гашеной извести смешивается с вновь нанесенным красочным слоем, известь карбонизируется и связывает частицы пигмента между собой и с предыдущим слоем. Таким образом быстро протекающий процесс образования пленки углекислого кальция и закрепления красочного слоя на поверхности штукатурки дает возможность наносить повторные слои живописи, не размывая нижележащие, что позволяет при работе в технике фрески широко пользоваться лессировками. Вместе с тем, чем гуще наносится краска, чем больше ее слоев наносится друг на друга и чем длиннее промежутки между наложением грунта и краски, тем хуже закрепляются красочные слои.

Истоки техники фресковой живописи в ее различных технологических вариантах, как показывают исследования последних лет, следует искать, по-видимому, задолго до ее описания римским архитектором Витрувием (I в. до н. э.). Между тем истинная фреска, вероятно, уже в эпоху раннего христианства постепенно упрощается и живопись катакомб знает уже технику «меццо-фреско», или полуфреску, когда живопись, начатая в технике фрески, завершается живописью на извести. Есть все основания считать, что именно эта техника стала основой настенной живописи Византии и стран ее ареала, а также в значительной степени и романской настенной живописи Западной Европы.

В живописи IV—VIII веков на территории Италии общая неопределенность пластических форм и расплывчатость красочных пятен, являвшихся основным принципом моделирования в настенной живописи периода ранней Римской империи, постепенно заменяются графической моделировкой. Начиная с этого времени живописный процесс ведется по строго разграниченным стадиям: подготовительный рисунок красной охрой (в отдельных случаях — графья по окружности нимбов), плоский общий фон, условная передача светов и теней. При этом тени в инкарнате еще не моделированы зеленой землей, а исполнены обычно более темным тоном основного телесного цвета, по которому на последней стадии наносится обобщающий форму четкий завершающий рисунок. Дневные стыки, как правило, соответствуют основным регистрам композиции.

По-видимому, с этого времени ведет свое начало известная во всех западных и восточных регионах христианского мира живопись без темного подмалевка, сохранявшаяся в пределах Византии до XII века, а на периферии до XIII, в единичных случаях — до XIV столетия.

Плоскостная трактовка формы с линейными белильными акцентами, работа по сырой штукатурке в течение дня в пределах заранее размеченных регистров, сохраняются в живописи стран Западной и Центральной Европы и позже. Этот же метод работы, обогащенный со временем введением в инкарнат темного подмалевка, последовательно высветляемого телесным колером, типичен и для живописи Византии, России (рис. 17) и стран Балканского полуострова, где он сохраняется еще в XVIII столетии (рис. 27). Вместе с тем эта живопись, начинающаяся в технике фрески, в целом представляла собой, по-видимому, полуфреску, так как завершалась красками, разведенными на извести. Этому, вероятно, способствовало то обстоятельство, что неизменной составной частью колеров, предназначенных для живописи в светах, была известь. Добавляемая в краски, она не только позволяла получать разбеленный тон, но и играла роль связующего при работе по подсохшей штукатурке. Таким образом, во введении какого-либо другого (например, органического) связующего практически не было необходимости.

При этом не нужно путать известь (или известковое молоко), применяемую как связующее, то есть гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и известковые белила, представляющие собой карбонат кальция CaCO_3 , лишенный вяжущих качеств. Наносимое на влажную штукатурку известковое молоко сохраняет и после просыхания вид жирной прозрачной массы, а при работе по сухой штукатурке, высыхая, приобретает блеск и придает краскам, с которыми его смешивают, белесость. Известковые белила, применяемые во фресковой живописи в соединении с органическим связующим, являлись для нее идеальным белым пигментом, сохраняющим чистоту цвета, как при употреблении в чистом виде, так и в смесях с другими пигментами.

Характерной особенностью романской живописи была завершающая обработка строго плоскостного изображения черным контурным рисунком. Такой рисунок можно видеть на сохранившихся росписях XII века от Испа-



28. Фигура Богоматери в композиции «Рождество Христа» на южной стене церкви в Ахтале (Армения). XIII в. Деталь. Живопись без санкиря, с пробелами, выполненными светлой охрой.

нии до Скандинавии (исключая Кастилию и Францию, где завершающий живопись контурный рисунок выполнялся красной охрой). Итальянская живопись этого времени отличается использованием пришедшего из Византии приема работы по темным подмалевкам, объемной трактовкой формы, а также проработкой контуров красной охрой и зеленой, что в отличие от черного рисунка не подчеркивало контур, а, скорее, смягчало его.

В эпоху треченто в Италии произошло изменение принципа ведения живописного процесса. Во многом этому способствовал отказ от канона — фиксированной иконографии, композиционных схем, цветовых характеристик, что в конечном итоге положило конец использованию византийского метода письма на территории этой страны. Итальянские живописцы XIV—XV веков в значительно большей степени, нежели их греческие современники, свободные и самостоятельные в выборе и трактовке сюжетов, пришли к более сложным живописным формам, вызвавшим изменение технологических принципов настенной живописи. Значительное усложнение пластической моделировки, а также отказ на завершающем этапе от известковой живописи, что позволяло получить прозрачную поверхность красочного слоя, потребовали большего времени для исполнения росписей. В результате этого расписываемая за день поверхность сильно сократилась. Новая эстетическая концепция привела прежде всего к изменению подготовки под живопись, к созданию сильно уплотненного, тщательно выглаженного, позволяющего получить глянцевую поверхность живописи слоя интонако, наносимого не в размер композиции, а в пределах контура фигуры, что стало возможным лишь благодаря детально разработанному в синопии рисунку. По свежему слою интонако, соответствующему по площади выполняемой за день росписи, наносился рисунок, повторяющий синопию. К этому времени уже были приготовлены все колера для живописи. Как правило, колера каждого цвета составлялись трех оттенков — темного, светлого и среднего между ними. Вслед за сделанным рисунком средним тоном покрывалась вся поверхность в границах определенного цвета, а затем моделировался объем нанесения светов и теней. В инкарнате тени по старой византийской традиции строились зеленой землей, а затем обнаженные участки тела прорабатывались телесным тоном. При этом в инкарнате писали только в технике фрески и законченные участки живописи оставались глянцевыми, тогда как в остальных частях росписи допускалось завершение темперой. Этот метод работы сохраняется еще и в XV столетии.

В XVI веке, особенно в эпоху маньеризма, итальянская настенная живопись вновь претерпевает существенное изменение. Прежде всего, поверхность грунта не только перестают сглаживать, а, напротив, делают зернистой. В результате живопись, начиная с этого времени вплоть до конца XVII века, выполнявшаяся в технике фрески, выглядит совершенно иначе. Живопись барокко с ее стремлением к материальности, плотности и пастозности вновь приходит на завершающем этапе к известковой живописи «фреско секко», сочетающейся с широким и фактурным письмом.

В эпоху барокко возникла еще одна разновидность фрески — известково-казеиновая живопись, заключающаяся в том, что пигменты разводили на слабом известково-казеиновом растворе. Живопись велась в этом случае по влажному грунту, как во фреске, либо, как при работе в технике фреско-секко, по обильно смоченной водой стене, покрытой затем известковым молоком. При этом казеин связывался с избытком гидроксида кальция в очень стойкое соединение — казеат кальция. Так как казеин (его употребляли обычно в виде створоженного молока) получали различными способами — самоокислением или с помощью различных добавок к молоку, он был не одинаков по своим свойствам. Поэтому и соединения его с известью могут отличаться в химическом отношении. Применение изве-

ство-казеиновой живописи отмечено уже в XVI веке, но наиболее широкое применение эта техника получила в XVIII веке в Италии, Австрии и Южной Германии.

Метод работы русских и закавказских мастеров настенной живописи в целом исходил из византийского принципа. По свежей, более или менее заглаженной штукатурке в пределах контуров рисунка начинали писать с нанесения первых цветных плоскостей, разрабатываемых в дальнейшем последовательным наложением теневых и освещенных участков. Как правило, писали только чистыми пигментами, допуская лишь добавление известкового молока или известковых белил для составления более светлого колера и черной (обычно древесного угля) — для более темного. При исполнении инкарната пользовались колерами, составленными из нескольких пигментов. Покрыв слоем желтой охры нимб и голову, а также прочие обнаженные участки тела, глауконитом прокладывали зеленоватый санкирь — основной тон теней и полутеней. Поверх санкиря в два или три слоя колерами, близкими по составу, но каждый раз более светлыми, в тоне писали света. Живопись заканчивалась пробелами чистыми белилами, а иногда очень светлой охрой (рис. 28). Затем темной краской, обычно красно-коричневой, зеленой или черной, подчеркивали детали лица.

Техника древнерусской и закавказской настенной живописи пока столь мало изучена, что невозможно судить о том, в какой степени она выполнялась чистой фреской, а когда и где применялась полуфреска или смешанная техника. Имеющиеся на сегодня данные технологического исследования позволяют считать, что древнерусские мастера настенной живописи, как правило, начинали писать по сырой известковой штукатурке красками, разведенными на воде. Вместе с тем столь же очевидно, что уже в XIV веке, а возможно, и раньше, многие росписи завершались красками на органическом связующем — прежде всего на отваре зерен злаковых растений (пшеницы, ячменя). Хотя этот прием нашел особенно широкое применение в живописи XVII века, синие и зеленые пигменты в соответствии с древнейшими традициями наносили по слою рефти (смеси угля с белилами) на клеевом связующем уже в самые ранние периоды русской стенописи. Известно также, что закрепление некоторых пигментов происходит во фреске с трудом и для более прочного сцепления с грунтом их наносили, как, например ультрамарин, на известковом связующем. Известковое связующее использовалось и в других случаях, например в соединении с зеленой землей, а также при желании приглушить тот или иной цветовой тон или при невозможности закончить живопись по сырому.

5. Защитный слой

Для защиты живописи от неблагоприятного воздействия внешней среды (грязи, пыли и проч.) законченное произведение станковой живописи, как правило, всегда, а настенной — в отдельные эпохи, покрывали слоем лака или воска. Наибольшее распространение в станковой живописи прошлого имели так называемые масляные лаки — растительные смолы, растворенные в высыхающем масле или сплавленные с ним. Основой для приготовления масляных лаков служило льняное масло, хотя в некоторые эпохи и в отдельных странах живописцы использовали и другое сырье. Например, в странах Западной Европы и на Руси применяли также конопляное масло. Для стран Южной Европы было характерно использование орехового масла; причем в XV—XVII веках в итальянской и испанской живописи его, по-видимому, применяли чаще, чем другое масло.

Значительно реже в XV—XVI веках употреблялось лавандовое (или спиковое) масло. Однако в XVII веке оно получает более широкое распро-

странение в европейской живописи, а с XVIII века, по-видимому, и в России. Вероятно, с конца XVII столетия стали употреблять маковое масло. Особенно широко его применяли в европейской живописи XVIII—XIX веков, русские живописцы стали его применять с XVIII века.

Характер лаковых пленок — их оптические свойства и механические качества — определяется в основном используемыми смолами. Все смолы, идущие на приготовление лаков, обычно принято делить на твердые и мягкие, то есть плавящиеся при высокой или низкой температуре. (Кроме того, различают ископаемые смолы и смолы, извлекаемые из ныне растущих растений.) Твердые смолы дают с маслом твердые, прочные, достаточно эластичные и долго сохраняющие блеск, но темные пленки. Мягкие смолы позволяют получать светлые, но менее стойкие и менее прочные пленки.

О смолах, использовавшихся в старой живописи для приготовления покровных лаков, в настоящее время можно судить весьма приблизительно. Некоторые сведения о их применении содержат письменные источники. Однако, как и по отношению к другим материалам, они не являются доказательством применения той или иной смолы в конкретном произведении.

Наиболее часто до XVI века употреблялись, вероятно, янтарь, сандарак, мастикс, терпентин, аравийская камедь. Причем янтарь (ископаемая смола — продукт различных хвойных пород третичного периода), по-видимому, наиболее часто служил основой для приготовления лаков вплоть до XVIII века. Сандарак (естественная смола хвойных деревьев, растущих в Северной Африке) чаще других применяли в XV—XVIII столетиях. В XVII веке его часто заменяли можжевельной смолой (немецкий сандарак). Не реже, чем янтарь, начиная с XV века вплоть до XX столетия, употребляли смолу мастикс (или мастику), выделяемую мастиковым кустом. Наилучшие сорта мастикса собирали на острове Хиос, почему мастикс иногда называли хиосской смолой (или бальзамом); иногда эту смолу называли фисташковой (по названию кустов мастикса — *Pistacia lentiscus*). Особенно широко мастикс применяли, очевидно, в XVII столетии. Из терпентинов (растворов бальзамов хвойных деревьев разных пород в скипидаре) особенно часто в XV—XVIII веках применяли венецианский и страбургский терпентины, а на Руси — еловый и сосновый. Еловая смола, встречающаяся иногда под названием пегула, не что иное, как канифоль, которая в XVIII веке получает широкое распространение в качестве сырья для приготовления масляных лаков как в чистом виде, так и в смесях с другими смолами — янтарем, сандараксом.

В XVII веке впервые стали употреблять копал — смолу, получаемую как из растущих деревьев, так и ископаемого происхождения. В следующем столетии копаловые лаки получили уже широкое распространение. Начиная с XVII века, а особенно это стало типично для следующего столетия, масляные лаки стали готовить на гуммилаке или шеллаке (продукте жизнедеятельности насекомых, собираемых с веточек индийской смоковницы). Однако в живописи шеллак употребляли редко.

Широкое распространение во всех странах в конце XIX — начале XX века для приготовления покровных лаков получила еще одна растительная смола — даммара, до этого времени не применявшаяся в указанных целях.

Одновременно с широким употреблением даммарного лака XIX век ознаменовался применением наряду с масляными лаками лаков на летучих растворителях — спирте и скипидаре. Спиртовый лак — это раствор смолы в спирте, испаряющемся в процессе высыхания лаковой пленки, в результате чего последняя оказывается состоящей целиком из смолы. Еще в XVI веке вошли в употребление наряду с масляными скипидарные лаки, растворителем которых был скипидар. Высохшая пленка этих лаков кроме смолы

содержит незначительные примеси нелетучих фракций скипидара. До конца XVIII века эти лаки широкого применения, по-видимому, не имели. Однако ими охотно пользовались живописцы XIX—XX столетий.

Другой особенностью XIX века явилось использование подцвеченных лаков, когда живопись (в том числе и старую) покрывали золотисто-желтым тонированным лаком, который, старея, образовывал почти непрозрачную, особенно в тенях, пленку.

В отдельные периоды, например в античности и в эпоху Возрождения в Италии практиковалось покрытие настенной живописи воском. Начиная с импрессионистов, некоторые художники в погоне за матовостью поверхности стали отказываться от применения лака и вновь обратились к практике покрытия картин воском.

К эпохе средневековья относятся рекомендации покрывать художественные произведения яичным белком. Особенно это, по-видимому, практиковалось в живописи миниатюр, выполненных клеевой или желтковой темперой. В XVIII—XIX веках яичный белок часто применяли как временный лак. Смешав белок с небольшим количеством спирта и сахара, им покрывали живопись. Часто не смытый до конца яичный белок оставался под слоем окончательного лакового покрытия.

Завершающий этап живописи древнерусских мастеров практически ничем не отличался от европейских: икону, написанную желтковой темперой, покрывали «вареным» маслом или масляным лаком. И то и другое русские мастера именовали олифой. Все древние способы приготовления лака для покрытия живописи, заключаются в варке льняного или конопляного масла со смолами, то есть являются способами приготовления масляного лака. Причем в XVI—XVII веках, а по-видимому, и раньше, для его приготовления использовали, как правило, янтарь. Очевидно, для более поздних икон характерно применение и мягких смол, например мастикса. Принципиальное отличие ранних способов приготовления олифы от более поздних заключается, по-видимому, и в том, что в более позднее время на Руси стали использовать сиккативы, обычно свинцовые соединения, существенно меняющие свойство масла. В XVII веке, а может быть, и раньше стали применять подцвеченные лаки, сваренные с крушиной, ольховой корой, древесиной рябины и, возможно, с другими веществами, содержащими органические красители.

Очень разнообразны лаки русских мастеров XVIII века. Все они, согласно сохранившимся рецептам, могут быть отнесены к одному из трех видов — масляных, спиртовых и скипидарных. Для приготовления масляных лаков прежде всего использовали сиккативное льняное масло (реже ореховое и маковое) и терпентин, а также хиосский бальзам. Из ископаемых смол часто употребляли копал и янтарь. Для повторных покрытий старой живописи применяли масляный лак из льняного масла и можжевеловой смолы. Для приготовления спиртовых лаков брали мастикс и сандарак. Использовали и мастичный скипидарный лак. Иногда к таким лакам добавляли венецианский терпентин.

Литературные источники первой половины XIX века позволяют говорить, что масляные лаки готовили в это время, как и прежде, на льняном масле и реже на маковом; из смол использовали янтарь, мастикс, копал, терпентин. Применяли спиртовые и скипидарные лаки.

Живописцы второй половины XIX века используют те же средства обработки живописной поверхности: картины покрывают масляными и скипидарными лаками, чаще всего с мастиксом и с даммарой. Когда среди русских живописцев появилось стремление к созданию картин с более или менее матовой поверхностью, к покровным лакам стали добавлять воск, растворенный в скипидаре.

Начиная с XVIII века русские художники, как и западные мастера, в качестве временного лака использовали яичный белок (с сахаром или без него).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Бурый В. П. Техника монументальной живописи Среднего Востока.— Реставрация, исследование и хранение музейных и художественных ценностей: Обзорная информация/Гос. б-ка им. В. И. Ленина, Информ. центр. по пробл. культуры и искусства. М., 1979, вып. 4, с. 2—32.

Гренберг Ю. И. Технология станковой живописи: История и исследование. М., 1982.

Значко-Яворский И. Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. М.— Л., 1963.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИВОПИСИ

1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИВОПИСИ

1. Основные этапы

Технологическое исследование произведений искусства, прежде чем занять место, которое ему принадлежит сегодня в музейной работе и реставрационной практике, прошло несколько исторических этапов.

Первый этап. Начался еще во времена античности, длился долгие века, на протяжении которых проводились лишь случайные опыты. С достаточным основанием можно утверждать, что впервые точные науки были применены для исследования художественных произведений с целью разоблачения разного рода подделок и фальсификаций, связанных с применением драгоценных металлов. До нас дошли сведения о судебном процессе V века до н. э., в ходе которого обвиненный в присвоении золота афинский скульптор Фидий, сняв с двенадцатиметровой статуи Афины золотую одежду, взвесил ее; проведенное «исследование» показало, что все 40 талантов (1048 кг) золота были на месте. Двести лет спустя Архимед, используя открытый им способ определения состава сплавов путем взвешивания предметов, погруженных в воду, разоблачил мошенничество при изготовлении золотой короны правителя Сиракуз Герона II. Используемый Архимедом метод «неразрушающего» анализа не был забыт и в средние века: его описание мы находим в трактате Ираклия «Об искусствах и красках римлян».

Второй этап. Начался примерно с середины XVIII века. Он соответствует эмпирическому периоду в развитии науки и связан с первыми успехами химии и ее применением для изучения археологического материала, в первую очередь античной настенной живописи. Раскопки Геркуланума и Помпеи, начавшиеся в 1738 году, египетская кампания Наполеона, состоявшаяся весной 1798 года, приведшая к открытию на Ниле древней цивилизации и созданию новой науки — египтологии, сопровождались значительными по тому времени химическими исследованиями. В начале XIX века о химических исследованиях в археологии уже публиковались серьезные научные работы. А в 1805 году французский химик Ж. Шанталь выступил со статьей, озаглавленной «Может ли химия служить искусству?», и вскоре сам дал положительный ответ на этот вопрос, опубликовав работу, посвященную исследованию красок, найденных при раскопках Помпеи. В 1815 году английский химик и физик Х. Дэви опубликовал свою классическую работу, посвященную исследованию красок древности. Начиная с этого времени, подобные исследования проводились многими специалистами в Германии и Франции.

Наряду с археологией, изучению материалов живописи способствовала начавшаяся с конца XVIII столетия работа по созданию новых красок, сопровождавшаяся, как правило, изучением традиционных пигментов. Вместе с тем в XVIII веке уже имело место и исследование самих произведений живописи. Так, например, К. де Мешель в 1781 году, исследуя картины средневековых мастеров, пришел к выводу, что работы трех немецких живописцев XIII—XIV веков выполнены в технике масляной

живописи. В 1787 году пизанский химик Джузеппе Бранки опубликовал первый обстоятельный отчет о химическом исследовании живописи и одним из первых высказал мысль о важности химического анализа для истории искусства. Около 1780 года Жюль Шарль в «физическом кабинете» Лувра сконструировал «Мегаскоп» — аппарат, предназначенный для проектирования на экран увеличенного изображения картин. Это изобретение явилось прообразом макрофотографического изучения живописи, ставшего сегодня одним из необходимых элементов ее технологического исследования. Несмотря, однако, на заметное число работ, так или иначе связанных с технологическим исследованием живописи, это было лишь начало сотрудничества естественных наук и искусства.

Третий этап. Приходится на вторую половину XIX века. Он отмечен, с одной стороны, совершенствованием химического анализа, применением микроскопа и одного из величайших открытий этого столетия — фотографии, а с другой — изучением материалов и техники живописи старых мастеров по письменным источникам античности, средневековья, Возрождения и Нового времени.

В начале 60-х годов XIX века для выяснения причин неудовлетворительного состояния некоторых картин Мюнхенской пинакотеки туда пригласили группу ученых-естественников. Среди последних был известный немецкий гигиенист и физикохимик М. Петтенкофер, впервые применивший для изучения мюнхенских картин микроскоп. И хотя этот факт для многих остался незамеченным, в начале XX столетия из него были сделаны выводы, во многом определившие пути развития технологического исследования живописи. В тот же год, когда Петтенкофер проводил исследования в Мюнхене, в Париже, в Школе изящных искусств, после многолетних дискуссий было введено преподавание новых дисциплин, и кафедра геологии, физики и элементарной химии была отдана одному из выдающихся ученых XIX века — Луи Пастеру.

В XIX веке в европейской живописи с очевидностью обнаружился отмечавшийся уже в предшествующем столетии недостаток профессиональных знаний живописцев, как в области собственно техники письма, так и в отношении используемых материалов, что сказывалось прежде всего в преждевременном разрушении картин. Поскольку было ясно, что причина этого — неудовлетворительная система подготовки живописцев, реформы, подобные той, которая произошла в Париже, в той или иной степени коснулись в последнее десятилетие XIX века многих художественных учебных заведений, куда были приглашены для чтения лекций специалисты естественных наук — физики и химики. Так, кафедра техники живописи появилась в Лондонской Академии художеств, классы техники красок и живописи открылись в Берлинской Академии, лекции о красках читались в Академиях Вены и Петербурга. Однако первым среди преподавателей европейских Академий, человеком, который во многом предопределил пути естественнонаучного подхода к изучению живописи и которого по праву следует считать предтечей ее лабораторного исследования, был ученый и художник Луи Пастер. Пастер первый понял, что правильные ответы на многие вопросы, волнующие историков искусства, можно получить лишь при непосредственном изучении живописи средствами химического анализа. Вступая в дискуссию по поводу возникновения масляной живописи, Пастер писал: «К чему бесконечно спорить о том, применяли ли эти мастера лак в своих картинах, и выяснять, каким был состав их грунта и т. д.? Изучите химически их живопись. Это единственно научный метод, поскольку эрудиция тут бессильна».

Лекции Л. Пастера, работы Е. Шевреля в области изучения процессов высыхания масляной живописи, заложившие основы целой области хи-

мии — химии масел, исследования М. Петтенкофера, монографии о красках Ф. Петрушевского и о химии живописи английского химика А. Черча, исследования оптических явлений в красках немецкого ученого В. Оствальда и многочисленные работы о технике живописи и технологии красок его соотечественника А. Эйбнера, равно как и усилия ученых гуманитарного направления, пытавшихся раскрыть «тайну старых мастеров» с помощью старинных руководств по технике живописи, заложили основу для создания совершенно новой области истории искусства — истории технологии живописи. Очень скоро стало совершенно очевидно, что знание истории развития живописной техники в равной степени, хотя и в разных аспектах, необходимо живописцу, музейному хранителю, реставратору и, далеко не в последнюю очередь, историку искусства.

Таким образом, к началу XX века сложились предпосылки, позволившие приступить к изучению старой живописи не вслепую, как прежде, а с помощью сведений, во многом облегчающих эту работу.

Четвертый этап. Ознаменовался весьма важным обстоятельством: в первой трети XX столетия при музеях многих стран создаются исследовательские лаборатории, некоторые из которых впоследствии превратились в крупнейшие научные центры технологического исследования и реставрации произведений искусства. Так в 1919 году открылась лаборатория при Британском музее, а затем в Музее древнего искусства в Каире, были созданы лаборатории при музеях США — в Музее Фогга, в Музее изящных искусств в Бостоне, в музее Метрополитен. В 1931 году начаты работы в Институте научного исследования живописи в Лувре, а в 1934 году открыты лаборатории при Королевском музее искусства и истории в Брюсселе, в Институте Макса Дорнера в Мюнхене, в лондонской Национальной галерее и при других музеях. Аналогичный процесс проходил в этот же период и в нашей стране. В 1920 году создается Художественно-лабораторная секция при Московском институте художественных изысканий, в Центральных государственных реставрационных мастерских образуется научно-исследовательский отдел, занимающийся исследованием техники и материалов станковой и настенной живописи. Важную роль в развитии технологического исследования произведений искусства сыграл созданный в 1920 году Институт археологической технологии. В первые же послереволюционные годы создаются исследовательские подразделения и при художественных музеях — Третьяковской галерее и Русском музее.

Первый период этого этапа (с начала XX века до начала второй мировой войны) отмечен разработкой наиболее рациональных методов исследования художественных произведений и явной тенденцией преодоления недоверия к ним со стороны музейных работников и историков искусства. Полученные во второй половине XIX века результаты изучения живописи естественнонаучными методами, казалось, были достаточно убедительными, чтобы дать дорогу новым средствам исследования. Однако прошли десятилетия, прежде чем недоверие к ним было поколеблено.

К концу 20-х годов нашего столетия технологическое изучение живописи вышло за рамки эксперимента, а к середине следующего десятилетия уже был накоплен материал, свидетельствующий о значительных возможностях таких исследований. Кульминацией этого периода явилась созванная Международной службой музеев в 1930 году в Риме Международная конференция по изучению научных методов, применяемых для исследования и консервации художественных произведений.

С окончанием второй мировой войны начался второй период. Хронологически его начало в разных странах колеблется между 40-ми и 50-ми годами. Именно в это время создаются крупнейшие национальные исследовательские центры и международные организации, занимающиеся пробле-

мами консервации, реставрации и технологического исследования произведений искусства. Тогда же во многих странах возобновляется выпуск довоенных периодических изданий и создаются новые, посвященные этим же вопросам. В эти же годы в сферу рассматриваемой деятельности вовлекаются музеи многих стран Европы и других континентов, до этого практически не принимавших участия в этой работе.

Стремление проверить данные стилистического анализа, подтвердить или опровергнуть выводы о принадлежности произведения тому или иному автору, разработать наиболее эффективный метод консервации и реставрации заставляло музейных работников, реставраторов, историков искусства все чаще прибегать к объективным данным материального анализа. Вместе с тем по мере все более широкого внедрения естественных методов в практическую деятельность музеев и реставрационных мастерских обнаружила себя одна отрицательная тенденция — размежевание изучения живописи на два направления. Первое, связанное с развитием микрохимии и физико-химических методов исследования, ставило своей целью расшифровку материалов живописи. Второе, включающее сначала только фотографическое исследование в видимой области, а затем охватившее широкий диапазон электромагнитного спектра, было направлено на выяснение особенностей живописной манеры, почерка живописцев, композиционных изменений, изменений в результате поновлений и реставрационного вмешательства, а также сохранности живописи. По мере совершенствования аналитических методов и углубления самого исследования это обособление усиливалось, так как требовало привлечения более квалифицированных, а следовательно, и более узкого профиля специалистов, которые уже не могли охватить всей проблемы технологического исследования в целом. Прошло более полувека с начала столетия, прежде чем была осознана необходимость комплексного исследования — химического, физического и историко-искусствоведческого, что стало возможным лишь с созданием крупных музейных лабораторий и реставрационных центров, оснащенных необходимым оборудованием и укомплектованных специалистами различного профиля.

Оптико-фотографические исследования. Первыми русскими фотографами, обратившимися к изучению произведений живописи, были А. Углов и А. Поповицкий. Интерес к древнерусскому искусству, усилившийся на рубеже двух столетий, исследования и публикации вызвали потребность в фотографическом воспроизведении произведений. Однако потемневшие от времени, они оказывались на фотографиях трудночитаемыми. В связи с этим возникла необходимость совершенно нового подхода к фотографии произведений искусства.

Работая над фотографическим усилением слабо различимых изображений, обнаруженных на грунте картины, приписываемой Рафаэлю, при переводе ее на новое основание, Поповицкий в этой уникальной для своего времени работе использовал разработанный Е. Буринским метод цветоделения (метод фотографического усиления контраста между деталью и фоном), химическое усиление контраста негативов и способ повышения контраста, предложенный В. Фаворским.

Аналогичными исследованиями накануне первой мировой войны в Париже занимался Паранти, сделавший тогда сообщение о выявлении с помощью фотографии невидимых деталей на произведениях старой живописи. В 1920 году он выступил с докладом о фотографических исследованиях картин Рубенса, Рембрандта, Ван Эйка, Тициана, Рафаэля и других художников.

Благодаря работам русских и западноевропейских специалистов конца XIX — начала XX века фотография превратилась в метод объектив-

ного исследования. Начиная с этого времени один из видов научной фотографии — воспроизведение контрастов оригинала в измененном виде с целью выявления невидимого изображения — постоянно применяется в работе по исследованию произведений живописи.

Параллельно с разработкой методов выявления невидимого изображения различные методы научной фотографии стали использовать для определения подлинности картин и их атрибуции. Начиная с 1910 года историк искусств и главный хранитель Мюнхенской пинакотeki В. Грэф применял с этой целью увеличенные до размера оригинала фотографии. Детальной разработке этого метода для идентификации неизвестных и спорных картин искусствоведение обязано английскому исследователю А. Лаури. Предложенный им в 1914 году метод, по словам автора, давал возможность «не только сказать, когда была написана та или иная картина, но и установить ее автора».

В 20-х годах нашего столетия аналогичное исследование портретов русских и западноевропейских мастеров, работавших в России в XVIII — первой четверти XIX века, было начато в Третьяковской галерее А. Рыбниковым.

Одновременно с Лаури и Рыбниковым макрофотографическим анализом живописи, сначала в Италии, а затем во Франции, занимался Ф. Перец. Около двух тысяч фотографий, сделанных им, составили основу научной фототеки Лувра, которая позволяет изучать характерные признаки почерка разных художников, сравнивать и классифицировать их. После работ Лаури, Рыбникова, Перца и других исследователей макрофотографическое изучение картин получает все более широкое признание и практическое применение. В 1930 году на римской Международной конференции музейных работников этот метод исследования был признан одним из наиболее эффективных в изучении живописи.

В конце прошлого века Поповицкий пришел к выводу, что, комбинируя светофильтры, поглощающие определенные участки видимого спектра, можно осветить исследуемый предмет светом любого цвета и увеличить таким образом цветоделительную способность зрения. В 1908 году для исследования фресок Микеланджело в Сикстинской капелле применили сильный фиолетовый свет, в лучах которого можно было видеть границы нанесения красочного слоя на сырую штукатурку и подсчитать, сколько дней работал мастер над своим шедевром.

Метод оптического увеличения цветового контраста изображения, лежащий в основе исследования в монохроматическом свете, получил в дальнейшем применение для изучения произведений станковой живописи. В начале 20-х годов нашего столетия французский криминалист Э. Байль предложил метод экспертизы картин с помощью сконструированного им хромоскопа — прибора, позволяющего получать различные варианты освещения.

После второй мировой войны с увеличением производства газосветных ламп, дающих мощное излучение в узких границах спектра, метод монохроматического изучения живописи получил широкое распространение. Особенно популярным стало применение натриевых ламп, излучающих в желтой области спектра и резко повышающих контрастность изображения.

Исследования в невидимых областях спектра. Явление люминесценции, или свечения в темноте различных веществ под действием ультрафиолетовых лучей, начало изучаться еще в XIX веке. Важным моментом в развитии люминесцентного анализа был выпуск в начале XX века усовершенствованных конструкций ртутно-кварцевых ламп и налаженное

в 20-х годах производство стеклянных фильтров, соответствующих по характеристике фильтру Вуда *.

И хотя практическое использование явления люминесценции стало возможным только с появлением простых в обращении, небольших по размерам источников ультрафиолетового излучения — газоразрядных ламп, получивших техническое воплощение в начале 30-х годов, уже в 20-х годах ультрафиолетовые лучи начинают использовать и при исследовании живописи. Одними из первых обратили внимание на эту возможность криминалисты и применили новый аналитический метод для определения подлинности картин и разоблачения подделок. Как правило, большинство этих исследований сводилось к определению подлинности подписей.

Первые итоги развития люминесцентного анализа были подведены в 1928 году в монографии П. Данкворта, показавшего большие возможности применения люминесценции во многих областях, в том числе и в музейной работе. В 1929 году австрийское патентное бюро выдало реставратору Р. Мауреру патент на метод исследования живописи и объектов, покрытых красочным слоем, путем освещения их «темным ультрафиолетовым светом».

Большая заслуга в популяризации люминесцентного исследования произведений искусства принадлежит Дж. Роримеру. В 1931 году в Нью-Йорке вышла его монография «Ультрафиолетовые лучи и их использование в исследовании произведений искусства», интересная не только разнообразием материалов, подвергнутых исследованию, но и подробным изложением метода анализа. Вслед за этой книгой стали появляться и другие публикации европейских специалистов.

Таким образом, к началу 30-х годов люминесцентный анализ произведений живописи постепенно внедряется в музейную практику. На Международной римской конференции (1930 г.) об исследовании в ультрафиолетовых лучах говорилось уже как о методе изучения живописи, вошедшем в повседневную практику многих музейных лабораторий.

В конце 30-х годов был предложен метод фотографического исследования живописи в отраженных ультрафиолетовых лучах. Полученные в этих условиях изображения, отличаясь от фотографии люминесценции, расширили возможности исследования в этой области спектра.

Когда в 30-х годах нашего столетия были получены фотографические эмульсии, позволяющие фиксировать изображение, получаемое с помощью инфракрасных лучей, одними из первых их использовали криминалисты и попытались применить к исследованию художественных произведений. Однако непосредственно в музейной работе инфракрасные лучи долгое время не находили применения. Одним из первых попытался использовать инфракрасную фотографию для исследования произведений живописи Р. Лион, задавшийся целью определить с помощью различных оптических методов границы записей на одной из картин. Положительный результат удалось получить лишь тогда, когда были использованы инфракрасные пластинки в комбинации со светофильтром, пропускающим только инфракрасные лучи. Лион провел также исследование прозрачности некоторых красок в инфракрасных лучах и констатировал различие в тоне для одинаковых по цвету пигментов. Им же было установлено, что инфракрасные лучи не причиняют живописи никакого вреда. Позже аналогичное исследование было проведено в Музее Фогга М. Фарнсворт. Тогда же результаты

* Американский физик Роберт Вуд разработал в 1903 году жидкостный фильтр, который поглощал видимые лучи с длинами волн больше 400 нм и невидимые лучи с длиной волны короче 270 нм. Участок спектра между 370 и 270 нм иногда называют светом (или лучами) Вуда.

исследования в инфракрасной области были продемонстрированы советским специалистом Н. Тихоновым на Всероссийском археолого-этнографическом совещании.

В 1939 году в Германии Ф. Мюллер-Скельд описал результаты экспериментальных инфракрасных съемок, позволивших прийти к выводу, что эффективность инфракрасной фотографии значительно расширяется с использованием пластинок, максимум спектральной чувствительности которых лежит в разных зонах. Таким образом, к концу 30-х годов была освоена техника инфракрасной фотографии живописи и разработана методика ее исследования.

В годы второй мировой войны для нужд армии в ряде стран были разработаны приборы ночного видения. В последующие годы различные конструкции этих приборов — электронно-оптических преобразователей инфракрасного излучения, позволяющих вести визуальное наблюдение в инфракрасной области спектра, — получили применение и в других областях, в том числе и в музейной работе. В последние годы для исследования живописи в инфракрасной области спектра все шире начинают использоваться инфракрасные телевизионные системы.

Рентгеновское излучение, открытое в конце 1895 года немецким физиком В. К. Рентгеном и нашедшее широкое применение в различных областях науки и техники, уже в конце XIX века было применено для изучения произведений живописи. Наиболее детально исследованиями в этой области занимался перед первой мировой войной в Германии врач-рентгенолог А. Фабер. Тогда же во Франции Леду-Лебар провел первые опыты по рентгенографии живописи, а несколько позже А. Шерон начал аналогичное исследование картин из собрания Лувра. В конце 20-х годов рентгенографический метод исследования картин нашел применение в других странах Европы и в Америке.

Первыми специалистами, которые стали использовать рентгеновское излучение для исследования музейных экспонатов в нашей стране, были С. Торопов в Ленинграде, Н. Тихонов в Москве, а позже Т. Сильченко в Государственном Эрмитаже.

В 30-е годы, когда рентгеновский анализ уже прочно утвердил себя как метод исследования картин, встал вопрос о влиянии рентгеновских лучей на живопись. Разрешением этого вопроса занимались ученые разных стран. В результате тщательно проведенных многочисленных опытов было доказано, что доза рентгеновского излучения, необходимая при рентгенографировании произведений искусства, не оказывает на них вредного воздействия.

Микрохимический анализ. Лабораторное исследование живописи долгое время сдерживалось необходимостью брать для анализа слишком большую пробу. Лишь к началу XX века развитие химии, накопление опыта исследований и исторических сведений о применяемых в прошлом живописных материалах достигли уровня, который позволил полнее реализовать возможности химического анализа при технологическом исследовании живописи, а сами исследования приобрели практическую научную ценность.

Первые шаги в области микрохимического исследования материалов живописи были предприняты в начале нашего столетия немецким ученым В. Оствальдом, использовавшим простейшие микрохимические реакции, разработанные к тому времени. В последующие годы микрохимический анализ пигментов был в значительной мере усовершенствован благодаря работам Е. Рэльмана в Германии, Г. Гаспареца в Венгрии, А. Лаури в Англии и Ф. Шеффера в Голландии. Ими была не только разработана эффективная методика исследования, но и получены первые объективные данные

о применении пигментов живописцами различных художественных школ, показано, насколько эти сведения важны для определения подлинности картин, времени их создания, атрибуции и прочее.

В 1928 году была опубликована работа голландца А.-М. де Вильда, ознаменовавшая собой новый этап в развитии химических исследований живописи. Заслуга де Вильда состояла не только в приспособлении микрокристаллоскопического метода анализа к изучению пигментов, но и в систематическом изучении палитры мастеров фламандской и голландской школ живописи на протяжении пяти веков. Следующий шаг в развитии химического анализа материалов художественных произведений связан с именами немецких химиков А. Эйбнера и Х. Хеттериха. Последний строил свою работу на основе достижений микрохимического анализа, в значительной мере усовершенствованного к этому времени трудами Фр. Эмиха и Фр. Файгля.

Проведение микрохимического исследования живописи расширилось и активизировалось после второй мировой войны. В значительной мере этому способствовала методика микрохимического анализа, разработанная в химической лаборатории лондонской Национальной галереи Дж. Плестерс и опубликованная ею в 1956 году. Эта методика, содержащая определение сгруппированных по цветам сорока семи неорганических пигментов, применявшихся в европейской живописи до конца XIX века, включила многое из того, что было сделано химиками первой половины нашего столетия. Однако известные ранее методы были критически пересмотрены и из них были отобраны наиболее эффективные; кроме того, были предложены методы, не применявшиеся ранее.

Таким образом, к началу 60-х годов микрохимический анализ в его классической форме вышел из стадии разработки и был повсеместно принят как один из эффективных и наиболее доступных методов определения пигментов неорганического происхождения.

Физико-химические методы исследования. Применение аналитических методов, используемых при технологическом изучении произведений искусства, обусловлено двумя моментами: совершенствованием существующих методов анализа и разработкой новых. Основная цель, которая при этом преследуется, состоит в том, чтобы новый метод требовал минимального количества вещества для анализа, давая при этом возможно более подробную информацию о составе пробы. Именно этими особенностями отличаются современные физико-химические методы исследования.

В 20-х годах нашего столетия впервые для изучения неорганических компонентов живописи был применен эмиссионный спектральный анализ. Его использовали тогда французские криминалисты для определения подлинности картин Ренуара. Однако еще в середине 50-х годов эмиссионному спектральному анализу только предсказывали большое будущее при исследовании живописи. В 60-х годах применение этого аналитического метода носило лишь эпизодический характер, хотя уже в это время с его помощью была подтверждена гипотеза об идентификации неизвестного ранее желтого пигмента в картинах старых мастеров со свинцово-оловянистой желтой. В СССР первое применение эмиссионного спектрального анализа относится к 50-м годам, однако систематическое его использование для изучения живописи приходится на середину следующего десятилетия, когда при Всесоюзном научно-исследовательском институте реставрации (тогда Всесоюзная лаборатория консервации и реставрации) была создана специальная лаборатория и разработаны первые методики исследования пигментов станковой и настенной живописи.

В ряде публикаций реставрационного профиля в 30-х годах указывалось на возможность использования для изучения неорганических матери-

алов живописи рентгенофазового анализа. И хотя еще в конце 50-х годов выражалось сомнение в целесообразности его применения в рассматриваемом аспекте, уже тогда на примере исследования грунта раннеитальянских картин было показано, что этот аналитический метод является одним из важнейших в комплексе методов исследования живописи. В наши дни его с успехом используют для идентификации широкого круга неорганических материалов.

Сравнительно недавно для изучения неорганических материалов живописи с аморфной и слабо выраженной кристаллической структурой стали использовать еще один метод определения пигментов — инфракрасную спектроскопию. Первые опыты в этом направлении были проведены в основном в 60—70-х годах на природном материале, используемом в качестве сырья для приготовления пигментов, а также на образцах пигментов, взятых непосредственно с произведений живописи. Исследования Р. Геттенса, Г. Кюна и других специалистов позволили изучить достаточно большое количество желтых и красных природных земляных пигментов, представляющих собой сложные природные смеси различных минералов. Этими же исследователями была показана возможность идентификации ряда искусственных зеленых медных пигментов.

Еще в конце 30-х годов отдельными учеными предпринимались попытки применить для изучения материалов живописи последние достижения в области физики. Так, например, группа американских специалистов предложила тогда для датировки картин использовать определение естественного альфа-распада свинцовых белил. В периодических изданиях, в докладах, прочитанных на международных конференциях последних десяти-пятнадцати лет, время от времени появляются сообщения о применении того или иного вновь разработанного аналитического метода для изучения живописи. Некоторые из предлагаемых методов пока не вышли за рамки эксперимента, другие, как, например нейтронно-активационный анализ, использование которого особенно эффективно при определении элементов, находящихся в малых концентрациях, несмотря на известные трудности, уже нашли себе применение в изучении материалов живописи. К числу таких методов принадлежит и масс-спектрометрия, позволяющая по количеству определяемых стабильных изотопов некоторых элементов, входящих в состав пигмента, установить происхождение исходного сырья и косвенным путем судить о времени его изготовления.

Исследование пробы красочного слоя с помощью рассмотренных методов имеет еще один аспект. Благодаря усовершенствованию техники приготовления микропрепаратов поперечного сечения красочного слоя появилась возможность более детально изучить структуру живописи.

Впервые поперечное сечение красочного слоя на срезе наблюдал под микроскопом и описал в начале XX века В. Оствальд. Затем Е. Рэلمان изучал послойную структуру красочного слоя, рассматривая под микроскопом его кусочки, поставленные на ребро, а Г. Гаспарец предложил метод изготовления микрошлифов красочного слоя способом, заимствованным из петрографии. В 1914 году А. Лаури указал на возможность изготовления и изучения микросрезов по методике, принятой в гистологии, когда кусочки красочного слоя заключались в блок из парафина, а полученный с помощью бритвы срез изучался под микроскопом. Наибольшего успеха в довоенные годы добился в этом отношении Р. Геттенс, применивший сначала для заливки образцов церезиновый воск, а затем синтетическую смолу метилметакрилат.

В послевоенные годы активному внедрению этого метода способствовали работы специалистов Бельгии и других стран, широко использовавших исследование микрообразцов поперечного сечения живописи сна-

чала на непрозрачных, а затем на прозрачных микрошлифах и микросрезах. В проходящем свете на этих микропрепаратах можно было определить слои, которые не поддавались выявлению в отраженном свете. Кроме того, оказалось возможным проводить спектрофотометрическое исследование срезов, исключающее возможность субъективных оценок.

Микроскопическое изучение препаратов поперечного сечения со временем получило дальнейшее развитие благодаря применению высокопрецизионных инструментальных методов исследования. В 60-х годах с этой целью были использованы лазерные микроанализаторы, позволившие судить об элементном составе пигментов каждого красочного слоя. Тогда же был использован еще один метод локального анализа — электронный микрозонд, позволивший получить информацию о распределении элементов по поверхности и в глубине изучаемой пробы. Значительные перспективы в изучении материалов и структуры живописи открылись с использованием для ее исследования электронной микроскопии.

Если определение неорганических пигментов и наполнителей грунта сегодня, как правило, не представляет большой сложности, то идентификация связующего вещества красок и грунта, органических пигментов и лака представляет пока значительную проблему.

Первые приемы определения связующих по признаку содержания в них азота (животный клей, яичный белок, казеин) или его отсутствия (камедь, воск, крахмал), а также группы высыхающих масел были предложены в начале нашего столетия В. Оствальдом. Поскольку попытки других исследователей использовать для определения органических материалов методы микрохимического анализа терпели, как правило, неудачу, методика Оствальда при всей ее ограниченности, не позволявшей отличить в пределах основных групп один материал от другого, продолжала использоваться до конца 30-х годов.

Значительный прогресс в этой области был достигнут лишь после того, как стали применять новейшие методы физико-химического анализа. Одним из таких методов является инфракрасная спектроскопия. Основанная на изучении спектров поглощения, она позволяет определять отдельные компоненты органических соединений, а в отдельных случаях идентифицировать материалы живописи.

В начале 50-х годов для изучения натуральных смол, используемых в живописи, Дж. С. Миллсом и А. Вернером (лондонская Национальная галерея) был применен метод бумажной хроматографии. Несмотря на некоторые недостатки — не всегда четкое разделение смеси и значительное количество исследуемого вещества, необходимого для анализа, — метод бумажной хроматографии получил широкое распространение во многих музейных и реставрационных лабораториях. Вскоре на смену бумажной пришла тонкослойная хроматография. Чувствительный, оперирующий широким набором реагентов для определения веществ, этот метод позволил получить более четкое разделение смесей и дал значительный выигрыш во времени, затрачиваемом на анализ. Еще более чувствительным, но сложным, требующим специального оборудования, оказался метод газожидкостной хроматографии, позволивший с большей точностью идентифицировать органические компоненты живописи.

Все более высокие требования, предъявляемые к исследованию материалов живописи с целью получить убедительные свидетельства технологической специфики исполнения произведений определенных эпох или отдельных мастеров, привели к тому, что возникла необходимость послойного определения связующего в грунте, в подмалевке, в последующих прописках, лессировках. С этой целью в начале 70-х годов М. Джонсон, Е. Пакард и другие исследователи предложили метод идентификации

связующих на срезах или шлифах путем окрашивания поперечного сечения слоев гистохимическими красителями.

2. Методические основы исследования

В годы, предшествующие второй мировой войне, исследования, о которых идет речь, обычно называли естественно-научными, научно-техническими или просто техническими. В послевоенной зарубежной литературе эта терминология также имела место. Затем появились понятия «лабораторные» и «неразрушающие» исследования.

В отечественной литературе тех лет вообще не существовало адекватных понятий. Это объясняется тем, что у нас подобные работы велись в очень незначительных масштабах, и тем, что до сравнительно недавнего времени мы не имели публикаций, затрагивающих общую проблематику подобных исследований. Когда же проводилось исследование с использованием того или иного аналитического метода, последний давал название всей работе («рентгенологическое исследование», «химическое исследование») или название давалось по группе используемых методов (например, «фотофизические исследования»). Такие определения правомерны, но они говорят лишь об используемом методе, ничего не сообщая о содержании самого исследования, которое может преследовать самые различные цели. Когда же спорадически проводилось более детальное изучение памятника, такому исследованию давали более обобщающее, но каждый раз новое определение — «реставрационно-техническое исследование», «технологическое исследование» и т. п. Затем появилось и получило распространение понятие «технико-технологическое исследование».

Принципиально новым в этом определении было то, что в нем делался акцент не на способе исследования, а на его задачах.

Понятие «техника живописи» трактуется в литературе очень широко. Под ним понимают и используемый материал, точнее, связующее вещество красок («техника энкаустики», «техника масляной живописи»), и способ нанесения красок («многослойная техника живописи», «техника *alla prima*»), и манеру отдельного мастера («техника Рембрандта», «техника Боровиковского» и т. д.). Вряд ли целесообразно пытаться давать определение каждому из этих случаев применения понятия «техника живописи». Очевидно, совокупность их и лежит в основе его содержания, включающего навыки, способы и приемы использования живописных материалов определенного качества для достижения известного художественного результата.

Нередко понятие «техника живописи» подменяется понятием «технология живописи». По сделанному определению понятие «техника» действительно близко по содержанию понятию «технология», которым принято обозначать процесс, в результате которого первоначально взятые материалы претерпевают изменения, превращаясь в объект, отличающийся совершенно новыми качествами. Действительно, взятые отдельно, например, холст или доска, мел или гипс, клей, сухие пигменты, растительное масло и лак с помощью соответствующих инструментов и производственных навыков в результате сложного технологического процесса превращаются в мастерской живописца в картину — объект, обладающий комплексом новых качеств, которые не были присущи ни одному из перечисленных компонентов.

Таким образом, технологический процесс создания произведения живописи по своему содержанию много шире того, что включает традиционное понятие «техника живописи», охватывающее лишь основной этап работы над произведением — работу красками.

Если именно так подходить к процессу создания живописи, а именно так рассматривали его старые мастера, то понятие «техничко-технологическое», или просто «технологическое», исследование приобретает реальный смысл, наполняется конкретным содержанием, включающим в себя всю сумму вопросов, связанных с созданием художественного произведения. Иначе говоря, технологическое исследование — это исследование, которое позволяет получать необходимую информацию о природе, составе и структуре материала или совокупности материалов, образующих художественное произведение, об изменении качества этих материалов в процессе создания или старения произведения и о принципах использования материалов в процессе его создания. Полученные таким путем сведения важны для решения многих проблем, связанных с созданием произведений живописи в ту или иную историческую эпоху, в той или иной национальной школе, тем или иным мастером; они позволяют ответить на вопрос о подлинности произведения, его возможной датировке, могут служить основанием для атрибуции. Они являются отправными и при определении сохранности произведения, степени изменения первоначального вида, при выявлении утрат и дополнений, дают необходимые данные для осуществления консервационных мероприятий, реставрационных работ, выбора режима хранения и т. д.

Специфика проведения технологического исследования в самой общей форме может быть сведена к следующим основным положениям, пренебрежение которыми может привести к недоразумениям, поставить в тупик исследователя или дискредитировать метод исследования.

Прежде всего необходимо помнить, что не существует ни одного аналитического метода, который мог бы дать исчерпывающие сведения одновременно о природе, составе, структуре, происхождении материала, технике исполнения и подлинности художественного произведения. Ответы на эти вопросы могут быть получены только путем сопоставления и анализа данных различных методов. Поэтому научное исследование художественного произведения должно быть комплексным, а его участниками должны являться различные специалисты лабораторий, реставрационных мастерских и историки искусства. Окончательное суждение о произведении, претендующее на объективность, может явиться результатом только такого сотрудничества. При этом успех исследования — особенно при атрибуции — во многом зависит от количества сопоставимых данных, которыми располагают указанные специалисты к началу работы. Поэтому одним из необходимых условий проведения подобной работы является систематическое и планомерное накопление самых разнообразных сведений о возможно большем количестве произведений. Изучение отдельных памятников, проводимое от случая к случаю, не может стать достаточно эффективным, так как его результаты не могут быть критически осмыслены и сопоставлены с результатами исследования других, аналогичных произведений.

Используемые сегодня методы исследования принято делить, как уже говорилось, на две основные группы: методы, не требующие изъятия пробы и поэтому называемые неразрушающими, и методы, связанные с изъятием пробы.

Неразрушающие методы исследования базируются на оптических методах анализа. Бинокулярная лупа, микроскоп, различные варианты освещения, обычная, микро- и макрофотография — вот те наиболее простые средства, с помощью которых начинается исследование живописи. Ультрафиолетовые лучи, вызывая люминесценцию (свечение) поверхности произведения, делают видимым то, что скрыто от глаза при обычном свете. Просмотрев произведение в свете люминесценции или сфотографировав

его в отраженных ультрафиолетовых лучах, можно судить о состоянии картины или настенной росписи, определить, что принадлежит ее создателю и что добавлено (или утрачено) впоследствии. Инфракрасные лучи, обладающие способностью проникать сквозь верхние слои живописи, во многом дополняют эти сведения. Многоаспектную информацию позволяет получать использование рентгеновского излучения.

Исследования, связанные с отбором пробы, проводят с целью изучения структуры произведения, а также для определения качественного или количественного состава образующих его материалов. Исследование в этом случае осуществляется с помощью доступных методов физического, физико-химического или микрохимического анализов.

Неразрушающие исследования применимы в любых случаях, а требующие изъятия пробы — тогда, когда оказывается возможным получить необходимый образец для анализа. Естественно, что оба вида исследований во многом дополняют друг друга.

Всякое научное исследование предполагает предварительное знание или по крайней мере представление о материалах, с которыми предстоит столкнуться при изучении произведения, а также о возможной реакции этих материалов на применение того или иного аналитического метода. Это позволяет не только выбрать наиболее эффективный метод исследования, но и предвидеть результативность самого исследования. Выбор метода зависит прежде всего от того, что и с какой целью подлежит изучению. Правильно намеченный объект исследования (структурный элемент картины, подпись и т. п.) и точно сформулированная цель исследования во многом определяют результативность работы, так как помогают правильно оценить значение тех отдельных фактов, которые устанавливаются в ходе изучения произведения.

Если исследование технологических особенностей произведения проводится в связи с его реставрацией, цель и объект исследования должны быть указаны реставратором. Если же исследование связано с определением подлинности, с атрибуцией или экспертизой, направление исследованию должен дать специалист, компетентный в историко-художественной оценке вещи. При этом достаточно полное изучение произведения может быть достигнуто лишь в результате исследования всех его элементов — собственно художественных и материальных.

Под художественными элементами понимают композицию, колорит, почерк художника, фактуру красочного слоя. Художественные элементы в конечном счете определяют стиль произведения — совокупность устойчивых и характерных, исторически сложившихся признаков, присущих искусству определенной эпохи, направления, школы, мастера. Материальные элементы — это весь вещественный комплекс, составляющий произведение живописи.

Художественные элементы произведения, их связь с вопросами атрибуции должны оставаться компетенцией историка искусства, хорошо представляющего себе возможное место исследуемого произведения в ряду его предшественников и современников и имеющего в то же время достаточные знания в области технологических особенностей создания произведений той эпохи, школы или мастера, к которым он предположительно относит данную вещь. Интерпретация результатов исследования материальных элементов, поставляющих опорные технологические данные для выводов искусствоведческого плана, может быть доверена только специалистам лаборатории, компетентным в вопросах истории технологий.

Однако получением лабораторных данных изучение произведения не исчерпывается. Скорее, напротив, работа в лаборатории является лишь подготовкой к завершающему этапу, на котором необходимо собрать во-

едино все полученные результаты и, вернувшись к оригиналу, сопоставить их с визуальным наблюдением.

Интерпретация лабораторных данных, несомненно, является наиболее ответственным моментом исследования. Если овладение даже сложными методами анализа не представляет большого труда для специалиста, а объективный характер аналитических методов, дающих результаты высокой точности и достоверности, снимает в известной мере момент личного воздействия на результат исследования, то правильность прочтения и истолкования полученных данных в значительной степени зависит от субъективной оценки исследователя, его умения разобраться в большом числе подчас противоречивых фактов. Физик может достаточно компетентно судить, например, об отклонении видимого изображения от полученного в различных областях спектра, химик — о составе краски по данным химического анализа, а ботаник — о породе древесины основы. Однако объяснения только физического, химического или ботанического смысла явления будет явно недостаточно. Специалист, интерпретирующий полученные данные, должен отметить именно те особенности исследуемого произведения, которые говорят об отличительных чертах определенного мастера, характерны для той или иной живописной школы или эпохи. Следовательно, любой из методов научного изучения живописи и особенно интерпретация результатов исследования всегда будут требовать участия специалистов, обладающих знаниями в области истории технологии живописи.

Однако далеко не всегда исследование дает одинаково ценную информацию. Нередко фотография люминесценции или инфракрасная фотография мало чем отличается от обычной, а слабоконтрастная рентгенограмма ничего не прибавляет к видимому изображению, пигмент не поддается расшифровке, а характер связующего не устанавливается. Подобные неудачи не должны приводить к преждевременным выводам о непригодности того или иного метода или к поспешным оценкам результатов исследования. Ведь недостаточная информация может оказаться мнимой, являясь следствием неглубокой осведомленности исследователя в области используемых материалов и живописных приемов или неумения правильно интерпретировать полученные данные. С другой стороны, следует признать теоретически оправданным метод проб и ошибок, то есть эмпирический подход к исследованию, когда заранее трудно предвидеть, какой из методов анализа в данном случае окажется наиболее эффективным, поскольку не всегда можно априорно судить об особенностях исследуемого произведения.

Только комплексное исследование, практический опыт, постоянное общение с произведениями искусства, знание технологии живописи в историческом аспекте позволяет исследователю извлечь максимальную пользу из находящихся в его руках аналитических данных.

II. НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Комплекс оптических методов, называемых неразрушающими, используют, как правило, для изучения произведений живописи в целом или их отдельных структурных элементов, фрагментов или деталей, представляющих специфический интерес. Являясь наиболее доступными, эти методы включают всевозможные исследования в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной и рентгеновской областях спектра.

1. Исследование в видимой области спектра

Визуальное и микроскопическое исследование. Согласно электромагнитной теории света, к видимому излучению относят электромагнитные волны, длина которых лежит в интервале от 400 до 760 нм. При этом цвет излучения определяется частотой колебаний: красный свет соответствует наиболее медленным, а фиолетовый — наиболее быстрым из всех видимых колебаний. Так как скорость распространения света не зависит от его цветности, то есть от частоты колебания, и является величиной постоянной, по уравнению

$$\lambda \text{ (длина волны)} = \frac{c \text{ (скорость света)}}{\nu \text{ (частота колебаний)}}$$

красному цвету соответствуют наиболее длинные световые волны, а фиолетовому — наиболее короткие.

В обычных условиях оптимальная чувствительность глаза приходится примерно на волны 555 нм, резко уменьшаясь в сторону более коротких и более длинных волн. При этом надо учитывать, что видимость различных цветов спектра в сильной мере зависит от интенсивности излучения. Кроме того, в дневное время глаз чувствительнее к желтому участку спектра, тогда как в сумерки максимум смещается к сине-зеленому участку.

Наиболее простым средством исследования произведений живописи, позволяющим получать значительную информацию, является визуальное изучение в видимом свете. Произведение станковой живописи или отдельную композицию настенной росписи рассматривают сначала целиком, а затем внимательно изучают отдельные ее части.

Первые сведения дает осмотр в наиболее выгодном освещении; затем исследование ведется с помощью простой или бинокулярной лупы небольшого увеличения ($2-2,5\times$), которая помогает детальнее рассмотреть особенности основы и красочного слоя, изменение его структуры, характер записей, подпись и т. д. Пользоваться сильной лупой на этой стадии исследования не рекомендуется. Визуальный осмотр позволяет составить представление о сохранности живописи, подлинности ее отдельных частей, реставрациях, особенностях исполнения, изменении композиции, а главное, определить круг вопросов, подлежащих дальнейшему выяснению.

Осмотр станковой живописи лучше всего вести при хорошем естественном, лучше солнечном, освещении. При этом картина должна быть укреплена так, чтобы ей легко можно было придать любое положение по отношению к свету. Если дневной свет недостаточно интенсивен, применяют искусственные источники, равномерно освещающие всю поверхность произведения, но не повышающие заметно температуру окружающей среды. При исследовании настенной живописи необходимо пользоваться искусственными источниками света, так как только они дают возможность добиваться наиболее выгодного освещения, позволяющего судить об особенностях произведения. В качестве искусственных источников света обычно используют осветительные приборы, применяемые при фотографии.

Для исследования живописи при более сильном увеличении используют бинокулярный микроскоп, благодаря которому получают устойчивое изображение в поле зрения. Микроскоп дает возможность обнаружить мельчайшие разрушения красочного слоя, в его трещинах увидеть поперечное сечение живописи, ее структуру и т. д. С его помощью можно не только рассмотреть мельчайшие детали, но и наметить места проб для анализа и взять их с наименьшим поражением объекта исследования.

Небольшое увеличение при микроскопическом исследовании позволяет увидеть фрагмент произведения, не потеряв его смыслового значения, например подпись, лицо в многофигурной композиции или отдельную деталь лица. Большее увеличение позволяет различить живописный почерк мастера, движение кисти, тогда как дальнейшее увеличение дает представление лишь о применяемом художником материале. Используемые микроскопы могут быть разной конструкции. Важно, чтобы с их помощью можно было просмотреть возможно большую площадь исследуемого произведения. С этой целью можно рекомендовать любой бинокулярный операционный микроскоп, устанавливаемый на специальной стойке на полу, или бинокулярный микроскоп типа МБС, устанавливаемый на столе рядом с картиной.

Микроскоп МБС-2, смонтированный на горизонтальной штанге, позволяет охватить значительную площадь картины. Он дает прямое объемное изображение, увеличенное до восьмидесяти восьми раз. В комплект микроскопа помимо набора окуляров и окулярного микрометра входит отдельно расположенный предметный столик, позволяющий вести исследование препаратов в отраженном и проходящем свете. Микроскоп снабжен собственным осветителем. К достоинствам этого прибора должно быть отнесено то, что он позволяет, не прерывая наблюдения, простым поворотом маховичка, снабженного фиксатором, менять степень увеличения от минимальной до максимальной. Требуемая при этом коррекция резкости также не связана с прекращением наблюдения над объектом.

В отличие от настольных микроскопов, позволяющих рассматривать только горизонтальную плоскость исследуемого объекта, операционные микроскопы, крепящиеся на шарнирной головке, могут быть направлены под разными углами к поверхности исследуемого объекта. Поэтому ими удобно пользоваться при исследовании структуры красочного слоя в местах трещин, по краям осыпей. Особенно ценным в обоих типах микроскопов является то, что изображение получается не перевернутым, а прямым.

Если в качестве осветительного прибора используют не собственный осветитель микроскопа, часто бывает целесообразно применение цветных фильтров, устанавливаемых перед источником света. Такой фильтр может погасить или более четко выделить цветные детали живописи. В качестве такого прибора, позволяющего применять светофильтры и получать достаточно интенсивный пучок света, можно использовать осветитель ОИ-19.

При изучении настенной живописи также очень важно предварительно исследовать красочный слой под микроскопом. С этой целью проще всего использовать любую модель микроскопа типа МБС, для чего его снимают с подставки или с шарнирного устройства и монтируют на фотографическом штативе типа ШЛМ.

Сложнее приспособить с той же целью микроскопы типа МБИ или МБР, переделка которых необратима. Вместе с тем возможности исследования при работе с ними значительно увеличиваются. В процессе исследования лучше использовать бинокулярную приставку АУ-12 (собственное увеличение 1,5 ×) и окуляры 4 ×, 7 × и 10 ×. (Окуляр 7 × снабжен шкалой и сеткой, позволяющей делать необходимые замеры.) В револьверном

устройстве микроскопа желательно иметь три объектива: $3,5 \times$, $9 \times$ (или $10 \times$) и $20 \times$. Для подсветки наблюдаемого участка можно использовать стандартный осветитель ОИ-19, крепящийся с помощью шарнирного устройства на ручке штатива. Результаты всех наблюдений, проводимых с помощью этих микроскопов, могут быть фотографически зафиксированы. В условиях работы на лесах, когда трудно обеспечить устойчивую жесткость между объектом съемки и системой микроскоп — фотокамера, очень важно работать на коротких экспозициях съемки. Исходя из этого, можно рекомендовать фотонасадку МФН-12 (размер кадра 24×36 мм) и высокочувствительный негативный материал. При этом не следует стремиться к большому увеличению. Особенно эффективной является съемка на цветных обрабатываемых фотопленках.

Использование микроскопов типа МБИ и МБР в сочетании с осветителем ОИ-28 дает еще одну возможность: микроскопическое исследование в ультрафиолетовом излучении — визуальное наблюдение и фотофиксацию видимой люминесценции, а при желании и фотосъемку в отраженных ультрафиолетовых лучах *.

Фотографическое исследование. Очень важно сопровождать все визуальные исследования фотографированием. Фотография общего вида картины или части настенной росписи необходима как исходная, с ней будут сопоставляться последующие, все увеличивающиеся в масштабе изображения фрагментов и деталей произведения. В крупном масштабе фотографируют также участки полотен, на которых можно увидеть изменения композиции. В натуральную величину или с некоторым увеличением снимают отдельные детали произведения.

Документирующая и исследующая фотография. В научной работе обычно принято различать два рода фотографии — документирующую и исследующую. По отношению к произведению живописи всякая фотофиксация внешнего вида произведения относится к фотографии первого рода. Широко используется документирующая фотография в практике реставрационных работ.

Однако возможности фотографии этим не исчерпываются. В надлежащих условиях она становится методом исследования, помогая обнаружить в картине элементы, недоступные непосредственному наблюдению.

Если необходимо сосредоточить внимание на каком-либо отдельном участке живописи, то кроме общего вида произведения в большем масштабе фотографируют необходимые фрагменты. В сочетании со специальными приемами освещения такая съемка позволяет выявить ряд подробностей живописи, незаметных на снимке общего вида. При увеличении масштаба съемки последняя может перейти в *макро*съемку, то есть в фотографию, снятую до десятикратного увеличения без применения микроскопа (рис. 29). Макрофотографии позволяют выявить детали, которые плохо различимы вследствие малой величины или совершенно невидимы невооруженным глазом, как на оригинале, так и на обычном снимке. Нужно помнить, что проекционное увеличение отдельной детали с обычного (уменьшенного) изображения не дает желаемого результата: мы не увидим на таком снимке необходимых подробностей.

Основное фотографическое оборудование для съемки. Практикой установлено, что для фиксации большинства художественных произведений наиболее целесообразны снимки размером 13×18 или 18×24 см. Поэтому фотографировать живопись следует при помощи крупноформатных

* Подробнее о микроскопическом исследовании настенной живописи и переоборудовании микроскопов см.: Гренберг Ю. И. Микроскопическое исследование настенной живописи *in situ*. — Художественное наследие, 1979, т. 5, с. 67—71.

фотографических аппаратов, имеющих двойное растяжение меха, что дает возможность получать изображение деталей в размер оригинала, они допускают смещение объектива вверх, вниз и в стороны, облегчающее центровку изображения на матовом стекле, и обеспечивают наклон и разворот задней стенки камеры относительно вертикальной и горизонтальной осей, что позволяет избежать геометрического искажения изображения, когда объект съемки имеет тот или иной наклон и не может быть установлен перпендикулярно оптической оси объектива. Для фотографирования картин в павильоне целесообразно использовать специальные репродукционные установки.

Для правильно построенного в тональном отношении черно-белого снимка полихромного изображения при фотографировании необходимо использовать светофильтры. При фотографировании живописи обычно применяют желтые светофильтры ЖС-12 и ЖС-17. Кроме желтых нужно иметь желто-зеленый светофильтр ЖЗС-6, зеленый ЗС-1, красный КС-2, синий СС-2 и оранжевый ОС-12, а для специального фотографирования светофильтры и других цветов.

Для освещения при съемке необходимо иметь несколько осветительных приборов рассеянного и направленного света. К первой группе относятся приборы с углом расеяния лучей от 50° до 150° , ко второй — от 1° до 50° .

Для фотографирования в выездных условиях (в музее, в памятнике архитектуры) можно рекомендовать осветители с галогенной лампой накаливания КГ-220-500-1 (напряжение в сети 220 В, мощностью лампы 500 Вт) и светильник с кварцевой галогенной лампой КГ-220-1000-3 (напряжение в сети 220 В, мощность лампы 1 кВт). Эти приборы относятся к числу осветителей рассеянного света и эксплуатируются только в условиях горизонтального положения лампы.

Для съемки в стационарных условиях с успехом могут быть использованы недорогие театральные осветители, выпускаемые заводом «Гостеасвет», например четырехкамерный универсальный светильник с зеркальными лампами, поставляемый в комплекте со стойками-штативами.

Для фотографирования живописи при искусственном свете можно пользоваться обычными лампами накаливания, но целесообразнее использовать специальные фотолампы, работающие с перекалом. Работа ламп в таком режиме увеличивает их мощность и обогащает излучение коротковолновыми сине-фиолетовыми лучами, благодаря чему активность ламп значительно возрастает. Кроме того, колбы этих ламп, изготовленные из матового стекла, обеспечивают более равномерное освещение объекта.

Равномерное освещение при съемке создают также люминесцентные лампы дневного света, не дающие перегрева живописи при съемке.

Фотографические материалы. Во всех случаях съемки живописи предпочтительнее использовать фототехнические пленки, обозначаемые шифром «ФТ». Эти пленки мелкозернисты, имеют большую разрешающую способность, дают хорошо проработанное, сочное изображение, имеют самые разнообразные размеры, различную степень светочувствительности, контрастности и цветочувствительности, снабжены противоореольным слоем.

Выбор проявителя и режима обработки негатива обуславливается конкретной задачей съемки. Так, при съемке живописи, богатой полутонами и тонкими переходами цветов, следует применить нормальный или даже мягко работающий проявитель. Наоборот, для усиления контрастов изображения, например при выявлении плохо видимых участков живописи или текста, используют специальные, очень контрастно работающие проявители.

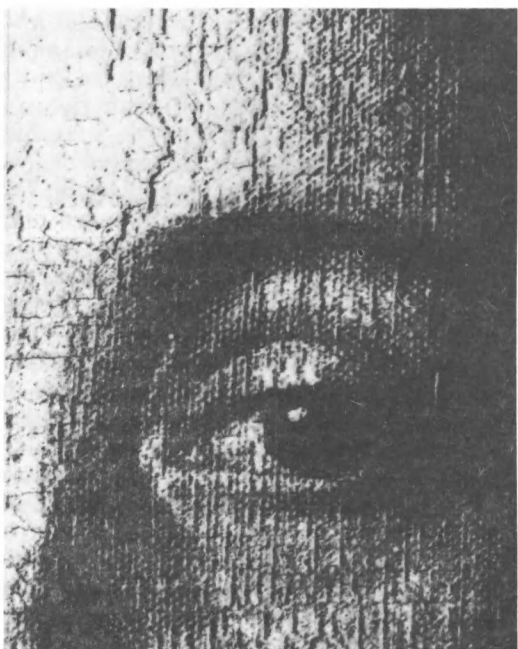


29. Иван Аргунов. Портрет Шереметевой. Вторая пол. XVIII в. Уменьшенное изображение картины, деталь, снятая в натуральную величину и макрофотография (внизу).

Техника съемки. Выбор масштаба изображения снимаемого произведения зависит от ряда условий: его размера, задач съемки, возможности приблизить или удалить аппарат на нужное расстояние, наличия подходящих фотоматериалов и т. д.

Документирующий фотоснимок должен давать ясное и точное представление о действительных размерах произведения. С этой целью практикуется съемка с масштабом: вместе с объектом фотографируют помещенную в одной плоскости с ним обычную линейку. Сравнивая истинные деления линейки с их изображением, определяют, во сколько раз изменен действительный размер (рис. 30).

Во время реставрационных работ иногда приходится делать снимки реставрируемого объекта с интервалом в несколько месяцев. В этих случаях необходимо обеспечить постоянство условий



съемки (характер и интенсивность освещения, точку съемки, масштаб изображения и так далее) и последующей обработки негатива для получения сопоставимых между собой фотографий.

Перед тем как начать фотографирование, картина должна быть обязательно вынута из рамы, так как рама не только скрывает края произведения, но и не дает возможности правильно осветить живопись. Приступая к съемке, нужно помнить, что плоскость фотографируемого объекта должна быть строго параллельна плоскости матового стекла фотоаппарата. Чтобы обеспечить такую параллельность, картину устанавливают вертикально, а фотоаппарат — горизонтально по ватерпасу. При этом оптическая ось объектива должна совпадать с центром картины. Обеспечить указанные условия значительно сложнее, но столь же необходимо и при фотофиксации настенной живописи. Специфические трудности возникают здесь из-за необходимости работать на лесах, кривизны снимаемой поверхности и невозможности отойти на требуемое расстояние от стены или приблизиться к ней.

Качество снимка во многом определяется и освещением объекта съемки. В зависимости от размеров фотографируемого произведения подбирают такое число осветителей, чтобы была равномерно освещена вся поверхность оригинала. (Для картины среднего размера достаточно четырех ламп — по две с каждой стороны.) Равномерность освещения обеспечивают, передвигая осветители в стороны — ближе или дальше, выше или ниже, пока вся площадь картины не окажется ровно освещенной.

Выбор освещения при специальных видах фотографирования. Вопреки укоренившемуся мнению, фотография вовсе не является строго объективным документом. Напротив, в силу целого ряда обстоятельств — прежде всего потому, что светочувствительные материалы и фотообъектив видят окружающий мир иначе, чем глаз человека, — фотография способна в очень сильной степени исказить изображение привычных для нас вещей: подчеркнуть одно, скрыть другое, сделать видимым неразличимое для глаза и т. д. Поэтому в процессе получения документирующей фотографии приходится прибегать к целому ряду приемов, чтобы максимально правильно передать визуально наблюдаемые качества снимаемого объекта. Немалая роль в этом принадлежит свету.

Общий вид картины фотографируют преимущественно при равномерном освещении. При таком освещении мы привыкли видеть живопись в музеях, в памятниках архитектуры. Оно привычно для глаза и позволяет более правильно передать основное в произведении — его содержание, что и требуется от репродукции. Однако такие фотографии не позволяют судить о степени сохранности произведения, дают слабое представление об особенностях их исполнения, характере основы. Собственно говоря, их трудно даже назвать документирующими. В случае утери оригинала по ним опознать подлинник или отличить его от копии практически невозможно. Однако стоит несколько изменить освещение — усилить его с одной стороны, ослабить или вовсе убрать с другой — как плоская поверхность обретает рельефность. Такая фотография дает уже представление о сохранности исследуемого произведения и некоторых особенностях его исполнения.

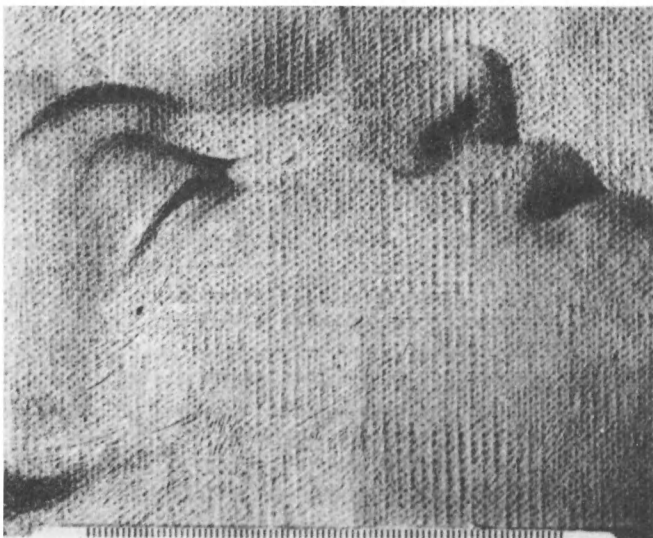
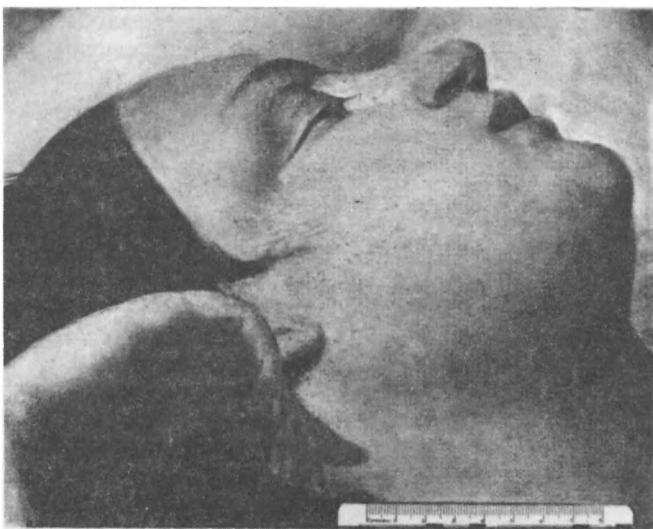
Тем не менее документальная ценность фотографии общего вида произведения даже при таком освещении из-за мелкого масштаба изображения не очень велика. Значительно более эффективна съемка отдельных фрагментов или деталей. Освещение в данном случае также может быть различным. Его выбор зависит от того, что необходимо выявить при исследовании. Для общей характеристики отдельного фрагмента он может быть сфотографирован при равномерном двустороннем освещении. Однако бо-

лее полная фиксация особенностей фактуры может быть достигнута с помощью одно-стороннего освещения или большего увеличения при съемке.

Направление выбранного света также определяется теми особенностями произведения, которые хотят подчеркнуть. Например, если нужно выделить дефекты основы (смятость или сломы холста), неровность штукатурки, свет направляют на поверхность живописи под очень небольшим углом. Идущий вдоль произведения световой поток выявит все особенности основы в поперечном направлении, а свет, идущий поперек (в случае съемки произведения станковой живописи его поворачивают на 90°), — в направлении, перпендикулярном ему. Сделанные в таких условиях фотографии, дополняя друг друга, дадут полное представление о всех особенностях исследуемого участка. При этом нужно стремиться выбрать оптимальный угол падения света. Например, приведенная на рис. 17 фотография не дает представления о характере фактуры красочного слоя из-за слишком жесткого освещения. Однако в другом случае еще более жесткое освещение (свет направлен почти параллельно поверхности картины) позволяет выявить скрытое под записью авторское изменение композиции (рис. 31).

Добиться максимального эффекта освещения участка, выбранного для изучения, легче всего при работе вдвоем, когда сотрудник, исследующий произведение, наблюдает за ним по матовому стеклу фотокамеры, а оператор по фотосъемке по его указанию меняет направление света. По матовому стеклу легко определить и оптимальное увеличение фотографируемой детали.

Исследование в монохроматическом свете. В области видимого света излучение одной длины волны воспринимается глазом как излучение определенного цвета. Такое излучение принято называть монохроматическим.



30. Фотография фрагмента картины В. Думитрашко (см. рис. 83), снятого при разном освещении и с разным увеличением при съемке.

В действительности волновые колебания никогда не являются идеально монохроматическими, а соответствуют некоторому интервалу длин волн:

фиолетовый	400—420 нм
синий	420—490 нм
голубой	490—500 нм
зеленый	500—550 нм
желто-зеленый	550—575 нм
желтый	575—590 нм
оранжевый	590—620 нм
красный	620—760 нм

Хотя исследование в монохроматическом свете и является частным случаем исследования в видимом свете, оно имеет свои особенности. Такое исследование помогает выявить реставрационные записи, определить их границы, сделать более четкой подпись художника или дату произведения, рассмотреть отдельные детали.

Обычный предмет выглядит иначе, если его рассматривать через цветное стекло или освещать светом, пропущенным через такое стекло. Проецируя монохроматические лучи на отдельные участки живописи, можно в ряде случаев наблюдать цветовое различие деталей, казавшихся до этого одинаковыми.

Для исследования в монохроматическом свете обычно используют к а т а л о г ц в е т н о г о с т е к л а, с помощью которого можно довольно быстро научиться подбирать необходимые фильтры *. При этом желательно подбирать такую комбинацию стекол, которая обеспечила бы работу в возможно более узкой части спектра. Для того чтобы полученные наблюдения могли быть сопоставимы, необходимо применять только стандартные светофильтры. При работе со светофильтрами визуальное наблюдение и фотографирование ведут в прямом свете, применение косо падающего света нецелесообразно. Нужно, однако, помнить, что, поскольку глаз человека и фотографическая эмульсия по-разному реагируют на различные цветовые отношения, фотографический эффект может отличаться от визуально наблюдаемого, контрастность изображения также может быть различной.

Человеческий глаз часто воспринимает как одинаковые цвета, на самом деле различные по своему спектральному составу. Например, выцветшие синий и зеленый почти не отличимы друг от друга по цвету, но если их осветить источником света, перед которым поставлен синий светофильтр, то синий предмет будет казаться значительно ярче зеленого, так как отразит больше синих лучей, чем зеленый. Таким образом эти предметы станут явно различаться. С тем же успехом эти предметы можно различить, помещая светофильтр перед глазом.

Основным правилом при фотографическом цветodelении является применение светофильтров, дополнительных по цвету к цветовому оттенку выявляемой детали, и использование негативного материала, чувствительного к лучам, пропускаемым светофильтром. При зеленовато-голубой окраске детали ее фотографируют с красным светофильтром, при синей — с желтым и т. д. Оптимальный оттенок и плотность светофильтра обычно

* Каталог цветного стекла — наборы стандартных стекол размером 40 × 40 или 80 × 80 мм, выпускаемых оптическими предприятиями. Наборы включают светофильтры для работы в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. В приложении к каталогу приводятся все необходимые данные, характеризующие оптические свойства каждого стекла.



31. О. Нагель. Подростки из Веддинга. 1926 г. Общий вид и фотография фрагмента в скользящем свете.

подбирают визуально, рассматривая объект через тот или иной светофильтр. Если, например, требуется выявить на картине выцветшие голубые тона, берут плотный желтый светофильтр и негативный материал, чувствительный к желтым лучам. Руководствуясь этим принципом, подбирают светофильтры и негативный материал и в других случаях.

Исследование в монохроматическом свете можно проводить не только с помощью светофильтров. Хороший результат дает применение газосветных ламп. Сущность процесса и метод подбора источника света остаются теми же, что и при работе со светофильтрами.

Один из наиболее простых методов такого исследования, возможности которого весьма значительны, — изучение произведений живописи с помощью натриевой лампы. В ее желтом свете многие краски меняются по цвету: синие и фиолетовые становятся черными, желтые сохраняются, остальные — зеленые, оранжевые, красные — дают серую гамму. В зависимости от состава краски одинаковые по цвету участки живописи смотрятся по-разному, контрастность изображения увеличивается, резче обозначаются записи и ретуши, мазок приобретает большую рельефность, что, в частности, существенно при изучении фактуры живописи. Делая невидимым желтый лак на старой живописи, свет натриевой лампы помогает читать плохо различимые надписи и подписи на произведениях живописи, на оборотных сторонах картин, на подрамниках. Свет, излучаемый лампами с парами натрия, представляет собой два достаточно мощных излучения, одно из которых лежит в видимой части спектра, а другое — за его пределами, в инфракрасной области. Две спектральные линии, приходящиеся на видимую часть спектра — 589,59 и 588,99 нм, — практически можно

рассматривать как монохроматический желтый свет с длиной волны около 589 нм.

Натриевые лампы обладают высокой световой отдачей, достигающей 60—100 лм/Вт. В их свете повышается эффективность зрения, увеличивается четкость деталей. Это объясняется, во-первых, тем, что в данном случае глаз человека не испытывает воздействия хроматической аберрации, а во-вторых, тем, что свет, излучаемый натриевой лампой, очень близок к тому, к которому более всего чувствителен глаз.

Различные фирмы («Филипс», «Осрам» и др.) выпускают натриевые лампы разной мощности — от 24 до 200 Вт и выше. Однако лампы большой мощности (свыше 60 Вт) могут работать только в горизонтальном или наклонном (не больше 20° к горизонту) положении. Питание ламп происходит от сети переменного тока через специальный дроссель, соответствующий электрическим характеристикам ламп. Так как в процессе эксплуатации лампы развивается высокая температура (до $+300^\circ\text{C}$), для создания тепловой изоляции натриевую лампу помещают в специальную стеклянную оболочку с вакуумом, не пропускающую тепло. Поэтому лампы практически не выделяют тепла и совершенно безопасны в этом отношении. Следует учитывать, что в течение первых 7—10 минут после включения электрические и световые параметры лампы изменяются. Только по истечении этого срока устанавливается рабочий режим лампы. К таким источникам принадлежит отечественная лампа ДНаО-140 (дуговая, натриевая, осветительная, мощностью 140 Вт).

Отечественной промышленностью выпускаются также газоразрядные натриевые лампы ДНаС-18, предназначенные для эксплуатации в сети переменного тока с напряжением 220 В и с частотой 50 Гц с соответствующими приборами включения (дросселями)*. Несмотря на небольшую мощность (18 Вт), эти лампы вполне пригодны не только для визуального наблюдения, но и для фотографирования. Для более равномерного освещения используют две лампы, устанавливаемые (только вертикально!) по сторонам от снимаемого объекта. Для выявления фактуры поверхности наиболее рационально одностороннее освещение с распределением пучка света под углом в 45° . Тени в этом случае получаются короткими, но очень четкими, прекрасно подчеркивающими рельеф. Для усиления концентрации света целесообразно использование рефлекторов.

При пользовании натриевой лампой надо принимать необходимые меры предосторожности, чтобы в процессе работы или во время хранения не разбить ее. В противном случае может произойти самовозгорание натрия.

Визуальное изучение произведений в свете натриевой лампы целесообразно сопровождать фотографированием, которое проводится на панхроматической эмульсии без светофильтра и практически ничем не отличается от обычной репродукционной съемки.

2. Исследование в ультрафиолетовом излучении

Исследование с использованием ультрафиолетовых лучей в техническом отношении — достаточно простое и доступное средство научного анализа произведений искусства. Обладающие большой энергией, вызывающей фотохимические реакции, люминесценцию и другие явления, ультрафиолетовые лучи широко используются в различных областях науки и техники. В практике изучения живописи их применение чаще сводится

* Заводы-изготовители прилагают к лампам специальные инструкции с характеристиками и условиями эксплуатации.

к визуальному наблюдению или фотографированию вызываемой ими видимой люминесценции, то есть свечения вещества в темноте под действием фильтрованных ультрафиолетовых лучей. Различают два вида такого свечения: флуоресценцию — свечение, прекращающееся в момент, когда кончается действие источника его возбуждения, и фосфоресценцию — свечение, продолжающееся некоторое время после окончания действия источника возбуждения. В исследовании произведений живописи используют только флуоресценцию.

Под действием ультрафиолетовых лучей вещества органического и неорганического происхождения, в том числе некоторые пигменты, лаки и другие компоненты, входящие в состав произведения живописи, светятся в темноте. При этом свечение каждого вещества относительно индивидуально: оно определяется его химическим составом и характеризуется конкретным цветом и интенсивностью, что позволяет в некоторых случаях идентифицировать то или иное вещество или обнаруживать его присутствие.

Понятие люминесценции. Ультрафиолетовая область спектра непосредственно следует за сине-фиолетовым участком его видимой части. В этой области различают три зоны — ближнюю, примыкающую к видимому спектру (400—315 нм), среднюю (315—280 нм) и дальнюю, еще более коротковолновую. Ультрафиолетовое излучение, естественным источником которого является солнечный свет, подобно другим видам излучения, может поглощаться веществом, отражаться им или проходить сквозь него.

Для возникновения люминесценции необходимым является поглощение света веществом. Поглощенная световая энергия может переходить в химическую, вызывая фотохимические реакции, в тепловую и световую. В последнем случае вещество само начинает светиться: поглощенная атомами и молекулами световая энергия возвращается в виде светового же излучения, которое носит название фотолюминесценции.

Частицы вещества, способного люминесцировать, поглотив световую энергию, приходят в особое возбужденное состояние, которое длится очень короткий промежуток времени (порядка 10^{-8} сек.). Возвращаясь в исходное состояние, возбужденные частицы отдают избыток энергии в виде света — люминесценции. Согласно правилу Стокса, люминесцирующее вещество, поглотившее световую энергию определенной длины волны, излучает свет обычно большей длины волны. Поэтому, когда возбуждение производится невидимыми ближними ультрафиолетовыми лучами, люминесценция приходится на видимую область спектра и может быть любого цвета — от фиолетового до красного.

Спектральный состав излучения люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света: цвет свечения вещества определяется только составом вещества. Что же касается интенсивности свечения, она может зависеть от длины волны возбуждающего излучения. Это объясняется тем, что возбуждающий свет различных длин волн поглощается веществом неодинаково, а следовательно, вызывает и разный уровень люминесценции. Поэтому для создания наиболее выгодных условий возбуждения, особенно когда речь идет об обнаружении малых количеств вещества, желательно знать спектр его поглощения. Однако при исследовании картин каждый раз приходится иметь дело с новым набором компонентов, состав которых, как правило, бывает не известен. Следовательно, при люминесцентном исследовании живописи желательно создать условия, которые в известной мере компенсировали бы отсутствие предварительно известных данных. Одно из таких условий — использование источника возбуждения, излучающего ультрафиолетовые лучи в возможно более широком диапазоне длин волн; другое условие — применение источника, обладающего возможно более

мощным излучением. Поскольку свечение вещества возникает за счет поглощения энергии возбуждаемого света, то, чем большее количество энергии поглощает единица объема люминесцирующего вещества, тем интенсивнее будет свечение.

Как показывает практика люминесцентного анализа, среди люминесцирующих веществ наиболее часто встречаются такие, люминесценция которых хорошо возбуждается ближними ультрафиолетовыми лучами с длиной волны больше 300—320 нм, а также видимым синим и фиолетовым светом.

Лишь некоторые вещества возбуждаются коротковолновым ультрафиолетовым излучением — меньше 280 нм.

Источники ультрафиолетовых лучей и светофильтры. Для возбуждения фотолюминесценции желательно использовать такие источники света, в которых полезное излучение составляет большую долю. Наиболее полно этому условию отвечают газоразрядные лампы, среди которых широкое применение получили ртутные лампы, изготовленные в виде трубки или сферы из специального стекла или кварца.

В качестве источника длинноволнового ультрафиолетового излучения обычно применяют лампы высокого давления, рассчитанные на работу от сети переменного тока. Наиболее целесообразно использование ламп ДРТ-1000, работающих от сети переменного тока 220 В; мощность лампы 1000 Вт. Эксплуатация ламп производится с приборами включения и в арматуре заводского изготовления СВТУ-1,0. Лампы ДРТ удобны, когда надо возбудить люминесценцию больших поверхностей. Однако они не позволяют получать мощного концентрированного потока ультрафиолетовых лучей. В этих случаях целесообразнее использовать шаровые ртутно-кварцевые лампы сверхвысокого давления типа ДРШ-500 м (питающее напряжение 220 В, мощность 500 Вт), светящаяся поверхность которых приближается к точке. Основная часть энергии этих ламп сосредоточена, как и у ламп ДРТ, в видимой и ближней ультрафиолетовых областях. В сочетании со специальными отражателями и конденсорами эти лампы позволяют получать концентрированный пучок света большой мощности. Высокая интенсивность возбуждающего излучения приводит к значительному повышению яркости свечения. Появляется возможность наблюдать его даже у таких объектов, которые при возбуждении лампой ДРТ кажутся нелюминесцирующими. К лампам ДРШ также выпускаются соответствующие пусковые устройства и арматура, входящие в комплект проектора ПУФ-500. Так как в горячем состоянии давление в лампах ДРШ достигает нескольких десятков атмосфер, не допускается использование ламп без металлического кожуха и защитной сетки со стороны выхода света.

Свет паров ртути в дуговых лампах охватывает довольно широкий диапазон длин волн. Видимое излучение создается в них главным образом интенсивными желто-оранжевыми спектральными линиями 579 и 576 нм, почти такой же интенсивности светло-зеленой линией 546 нм, слабой сине-зеленой линией 436 нм и фиолетовой линией 405 нм. Состав излучения, приходящийся на невидимую ультрафиолетовую область, в основном определяется давлением паров ртути.

Лампы высокого давления дают линейчатый спектр, то есть излучают в нескольких спектральных областях при отсутствии излучения в промежутках. Первой интенсивной линией в ультрафиолетовой области является линия 366 нм, затем идут более слабая линия 334 нм, интенсивная, но узкая линия 313 нм и серия слабых линий в границах от 303 до 248 нм.

Лампы сверхвысокого давления, у которых около 45% энергии приходится на ультрафиолетовую область, в отличие от предыдущих дают сплошной спектр (фон), над которым поднимаются отдельные пики макси-

мумов, соответствующие примерно линиям излучения ламп высокого давления.

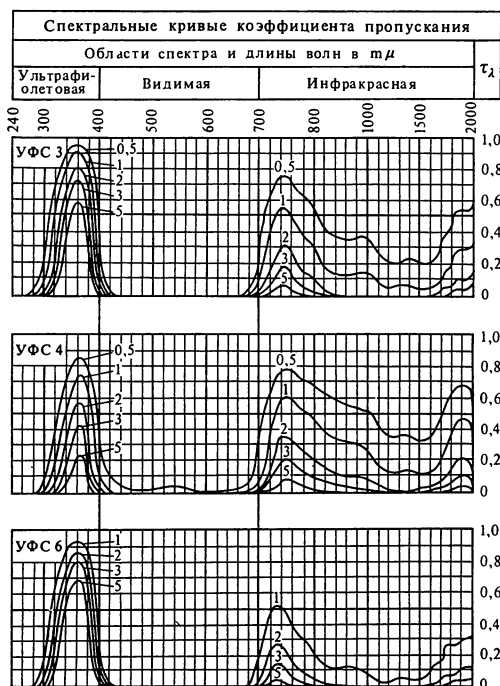
Коротковолновое излучение можно получить и при помощи ртутных ламп низкого давления, выполненных в колбах из плавленого кварца или увиолевого (пропускающего ультрафиолетовые лучи) стекла. Достоинством этих источников является то, что их излучение в видимой области спектра незначительно по сравнению с линией ртути с длиной волны 254 нм. Лампы низкого давления, известные под названием бактерицидных (их излучение обладает бактерицидным действием), выпускаются в виде трубок из увиолевого стекла. По размерам, конструктивному оформлению и электрическим характеристикам эти лампы соответствуют люминесцентным лампам такой же мощности и включаются в сеть переменного тока с помощью дросселя.

К источникам низкого давления (свечение возникает за счет возбуждения люминофора, которым покрыта внутренняя поверхность лампы) относится малогабаритная ртутная лампа длинноволнового ультрафиолетового излучения УФО-4А. Она рассчитана на работу в цепи постоянного тока с напряжением 26 В. Лампа излучает в области 315—390 нм (максимум излучения 350 нм), мощность лампы 4 Вт. Достоинством лампы является компактность, позволяющая использовать ее в разного рода переносных установках, работающих на постоянном токе или с небольшим дросселем от сети переменного тока. Интенсивность излучения лампы очень невелика, что позволяет вести с ее помощью только визуальное наблюдение. Для увеличения интенсивности можно объединить несколько таких ламп, что значительно повышает эффективность их использования.

В практике работы зарубежных музейных лабораторий особой популярностью пользуются лампы мощностью в 500 Вт, изготовленные из «черного» стекла. Благодаря стандартному цоколю эти лампы не требуют специальных монтажных устройств. В последние годы получают более широкое распространение люминесцентные лампы-трубки. Изготовленные из того же стекла, они пропускают только ультрафиолетовую часть спектра. Будучи установленными по сторонам исследуемого произведения, эти лампы дают более равномерное освещение большой поверхности. Лампы-трубки имеют еще одно немаловажное преимущество: они работают без предварительного разогрева, и их можно включать сразу же после выключения, не делая перерыва для охлаждения, что значительно экономит время на операторскую работу.

Поскольку интенсивность свечения, вызываемого ультрафиолетовыми лучами, очень невелика и обнаружить его можно только в темноте, необходимо в процессе исследования исключить видимый свет рассмотренных источников ультрафиолетового излучения. Это легко осуществить с помощью специальных светофильтров, изготовленных из стекла, содержащего никель, кобальт и некоторые другие элементы. В ходе исследования светофильтр помещают между источниками света и объектом изучения. Наиболее удобны стандартные светофильтры марки УФС, предназначенные для выделения определенных зон ультрафиолетового спектра.

Наиболее широкое применение получило стекло марки УФС-3 (стекло, или фильтр Вуда). Лучший фильтр для зоны 390—320 нм, оно пропускает до 90 % излучения 366 нм и поглощает всю видимую область. Отечественная промышленность выпускает также фильтр УФС-6. Имея максимум пропускания в области 360 нм и выделяя ту же область 390—320 нм, он имеет лучшие оптические характеристики и технологические свойства (рис. 32). Стекло УФС-4 отличается от рассмотренных фильтров несколько большим поглощением в указанной области, но является более термостойким.



32 Спектральные кривые коэффициентов пропускания стекол типа УФС толщиной от 0,5 до 5 мм.

Так как в целом ряде случаев видимая люминесценция какой-либо наиболее интересной детали, например подписи, бывает очень слабой, даже незначительное количество пропускаемого стеклами УФС видимого фиолетового и красного света может оказать мешающее действие. Для улучшения условий наблюдения и фотофиксации в этих случаях используют дополнительные светофильтры, хорошо пропускающие лучи, соответствующие свечению интересующей детали и поглощающие фиолетовые и красные лучи, которые могут отражаться от объекта, забывая люминесценцию. Необходимо помнить, что такие фильтры сами не должны люминесцировать. Чтобы убедиться в этом, достаточно поместить выбранное стекло в зону действия источника ультрафиолетовых лучей.

Исследование живописи с помощью фильтрованных ультрафиолетовых лучей следует начинать через 5—10 минут после того, как в темном помещении включена лампа. Это время необходимо, чтобы лампа перешла в режим рабочего горения и чтобы глаза адаптировались в темноте. Если лампа сразу не включается, делают еще одно или несколько повторных включений.

После того как лампу выключили, ни в коем случае нельзя ее включать вновь, если она не остыла, на что требуется 10—15 минут. Включение неостывшей лампы может привести к ее порче.

Нужно помнить, что ультрафиолетовые лучи вредны для глаз. Достаточно несколько секунд посмотреть на открытую лампу (или закрытую светофильтром), чтобы получить воспаление, наступающее через несколько часов. Слабее действуют, но также вредны для глаз ультрафиолетовые лучи, отраженные от исследуемого предмета. Поэтому при работе с ультрафиолетовыми лучами желательно надевать очки с простыми или оптическими стеклами, значительно снижающими количество ультрафиолетовых лучей, попадающих в глаза.

Ультрафиолетовые лучи значительно повышают ионизацию воздуха, усиливая при этом выделение озона и окислов азота. Поэтому в помещении, где проводится работа с ультрафиолетовыми лучами, должен быть обеспечен усиленный обмен воздуха приточно-вытяжной вентиляцией. После окончания работы желательны пребывание на свежем воздухе и активное проветривание рабочего помещения.

Облучение произведений искусства ультрафиолетовыми лучами в течение времени, необходимого для визуального изучения или фотографирования (даже неоднократного), безвредно. Как показали специальные исследования и более чем полувековая музейная практика работы с этим излучением, при этом не происходят ни ухудшения сохранности картин, ни изменения колорита.

Фотофиксация проводимых исследований. При анализе данных люминесцентного исследования нельзя полагаться лишь на субъективные оценки: наблюдения должны быть зафиксированы и выражены какими-

либо объективными показателями. Только в этом случае можно сравнивать и сопоставлять между собой факты, отмеченные при изучении разных произведений. Характерным признаком видимой люминесценции является ее цвет. Однако визуальное определение цвета, как уже говорилось, крайне субъективно. Поэтому было бы целесообразным проведение спектрофотометрирования отдельных участков живописи, что позволило бы однозначно характеризовать окраску свечения. Из-за сложности снятия спектрофотометрических характеристик с большого количества разнородных участков, разбросанных на большой площади произведения, получил распространение менее точный, но более доступный способ фиксации люминесценции — ее фотографирование.

Видимая люминесценция фиксируется фотографически с помощью тех же фотокамер и на тех же фотоматериалах, которые используются при обычной черно-белой репродукционной съемке, поскольку люминесценция является видимым излучением. Однако при фотографировании необходимо соблюдать следующие основные условия. Из-за слабости свечения съемку нужно вести в темном помещении, а источник ультрафиолетового излучения должен быть экранирован одним из названных выше светофильтров, поглощающих всю видимую часть спектра. Так как не все попавшие на поверхность живописи ультрафиолетовые лучи ею поглощаются, часть их может, отразившись, попасть в объектив фотоаппарата и в силу значительно большей активности, чем свет люминесценции, отрицательно повлиять на качество негатива. Чтобы этого не случилось, перед объективом помещают фильтр, задерживающий ультрафиолетовые лучи, но беспрепятственно пропускающий свет люминесценции.

Для обычной съемки, без специального выделения люминесценции определенного цвета, рекомендуется использовать фильтры ЖС-4 толщиной 1,5—2 мм в комбинации с фильтром ЖС-11 или ЖС-12 толщиной 2—3 мм. Так как стекло ЖС-11 люминесцирует, его надо помещать после стекла ЖС-4 (то есть ближе к объективу). Правильный подбор заграждающих светофильтров имеет очень большое значение для выявления слабо различимых цветовых отличий люминесценции. При этом следует руководствоваться теми же правилами, что и при обычной фотографии. Как и во всех прочих случаях, при работе со светофильтрами желательно пользоваться каталогом цветного стекла, руководствуясь графиками, характеризующими их свойства.

Наводка на резкость и кадрирование изображения при съемке люминесценции ведутся по матовому стеклу в условиях естественного или искусственного освещения. После того как все подготовлено к съемке, исключают весь видимый свет и, если источники ультрафиолетового света находятся в рабочем состоянии, производят съемку.

Проявление негатива ведется в стандартном проявителе. При изготовлении фотоотпечатков нужно следить за тем, чтобы они правильно передавали характер свечения (рис. 33).

Если фотографируют целиком произведение или крупный фрагмент, его необходимо осветить двумя источниками света, расположенными на небольшом расстоянии от него (около 1 м) по обеим сторонам от фотоаппарата. При одностороннем освещении действие ультрафиолетовых лучей окажется слишком неравномерным и исказит характер свечения. Кроме того, осветители должны быть установлены таким образом, чтобы весь световой поток был направлен на фотографируемый объект и не попадал в объектив.

Экспозиция при съемке зависит от интенсивности люминесценции, чувствительности пленок, мощности источников ультрафиолетовых лучей, удаленности их от объекта съемки, фильтров на объективе. Обычно при

фотографировании произведения среднего размера (1 м × 0,7 м) с двумя лампами ДРТ по 1000 Вт, находящимися на расстоянии 1—1,2 м от ближнего края картины, и фильтром УФС-6, на пленке ФТ-12 чувствительностью 65 ед. ГОСТ, свето фильтре на объективе ЖС-4 и диафрагме 22 экспозиция составляет 20—25 минут.

Нужно, однако, заметить, что съемка общего вида произведения не всегда бывает целесообразна. Как и в обычных условиях освещения, при съемке люминесценции гораздо эффективнее и богаче по информации оказываются макрофотографии или фотографии отдельных деталей. При макрофотографировании можно ограничиться одним источником света; экспозиция в этом случае меняется в такой же зависимости, как и при обычном фотографировании.

Большую документальную ценность представляет цветная фотография люминесценции. Не говоря о том, что всю цветовую гамму свечения черно-белая фотография сводит к ахроматической шкале яркостей, некоторые участки, представляющие при визуальном наблюдении люминесценции достаточный контраст благодаря различию в цвете, на черно-белой фотографии могут оказаться практически трудно различимыми или вовсе неразличимыми. С этой целью используют цветную обрабатываемую фотопленку. Как показали эксперименты, лучше всего использовать пленку, предназначенную для съемки при дневном свете. Источники света для возбуждения видимой люминесценции, их расположение по отношению к картине и увеолевые фильтры остаются теми же, что и при обычной черно-белой съемке. Перед объективом фотокамеры целесообразнее поместить, чтобы не нарушать цветопередачу, бесцветное стекло БС-10 в комбинации со стеклом ЖС-3 или только стекло ЖС-3. Время экспозиции при съемке подбирается опытным путем. Как и при других видах фотосъемки, большое значение имеет цветное макрофотографирование деталей. На таких фотографиях цветные нюансы люминесценции воспринимаются значительно полнее.

Исследование в отраженных ультрафиолетовых лучах. Не все испускаемое источником ультрафиолетовое излучение поглощается исследуемой поверхностью и преобразуется в видимое свечение. Часть его отражается от объекта и может быть зафиксирована фотографически. Фотографирование живописи в отраженных ультрафиолетовых лучах является самостоятельным видом ее исследования, во многом дополняющим исследование в свете видимой люминесценции (рис. 34).

Так как все фотографические эмульсии очень чувствительны к коротковолновой области спектра, для этой цели используют ту же пленку, что и для регистрации видимой люминесценции. Процесс фотографирования отличается от съемки видимой люминесценции лишь тем, что перед объективом фотокамеры помещают светофильтр, поглощающий весь видимый свет и пропускающий только ультрафиолетовые лучи. Источник света лучше не экранировать светофильтром, так как при этом неизбежно происходит ослабление ультрафиолетового излучения.

Наводка на резкость проводится при обычном освещении. Если фотографирование в ультрафиолетовых лучах осуществляется после фотографирования видимой люминесценции, никаких дополнительных манипуляций, кроме замены фильтра перед объективом и удаления фильтра с источника света, не требуется. Так как ультрафиолетовые лучи являются очень активными, экспозиция по сравнению с фотографированием в свете видимой люминесценции намного короче и составляет при описанных выше условиях съемки от 15 секунд до 1 минуты.

Как показывает практика, разница в преломлении видимого света и ультрафиолетовых лучей не сказывается на резкости изображения даже



33. Б. Пассароти (?). Мадонна с младенцем и Иоанном Крестителем. Вторая пол. XVI в. Мягко отпечатанная фотография видимой люминесценции (справа) правильно передает характер свечения; более контрастный отпечаток (справа внизу) делает очевиднее характер разрушений и тонировок.

при макросъемке. При достаточном диафрагмировании объектива (до 22) фотографии отличаются высокой степенью резкости изображаемых деталей.

Использование обычных фотообъективов позволяет проводить подобные исследования только в зоне ближних ультрафиолетовых лучей. Поэтому целесообразнее всего при съемке пользоваться теми источниками света и светофильтрами, максимум излучения и пропускания которых лежит в этой области спектра. Более коротковолновые ультрафиолетовые лучи, отраженные от картины, не могут быть зафиксированы фотографически, так как они полностью поглощаются стеклянными линзами фотообъектива. Для работы в коротковолновой зоне требуются специальные объективы, изготовленные из кварца, однако такие объективы довольно дороги и труднодоступны для рядовой лаборатории.

Для того чтобы быть уверенным в чистоте исследования, осуществляемого с помощью ультрафиолетовых лучей, желательно все виды фото-



фиксации проводить с применением специальных индикаторов, представляющих собой небольшую алюминиевую пластинку с нанесенным на нее люминофором, закрепляемую на поверхности фотографируемого объекта в ответственном месте.

Приемником отраженных ультрафиолетовых лучей кроме светочувствительных эмульсий могут служить электронно-оптические преобразователи, имеющие сурьмяно- или кислородно-цезиевые катоды. Такие преобразователи обладают значительной чувствительностью в области 340—360 нм. При работе с этими приборами перед объективом помещают один из фильтров серии УФС, а поскольку фотокатод преобразователя обладает высокой чувствительностью к инфракрасной области спектра, целесообразно дополнительно пометить перед объективом фильтр СС-8, поглощающий часть этого излучения. Источник света используется тот же, что и при фотографировании в отраженных ультрафиолетовых лучах.

3. Исследование в инфракрасном излучении

Инфракрасные лучи, расположенные за участком видимого красного света, в противоположность коротковолновым ультрафиолетовым лучам обладают сильным тепловым действием, благодаря чему они и были впервые обнаружены.

При работе в инфракрасной области для изучения живописи используют зону ближних инфракрасных лучей, а исследование проводят путем фотографирования на специальных фотопластинках или пленках или используют с этой же целью специальные приборы — электронно-оптические преобразователи и телевизионные инфракрасные системы, позволяющие трансформировать невидимое инфракрасное изображение в видимое.

Исследование в инфракрасных лучах основано на свойстве материалов пропускать, поглощать или отражать их иначе, чем видимый свет. Именно поэтому близкие по цвету материалы, обладающие одинаковой для видимого света способностью его поглощения и отражения, по-разному реагируют на действие инфракрасных лучей: одноцветные, но не сходные по составу участки живописи, сфотографированные на инфракрасных пластинках, обнаруживают различную тональность и четкие границы их нанесения, что позволяет выявить тонировки и реставрационные записи на произведениях старой живописи, неразличимые под слоем поверхностных загрязнений или старого лака и недоступные поэтому для исследования с помощью ультрафиолетовых лучей.

Способность инфракрасных лучей проникать сквозь отдельные слои живописи позволяет фиксировать не суммарное изображение красочных слоев (как на рентгенограмме), а лишь некоторые из них. В тех случаях, когда нижележащие слои обладают достаточно высоким коэффициентом отражения для этого вида излучения, а верхние слои живописи оказываются для него достаточно прозрачными, можно обнаружить переделки и авторские изменения композиции, авторский рисунок, скрытые под записями или «исчезнувшие» надписи и подписи.

Особенности инфракрасного излучения и его источники. Инфракрасное излучение — явление, широко распространенное в природе. Во всех случаях, когда мы ощущаем тепловой эффект, почти всегда можно быть уверенным в присутствии инфракрасных лучей. При нагревании частицы тела приобретают большую тепловую энергию, которая передается от одной частицы к другой, а также излучается в виде электромагнитных волн. Если тело нагрето достаточно сильно, часть его излучения относится



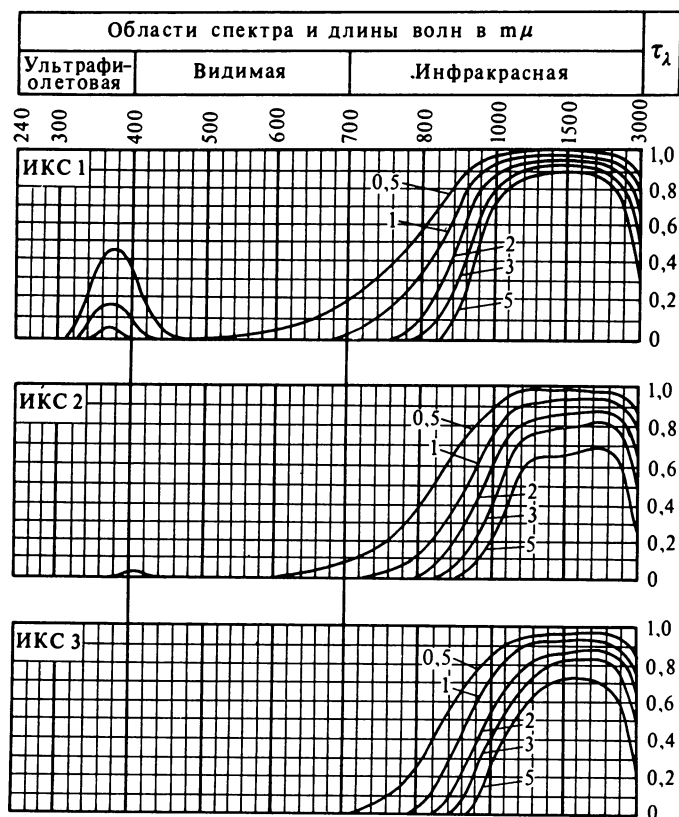
34. Фотография фрагмента росписи ц. Чуда архангела Михаила в Московском Кремле в свете видимой люминесценции, показывающей многочисленные разрушения живописи, и в отраженных ультрафиолетовых лучах, демонстрирующая технику исполнения пробелов.

к видимой области спектра и воспринимается глазом. По мере повышения температуры тела доля видимого излучения возрастает. Однако подавляющая часть электромагнитного излучения нагретого тела всегда приходится на невидимую инфракрасную часть спектра.

Инфракрасные лучи подчиняются тем же законам, что и видимый свет. Они распространяются прямолинейно, преломляются, отражаются и поглощаются веществами. Различают три области инфракрасного излучения: ближнюю — от границы видимого красного излучения до 2000 нм, или 2 мкм; среднюю — от 2 до 3 мкм и дальнюю — свыше 3 мкм. При исследовании живописи используют ближнюю область.

Источниками инфракрасного излучения являются нагретые тела или электрические разряды в газах. Излучение, даваемое нагретым телом, имеет вид сплошного спектра. Естественным источником такого рода является солнце, а искусственными — любые раскаленные (или нагретые) тела, электронагревательные элементы и лампы накаливания.

Наиболее распространенными источниками инфракрасного излучения являются лампы накаливания. Конструкции таких ламп, выпускаемых для освещения, преследуют цель максимального уменьшения энергии, излучаемой в невидимых областях спектра. Лампы, предназначенные служить источником инфракрасных лучей, должны обладать как раз противоположным качеством. В обычных пятисотваттных лампах накаливания мощность светового излучения составляет 12 % всей излучаемой энергии, а для инфракрасной лампы она уменьшена до 2,2 % (при температуре нити 2500° К). Максимум излучения таких ламп лежит около 1,3 мкм, то есть в более длинноволновой области, чем у ламп, используемых для освещения.



35. Спектральные кривые коэффициентов пропускания стекла типа ИКС толщиной от 0,5 до 5 мм.

Эффективность инфракрасных ламп может быть повышена с помощью металлического рефлектора, расположенного вне лампы или образованного слоем металла, покрывающим часть внутренней поверхности стеклянной колбы. Отечественной промышленностью выпускаются зеркальные лампы марки ЗС, часть внутренней поверхности которых покрыта слоем серебра или алюминия. Работая при несколько пониженной температуре накаливания нити, эти лампы имеют максимум излучения в ближней инфракрасной области. Лампы изготавливаются на напряжение 127 и 220 В, мощностью 250 и 500 Вт; срок их службы больше 2000 часов. Выпускаются и специальные лампы из красного стекла типа ИКЗК мощностью 250 и 500 Вт с напряжением 127 и 220 В, спектральный максимум их излучения 1,25 $\mu\text{м}$.

При аналитической работе все лампы накаливания представляют собой превосходные источники излучения в ближней инфракрасной области спектра, к которой максимально чувствительны все используемые сегодня в музейной работе приемники этого вида излучения. Так, лампы, работающие с перекалом (или фотолампы), дают наиболее интенсивное излучение в пределах 750—950 нм. Причем в интервале 700—1400 нм излучается около половины, а в области свыше 1400 нм — около трети суммарной излучаемой мощности.

На использовании импульсного разряда основаны так называемые импульсные лампы (или лампы-вспышки), являющиеся источниками видимого и ближнего инфракрасных излучений. Импульсные лампы характеризуются малой продолжительностью вспышки (около 10^{-6} сек.) и очень большой яркостью. Мощное излучение импульсных ламп в инфракрасной области спектра приходится на диапазон 0,7—1,2 $\mu\text{м}$ и превосходит любой другой газоразрядный источник.

Источники инфракрасного излучения, дающие сплошной спектр в широком диапазоне длин волн, являются наиболее распространенными при исследовании живописи. Однако в целом ряде случаев бывает целесообразным использовать не всю область излучения ближней инфракрасной области, а отдельные ее участки, то есть использовать монохроматическое излучение.

Типичными источниками дискретного (линейчатого) спектра являются газосветные, в частности ртутные, лампы. Несмотря на то что эти лампы употребляются главным образом для получения ультрафиолетовых лучей,

большая часть потребляемой ими энергии преобразуется в инфракрасные лучи. Несколько интенсивных линий инфракрасного излучения этих ламп лежит в ближней инфракрасной области спектра вплоть до 2,3 мкм. По мере увеличения давления в ртутно-кварцевых лампах отдельные спектральные линии расширяются, превращаясь в сплошной спектр, на который накладываются основные линии относительно размытых максимумов. Это остается справедливым и для излучения в инфракрасной области. Кроме того, с увеличением давления возрастает мощность излучения инфракрасной части спектра. Поэтому эти лампы сверхвысокого давления являются хорошими излучателями ближних инфракрасных лучей.

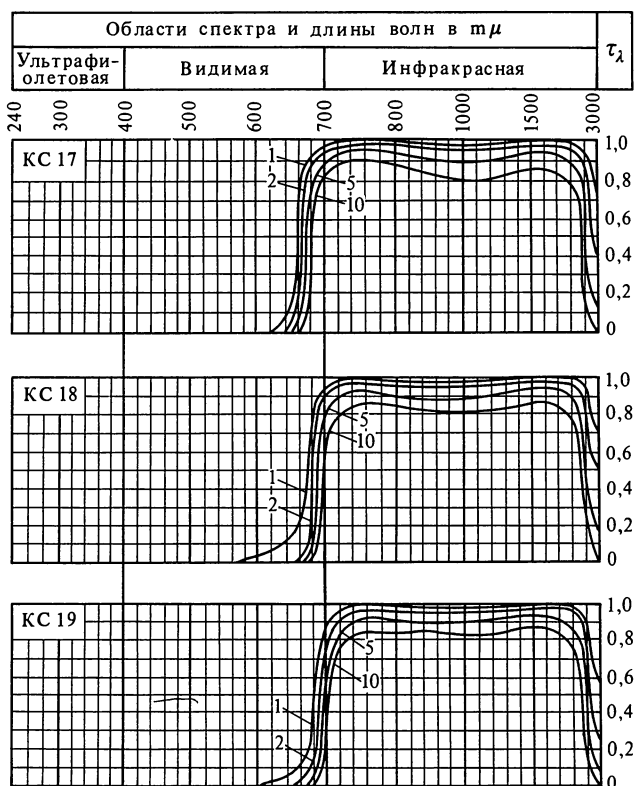
Эффективным источником инфракрасного излучения с линейчатым спектром являются газоразрядные цезиевые лампы, 25 % энергии которых лежит в излучении резонансных линий 852 и 894 нм.

Очень хорошие результаты дает использование натриевых ламп. Помимо рассмотренного выше дублета желтых линий эти лампы обладают значительной энергией в ближней инфракрасной области, излучая дублет 818,3 и 819,4 нм. Этот дублет не используется при фотографировании в желтом свете натриевой лампы, так как панхроматическая эмульсия, применяемая в этом случае, не чувствительна к инфракрасному излучению.

Замечено, что фотографии, сделанные в инфракрасных лучах натриевой лампы, отличаются большей четкостью, чем полученные при использовании ламп накаливания.

Приемники инфракрасного излучения. Фотографирование и визуальное наблюдение инфракрасного изображения. Исследование произведений живописи в инфракрасной области спектра основано на регистрации инфракрасных лучей, отражаемых исследуемой поверхностью в процессе ее облучения или испускаемых ею в результате возбуждения инфракрасной люминесценции. Приборы, используемые для этого, относятся к категории селективных, основанных на использовании квантовых фотоэлектрических эффектов. Благодаря большой чувствительности и легкости использования эти приемники, прежде всего фотопластинки, получили наиболее широкое применение в музейной практике.

Фотографирование в отраженных инфракрасных лучах основано на использовании специальных фотографических слоев, сенсibilизированных к инфракрасной области спектра. В зависимости от типа сенсibilизирующего вещества фотографический слой становится чувствительным к опреде-



36. Спектральные кривые коэффициентов пропускания стекол типа КС толщиной от 1 до 10 мм.



ленному участку инфракрасного спектра и характеризуется максимумом чувствительности в данном участке. Так, фотопластинки, sensibilizированные к инфракрасным лучам от 700 до 950 нм, могут иметь максимум чувствительности в зоне 760, 840 и 880 нм. Величина максимума является основным показателем спектральной чувствительности пластинок и обозначается на их упаковке (см. табл. 1).

Теоретически считается, что фотографическим путем можно зафиксировать инфракрасное излучение в границах от видимого красного до 1,35 мкм. Однако практически предел чувствительности современных пластинок, sensibilizированных к инфракрасным лучам, не превышает 1,15 мкм, а максимум спектральной чувствительности — 1070 нм. Чем



37. Пейзаж неизвестного художника XIX в. Фотографии в инфракрасных лучах, снятые на пленках И-840 (общий вид, слева) и И-1070 (фрагмент), позволили выявить нижележащее изображение — женский портрет, написанный в 40-х гг. XIX в.

далее простирается область сенсбилизации фотопластинок, тем больше трудностей вызывает их хранение. При температуре 0°C пластинки с максимумом чувствительности 950 нм полностью сохраняют свои свойства до двенадцати месяцев. Длительное хранение инфракрасных пластинок даже в холодильнике связано с заметным уменьшением их чувствительности.

Для целей аэрофотосъемки выпускается специальная инфрахроматическая рулонная пленка И-1070. Зона ее сенсбилизации 850—1150, а максимум 1060—1080 нм. Светочувствительность пленки очень невелика, но ее можно повысить в десять-пятнадцать раз гиперсенсбилизацией в слабом аммиачном растворе. Несмотря на то что пленка полностью сохраняет свои качества только в течение трех месяцев (при условии хранения при температуре не выше $+5^{\circ}\text{C}$), это наиболее предпочтительный материал для исследования произведений живописи.

Фотография, сделанная на инфракрасных пластинках обычным способом, мало чем отличается от изображения, полученного с помощью панхроматического фотоматериала. Это объясняется тем, что рассмотренные выше источники света излучают достаточное количество энергии в области видимого света, к которому инфракрасные пластинки обладают высокой чувствительностью. Чтобы исключить влияние постороннего (видимого и ультрафиолетового) излучения, объектив фотоаппарата необходимо экранировать светофильтром, пропускающим не весь свет, отраженный от картины, а только инфракрасные лучи. Такими светофильтрами служат стекла типа КС и ИКС.

При подборе светофильтров надо следить за тем, чтобы они не поглощали излучения, активного для зоны инфракрасной чувствительности. Например, при работе с инфракрасными пластинками, сенсбилизированными к ближним инфракрасным лучам, надо пользоваться стеклами КС-17 или КС-18, тогда как стекло ИКС-1, примененное к эмульсионному слою, сенсбилизированному к более далекому инфракрасному (например, И-1070), отсекает все видимое излучение, не уменьшив при этом эффективной зоны чувствительности. Поэтому при подборе светофильтров надо сопоставлять кривые пропускания светофильтров (рис. 35, 36) со спектральной чувствительностью используемых фотоматериалов (табл. 1).

Техника фотографирования на инфракрасных эмульсиях мало чем отличается от съемки на обычных фотоматериалах. При работе в инфракрасной области спектра можно пользоваться обычными фотокамерами, применяемыми при репродукционной съемке. Однако, поскольку материал, из которого изготовлены эти аппараты — дерево, фибра, эбонит, кожа, — в той или иной мере пропускают инфракрасные лучи, нужно, чтобы прямой свет не попадал на заряженные кассеты и на камеру в момент съемки. Нужно также следить за тем, чтобы в помещении, где ведется съемка, не работали посторонние источники инфракрасного излучения — нагревательные приборы, электрические излучатели и т. п.

Имеет свою специфику наводка на резкость при фотографировании. Обычные объективы (апохроматы) скорректированы в отношении хроматической аберрации только в пределах видимой зоны спектра. Поэтому при наводке на резкость по матовому стеклу в видимом свете инфракрасное изображение окажется не в фокусе. У большинства современных объективов фокусное смещение составляет около 0,35 % фокусного расстояния. Практически это очень незначительная величина, которая может быть компенсирована диафрагмированием. Поэтому объективы стандартных репродукционных камер вполне пригодны для инфракрасных съемок. Для увеличения точности фокусирования наводка на резкость по матовому стеклу ведется с полностью открытой диафрагмой и установленным перед объективом светло-красным фильтром. После того как достигнута макси-

мальная резкость, ставят необходимый для съемки светофильтр и сильно диафрагмируют объектив. При этом получаются вполне удовлетворительные результаты даже при съемке на инфракрасных эмульсиях с максимумом чувствительности 1070 нм.

Некоторые современные профессиональные фотокамеры имеют на шкале объектива специальную отметку — поправку на смещение фокуса при съемке в инфракрасных лучах. Использование таких объективов позволяет проводить съемку при большем отверстии диафрагмы, что значительно экономит время на операторскую работу.

Экспозиция при съемке зависит от очень многих факторов, которые практически трудно учесть заранее. Поэтому, как правило, она устанавливается опытным путем. Обычно принято считать, что экспозиция при съемке на стандартных инфракрасных эмульсиях в пятнадцать-двадцать раз больше, чем при обычных эмульсиях. С увеличением сенсibilизации к дальней инфракрасной области экспозиция еще более возрастает. Например, при съемке картины средней величины, когда источниками инфракрасных лучей служат установленные по обеим сторонам от фотокамеры на расстоянии около 1,5 м от картины четыре лампы накаливания мощностью по 300 Вт, на свежей пленке И-1070 со светофильтром ИКС-2 и диафрагме 22 экспозиция составляет 45—60 минут.

Для контроля за правильностью режима фотографирования, как и при работе в ультрафиолетовой зоне спектра, целесообразно использовать индикаторы, фотографируемые одновременно со снимаемым объектом.

Как любой фотографический процесс, фотография в инфракрасных лучах сводится в конечном итоге к фиксации контрастов яркостей отдельных участков фотографируемого объекта. Разница заключается лишь в том, что эти «яркости» невидимы глазом и могут быть зафиксированы лишь в специальных условиях освещения объекта невидимыми инфракрасными лучами. Благодаря неодинаковой степени отражения и поглощения материалами этих лучей, они вызывают на эмульсионном слое почернение различной интенсивности. Участки поверхности, сильно поглощающие инфракрасное излучение, оказываются на негативе светлыми (черными на фотографии), а сильно отражающие их — темными на негативе и белыми на фотографии. Участки, обладающие средними значениями отражения и поглощения, дают гамму серых тонов.

Отражательная способность является функцией не только химического состава вещества, но и состояния поверхности, кристаллического строения, плотности и ряда других факторов. Поэтому определение коэффициента отражения может иметь лишь некоторое среднее значение. (в табл. 2 для общей ориентации приводятся коэффициенты отражения порошками некоторых пигментов инфракрасных лучей, выделенных с помощью фильтра, пропускающего излучение с длиной волны более 800 нм.)

Фотографическое исследование пигментов показало, что пигменты на основе свинца и ртути в сильной степени отражают инфракрасные лучи; пигменты, в состав которых входит железо, по-разному их поглощают, а содержащие медь поглощают инфракрасные лучи в сильной степени, как и все черные, содержащие углерод.

Не зная, какие краски обладают той или иной степенью отражения, можно только констатировать факт различия их химического состава на двух участках, казавшихся при видимом свете одинаковыми. В случае, когда реакция красок на инфракрасные лучи известна, по характеру фотографии можно высказать предположение и о природе (химическом составе) той или иной краски.

Красочный слой можно рассматривать как мутную среду с высоким показателем преломления. Как уже отмечалось, на начальной стадии

показатель преломления связующего вещества красок гораздо ниже показателя преломления пигмента. Это ведет к рассеиванию света на поверхности раздела между пигментом и связующим, благодаря чему достигаются непрозрачность и яркость краски. Со временем, по мере увеличения показателя преломления связующего, рассеивание света уменьшается, а прозрачность красочного слоя возрастает. Поскольку инфракрасные лучи вообще обладают меньшей способностью к рассеиванию, благодаря чему они и проникают через многие вещества, непрозрачные для видимого света, их проникающая способность по мере старения красочного слоя еще больше возрастает. Именно поэтому инфракрасные лучи позволяют рассмотреть многочисленные детали, скрытые слоем помутневшего и потрескавшегося, непрозрачного для видимого света слоя лака, а пройдя сквозь некоторые краски, увидеть скрытые под ними изображения или авторский рисунок на грунте.

Важным фактором, влияющим на коэффициент прозрачности красочного слоя, является длина световой волны: наименьшим рассеиванием, а следовательно, наибольшей проникающей способностью обладают длинноволновые инфракрасные лучи. Это хорошо видно при сравнении фотографий одной и той же картины, снятой на инфракрасных материалах, максимум сенсibilизации которых лежит в разных областях спектра (рис. 37).

Как показали специальные исследования, наибольший эффект прозрачности красочных слоев может быть достигнут при использовании инфракрасного излучения с длиной волны порядка 2 мкм. Однако, как уже отмечалось, предел спектральной чувствительности современных инфракрасных фотослоев практически редко превосходит 1,1 мкм. Несколько дальше граница чувствительности лежит у других приемников инфракрасного излучения — фотоэлементов с внешним эффектом *, в частности электронно-оптических преобразователей.

Преимущество электронно-оптических преобразователей инфракрасных лучей заключается в том, что они позволяют без помощи фотографии превращать невидимое инфракрасное изображение в видимое, непосредственно наблюдаемое на небольшом экране в момент исследования объекта. Преобразователи целесообразно использовать в качестве приборов рекогносцировочного назначения: после проведенной «разведки» целесообразно фиксировать сделанные наблюдения на инфракрасных пластинках, так как, кроме того, что длительная работа с преобразователем утомительна для глаз, изображение на экране труднее анализировать, чем на фотографии.

Инфракрасная рефлектография **. Электронно-оптические преобразователи сегодня уже не обеспечивают возможного предела чувствительности в инфракрасной области спектра. В последние годы в работе музейных исследовательских лабораторий получил широкое распространение метод инфракрасной рефлектографии, основанный на применении замкнутых телевизионных систем, предназначенных для наблюдения, фотографирования или видеозаписи изображений художественных произведений в ближней инфракрасной области.

Такие системы собирают на базе стандартных блоков; обычно на базе телевизионной промышленной установки того или иного типа, главным элементом которой является телевизионная камера с передающей трубкой, обеспечивающей высокую чувствительность в инфракрасной области спек-

* Действие этих приемников основано на явлении фотоэлектронной эмиссии, то есть вырывании электронов с поверхности металлов под действием падающего излучения.

** Раздел написан А. И. Косолаповым.

тра. Телевизионная камера соединяется с видеоконтрольным устройством — видеотрактом, позволяющим избежать промышленных и бытовых помех. В качестве видеоконтрольного устройства может быть использована любая модель телевизора, при условии что сигнал с выхода камеры подается непосредственно на вход его видеосуилителя. Передающую инфракрасную телевизионную камеру, снабженную фотообъективом и инфракрасным светофильтром, устанавливают на подвижном штативе, позволяющем плавно передвигать всю установку и передавать на экран телевизора как изображение произведения целиком, так и небольших участков живописи. В качестве источника инфракрасного излучения используют осветители, применяемые обычно при работе в этой области спектра. (Ориентировочные технические данные некоторых отечественных систем, применяемых в исследовательских лабораториях нашей страны, приведены в табл. 4.)

Оптимальным вариантом для музейного использования в настоящее время может служить в качестве основы стандартная телевизионная система типа ПТУ-50, в которой должны быть осуществлены следующие изменения: замена видикона на соответствующий отечественный или зарубежный ИК-видикон, подходящий по спектральной чувствительности и качествами; замена штатного объектива камеры на кварц-флюоритовый объектив, скорригированный в инфракрасной области и имеющий фокусное расстояние около 100 мм; желательна установка турели со светофильтрами перед объективом для облегчения выбора оптимальной спектральной области для исследования конкретного объекта.

Инфракрасная телевизионная система регистрации инфракрасного изображения позволяет не только непосредственно наблюдать его на экране телевизора. Изображение может быть сфотографировано с помощью смонтированной перед экраном фотокамеры. Время экспонирования для получения фотографического изображения измеряется долями секунды. В последнее время появилась возможность записи делаемых наблюдений на видеоманитофоне и последующего его воспроизведения на экране телевизора.

Основное преимущество метода инфракрасной рефлектографии — более широкий диапазон спектральной чувствительности телевизионных систем, простирающийся до 2,0—2,5 мкм. Поскольку с увеличением длины волны излучения контраст деталей изображения, выявляемых на картинах под слоем краски, значительно возрастает, расширение диапазона спектральной чувствительности в более далекую инфракрасную область является весьма ценным. Особенно это существенно в случаях, когда на картинах требуется выявить подготовительный авторский рисунок, композиционные изменения в подмалевке, маскируемые лежащим сверху сильнопоглощающим слоем краски.

Применение телевизионных инфракрасных систем при исследовании живописи дает огромный выигрыш во времени при тотальном обследовании музейных коллекций непосредственно в залах музея, в запасниках, при просмотре больших площадей настенных росписей в памятниках архитектуры.

К общим недостаткам телевизионных систем относится низкое, по сравнению с инфракрасной фотографией, разрешение, обычно не превышающее 450—600 строк на мишени передающей трубки, что ограничивает площадь изучаемого в одном кадре фрагмента при выявлении детального рисунка, примерно размером 15 × 15 см; для видиконных систем характерна большая неоднородность изображения по полю и наличие точечных дефектов мишени, что заставляет выбирать трубки, предназначенные для музейного использования, индивидуально.

Инфракрасная люминесценция. Выше шла речь об исследовании произведений живописи только в отраженных инфракрасных лучах, генерируемых тем или иным источником инфракрасного излучения. Однако в практике изучения живописи применяют метод ее исследования в инфракрасной люминесценции, возбуждаемой сине-зелеными лучами видимого участка спектра. Согласно правилу Стокса, свечение в данном случае проявляется в более длинноволновой, в частности невидимой, инфракрасной зоне и может быть обнаружено с помощью одного из рассмотренных выше приемников этого вида излучения.

Явление инфракрасной люминесценции проявляется у многих веществ, обладающих максимальным поглощением в видимой области спектра, в том числе у минералов и пигментов, используемых в живописи. Проведенные исследования продемонстрировали прежде всего возможности инфракрасной люминесценции для выявления реставрационных записей. Сравнение фотографий видимой люминесценции, возбужденной ультрафиолетовыми лучами, и инфракрасной люминесценции показывает, что та и другая, выявляя реставрационные участки, имеют явное различие в деталях. Часть дефектов яснее выявляется на фотографии видимой, а часть — на фотографии инфракрасной люминесценции, что в отношении станковой живописи объясняется присутствием лака на картине. Для ультрафиолетовых лучей сильная люминесценция старого лака оказывается препятствием, скрывающим расположенные под ним записи, тогда как для возбуждения инфракрасной люминесценции красочного слоя лаковая пленка не является помехой. Возбужденный в красочном слое, этот вид излучения так же свободно проходит сквозь слой лака, как и возбуждающий люминесценцию видимый сине-зеленый свет.

Установлено также, что некоторые краски обладают ярко выраженной инфракрасной люминесценцией, благодаря чему их можно отличать на картинах. Например, красный кадмий сильной люминесценцией отличается от других красок, близких по цвету в видимом свете, так же как желтый кадмий отличается от других желтых.

Для возбуждения инфракрасной люминесценции из-за слабой интенсивности последней целесообразно создавать высокую освещенность исследуемой поверхности. С этой целью рекомендуется использовать концентрированный световой поток, полученный с помощью собирающей линзы (тип проекционного фонаря). Источником света могут служить кинопроекторные лампы накаливания, позволяющие получать равномерное освещение. Чтобы исключить из светового потока инфракрасное излучение, источник света экранируется соответствующим светофильтром. Обычно используется комбинация стекол СЗС-16 (толщиной 1,5—2 мм) и СЗС-10 (толщиной 5 мм). Во избежание перегрева стекол желательно их воздушное охлаждение.

Фотографирование инфракрасной люминесценции ведется на фотоматериалах, чувствительных к этой области спектра, в помещении, свободном от постороннего инфракрасного излучения. Для поглощения отраженного от исследуемого произведения видимого света перед объективом фотокамеры устанавливается светофильтр, пропускающий только инфракрасные лучи. Обычно с этой целью используется стекло КС-19 толщиной 5 мм. В остальном техника съемки не отличается от фотографии в отраженных инфракрасных лучах. Контроль чистоты съемки ведется по индикатору. Визуальное наблюдение инфракрасной люминесценции проводится с помощью инфракрасного преобразователя или инфракрасной телевизионной системы.

4. Рентгенографическое исследование

Отечественная промышленность не выпускает рентгеновских аппаратов, предназначенных для исследования произведений искусства. Поэтому в музеях и реставрационных мастерских используют или медицинские диагностические аппараты, или аппараты промышленного контроля. Характеристики этих аппаратов должны отвечать следующим требованиям: напряжение рентгеновской трубки аппаратов, предназначенных для рентгенографии масляной и темперной живописи, должно плавно меняться в диапазоне от 10 до 50 кВ, а у аппаратов, предназначенных для проведения специальных исследований живописи, например фотоэлектроннографии, — в пределах от 100 до 300 кВ *. Диаметр фокуса рентгеновской трубки не должен превышать 1—2 мм. Аппараты должны иметь возможно меньшие габариты и сравнительно высокую производительность — несколько снимков в час.

Рентгеновские аппараты делятся на две группы: стационарные — высокопроизводительные, используемые при исследовании объектов в помещении рентгеновских кабинетов (лабораторий), и переносные, позволяющие проводить исследование вне стен лаборатории, например в условиях музейной экспозиции. В качестве стационарных обычно используют медицинский аппарат РУМ-7 (РУТ-60-20), а также аппарат промышленного контроля РАП-150/300-10. Первый из них имеет диапазон плавно меняющегося напряжения от 10 до 60 кВ, сила анодного тока меняется в диапазоне от 3 до 20 мА. Аппарат снабжен рентгеновской трубкой водяного охлаждения 1-БПВ-60 с бериллиевым выходным окном, слабо поглощающим мягкое рентгеновское излучение; размер фокуса трубки около 1 мм, а угол выхода излучения около 30°, что позволяет при фокусном расстоянии около 1,2 м (расстояние от трубки до рентгеновской пленки) получать снимки размером 30×40 см. Аппарат позволяет проводить до десяти — пятнадцати снимков в час. Аппарат промышленного контроля РАП-150/300-10 имеет в комплекте четыре трубки, позволяющие работать в диапазоне анодного напряжения от 10 до 300 кВ; размер фокуса трубок — от 0,3 до 1,5 мм. Трубки 1БПВ-15-100 и 0,3 БПВ-6-150, работающие соответственно при напряжениях 10—100 и 10—150 кВ, снабжены бериллиевыми выходными окнами. Угол выхода рентгеновских лучей в этих трубках лежит в пределах от 30 до 40°. Охлаждение аппарата масляное и водяное.

В качестве переносного можно использовать импульсный аппарат РЕИС-И, имеющий диапазон напряжений от 10 до 50 кВ, угол выхода лучей до 180° и острофокусную трубку (размер фокуса около 0,01 мм). Аппарат состоит из двух блоков — пульта управления и излучателя, который может крепиться на штативе. Производительность аппарата — до пяти снимков в час.

Для проведения исследований при больших значениях анодного напряжения можно использовать также аппарат РУП-150/300-10 (комплект из трех трубок с диапазоном напряжений от 10 до 250 кВ) или импульсный аппарат Мира-1, состоящий из трех сравнительно легких блоков (рабочее напряжение около 300 кВ); аппарат не требует специального охлаждения.

Оборудование лаборатории для рентгенографических исследований. Рентгеновский кабинет реставрационной организации или музея, оборудо-

* Обычная рентгенография не применима для исследования настенной живописи, однако иногда она может быть использована для исследования ее фрагментов, особенно для определения конструкции их монтировки; диапазон напряжений аппаратов, предназначенных для такого исследования, должен составлять от 60 до 120 кВ.

ванный одним аппаратом, должен состоять по крайней мере из трех помещений — аппаратной, снабженной биологической защитой, вытяжной вентиляцией и заземлением; пультной, из которой происходит управление рентгеновским аппаратом во время съемки; и фотолaborатории, в которой проводится обработка отснятой рентгеновской пленки.

В аппаратной устанавливаются рентгеновский аппарат и ряд приспособлений, необходимых для проведения съемок. Рентгенографические исследования произведений искусства весьма специфичны. Поэтому описанные выше рентгеновские аппараты, для того чтобы их использовать в указанных целях, должны быть подвергнуты некоторой переделке. Прежде всего, необходимо установить излучатель рентгеновского аппарата в специальных стойках на уровне пола. Затем для размещения картин при рентгенографировании кабинет оборудуют специальным съемочным столом. Конструкция стола (не менее $1,5 \times 1,5$ м) должна обеспечивать устойчивое положение картины во время съемки. Высота стола определяется фокусным расстоянием аппарата. Для облучения площади 30×40 см высота стола в зависимости от угла выхода рентгеновских лучей колеблется от 0,7 до 1,5 м. Поверхность стола покрывают мягкой тканью во избежание повреждения красочного слоя при установке картины перед рентгенографированием и делают проем для прохода пучка рентгеновских лучей размером, несколько превышающим размер рентгеновской пленки. Для правильного наведения пучка рентгеновских лучей на исследуемый участок живописи стол снабжают центрирующим устройством, наиболее простым вариантом которого является нанесение меток, определяющих положение проема по отношению к выходному отверстию трубы.

Анализ полученных рентгенограмм проводят на специально изготовленном негатоскопе, отличающемся от медицинского большими размерами, позволяющими одновременно рассматривать несколько снимков.

Отснятые рентгенограммы должны регистрироваться в журнале, после чего на них ставят регистрационный номер и помещают в специальные шкафы. Во избежание коробления рентгенограммы хранят в коробках или папках в вертикальном положении.

Рентгенография живописи. При рентгенографировании картину кладут на съемочный стол красочным слоем вверх таким образом, чтобы исследуемый фрагмент находился над проемом, сквозь который проходит излучение. Сверху на картину в светозащитном пакете из черной бумаги кладут рентгеновскую пленку, слегка прижимая пакет листом войлока или резины соответствующего размера.

Основные свойства рентгеновского излучения, определяющие его применение для изучения живописи, — высокая проникающая способность и практическое отсутствие преломления лучей на границах раздела оптических сред при прохождении сквозь исследуемый объект, обуславливающее получение теневого рентгеновского изображения.

При рентгенографировании на исследуемое произведение падает поток рентгеновских лучей, теряющий при прохождении через картину свою интенсивность в зависимости от материала и толщины соответствующего участка живописи. Прошедшее излучение, попадая на рентгеновскую пленку, засвечивает ее соответственно интенсивности попадающего на нее излучения. Таким образом на рентгеновской пленке формируется теневое изображение исследуемого объекта.

Основной параметр, определяющий качество рентгеновского снимка — значение анодного напряжения трубки. В зависимости от типа трубки и схемы выпрямительного устройства рентгеновского аппарата оптимальные значения этого напряжения при исследовании различных видов живописи могут меняться, что требует проведения пробных съемок. (Ори-



38. Каневская Богоматерь. Двусторонняя выносная икона XVI в. с изображением Спаса на обороте. Обычные фотографии сторон и их послойные рентгенограммы (справа)



39. Суммарная рентгенограмма фрагмента двусторонней иконы «Георгий» (рис. 23) с изображением Богоматери на обороте и послойно контактная рентгенограмма (справа), снятая со стороны изображения Георгия.

ентировочные значения анодного напряжения при исследовании живописи на различных основах с разными грунтами приведены в табл. 3.)

Время экспозиции определяется дозой излучения, падающего на пленку, и зависит от нескольких факторов (значения анодного напряжения, тока трубки, фокусного расстояния), для каждой конкретной установки определяемых индивидуально.



При съемке произведения необходимо учитывать особенности конструкции основы, чтобы ее изображение не искажало рентгеновского изображения красочного слоя. Например, при рентгенографировании живописи на холсте, натянутом на подрамник с крестовиной, следует при съемке располагать картину красочным слоем вниз, а пакет с пленкой укладывать между холстом и крестовиной.

Рентгенографирование живописи в экспозиционных залах музеев и в других не оборудованных для этой цели помещениях требует дополнительных приспособлений. При съемке рекомендуется использовать легкие разборные стойки, обеспечивающие правильное положение произведения. Верхние кромки стоек следует покрыть мягким материалом. Для крепления

излучателя аппарата необходимо изготовить специальные держатели или штативы.

Характеристика рентгеновских пленок. Для фотографической фиксации рентгеновского изображения применяют специальные рентгеновские пленки. Обычно их делают двусторонними, с большим содержанием бромистого серебра в эмульсионном слое, благодаря чему достигается их большая чувствительность.

К основным характеристикам рентгеновских пленок помимо чувствительности относятся контрастность, находящаяся в пределах от 2 до 4,5, и разрешающая способность, определяющая размеры деталей, выявляемых при исследовании. Разрешающая способность зависит от размера зерен бромистого серебра и выражается в количестве различаемых раздельно пар линий на миллиметр поверхности эмульсии. У различных пленок это значение не одинаково. Например, для пленки РМ-1 разрешающая способность равна 73—78 пар линий/мм, а для менее чувствительной пленки РТ-5 она составляет 140—180 пар линий/мм.

Экспонированная пленка, как уже говорилось, подвергается фотообработке. Рекомендуемый состав проявителя, время проявления и состав фиксирующего раствора прилагаются в инструкциях по работе с каждым сортом пленки. Сложность обработки пленки состоит в ее относительно больших размерах — 30×40 см, поэтому она ведется в специальных баках, где крепится на металлических рамках.

Специальные виды рентгенографических исследований. Рентгенографическое исследование живописи позволяет выявить особенности строения и структуру произведения. Однако в ряде случаев в зависимости от характера конкретной вещи или поставленной задачи необходимо применять специальные виды рентгенографии. Владение этими методами позволяет получать важную информацию при использовании того же оборудования, что и при обычной рентгенографии.

Получение увеличенных изображений, или *микрорентгенография*, значительно расширяет возможности рентгенографического исследования. Существуют три способа получения увеличенных рентгеновских изображений.

Первый из них заключается в том, что с интересующего участка обычной рентгенограммы делается контратип (негатив, получаемый контактным способом), с которого при печати получают увеличенное фотографическое изображение.

Второй метод заключается в том, что рентгеновская пленка экспонируется на некотором расстоянии от исследуемого произведения. В зависимости от отношения расстояний от излучателя до произведения и от излучателя до пленки можно получить различную степень увеличения изображения на рентгенограмме. Время экспозиции при этом растет пропорционально квадрату расстояния от излучателя до пленки. Кроме того, для получения рентгенограмм большого увеличения и высокого качества необходимо использовать аппараты с острофокусными трубками.

Третий метод представляет собой комбинацию двух рассмотренных: с увеличенной рентгенограммы делают контратип, увеличиваемый при проекционной печати.

Получение сведений об объемном строении произведения можно получить методами *угловой и стереорентгенографии*.

Первый метод состоит в том, что рентгенографирование проводят пучком рентгеновских лучей, направленных не перпендикулярно поверхности произведения, а под некоторым углом. При этом в ряде случаев удается избавиться от экранирующего влияния элементов конструкции основы, а по сдвигу теневого изображения отдельных скрытых элементов произве-



40. Шота Руставели. Средневековая грузинская миниатюра на бумаге. Обычная фотография и фотоэлектронграмма, позволявшая выявить детали изображения.

дения относительно обычной рентгенограммы судить о глубине их расположения.

Однако наиболее полную информацию об объемном строении произведения можно получить методом стереорентгенографии, заключающемся в получении рентгеновской стереопары при съемке произведения под некоторым углом из двух положений излучателя, располагаемого по сторонам от центральной оси рентгенографируемого участка. Исследование стереопары проводят на стереонегатоскопе или стереокомпараторе, позволяющем определить относительное расположение отдельных, достаточно крупных элементов произведения.

Получение разделенных рентгеновских изображений методом послойной контактной рентгенографии предоставляет важную информацию при исследовании двусторонней живописи. Сущность метода заключается в том, что во время съемки рентгеновская пленка находится в контакте с исследуемой поверхностью произведения, а рентгеновская трубка или исследуемое произведение перемещаются относительно друг друга. При этом удается получить удовлетворительное изображение красочного слоя, в контакте с которым находилась рентгеновская пленка; изображение противоположной стороны при этом размывается (рис. 38).

Использование переносных рентгеновских аппаратов позволяет применить упрощенный метод послойной контактной рентгенографии, когда съемка на пленку, контактно прижатую к исследуемой поверхности, производится последовательно из нескольких точек. При этом методе качество рентгенограмм несколько снижается, но не требуются дополнительных приспособлений, что позволяет получить разделенные изображения с крупных произведений непосредственно в помещениях музеев (рис. 39).

К специальным методам рентгеновских исследований относится метод компенсатографии, позволяющий получить рентгеновские изображения паркетированных картин без мешающего влияния элементов крепления основы. Метод заключается в том, что промежутки между паркетом заполняются материалом, коэффициент поглощения рентгеновских лучей которого совпадает с коэффициентом поглощения древесины паркета. В качестве такового рекомендуется применять гранулы пластмассы типа «этакрил».

В случаях, когда произведение станковой живописи выполнено на основе из металла, при исследовании фрагментов монументальной живописи, картин, переведенных на другую основу с применением толстого слоя свинцовых белил или написанных на толстом слое грунта из свинцовых белил, прямое рентгенографирование невозможно. Во всех этих случаях хорошие результаты для изучения красочного слоя дает применение метода фотоэлектроннографии*. Сущность метода заключается в том, что на фотографической пленке фиксируется изображение, формируемое не непосредственно рентгеновским излучением, а электронами, эмитируемыми с поверхности красочного слоя под действием рентгеновского излучения. Излучатель рентгеновского аппарата, работающего при анодном напряжении порядка 120—300 кВ, облучает исследуемый участок произведения. При этом мягкое (длинноволновое) рентгеновское излучение поглощается металлическим (например, медным) фильтром толщиной от 0,5 до 2 мм, а под действием жесткого (коротковолнового) рентгеновского излучения облучаемые атомы исследуемого вещества начинают испускать фотоэлектроны, вызывающие почернение эмульсионного слоя фотопленки, контактно прижатой к лицевой стороне живописи. В результате создается изображение, соответствующее распределению пигментов, в состав которых входят металлы, интенсивно испускающие электроны (рис. 40). Поскольку фотопленка при этом частично засвечивается и рентгеновскими лучами, проходящими сквозь фотоэмульсию, оптимальное время экспозиции, зависящей от многих факторов (анодного напряжения, интенсивности излучения, толщины и материала фильтра, чувствительности фотопленки и расстояния между излучателем и исследуемой поверхностью), определяется временем, при котором вуаль эмульсии от рентгеновского излучения оказывается незначительной. Для исследования живописи рекомендуется использовать фототехнические пленки низкой чувствительности и высокой разрешающей способности, например «микрат» или ФТ-111. Обеспечение светоизоляции пленки и плотного контакта между нею и исследуемым участком живописи достигается использованием специальных кассет.

Интерпретация рентгенографического изображения. Рентгеновский снимок, представляющий собой светотеневую картину структуры исследуемого объекта, совмещает в одной плоскости изображение основы произведения, грунта, красочного слоя и защитного покрытия. Для того чтобы правильно интерпретировать рентгеновский снимок, необходимо обладать знанием физических характеристик материалов живописи, разбираться в технике живописи, представлять себе процессы старения и разрушения произведения во времени и те изменения, которые могли быть внесены в него в процессе реставрационных работ.

Помимо регистрационного журнала, куда заносится номер каждого снимка, в рентгеновской лаборатории целесообразно завести специальные

* В литературе этот метод часто называют также автордиографией, эмиссионнографией или электронографией.

карты рентгенологического изучения произведений *. В таких картах обычно фиксируют инвентарный номер произведения в собрании музея, название картины, ее автора, время создания, размеры произведения, а также характеристику материала основы, грунта, технику исполнения. На этой же карте наклеивают или к ней прилагают фотографию произведения в том виде, в котором оно поступило на исследование; на фотографии обозначают участки рентгенографирования. Отдельную графу отводят для описания результатов рентгенографического исследования основы, грунта, рисунка и красочного слоя. В карте ставят подпись сотрудника, проводившего рентгенографирование и анализ рентгенограммы, и соответствующие даты. На основании этой карты составляют заключение по рентгенографическому исследованию произведения.

Анализ рентгеновского изображения проводят при его непосредственном сопоставлении с произведением. Интерпретацию начинают с анализа особенностей основы произведения, которая, как правило, хорошо читается на рентгенограмме, независимо от того написана картина на дереве или на холсте, а затем переходят к следующим структурным элементам картины — грунту, рисунку и красочному слою.

При проведении рентгенографического исследования грунта целесообразно использовать рентгеновский клин — набор пластин алюминия толщиной от 0,05 до 6,4 мм. Клин разделен на восемь ступеней так, что каждая последующая ступень вдвое толще предыдущей. Такой набор пластин позволяет получать плотность почернения рентгеновской пленки на одной из ступеней клина, соответствующую плотности почернения грунта в пределах от клеemelового до свинцово-масляного. При рентгенографировании клин кладут рядом с картиной, так чтобы его изображение было получено на той же рентгеновской пленке. Затем на рентгенограмме выбирают неразрушенный участок живописи с наибольшей степенью почернения пленки, который фотографируют обычным фотоэкспонетром и сравнивают с соответствующей ему по плотности почернения ступенью клина. Такой метод работы позволяет сравнивать рентгенографическую плотность грунта различных картин, а также сравнивать между собой плотности разновременных или разнохарактерных реставрационных вставок грунта на картине.

Рисунок, выполненный карандашом или углем, не виден на рентгенограмме, но хорошо выявляется, если он был процарапан в грунте.

Целью рентгенографического исследования красочного слоя являются изучение особенностей живописных приемов, выявление нижележащих изображений, определение участков разрушения и характера реставрационного вмешательства. Характер получаемого изображения красочного слоя зависит от системы его построения, состава пигментов, материалов основы и грунта, сохранности. Приступая к интерпретации рентгенографического изображения красочного слоя, необходимо прежде всего отметить характер его передачи на рентгенограмме. Имеются следующие основные градации: детали красочного слоя хорошо выявляются в светах и тенях, хорошо выявляются в светах и плохо в тенях, плохо выявляются в светах и не выявляются в тенях, вообще не выявляются.

Защитное покрытие картины практически не ослабляет рентгеновское излучение, поэтому его изображение на рентгенограмме отсутствует.

При атрибуции произведений живописи важную роль играет сравнительный анализ рентгенограмм, основанный на повторяемости в произведе-

* Если в организации, проводящей рентгенографирование, проводится комплексное изучение живописи, то результаты рентгенологического исследования могут фиксироваться в единой карте, обобщающей такое исследование.

ниях одного художника технических приемов. Проводя сравнительный анализ рентгенограмм изучаемого произведения с рентгенограммами подлинных картин художника, прежде всего необходимо выделить участки авторской живописи. Затем определяют состояние ее сохранности и как результат этого изучения возможность проведения сравнения. Сравнительный анализ предполагает изучение всех структурных элементов сравниваемых картин и ставит своей целью установление их тождества. При этом сравнительный анализ только двух рентгенограмм (подлинника и изучаемого произведения) не всегда может дать достаточный материал для заключения.

Меры радиационной безопасности. Рентгеновское излучение — один из видов ионизирующего излучения, которое в больших дозах может вызывать необратимые изменения в организме человека. Поэтому требования безопасности при проведении рентгенографических исследований достаточно строги. Они определены рядом документов, выполнение которых обязательно, а нарушение ведет к строгой ответственности *. Проверка соблюдения норм радиационной безопасности и разрешения на работу рентгеновских лабораторий дает санэпидстанция района или города, в котором расположена реставрационная мастерская или музей.

Персонал рентгеновской лаборатории должен пройти специальную подготовку и иметь медицинский допуск к работе с ионизирующими излучениями. При проведении рентгенографирования в помещении пульта должно находиться не менее двух специалистов. Вход посторонним лицам в помещение лаборатории во время работы рентгеновской установки категорически запрещен.

* См.: Нормы радиационной безопасности. НРБ-69. М., 1971; Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими видами ионизирующего излучения. ОСП-72. М., 1973; Инструкция по вводу и эксплуатации рентгеновских лабораторий при музеях. Утверждена Министерством культуры СССР 26.7. 1966 г.

III. ИССЛЕДОВАНИЯ, ТРЕБУЮЩИЕ ОТБОРА ПРОБ

Неразрушающие методы исследования, о которых говорилось в предыдущем разделе, дают обширную информацию. Тем не менее при определении материалов, использованных при создании произведений живописи, возможности этих методов оказываются весьма ограниченными. Такие сведения могут быть получены только путем микроскопического, химического и физико-химического анализов. Их спецификой является изучение не произведения в целом, а частиц вещества, взятых с различных его участков.

Большинство исследований, связанных с определением материалов живописи, за исключением лишь самых простых способов распознавания некоторых пигментов (что доступно музейному специалисту или реставратору, прошедшему специальную подготовку), может быть выполнено лишь квалифицированным аналитиком, обладающим необходимыми знаниями в области истории технологии живописи. При этом аналитик, имеющий дело с музейными объектами, не должен ограничиваться простым перечислением элементов, входящих в исследуемую им пробу, а должен прежде всего обратить внимание на те данные, по которым можно судить о времени создания и подлинности исследуемого произведения.

1. Исследование пигментов и минеральных наполнителей грунтов

Пигменты — это твердые окрашенные вещества, не растворимые в связующих красок и способные образовывать с ними прочные, устойчивые пленки.

Окраска — важнейшее свойство пигментов, обусловленное особыми группами в молекулах или кристаллах, называемых хромофорами * и способными избирательно поглощать видимый свет в области 400—800 нм ($50—12,5 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$). Тип хромофора и его цветовые характеристики определяются химическим строением молекул пигмента и его кристаллической структурой.

Другое важнейшее свойство пигментов — устойчивость к действию различных агентов. Поскольку произведение искусства рассчитано на длительное существование в том виде, как его создал автор, пигменты не должны менять свои цветовые характеристики под действием света, кислорода, химических агентов, перепадов влажности и температуры. Из множества окрашенных веществ этим условиям удовлетворяют сравнительно немногие, и среди них в первую очередь твердые, химически устойчивые материалы, не растворимые в растворах связующих. Такие пигменты, являясь армирующими компонентами, дают красочные слои с высокой укрывистостью и придают им нужные физико-механические свойства. Поэтому, как правило, растворимые красители переводят в нерастворимую форму. Исключением являются цветные лаки, в которых, наоборот, красители растворяются в растворах связующих, чтобы получить однородные, прозрачные, равномерно окрашенные пленки.

Классификация пигментов. Живописные пигменты классифицируются по различным признакам.

По способу приготовления различают природные и искусственные пигменты, причем некоторые, например киноварь, азурит, малахит, ультрамарин, могут быть как природными, так и искусственными. Природные

* Хромофорами также называют материалы, содержащие такие группы.

пигменты получают, очищая натуральное сырье последовательным применением отмучивания, перетираия и обжига, а искусственные — готовят химическим путем из исходных, часто неокрашенных веществ с последующей очисткой пигмента от побочных продуктов.

По количеству компонентов различают моно- и поликомпонентные пигменты, называемые в случае неорганических пигментов моно- и полиминеральными. При производстве пигментов обычно стараются удалить бесцветные компоненты и получить монокомпонентные пигменты, поскольку они, как правило, состоят из индивидуальных соединений и поэтому обладают более четкими и устойчивыми цветовыми и технологическими характеристиками. Поликомпонентные пигменты используют в живописи тогда, когда в процессе очистки не удастся разделить компоненты смеси в природном сырье или удалить побочные продукты при их искусственном получении.

Основным классификационным признаком пигментов является их химическое строение. В живописи используется два основных типа — органические и неорганические пигменты.

Неорганические пигменты. Представляют собой оксиды, гидроксиды и соли минеральных кислот, получаемые в основном из минерального сырья. Хромофорами в этих пигментах являются фрагменты кристаллической решетки, состоящие из катионов переменной валентности Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, связанных с группами OH^- , атомами O^- и молекулами H_2O . В сульфидах и ультрамарине хромофоры имеют другую природу. Неорганические пигменты могут быть как природными, так и получаемыми искусственным путем. Среди природных встречаются как моно-, так и полиминеральные пигменты, искусственные, как правило, мономинеральные.

Мономинеральные неорганические пигменты, а также индивидуальные компоненты полиминеральных пигментов классифицируются по общепринятой минералогической системе Дэна, в соответствии с которой минералы делят на классы по типу аниона (в оксидах анионом считается O^{2-}), внутри класса на группы — по структуре кристаллической решетки, а внутри групп на индивидуальные минералы — по катиону (схема 1). Полиминеральные пигменты, к которым относятся природные смеси минералов, — земляные пигменты классифицируют по набору индивидуальных компонентов и их соотношению. Единой классификации земляных пигментов в настоящее время нет, поэтому на практике используют различные классификации. В основу технологической классификации, которая широко применяется в промышленности, в торговле и распространена среди художников, положены цветовые характеристики пигментов, которые определяются типом окрашенных и неокрашенных компонентов и их соотношением (схема 2). Такие названия пигментов, как натуральные и жженные охры, мумии, марсы, сиены, умбры, являются группами земляных пигментов по этой технологической классификации.

В отличие от технологической минералогической классификации не имеет специальных названий для каждого типа земляных пигментов. В рамках этой классификации пигмент называется по группе, а иногда по классу преобладающего в количественном отношении компонента: например каолинитовые, галлуазитовые, доломитовые пигменты. После названия обычно дается качественный и количественный состав пигмента, определенный с точностью по крайней мере до группы по минералогической системе Дэна (схема 3).

Иногда земляные пигменты классифицируют по геологическому происхождению осадочных пород, из которых они получены. Различают гипергенные, морские, озерные, болотные и другие типы земляных пигментов.

Органические пигменты. Представляют собой нерастворимые комплексные соединения природных органических веществ с катионами металлов (исключение составляют индиго и античный пурпур, которые используются в живописи в свободной форме) *. Хромофоры этих пигментов состоят из центрального катиона и тех фрагментов органических молекул, которые непосредственно участвуют в образовании комплексного соединения. Органические пигменты делятся на три основных подтипа по химическому строению органического вещества (схема 4).

1-й подтип — получаемые искусственно пигменты красного, фиолетового, синего, ярко-желтого и оранжевого цветов, комплексные соединения растворимых природных красителей растительного и животного происхождения с катионами Al и Sn, а также иногда Pb, Zn, Fe, Ca (схема 4). Эти красители состоят обычно из ароматического или гетероароматического цикла с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями —OH, —NH₂, >C=O и другими. (Каротиноидные красители состоят из алифатической цепочки с сопряженными связями.) Пигменты этого подтипа подразделяются на классы и индивидуальные пигменты по химическому строению красителя. Для получения пигментов до середины XIX века использовалось около десяти основных классов красителей (схема 4). Свойства этих пигментов зависят не только от типа красителя, но и от технологии их приготовления. Поэтому помимо химической для этого подтипа пигментов принята также технологическая классификация по способу приготовления нерастворимого пигмента из растворимого красителя (табл. 5).

Эти пигменты могли быть как монокомпонентными, приготовленными из одного красителя, так и поликомпонентными, получаемыми обычно из двух красителей. Такие пигменты получались тогда, когда в более дорогой краситель с целью подделки добавляли более дешевый, сходный с ним по цветовым характеристикам.

2-й подтип — получаемые искусственно, интенсивно окрашенные в зеленый, сине-зеленый и синий цвета комплексные соединения низкомолекулярных алифатических и циклических органических кислот с катионами Cu (II) и Fe (III) (схема 4). В состав комплекса могут также входить OH-группы и молекулы H₂O. Этот подтип подразделяется на классы по катиону, а на группы и подгруппы — по химическому строению органической кислоты (схема 4). Индивидуальные пигменты внутри подгрупп различаются по соотношению в комплексе органических молекул, OH-групп и молекул H₂O (схема 4). Эти пигменты могут быть как монокомпонентными, так и поликомпонентными смесями, возникающими за счет несовершенства технологии, недостаточной очистки конечного продукта или присутствия примесей в исходных продуктах.

3-й подтип — черные и коричневые поликомпонентные природные органические составляющие земляных пигментов (схемы 3, 4). Они представляют собой ископаемые продукты разложения и вторичного синтеза органических остатков в земной коре и состоят из очень сложных и неопределенных по составу циклических конденсированных соединений, связанных с катионами металлов, присутствующих в почвах (Ca, Mg, Fe, Al, и др.). Классификация этих органических соединений в настоящее время окончательно не установлена, и обычно их довольно условно делят только на классы (схема 4).

Общая схема идентификации пигментов в микропробах красочного слоя или грунта. Для точной идентификации пигментов необходимо как

* Это относится к органическим пигментам до середины XIX в. Во второй половине XIX в. появились новые типы синтетических органических пигментов без катионов металлов.

можно полнее определить их классификационные признаки: происхождение, количественный и качественный состав, морфологические и колористические характеристики. При анализе искусственных пигментов важно выяснить технологию изготовления и исходное сырье, в случае естественного происхождения пигментов — провести реконструкцию породы, из которой они приготовлены. Если в пробе обнаружено несколько пигментов, то желательно знать, является ли это следствием смешения на палитре монокомпонентных пигментов, или перед нами естественная поликомпонентная смесь. Однако на практике обычно удается получать только некоторые из этих характеристик.

Чтобы правильно оценить состав пигментов, исследователь должен очень тщательно подойти к отбору представительных микропроб. Их количество для произведения живописи в целом должно учитывать его колористическое разнообразие, а для отдельного цвета или оттенка — однородность состава пигментов в красочном слое. Такие пробы необходимо отбирать при микроскопическом контроле, например с помощью стереомикроскопа МБС-2, чтобы видеть отдельные зерна пигментов.

Для успешного анализа состава пигментов исследователь должен хорошо знать круг материалов, используемых в качестве пигментов в разных регионах в разные периоды, а также их основные свойства и возможности современных аналитических методов, включая их различные модификации (см. табл. 6).

Как правило, одним методом трудно определить состав пигментов, особенно многокомпонентных, поэтому обычно используют комплекс различных методов (см. табл. 6). Методы и последовательность их применения выбирают так, чтобы вначале получить предварительную информацию наиболее простыми и доступными способами на микропробах минимального размера, а на следующем этапе, исходя из предварительных данных, уже проводят детальный анализ пигментов, используя структурные методы.

Иногда при правильном выборе методов или сравнительно простом составе удастся сразу провести идентификацию компонентов пигмента. Однако в большинстве случаев, и особенно для многокомпонентных пигментов, приходится проводить поэтапную идентификацию по схеме «тип — подтип — класс — подкласс — группа — подгруппа — индивидуальный компонент» в соответствии с классификационными схемами. Это связано с тем, что функциональные признаки типа определить легче, чем у класса, у класса — легче, чем у группы, а у группы — легче, чем у индивидуально-соединения. На практике степень детализации обычно ограничивается размерами микропробы и экспериментальными возможностями, а также зависит от целей и задач исследования. Тем не менее определение группы или только класса некоторых компонентов в сложных поликомпонентных пигментах все же может дать очень полезную информацию.

Определение типа и подтипа. На предварительном этапе в соответствии со схемой определяют тип пигмента в микропробе, то есть относят его к органическим или неорганическим пигментам. Для этого применяют термический анализ и комплекс микроскопических методов, включая кристаллооптический и иммерсионный.

Неорганические пигменты не исчезают при нагревании до 1000 °С (исключение — киноварь HgS), хотя и могут при этом менять свои оптические характеристики. Они обладают в большинстве случаев сравнительно высокими показателями преломления ($n > 1,6$) и двойным лучепреломлением (исключением являются аморфные вещества, такие, как смальта, или минералы с кубической сингонией, например лазурит и оксиды меди). Зерна пигментов с твердостью выше 3—4 по шкале Мооса имеют многоугольную форму с четкими гранями и углами и не однородны по размерам.

Для органических пигментов всех трех подтипов трудно выделить один или несколько общих признаков, отличающих их от неорганических. Для этого необходим целый комплекс признаков, фактически позволяющих уже на начальном этапе предварительного исследования определять не только тип, но и подтип этих пигментов (см. схему 4).

Органические пигменты 1-го и 3-го подтипов, к которым относятся пигменты всех цветов, кроме зеленого и некоторых синих, исчезают при температуре 500—800 °С, их зерна прозрачны, интенсивно окрашены, аморфны, оптически изотропны (отсутствует эффект двулучепреломления), имеют сравнительно низкие показатели преломления, меньшие, чем 1,6 (исключение — пигменты, содержащиеся в составе комплекса с красителем катионы тяжелых металлов, такие, как Sn или Pb, в которых показатели преломления могут достигать 1,75).

Пигменты 1-го подтипа, производные органических красителей, определяются микроскопическими методами по интенсивной красной, синей, фиолетовой или ярко-желтой окраске зерен, или, в случае цветных лаков, приготовленных из красителей, по наличию однородной, интенсивно окрашенной в эти же цвета пленки связующего. Кроме того, в красочном слое с такими пигментами обычно не употребляются неорганические пигменты.

Пигменты 3-го подтипа — органические компоненты земляных пигментов — определяются по темно-коричневой и черной окраске их зерен и наличию характерных минеральных примесей — кварца, глинистых минералов, карбонатов и других компонентов земляных пигментов (схемы 2, 3).

Органические пигменты 2-го подтипа зеленого, сине-зеленого и синего цветов — комплексные соединения Cu (II) и Fe (III) с органическими кислотами — обладают признаками как неорганических, так и органических пигментов. Их зерна прозрачны, интенсивно окрашены, часто оптически изотропны и не имеют отчетливо выраженной формы, а показатели преломления меньше чем 1,6, как у органических пигментов 1-го и 3-го подтипов. В то же время они не исчезают при нагревании, а превращаются в черные или красные оксиды Cu или Fe; некоторые из них обладают кристаллической структурой с кристаллооптическими эффектами двулучепреломления и плеохроизма, как у неорганических пигментов.

Если пигменты в микропробе являются неорганическими, то на следующем этапе (а иногда и на предыдущем, вместе с отнесением пигмента к типу) оценивают количество компонентов в них, поскольку от этого зависит ход их дальнейшего исследования микроскопическими методами. Если присутствует или резко преобладает только один компонент, то пигмент мономинеральный, если два или больше — то полиминеральный. На этом этапе необходимо отличать природные полиминеральные пигменты от смесей мономинеральных пигментов, возникающих при их смешении на палитре.

Искусственная смесь мономинеральных пигментов обычно состоит из основного минерала — хромофора, обуславливающего цвет красочного слоя, и нескольких минеральных компонентов, присутствующих в меньших количествах и придающих красочному слою нужные оттенки. Нередко обнаруживаются белые пигменты, добавленные для получения окраски нужной интенсивности. Для искусственной смеси характерно то, что каждый из ее компонентов может использоваться самостоятельно как мономинеральный пигмент, а также то, что в природе подобные сочетания практически не встречаются.

В природных полиминеральных смесях — земляных пигментах — отдельные компоненты, как правило, не встречаются в виде мономинеральных пигментов (исключение составляют некоторые искусственно получае-

мые оксиды Fe и Mn), обычно они существуют в виде характерных естественных сочетаний минералов, что обусловлено их совместным образованием в одной осадочной породе.

Природные и искусственные полиминеральные пигменты исследуются по одной и той же схеме. Поэтому специально не рассматривается исследование искусственных полиминеральных пигментов.

На следующем этапе проводится исследование состава, специфичное для каждого подтипа пигментов: для моно- и полиминеральных неорганических пигментов, для 1-го и 2-го подтипов органических пигментов, то есть производных органических красителей и органических кислот (схемы 1, 4). Дальнейшее исследование 3-го подтипа органических пигментов, то есть органических компонентов земляных пигментов, обычно не проводится, так как эти пигменты имеют неопределенный химический состав, а их анализ в микропробах — довольно трудная экспериментальная проблема. Если в пробе содержится несколько типов и подтипов пигментов, то желательно провести отдельно изучение каждого из них.

Исследование мономинеральных неорганических пигментов. Это наиболее простой подтип пигментов в микропробах. Часто для определения их состава достаточно применение одного метода. Наиболее эффективны прямые структурные методы — рентгенофазовый анализ для минералов с хорошо выраженной кристаллической решеткой и ИК-спектроскопия. Во многих случаях эти пигменты определяются термическим методом по температурным переходам, хорошие результаты может дать микроскопическое исследование цветовых и морфологических характеристик и кристаллооптических констант зерен. Идентифицировать весь минерал по катиону и аниону позволяет микрохимический или спектральный анализ. Однако этот способ менее надежен, чем прямые методы, и не всегда дает однозначные результаты, так как, во-первых, некоторые минералы имеют одинаковые анионы и катионы, но различную кристаллическую структуру (схема 1) и, во-вторых, при наличии примесей таким способом можно получить неверное представление о присутствии катионов и анионов пигмента.

Для мономинеральных пигментов важно оценить их происхождение. Для пигментов, относящихся только к природным или только к искусственным (схема 1), проблемы происхождения не возникает. Однако если пигмент можно получить как тем, так и другим путем, то анализ его происхождения может быть важным атрибуционным признаком.

Различать оба типа пигментов можно микроскопическим методом, по морфологическим характеристикам их зерен. Зерна большинства природных мономинеральных пигментов не однородны по величине, они имеют обычно форму многоугольников с четко выраженными гранями и углами и достигают линейных размеров 20—50 мкм. Зерна их искусственных аналогов более однородны, значительно меньше по линейным размерам (до 2—5 мкм) и часто образуют поликристаллические агрегаты. Примером могут служить природные и искусственные киноварь и ультрамарин.

Различать природные и искусственные мономинеральные пигменты можно и по составу примесей, поскольку в природных пигментах присутствуют минералы пустой породы, а в искусственных — побочные продукты. Так, например, углистая черная, полученная при обжиге кости, содержит примеси фосфатов, а полученная из ископаемого угля — примеси кварца и глинистых минералов.

Исследование природных полиминеральных земляных пигментов. Основной особенностью этих пигментов является то, что они представляют собой природную смесь минеральных и органических компонентов, среди которых преобладают слоистые силикаты (глинистые минералы), оксиды и гидроксиды Si, Fe, Al, Mn, Ti, а также часто присутствуют карбонаты Ca

и Mg, сульфаты и органические вещества типа лигнитов, гуматов и углей (схемы 2, 3). Такие смеси возникают потому, что эти минералы и органические вещества совместно образуются и откладываются в одной осадочной породе.

Окраску земляным пигментам придают следующие компоненты-хромофоры: красную — гематит, желтую — гидрооксиды Fe и Fe-содержащие слоистые силикаты, коричневую — гидрооксиды Fe и Mn, органические вещества типа гуматов, фульватов, лигнитов, а также Fe- и Mn-содержащие слоистые силикаты, красно-коричневую — Fe-содержащие слоистые силикаты и смеси красного гематита с желтыми и коричневыми компонентами, зеленую — слоистые силикаты, содержащие в решетке катионы Fe (II), Cu (II), Cr (III), Ni (II), черную — пиролюзит Mn O₂, черные оксиды Fe — магнетит и маггемит, слоистые силикаты из группы шамозита, углистые компоненты.

Окраска земляного пигмента зависит не только от набора компонентов в исходной породе. Она также определяется структурными взаимоотношениями, сложившимися в породе между зернами бесцветных и окрашенных компонентов. В земляных пигментах возможны по крайней мере три основных типа таких структур — механическая смесь, зерна минерала-хромофора расположены на поверхности или внутри зерен бесцветного минерала.

В механической смеси интенсивность окраски будет возрастать при увеличении концентрации компонента-хромофора, а если компонент-хромофор находится в виде тонкой пленки на поверхности зерен бесцветного минерала, то интенсивность окраски будет слабо зависеть от концентрации окрашенного компонента. Земляной пигмент, в котором гематит находится на поверхности зерен бесцветных глинистых минералов, будет красного цвета, а если внутри, то — фиолетового.

Цветовые и технологические свойства земляных пигментов будут также определяться выбором и последовательностью процедур обогащения и очистки минерального сырья. При растирании минеральные и органические компоненты сильно диспергируются и аморфизуются, удаляется свободная и связанная вода. При отмучивании происходит сепарация компонентов по плотности и размерам зерен, некоторые компоненты могут гидратироваться. При обжиге органические компоненты выгорают, удаляется свободная, связанная и структурная вода; гидрооксиды, сульфаты и карбонаты превращаются в оксиды; ионы Fe (II) и Mn (II) окисляются соответственно до Fe (III) и Mn (IV). В результате обжига земляные пигменты приобретают красный или красно-коричневый цвет и становятся более инертными за счет изменения структуры слоистых силикатов и гидрооксидов Fe, Si, Mn, Al.

Осадочные породы, основное сырье для получения земляных пигментов, широко распространены на поверхности земли. Они являются наиболее устойчивыми конечными продуктами преобразования всех остальных пород. Поэтому земляные пигменты доступны, дешевы и устойчивы к действию света, кислорода, перепадов температуры и влажности, а также многих химических агентов.

Анализ земляных пигментов в микропробах красочного слоя и грунта — одна из самых трудных проблем при исследовании материалов живописи. Основная трудность связана с одновременным присутствием в микропробе многих минеральных и органических компонентов. Кроме того, они мелкодисперсны, часто аморфизованы, могут образовывать смешанные минералы (например, в некоторых глинистых минералах часто чередуются слои каолинита и слюды) и претерпевают значительные изменения в процессе приготовления. Все это затрудняет применение многих экспериментальных методов, например рентгенофазового.

Чтобы отнести земляной пигмент к одному из типов по технологической классификации, необходимо определить цветовые характеристики, а также минералогический класс и соотношение основных компонентов-хромофоров и бесцветных минералов, то есть выявить присутствие и оценить соотношение оксидов и гидрооксидов Fe и Mn, Al и Ti, органических соединений типа гуматов и углей, Fe-, Mn-, Cu-, Cr- и Ni-содержащих и бесцветных слоистых силикатов, карбонатов (схема 2).

Для оценки типа земляного пигмента по минералогической классификации необходимо определить класс и группу всех или хотя бы основных компонентов по минералогической системе Дэна (схема 3), их относительные количества, а также структурные взаимоотношения между зернами отдельных компонентов.

Земляные пигменты в микропробах красочного слоя или грунта можно исследовать только с помощью комплекса современных экспериментальных методов. В него должны входить высокочувствительные методы, позволяющие одновременно определять несколько компонентов и избирательно выявляющие одни компоненты в присутствии других (см. табл. 6). Для исследования отдельных минеральных классов в составе земляных пигментов, а также групп и индивидуальных компонентов внутри этих классов целесообразно применять следующие методы.

Класс карбонатов определяют по валентным колебаниям аниона CO_3^{2-} в ИК-спектре в области $1400\text{—}1450\text{ см}^{-1}$, а также микроскопическим методом по сильному двупреломлению их зерен, сопровождающемуся яркой радужной интерференционной окраской. Индивидуальные карбонаты идентифицируют по колебаниям связей Me—CO_3 (Me — катион металла) в ИК-спектрах в области $900\text{—}700\text{ см}^{-1}$ и по набору показателей преломления их зерен с помощью иммерсионного анализа.

Класс сульфатов можно определить по валентным колебаниям аниона SO_4^{2-} в области $1200\text{—}1250\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре, по характерным низким величинам двупреломления и показателей преломления их зерен, при микроскопическом анализе, а также по наличию серы S в их зернах при микрозондовом анализе; иногда их можно выявить по характерной вытянутой форме кристаллов. Индивидуальные сульфаты идентифицируют по характерным пикам в ИК-спектрах, в области $600\text{—}900\text{ см}^{-1}$, а в сульфатах, содержащих кристаллогидратную воду, например, гипс также по колебаниям OH-групп в области $4000\text{—}3000\text{ см}^{-1}$.

Оксиды и гидрооксиды Al и Ti наиболее надежно можно определить методом микрозондового анализа, если в зернах обнаружены Al и Ti, а другие элементы отсутствуют. Эти бесцветные минералы можно также выявить по высоким значениям показателей преломления (1,8—2,2). Гидрооксиды Al имеют характерные колебания OH-групп в области $4000\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах. Оксиды Si — кварц, кристобалит и другие легче всего выявить по характерным пикам в ИК-спектрах в области 800 см^{-1} . Оксиды и гидрооксиды Fe и Mn можно определить по цветовым характеристикам и высоким показателям преломления их зерен, по характерным термическим превращениям, а также с помощью микрозондового анализа по наличию зерен, в которых присутствуют только Fe или Mn.

Органические компоненты можно выявить по их исчезновению при нагревании до $800\text{ }^\circ\text{C}$, по валентным колебаниям $>\text{C—H—}$ и $>\text{C=O—}$ групп в области $4000\text{—}3000$ и $1800\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах, по характерной черной и коричневой окраске оптически изотропных зерен с низкими показателями преломления (1,5—1,6).

Особенно сложна идентификация слоистых силикатов, основных компонентов глин. Класс слоистых силикатов можно определить по характерным валентным и деформационным колебаниям связи Si—O—Si в области

1000—900 и 700—400 см^{-1} в ИК-спектрах, по наличию зерен, в которых одновременно присутствуют характерные элементы Si, Al, Mg, а также при сорбционном анализе — по высокой обменной емкости, о чем свидетельствует интенсивная окраска их зерен в растворе основных органических красителей (например метиленового голубого). Зерна слоистых силикатов, как правило, мелкодисперсны, обладают низкими величинами двупреломления и показателей преломления.

Окрашенные слоистые силикаты наиболее надежно можно выявить по характерному сочетанию элементов в их зернах при микронзондовом анализе: наряду с Si, Al, Mg, K и Na присутствуют элементы-хромофоры Fe, Mn, Cr, Cu, Ni. Иногда это можно сделать микроскопически по оптическим характеристикам индивидуальных зерен.

Группы и отдельные индивидуальные компоненты слоистых силикатов определяют по ИК-спектрам в области 4000—3000 и 700—400 см^{-1} , по соотношению элементов Si, Al, Mg, Fe, K, Na, Cr в зернах при качественном и количественном микронзондовом анализе, а в случае бесцветных слоистых силикатов — по цвету окраски зерен метиленовым голубым или по цвету и интенсивности люминесценции некоторых красителей, например акридинового оранжевого или родамина 6 Ж.

Для предварительной оценки присутствия отдельных компонентов может быть полезен анализ изменения цветовых и кристаллооптических характеристик при нагревании до 1000 °C: оксиды Si, Al, Fe, Mn меняются мало, бесцветные слоистые силикаты увеличивают показатели преломления, гидрооксиды Fe становятся красными, гидрооксиды Mn — черными, гидрооксиды Al увеличивают величину показателей преломления и двупреломления, карбонаты и сульфаты превращаются в соответствующие оксиды, Fe-содержащие слоистые силикаты желтого, коричневого, зелено-го цветов становятся красно-коричневыми.

При исследовании земляных пигментов целесообразно применять предварительную химическую обработку микропроб, чтобы избирательно удалить или специфически модифицировать один или несколько компонентов. Например, при обработке слабой соляной кислотой можно удалить карбонаты, при нагревании до 500—800 °C — органические вещества и сульфиды. Это может облегчить анализ многокомпонентных смесей.

Для оценки морфологических характеристик земляных пигментов — размеров и формы зерен и структурных взаимоотношений между зернами отдельных компонентов — наиболее эффективны комплекс микроскопических методов, микронзондовый анализ и электронная микроскопия.

Для полной характеристики земляного пигмента, особенно по технологической классификации, необходимо определить, подвергался ли пигмент термической обработке. Для этого с помощью микроскопических методов выявляют компоненты, которые меняют оптические характеристики при нагревании. Например, в натуральных красных, а тем более желтых земляных пигментах всегда присутствуют желтые гидрооксиды Fe и Fe-содержащие слоистые силикаты. Если пигмент обжигали при 400—500 °C, то желтые гидрооксиды Fe превращаются в красный гематит, а желтые Fe-содержащие силикаты становятся коричневыми. Если пигмент обжигали при 800—1000 °C, то в пигменте не остается желтых минералов, так как гидрооксиды Fe переходят при этой температуре в красный гематит, а Fe-содержащие слоистые силикаты становятся красно-бурыми.

В ИК-спектрах всех минералов, содержащих гидратную и структурную воду, при нагревании пигмента до 800—1000 °C резко уменьшается интенсивность колебаний ОН-групп в области 4000—3000 см^{-1} .

Очень часто при исследовании земляных пигментов возникает проблема реконструкции осадочной породы, из которой он приготовлен, и ее

географической локализации. В настоящее время решить эту проблему на микропробах большинства типов земляных пигментов не представляется возможным.

Органические пигменты — производные красителей растительного и животного происхождения. В этих пигментах сочетаются уникальные цветовые характеристики: они обладают необычными цветами и оттенками, иногда чистых, насыщенных, почти спектральных тонов, а в других случаях — очень сложными и неопределенными; они могут давать интенсивно окрашенные и в то же время прозрачные пленки. Ни один минеральный пигмент или их смеси не имеют такого комплекса свойств, поэтому органические пигменты с глубокой древности применялись в живописи и прикладном искусстве.

Органические пигменты до середины XIX века готовили из природных органических красителей синего, фиолетового, красного, оранжевого и ярко-желтого цветов, относящихся по химическому строению к десяти основным классам органических соединений (табл. 7). Эти же красители и источники их сырья использовали для крашения текстильных волокон и тканей. Высококачественные органические пигменты в Европе ценились очень высоко, так как исходное сырье было очень дорогим, а процесс получения пигментов из красителей был многостадийным и требовал мастерства и умения.

Производство пигментов начиналось с выращивания и заготовки красильного сырья, которое необходимо было культивировать в определенных климатических и агрохимических условиях и заготавливать в строго определенное время года. Собранное растительное и животное сырье часто ферментировали. Ферментативные процессы гидролиза и окисления способствовали накоплению красителей в свободной форме. Затем сырье сушили при строго фиксированной температуре и влажности.

Из сырья красители необходимо было экстрагировать в водный раствор. Для этого водорастворимые красители с большим количеством полярных групп $-OH$ и $-COOH$ извлекались многократным кипячением. Слабополярные и гидрофобные красители экстрагировали кипячением в слабощелочных растворах соды или поташа, поскольку все природные соединения дают с щелочами хорошо растворимые в воде фенолят-ионы и соли. Если красители образовывали с $Al(III)$ хорошо растворимые комплексные соединения (например, ализарин и пурпурин), то их выделяли из сырья в водном растворе квасцов $KAl(SO_4)_2$. Иногда гидрофобные красители извлекали в органических растворителях, например в Древнем Египте краситель алканнин из корней растения *Anchusa tinctoria* получали с помощью масла грецких орехов.

Из-за дороговизны красители извлекали также и из вторичного сырья — отходов красильных растворов на текстильных мануфактурах и остатков изношенного, негодного текстиля.

Органические пигменты получали либо непосредственно из водных экстрактов, либо из сухих красителей в двух основных технологических вариантах (табл. 5). Один из них — это цветной лак *. Для этого краситель либо просто растворяли в связующем (обычно в маслах или смолах), либо смешивали в одном растворе краситель, связующее (обычно белковое) и протравы — соли комплексообразующих катионов Al и Sn , в результате чего получались интенсивно окрашенные и светопрочные растворимые комплексы «краситель — катион — связующее» (типы 2 и 6, табл. 5). В цветном лаке нет пигмента, а краситель фактически окрашивает связую-

* Термин «лак» здесь и далее используется в двух общепринятых значениях: как покрывное вещество и как тип пигмента.

щее, в первом случае просто смешиваясь с ним, а во втором — образуя с белковым связующим прочные координационные связи, так же как и при крашении белковых волокон шелка и шерсти.

Растворы цветных лаков обычно готовили непосредственно перед употреблением. После высыхания они давали прозрачную однородную, равномерно окрашенную пленку. Цветные лаки помимо живописи применялись для окраски стекол и слюды в фонарях, для имитации драгоценных металлов и тонировки золоченого декора.

Другой технологический вариант — нерастворимые твердые пигменты, близкие по технологическим (но не по цветовым) характеристикам к минеральным; они готовились в сухом виде, и их можно было смешивать со связующим и наносить на грунт. Если красители не растворимы в связующих, например индигоиды (античный пурпур, индиго, большинство синтетических красителей), их можно было использовать в живописи без специальной обработки, как обычные пигменты (тип 1, табл. 5).

Однако, кроме очень устойчивых индигоидов, большинство других природных красителей неустойчиво в свободной форме к действию света, растворителей и многих минеральных пигментов и поэтому в таком виде обычно не применялись. Чтобы использовать эти природные красители как пигменты, их переводят в нерастворимую форму. Наиболее распространенный способ — образование нерастворимых пигментов-лаков «краситель-катион металла» — хелатных комплексов с катионами Al и Sn, иногда Pb, Zn, Ca, Cu, Fe.

При образовании таких лаков свойства красителей существенно меняются. В лаках изменяется цвет и увеличивается интенсивность окраски, что зависит от типа комплексообразующего катиона: например, кармин, полученный из карминовой кислоты (красителя кошенили) и солей Al, Sn, Cu, Ca, имеет соответственно пурпурный, ярко-красный, фиолетовый и черный цвета. Лаки менее растворимы в воде, нежели красители, что связано, во-первых, с увеличением молекулярного веса и, во-вторых, с экранированием полярных групп -ОН и -СООН.

Пигменты-лаки готовили, смешивая концентрированные водные растворы красителей с протравами — солями комплексообразующих катионов Al и Sn.

Лаки высшего качества вырабатывались из водорастворимых красителей в нейтральной форме (тип 3, табл. 5). Большинство природных красителей не растворимы в нейтральной форме, а растворяются только в присутствии щелочей в форме фенолят-ионов. Поэтому лаки из красителей такого типа получают, добавляя к щелочным растворам красителей протравные соли (типы 5 и 5а, табл. 5), иногда в присутствии связующего (тип 7, табл. 5). Лаки такого типа отличаются по цвету от лаков, полученных из нейтральных красителей; кроме того, они менее светопрочны.

Пигменты-лаки готовили также из малоконцентрированных водных растворов, например из отходов текстильного производства или экстрактов из вторичного текстильного сырья, добавляя в раствор мелкодисперсные минералы и осажда красители на поверхности минеральных частиц — мела, гипса и других (тип 4, табл. 5). Такие пигменты были светопрочными и дешевыми, но малоинтенсивными.

В отличие от цветных лаков первого технологического варианта пигменты-лаки требовали хорошо налаженного производства и в XVII—XIX веках производились в промышленных масштабах в специальных мастерских. Пигменты-лаки широко использовались в живописи, особенно в миниатюре.

Исследование органических пигментов. Анализ органических пигментов в микропробах красочного слоя — трудная экспериментальная пробле-

ма. Это связано, во-первых, с тем, что свойства пигментов сильно зависят от способа их приготовления и, во-вторых, даже самые стойкие из них подвержены старению под действием света, растворителей, изменений pH и при неблагоприятных условиях внешней среды полностью обесцвечиваются. Органические пигменты необходимо анализировать по двум классификационным признакам: определять в соответствии с химической классификацией (табл. 7) класс или индивидуальный краситель, из которого приготовлен пигмент, а также способ получения пигмента из красителя в соответствии с технологической классификацией (табл. 5).

Для успешного проведения этих операций полезно иметь набор эталонных связующих, свободных красителей и источников сырья, а также набор модельных органических пигментов для каждого красителя, приготовленных в разных технологических вариантах.

Для определения технологического типа необходимо с помощью комплекса микроскопических методов проанализировать природу окрашенных компонентов, то есть выявить наличие отдельных зерен пигмента-лака, окрашенного связующего, бесцветных минеральных частиц, связанных с пленками лака, а также оценить интенсивность окраски и кристаллооптические константы окрашенных компонентов. Необходимо также с помощью любого метода элементного анализа, например спектрального, установить наличие в красочном слое комплексообразующих катионов. Легче всего выявить необычные комплексообразующие катионы, такие, например, как Sn, Zn, Cu, в красных пигментах, не встречающиеся в красных минеральных пигментах. В то же время такие комплексообразующие катионы, как Al, K, Ca, Mg, Fe, Pb, выявить очень трудно, поскольку минеральные компоненты и загрязнения также могут содержать эти элементы. Природу минералов, на которые осаждены лаки, определяют по схеме для мономинеральных пигментов (типы 4, 5, 7, табл. 5). Для определения слабо связанных со связующим красителей (типы 1 и 2, табл. 5) полезно применить экстракцию соответствующими растворителями и выделить краситель из пробы в раствор. По характеристикам окрашенных компонентов с помощью таблиц определяют технологический тип исследуемого органического пигмента в красочном слое (табл. 8).

Красители в органических пигментах практически определяют теми же методами, которые используются для анализа красителей в текстильных волокнах (табл. 6). Выбор методов и их последовательности зависит от размеров микропробы, предполагаемой природы красителя и технологического типа пигмента. Вначале пробу обычно растворяют в каком-либо растворителе, затем анализируют в растворе, после чего, если проба достаточно велика, можно выделить из раствора чистый краситель для дальнейшего исследования, но обычно ограничиваются анализом экстрактов.

Экстракция красителей из микропробы. Для свободных красителей-пигментов и цветных лаков, у которых краситель смешан со связующим (типы 1 и 2, табл. 5), экстракция красителей не представляет трудностей; необходимо лишь подобрать растворитель, в котором хорошо растворяется краситель и не растворяются минеральные компоненты, связующие и покровные материалы. Подобрав для этого растворители различных типов, можно проводить групповое определение некоторых химических классов красителей. Свободные красители-индигоиды экстрагируются в диметилформамиде или диметилсульфоксиде. Для гидрофобных красителей из класса каротиноидов (кроцетин из шафрана, биксин из орлеана) или нафтохинонов (алканнина из алканны, шиконина из токио-фиолета) применяют гидрофобные или слабополярные растворители: хлороформ, бензол, толуол.

В тех случаях, когда краситель прочно связан химически в форме нерастворимого комплекса (типы 3—7, табл. 5), необходимо применять такие агенты, которые разрушали бы эти комплексы и хорошо растворяли бы выделенный краситель. Таким растворителем служит концентрированная серная кислота, которая разрушает связи молекул красителей с катионами, любыми минералами-носителями и связывающими и растворяет природные красители всех химических классов. Практически все природные красители, используемые для приготовления пигментов, устойчивы в H_2SO_4 в течение нескольких часов. Растворы красителей в серной кислоте дают интенсивные и хорошо разрешенные спектры поглощения в видимой и УФ-области.

Для экстракции 1—2 мг пробы заливают в бюксе 2—3 мл H_2SO_4 . В экстракте можно определять красители спектрофотометрическими методами. Из сернокислотных экстрактов можно выделить чистый краситель. Для этого экстракт разбавляют в три — пять раз дистиллированной водой, выливают в делительную воронку, доливают 2—3 мл органического растворителя, не смешивающегося с водой, и встряхивают в течение нескольких минут. После того как содержимое воронки отстоится, наблюдают, перешел ли краситель из водной фазы в органическую. Если это произошло (большинство других компонентов микропробы, за исключением некоторых покровных веществ, остается при этом в водной фазе), органическую фазу несколько раз отмывают дистиллированной водой, слегка подкисленной соляной кислотой. После этого можно исследовать краситель в органическом растворителе или выделить его в чистом виде с помощью роторного испарителя, позволяющего быстро удалить растворитель.

Для экстракции гидрофобных и слабополярных красителей (каротиноидов, нафтохинонов, некоторых антрахинонов, флавоноидов и хроманов) применяют эфир. Для красителей, содержащих много OH - и COOH - групп или сахара, используют более полярный растворитель — амиловый или изобутиловый спирт. Полезно применять сначала более гидрофобные растворители, а затем, если красители в органическую фазу из водной фракции не экстрагируются, слить гидрофобный растворитель и добавить более полярный. Тип растворителя, в котором растворяется краситель, — диагностический признак многих красителей. Так, например, по отсутствию растворимости в эфире можно отличить кармин из кошенили от краплака из марены, так как красители марены — ализарин и пурпурин — хорошо растворяются в эфире, а сильно полярная карминовая кислота в эфире не растворима.

Микрохимический анализ. Многие красители можно идентифицировать в микроколичествах по изменению цвета их раствора под действием некоторых агентов. Для этого сравнивают окраску и люминесценцию раствора красителя в H_2SO_4 , а также в органическом растворителе в присутствии щелочи и комплексообразующих катионов Al , Mg , Ca , Sn . Важным преимуществом микрохимического метода являются простота и доступность. Однако микрохимические реакции достаточно надежны только для растворов чистых красителей. Присутствие в экстракте других растворимых компонентов (темноокрашенные органические связующие и покровные вещества или цветные соли) может существенно исказить результат микрохимического анализа и привести к неверным выводам о присутствии красителя. Кроме того, различные органические красители могут давать растворы одинакового цвета. Тем не менее микрохимические реакции полезно применять для предварительной оценки красителей, особенно после их выделения в сравнительно чистом виде в органическом растворителе.

В таблице 9 приведены данные о цвете растворов основных синих, красных и фиолетовых природных красителей в H_2SO_4 , этаноле и этаноле с добавками КОН.

Тонкослойная хроматография. Этот метод широко используют для выделения и анализа красителей. Он обладает высокой чувствительностью, для анализа достаточно 20—30 минут (см. с. 207—212).

Идентификацию красителей на хроматограмме проводят по цвету пятен и величине $R_f = R_f(2)/R_f(1)$, где $R_f(1)$ — расстояние от старта до фронта растворителя, а $R_f(2)$ — расстояние от старта до пятна данного компонента смеси. При ТСХ неизвестных красителей на старте той же хроматографической пластинки наносят эталонные красители — свидетели, наличие которых предполагают в микропробе. Если красители удастся выделить из микропробы в органический растворитель, то для анализа можно применить те же хроматографические системы, используемые для природных красителей текстильных волокон (см. табл. 10).

Для повышения чувствительности и точности хроматографического анализа пятна красителей на хроматограммах проявляют универсальным проявителем «Fluka» (для всех типов красителей), парами йода (для всех типов органических соединений), парами аммиака (для красителей, образующих ярко окрашенные фенолят-ионы — антрахионов, депсидных, хромановых), ацетатом магния (для красителей, дающих ярко окрашенные комплексы с Mg — антрахионов, флавоноидов, хромановых, нафтохиноновых, депсидных), хлористым алюминием (для красителей-флавонолов, дающих ярко люминесцирующие комплексы с Al). Хроматограмму обрызгивают из пульверизатора спиртовым раствором одного из указанных проявителей или помещают ее над его парами. После этого наблюдают окраску пятен красителя или его люминесценцию в УФ-лучах.

С помощью ТСХ на пластинках «Silufol» в слабополярных органических растворителях можно легко отличить крапlak от кармина, так как крапlak содержит не меньше двух красителей с большими R_f в этих растворителях, в то время как кармин содержит только один краситель с низкими R_f .

Спектрофотометрия в видимой и УФ-областях. Спектрофотометрический метод в настоящее время — самый надежный и чувствительный метод определения природных красителей в микропробах органических пигментов. Поглощение света в видимой и УФ-областях характеризуется спектрами поглощения (или пропускания), то есть кривыми зависимости поглощенного или пропущенного красителем света от длины волны падающего света в области 200—800 нм ($50\text{—}12,5 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$). Спектры поглощения регистрируются в растворах с помощью двулучевых спектрофотометров, например СФ-14 или «Specord UV-VIS». Большинство природных красителей обладают интенсивными и во многих случаях довольно узкими и хорошо разрешенными спектрами поглощения в видимой области.

Качественный анализ красителей проводят по положению максимумов в спектрах поглощения. Для увеличения информативности этого метода целесообразно регистрировать спектры красителей в различных формах: в виде нейтральных красителей в спиртах, хлороформе, эфире и других слабополярных растворителях, в форме фенолят-ионов при добавлении щелочей, в протонизированной форме >R=OH^+ в концентрированной H_2SO_4 , а также в виде комплексов красителей с катионами Al, Mg, Sn, Zn.

Как видно из таблицы 9, красные, синие и фиолетовые природные красители можно определять по спектрам поглощения в области 450—700 нм ($24\text{—}14 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$) в H_2SO_4 . Большинство органических связующих и покровных веществ, а также все неокрашенные минералы и их сернокислые производные (образующиеся при растворении пробы в серной

кислоте) не поглощают в этой области. Поэтому эти красители можно качественно определять в присутствии большинства других компонентов микропробы в серноокислых экстрактах. Исключение составляют синие минеральные пигменты с катионами Cu , также поглощающие в видимой области спектра. Но, как правило, органические пигменты не смешивали с такими минеральными пигментами. Кроме того, после извлечения красителя органическим растворителем, эти соли остаются в водной фазе и не мешают спектрофотометрическому определению красителей в органическом растворителе.

Количественный спектрофотометрический анализ красителей довольно прост, что является важным преимуществом этого метода. Определение концентрации красителя в растворе проводят по формуле Ламберта-Бэра-Бугера $d = \log I_0/I = \varepsilon c l$, где d — оптическая плотность исследуемого раствора, I_0 и I — интенсивность падающего света, прошедшего соответственно через контрольный и исследуемый растворы, I_0/I — пропускание исследуемого раствора, ε — молярная экстинкция красителя, равная поглощению одного моля красителя, c — концентрация красителя, l — толщина кюветы с раствором красителя. Как видно из формулы, оптическая плотность d прямо пропорциональна концентрации красителя.

На практике количественный анализ красителей проводят следующим образом. Для нескольких концентраций эталонных красителей регистрируют спектры поглощения в данном растворителе и строят градуировочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации красителя в растворе. Измерив оптическую плотность в том же растворителе для красителя с неизвестной концентрацией, определяют ее по градуировочной кривой.

Зеленые и синие органические пигменты, комплексные соединения Cu(II) и Fe(III) с бесцветными органическими кислотами. Среди пигментов, производных природным органических красителей, есть только один синий (индиго) и полностью отсутствуют зеленые. Синяя берлинская лазурь, производное Fe(III) и зеленые производные Cu(II) восполняют этот недостаток в наборе органических пигментов. Зеленые производные Cu(II) , также, как и красные, фиолетовые и желтые производные красителей, могут давать интенсивно окрашенные, прозрачные пленки очень чистых тонов.

Единственным органическим пигментом, содержащим Fe(III) , является берлинская лазурь (парижская, прусская и железная синь). Она была синтезирована в начале XVIII века при взаимодействии солей Fe(III) с железосинеродистым калием, полученным из органических источников. Этот пигмент определяется в микропробах по ярко-синим, аморфным, оптически изотропным зернам при микроскопическом исследовании, по образованию красных зерен гематита при нагревании до 1000°C и по образованию коричневого осадка Fe(OH)_3 при взаимодействии с раствором щелочи.

Зеленые, сине-зеленые и голубые производные Cu(II) , к которым относятся ярь-медянка и резинаты, получают при взаимодействии меди или ее солей с органическими кислотами (схема 4). Цвет этих пигментов будет определяться типом органической кислоты, а также количеством ОН-групп и молекул воды в комплексе.

В живописи обычно употребляли ацетатную ярь-медянку, которую готовили при взаимодействии медных стружек с уксусом или просто скисшим вином. В старой рецептуре также упоминаются способы приготовления яри-медянки из скисшего молока и винного камня. Ацетатные яри-медянки представляют собой зеленовато-голубые соединения, структура и оптические свойства которых определяются соотношением в комплексе

ацетатных и гидроксильных групп, а также молекул H_2O . Так, например, яри-медянки, в которых отсутствуют ОН-группы, образуют сравнительно крупные кристаллы с заметно выраженными кристаллооптическими эффектами двупреломления и плеохроизма и сравнительно высокими показателями преломления ($n \simeq 1,65$), а яри-медянки, содержащие ОН-группы, — мелкозернистые кристаллы с более низкими показателями преломления ($n \simeq 1,55$) и слабо выраженным двупреломлением; плеохроизм отсутствует.

Групповым признаком яри-медянки является наличие в ее зернах кристаллической структуры и четких кристаллооптических эффектов двупреломления. От резинатов ее отличают по наличию двупреломления, от неорганических зеленых пигментов — по низким показателям преломления и наличию характеристических колебаний COO^- в ИК-спектрах в области $1800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$.

Резинаты получали при взаимодействии солей меди с канифолью, содержащей абиетиновые кислоты. В микропробах соединения, подобные резинатам, могут, вероятно, возникать непосредственно в красочном слое при контакте медных неорганических пигментов с органическими связующими, содержащими кислотные группы. Резинаты можно выявить по аморфным, зеленым, оптически изотропным зернам с низкими показателями преломления ($n \simeq 1,5$), а также по наличию в их ИК-спектрах характеристических колебаний COO^- и ОН-групп соответственно в областях $1800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ и $4000\text{—}3000\text{ см}^{-1}$.

2. Световая микроскопия

В световой микроскопии лучи света от микрообъекта, проходя через последовательные системы собирательных линз — объектив и окуляр, — дают в соответствии с законами оптики увеличенное изображение изучаемого объекта. Пучок света, проходящий через исследуемый образец или отраженный от него, меняет одну или несколько характеристик (длину волны, интенсивность, фазу или плоскость поляризации), что сопровождается различными оптическими эффектами — поглощением, отражением, преломлением, дифракцией, интерференцией, дисперсией, люминесценцией и другими, которые в совокупности и составляют изображение. В настоящее время световая микроскопия — это целый комплекс методов, использующих различные оптические эффекты. Существуют, например, ультрафиолетовая, инфракрасная, поляризационная, интерференционная, люминесцентная, фазово-контрастная микроскопия. Наличие тех или иных оптических эффектов, помимо других факторов, зависит от способа освещения: различают микроскопию отраженного и проходящего света. В первом случае пучок света падает перпендикулярно или наклонно на поверхность микрообъекта, а изображение его компонентов строится за счет лучей, отраженных поверхностью; во втором — микрообъект помещается в пучок света, так что изображение его компонентов строится за счет лучей, прошедших через весь объем микрообъекта.

Благодаря многообразию оптических эффектов комплекс микроскопических методов позволяет наглядно выявить наличие различных компонентов в микропробе и их пространственное распределение, а также измерить оптические константы отдельных составляющих, по которым их можно идентифицировать. Чтобы выбрать оптимальную схему микроскопического исследования, необходимо хорошо знать оптические свойства материалов живописи и возможности различных микроскопических методов.

Световые микроскопы. Сравнительно доступные, простые и удобные аналитические приборы. Микроскопы проходящего света состоят из специального опорного штатива, на оптической оси которого последовательно

смонтированы следующие основные узлы: источник света и устройство для его юстировки, полевая диафрагма для ограничения размеров пучка света, конденсор для фокусировки пучка света на микрообъект, встроенная в конденсор апертурная диафрагма для регулирования освещенности препарата, столик для закрепления и перемещения препарата с микрообъектом, а также для фокусировки оптической системы на препарате, фотонасадка.

В микроскопах отраженного света между конденсатором и объективом помещается полупрозрачный opak-иллюминатор, позволяющий через один объектив освещать микрообъект и наблюдать его в отраженном свете.

Поскольку человеческий глаз может непосредственно воспринимать изменения длины волны (цвет) и интенсивность (яркость) только видимого света в области 400—700 нм, изменения света в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, а также изменения фазы и плоскости поляризации светового потока визуально не воспринимаются. Поэтому в ультрафиолетовой, инфракрасной, в фазово-контрастной и поляризационной микроскопии необходимы специальные приспособления, преобразующие соответствующие оптические эффекты в изменения длины волны и яркости светового потока в видимой области.

Оптическая система микроскопа характеризуется увеличением, числовой апертурой объектива, его разрешающей способностью и глубиной резкости.

Увеличение микроскопа равно произведению увеличений объектива и окуляра. Увеличение (например, 10^{\times}) обозначается на боковой поверхности объектива и в верхней части окуляра. Обычно на световых микроскопах работают при увеличениях до 1000^{\times} . Смена увеличений достигается путем смены объективов и окуляров, однако в некоторых современных моделях возможно также плавное изменение увеличения.

Числовая апертура определяется соотношением диаметра линз объектива и его фокусного расстояния и обозначается на боковой поверхности объектива. При возрастании апертуры увеличивается его светосила, что улучшает качество изображения.

Разрешающая способность — это минимальное расстояние между точками микрообъекта, которые глаз может видеть раздельно. Предельно возможная разрешающая способность светового микроскопа ограничивается длиной световой волны. Например, для желто-зеленого света с длиной волны 500 нм она составляет 250 нм (0,25 мкм). Эта величина ограничивает размеры микрообъектов, наблюдаемых в световом микроскопе величиной 0,5—1,0 мкм. Разрешающая способность возрастает при увеличении числовой апертуры (например, при использовании более светосильных объективов или если между объективом и микрообъектом поместить иммерсионную жидкость с высоким показателем преломления) и при уменьшении длины волны света (если освещать препарат вместо видимого более коротковолновым, ультрафиолетовым светом).

Глубина резкости — это расстояние вдоль оптической оси микроскопа, в пределах которого изображение микрообъекта наблюдается резким. Она возрастает при уменьшении диаметра апертурной диафрагмы конденсора и падает с ростом увеличения объектива.

Для тонких постоянных препаратов при работе в проходящем свете глубина резкости достаточна даже для объективов с увеличением $60\text{--}90^{\times}$. Однако при работе в отраженном свете глубина резкости ограничивает возможности наблюдения нешлифованных образцов при увеличениях объектива свыше 20^{\times} , поэтому в этом случае необходимы шлифы с хорошо полированной поверхностью.

Из отечественных моделей световых микроскопов для предварительного просмотра микропроб живописи в отраженном свете, определения ее

структуры и примерного состава, а также для приготовления пробы к дальнейшему исследованию и ее микрохимического анализа применяются бинокулярные микроскопы типа МБС с увеличением до $100\times$. Они обладают большим полем зрения, а расстояние между объективом и микропробой в них составляет 5 см, что удобно для препаративной работы. Наличие источника света позволяет работать по методу косого освещения.

Для детального анализа компонентов микропробы наиболее удобны и эффективны отечественные микроскопы из серии «Полам» (ЛМО): «Полам» Р-112 и С-112 для проходящего света, «Полам» Р-312 — для отраженного. Эти микроскопы снабжены светосильной оптикой высокого качества, специальным осветителем и бинокулярном, что позволяет получать яркое и четкое стереоизображение при увеличениях до $1000\times$ по методу светлого и темного полей в обычном и поляризованном свете. Микроскоп укомплектован фотоаппаратом для фиксации микроскопического изображения на фотопленку 35 мм.

Микроскопия в отраженном свете. Используется прежде всего для исследования поверхности непрозрачных, то есть сильно поглощающих или рассеивающих свет микропроб. Микроскопическое изображение в этом случае строится за счет поглощения, зеркального и диффузного отражений (рассеяния) *, а в ультрафиолетовой области — также за счет люминесценции.

В отраженном свете наиболее целесообразно проводить стратиграфический анализ многослойных образцов живописи на поперечных шлифах: оценивать количество слоев и их линейные размеры, анализировать распределение отдельных компонентов в пределах каждого слоя, определять цвет, форму, размеры индивидуальных зерен каждого компонента в красочном слое или грунте. Чтобы избирательно выявить отдельные компоненты на поперечных шлифах при работе в отраженном свете, эти компоненты часто окрашивают с помощью специфических микрохимических реакций.

Микроскопию в отраженном свете применяют в процессе проведения микрохимического, сорбционного и термического анализов.

Микроскопия в проходящем свете. Используется для детального изучения любых окрашенных и бесцветных компонентов. При работе в проходящем свете микропробу обычно помещают в постоянный иммерсионный препарат, что улучшает качество изображения и делает микроскопию более информативной. Микроскопическое изображение в этом случае строится за счет поглощения, пропускания и преломления света. Контуры бесцветных зерен в проходящем свете образуются темной и светлой полосками Бекке, возникающими за счет различий показателей преломления зерен и иммерсионной среды. В некоторых минералах контуры могут строиться за счет красной и голубой полосок, возникающих в результате дисперсии белого света на краях зерен. В самых мелких зернах $0,5\text{—}2\text{ мкм}$, приближающихся по размеру к пределу разрешающей способности микроскопа, контур отмечается разноцветными кольцами, возникающими при дифракции света. Оба эти фактора — дисперию и дифракцию — необходимо учитывать при анализе цветовых характеристик мелкодисперсных пигментов при работе в проходящем свете.

Микроскопия в проходящем свете, особенно при использовании поляризованного света, а также фазово-контрастного и иммерсионного методов, позволяет получать разнообразную информацию о компонентах

* При зеркальном отражении падающий свет только один раз отражается от гладкой поверхности вещества, так что угол падения и угол отражения равны. При диффузном отражении свет многократно отражается неоднородной поверхностью, прежде чем попадет в объектив.

микропробы по различиям в поглощении, в морфологических характеристиках зерен и кристаллооптических константах. При средних увеличениях $100\text{—}200\times$ проводят общую оценку количества компонентов и их распределение в микропробе. При больших увеличениях $400\text{—}1000\times$ детально оценивают и измеряют цветовые и морфологические характеристики индивидуальных зерен и их кристаллооптические константы, а по ним проводят групповую или индивидуальную идентификацию отдельных компонентов.

Метод косого освещения. Применяется при работе в отраженном свете, обычно при предварительном изучении микропробы. Изображение при таком освещении строится за счет зеркального и диффузного отражений света от компонента микропробы. Варьируя угол освещения и вращая осветитель вокруг оптической оси микроскопа, с помощью этого метода можно выявить в микропробе небольшие примеси зерен с сильным зеркальным отражением на фоне избытка компонентов того же цвета, но с преобладающим диффузным рассеянием, например зерна гематита среди красной глинистой охры, зерна кварца или пленки связующего на фоне мела. Важная особенность косого освещения — наличие темной тени у объемных зерен, лежащей со стороны, противоположной источнику света и увеличивающей контраст между зерном и фоном.

Метод светлого поля. Основан на освещении препарата пучком света перпендикулярно его поверхности. В этом случае изображение получается на светлом фоне. Если в пробе преобладают компоненты с сильным зеркальным отражением, например кальцит, то при работе в отраженном свете возникают нежелательные эффекты «засветки» поля зрения, что мешает наблюдать другие компоненты и значительно ограничивает возможность применения этого метода.

В проходящем свете, особенно с применением поляризованного света, он широко используется для микроскопического исследования любых, и особенно слабоокрашенных и бесцветных, компонентов красочного слоя и грунта в постоянных иммерсионных препаратах.

Метод темного поля. Применяется, в основном, при работе в отраженном свете. Если объект равномерно осветить светом, падающим под малым углом к его поверхности, то лучи света, зеркально отраженные от деталей образца, не попадут в объектив микроскопа и микроскопическое изображение на темном фоне будет строиться только за счет диффузного отражения. Это позволяет избежать нежелательной «засветки» компонентами с сильным зеркальным отражением. Освещение под малыми углами осуществляется либо с помощью специальных зеркальных объективов, либо с помощью пластинки с зачерненной центральной частью, которая помещается в конденсор. Метод темного поля позволяет наблюдать любые окрашенные компоненты в микропробе на фоне избытка белых компонентов с сильным зеркальным отражением, что невозможно в случае светлого поля.

Цветовые характеристики пигментов, полученные при работе в отраженном свете при малых увеличениях по методу темного поля за счет диффузного отражения, будут зависеть не только от поглощения, но и от формы и размеров частиц или степени их неоднородности. Поэтому для более правильной оценки цветовых характеристик в этом случае необходимо работать при больших увеличениях, когда хорошо видны отдельные частицы пигментов.

Метод фазового контраста. Служит для преобразования различий в показателях преломления отдельных компонентов — фазового контраста — в различия цвета или яркости. Он наиболее эффективен для исследования в проходящем свете прозрачных бесцветных компонентов, различающихся показателями преломления, с близкими величинами двупреломле-

ния или оптически изотропных. Поэтому метод позволяет различать некоторые минеральные и органические компоненты, в том числе слоистые силикаты, а также выявлять неоднородности состава в пределах одного зерна или агрегата зерен, что бывает важно при анализе пигментов.

Принцип метода состоит в том, что луч света, освещающий препарат, с помощью фазово-контрастной приставки (например, КФ-4) разделяется на два: один проходит через препарат, другой — через специальную пластинку в объективе, позволяющую сдвигать фазу. Между двумя лучами возникает разность хода, которая зависит от различий в показателях преломления компонентов и от величины сдвига фаз в приставке. В поле зрения эти два луча совмещаются и интерферируют за счет разности хода. Поэтому если в микропробе два зерна различаются показателями преломления, то при освещении препарата одно будет темней, а другое — светлей. Эти зерна будут также обладать различной интерференционной окраской, яркость и цвет которой будет зависеть от их показателей преломления и толщины. В настоящее время метод фазового контраста нашел особенно широкое применение в микроскопии биодеструкторов живописи.

Кристаллооптический метод. Для этого метода характерно то, что микроскопическое изображение строится за счет оптических эффектов, возникающих при взаимодействии поляризованного света с компонентами микрообъекта. Для этого применяются поляризационные микроскопы, у которых между конденсором и столиком помещен поляризатор, а между объективом и окуляром — анализатор (специальные пластинки, которые избирательно пропускают лучи только с одной плоскостью поляризации и поглощают все остальные). Поэтому свет, проходя через них, поляризуется. Вращая поляризатор или анализатор вокруг оптической оси микроскопа, можно менять направление плоскостей поляризации света.

В поляризационном микроскопе препарат можно освещать либо параллельным, либо сходящимся (коноскопическим) пучком поляризованного света, для чего между источником света и конденсором вводится специальная коноскопическая линза. Между объективом и окуляром встроена линза Бертрана для наблюдения так называемых коноскопических фигур. Столик микроскопа, на котором фиксируется препарат, снабжен по периметру угловой шкалой. Вращая столик вокруг оптической оси, можно измерять углы между любым выделенным направлением в монокристаллическом компоненте микропробы и направлением плоскостей поляризации в поляризаторе и анализаторе. Микропробу при работе этим методом помещают обычно в иммерсионную жидкость, чаще всего — в постоянный иммерсионный препарат, что улучшает качество изображения. Наиболее доступны, удобны и эффективны при исследовании микропроб живописи отечественные поляризационные микроскопы проходящего света из серии «Полам» (ЛОМО).

В поляризационном микроскопе можно выявить компоненты микропробы и оценить их пространственное распределение по различиям в кристаллооптических константах, набор которых характерен для каждого твердого вещества. Это наличие или отсутствие двучелюпчатости, его величина, оптический знак, количество и направление оптических осей (осность), угол угасания, плеохроизм. Чтобы в поляризационном микроскопе измерить эти константы и по ним идентифицировать компоненты микропробы, применяются следующие основные кристаллооптические эффекты: интерференционная окраска, ее угасание при вращении поляризатора и анализатора, коноскопические фигуры, изменение цвета и интенсивности окрашенных кристаллов при вращении поляризатора.

Твердые вещества по степени однородности делятся на изотропные и анизотропные. Изотропными называются вещества, у которых физиче-

ские и химические свойства одинаковы во всех направлениях. Из материалов живописи в эту группу входят все аморфные вещества, такие, как пигменты-стекла (смальта и александрийская фритта), все органические пигменты и связующие, некоторые глинистые минеральные пигменты, а также кристаллические пигменты с кубической сингонией — лазурит (ультрамарин), оксиды Ca, Mg, Cu. Все эти вещества имеют единственный показатель преломления n_0 и не поляризуют преломленный свет.

Большинство кристаллических веществ, в том числе минеральные пигменты, анизотропны; их свойства не одинаковы по различным направлениям кристаллов. Степень анизотропии определяется симметрией элементарной ячейки кристаллов — так называемой сингонией. В то время как кристаллы с высокой сингонией (кубической) являются изотропными, средняя (гексагональная, тетрагональная, тригональная) и низшая (ромбическая, моноклинная, триклинная) характерны для анизотропных кристаллов.

Анизотропным веществам присуще явление двойного лучепреломления (двулучепреломления, двупреломления): по одному направлению распространяются два плоскополяризованных луча, у которых плоскости поляризации взаимно перпендикулярны, а показатели преломления различны. Анизотропные кристаллы в общем случае характеризуются тремя показателями преломления: n_g — наибольший, n_m — средний, n_p — наименьший. Направления преломленных лучей, их плоскости поляризации и величины показателей преломления для каждого кристалла описываются так называемой оптической индикатрисой — графиком зависимости показателей преломления от направления падающего луча. Она представляет собой эллипс, направление осей которого соответствует оптическим осям кристалла, а их величина равна n_g и n_p .

В кристаллах средней сингонии, оптически одноосных, преломленный луч света распадается на два луча: обыкновенный, неполяризованный, с показателем n_o , не зависящим от направления падающего луча, и «необыкновенный» (поляризованный) с показателем преломления n_e , зависящим от направления падающего света. Одноосные кристаллы характеризуются оптическим знаком: если $n_e > n_o$, то есть если $n_e = n_g$, а $n_o = n_p$, то кристалл оптически положителен, а если $n_o > n_e$, то есть $n_o = n_g$, а $n_e = n_p$, то — оптически отрицателен.

В кристаллах низшей сингонии, называемых двуосными, кроме обыкновенного луча с показателем n_m , можно обнаружить в зависимости от направления два «необыкновенных» (поляризованных) луча с показателями преломления n_g и n_p . Двуосные кристаллы характеризуются углом $2V$, определяемым по оптической индикатрисе. Если $2V > 90^\circ$, то кристалл оптически положителен, а если $2V < 90^\circ$ — то оптически отрицателен.

Величина двулучепреломления Δn для любых анизотропных кристаллов равна разнице между наибольшим и наименьшим показателями преломления, то есть $\Delta n = n_g - n_p$.

Бесцветные анизотропные компоненты микропробы можно выявить с помощью кристаллооптического эффекта интерференционной окраски. Если образец осветить монохроматическим светом при скрещенных под углом 90° поляризаторе и анализаторе, то анизотропные компоненты будут выглядеть светлыми на темном фоне. Если в тех же условиях их осветить белым светом, то эти компоненты будут выглядеть окрашенными в разные цвета. Такая окраска называется интерференционной, так как она возникает за счет интерференции в анизотропных кристаллах двух лучей с разными показателями преломления. Изотропные компоненты как в монохроматическом, так и в белом свете будут выглядеть черными и сливаться с черным фоном. Это позволяет наблюдать только анизотропные компоненты.

Цвет и интенсивность интерференционной окраски определяются произведением величины двупреломления $\Delta n = n_g - n_p$ и толщины кристалла в направлении распространения света Δl , то есть $\Delta n \cdot \Delta l$. По мере увеличения этого произведения цвет и интенсивность интерференционной окраски будут периодически меняться. Совокупность окрасок одного периода называется порядком окраски.

Эффект периодического изменения интерференционной окраски особенно наглядно можно наблюдать с помощью эталонного кварцевого или гипсового клина, в котором толщина плавно возрастает. Вначале при очень малой толщине окраска серая, затем по мере увеличения толщины она последовательно сменяется белой, желтой, бурой, оранжевой и красной. Эти окраски образуют первый порядок интерференционной окраски, вслед за которым при дальнейшем увеличении толщины клина последовательно идут окраски второго порядка: фиолетовые, голубые, зеленые, желтые и снова красные. При дальнейшем увеличении толщины окраски в таком же порядке периодически повторяются, но их интенсивность падает. В зернах пигментов обычно наблюдаются окраски 1, 2, 3 и 4-го порядков.

Для оценки порядка интерференционной окраски в зернах ее сравнивают с окраской эталонного кварцевого или гипсового клина. Для этого клин помещают в специальное отверстие в тубусе поляризационного микроскопа и двигают его до тех пор, пока интерференционные окраски зерна и клина не станут близки по цвету и интенсивности. Оценив порядок окраски в зерне, по таблицам можно определить величину произведения $\Delta n \cdot \Delta l$. Затем измеряют толщину зерна Δl , последовательно фокусируя микровинт на верхнюю и нижнюю грани зерна и отмечая количество делений, на которые он переместился. Предварительно микровинт должен быть проградуирован на образцах с известной толщиной.

По величинам $\Delta n \cdot \Delta l$ и Δl можно определить $\Delta n = n_g - n_p$, то есть величину двупреломления данного анизотропного зерна в микропробе. Необходимо помнить, что измерить величину двупреломления по интерференционной окраске сравнительно просто только в бесцветных кристаллических компонентах. В окрашенных кристаллах интерференционная окраска накладывается на окраску за счет поглощения, что часто затрудняет оценку двупреломления. Кроме того, важно иметь в виду, что сравнивать компоненты микропробы по интерференционной окраске можно только в зернах одинаковой толщины. В зернах разной толщины необходимо вводить поправку: при увеличении толщины порядок интерференционной окраски возрастает, при уменьшении — падает.

Различия в интерференционной окраске позволяют оценить число компонентов в микропробе, не определяя их природы, а также провести их групповую идентификацию. Кристаллооптический метод — наиболее простой и удобный метод группового определения органических компонентов — пигментов и связующих. Поскольку они оптически изотропны и не имеют интерференционной окраски, их легко отличить от большинства минеральных пигментов, обычно анизотропных. Оптическая изотропность является также диагностическим признаком пигментов-стекол (смальты и александрийской фритты), некоторых глинистых минералов (аллофана, галлуазита), кристаллических пигментов с кубической сингонией (лазурита, оксидов Cu, Ca, Mg).

Очень важно при работе кристаллооптическим методом предварительно просмотреть интерференционную окраску в порошкообразных препаратах эталонных пигментов и связующих.

При работе с поляризационным микроскопом полезно знать некоторые закономерности, связывающие величины двупреломления и строение анизотропных минералов: при возрастании атомного номера катиона в мине-

рале величина двупреломления в его зернах возрастает ($Pb > Fe > Ca \geq Mg$), при увеличении размера аниона в минерале величина двупреломления уменьшается (сульфиды $>$ оксиды $>$ карбонаты $>$ сульфаты \geq глинистые минералы). По порядку интерференционной окраски можно оценивать класс или группу минерала: яркую радужную окраску даже в зернах размером 1—2 мкм имеют оксиды Pb, Sn, Zn, Ti, некоторые сульфиды (реальгар, аурипигмент), яркая радужная окраска в зернах 5—10 мкм наблюдается в большинстве карбонатов и в некоторых слюдах при определенных ориентациях, яркую желтую окраску в зернах 5—10 мкм имеют некоторые гидрослюда; светлая желтая или серая окраска наблюдается в сульфатах, фосфатах, большинстве глинистых минералов, гидрооксидах Al и Mg.

Не менее существенный момент исследования — определение направления оптических осей и эффекта погасания кристалла. Если оптические оси монокристалла совпадают с направлением плоскости поляризации поляризатора или анализатора, то при скрещенном поляризаторе и анализаторе наблюдается полное затемнение (погасание) зерна кристалла. Если же оптические оси кристалла составляют угол 45° с плоскостями поляризации поляризатора или анализатора, то наблюдается максимальное просветление. Поэтому при вращении препарата вокруг оптической оси микроскопа на 360° в зернах монокристаллов четыре раза будет наблюдаться погасание и четыре раза — просветление. Таким образом можно определить ориентацию оптических осей в каждом анизотропном монокристаллическом зерне. В поликристаллических агрегатах вследствие случайной ориентации микрокристаллов полного погасания и просветления не наблюдается, что позволяет отличить зерна-монокристаллы от поликристаллических агрегатов.

Чтобы определить, какая из осей соответствует осям n_g и n_p , образец при скрещенных поляризаторе и анализаторе ставится на просветление, после чего между препаратом и анализатором вводится специальная компенсационная пластинка с известной ориентацией этих осей. Если одноименные оси в исследуемом кристалле и компенсационной пластинке параллельны, то порядок интерференционной окраски увеличивается, а если перпендикулярны, то — уменьшается. Сравнивая соотношения величин n_e и n_o в одноосных кристаллах, определяют их оптический знак.

При освещении препарата сходящимся пучком света с помощью линзы Бертрана при объективах $60\times$ — $90\times$ на отдельных зернах-монокристаллах можно наблюдать специфические кристаллооптические эффекты — темные коноскопические фигуры в виде креста для одноосных кристаллов или в форме ветвей гиперболы для двуосных кристаллов. Анализ формы коноскопических фигур позволяет определить в зерне важные диагностические признаки — количество оптических осей, оптический знак, угол $2V$. К сожалению, эту весьма информативную модификацию кристаллооптического метода довольно трудно применить для анализа компонентов микропробы, так как большинство наиболее распространенных минеральных пигментов очень сильно диспергированы и не дают четких коноскопических фигур. Однако в некоторых минеральных компонентах с достаточно большой твердостью, присутствующих в материалах живописи в виде довольно крупных зерен, все же можно наблюдать эти фигуры.

В кристаллах многих минералов группы, ответственные за поглощение света (хромофоры), ориентированы относительно оптических осей кристалла. Если такие кристаллы вращать вокруг оптической оси микроскопа при включенном поляризаторе и выключенном анализаторе, то они будут менять цвет или интенсивность окраски. Этот эффект называется плеохроизмом. Однако необходимо помнить, что обнаружить его можно не при всех ориентациях зерен. Это важный диагностический признак, по

которому можно определить вивианит, глауконит, гидрооксиды Fe, некоторые основные и примесные компоненты земляных пигментов — нонтронит, хлорит, ярозит, биотит, роговые обманки, турмалин, апатит, а также нейтральную медную соль уксусной кислоты $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — одну из разновидностей яри-медянки.

Иммерсионный метод. Применяется для определения показателей преломления индивидуальных зерен минеральных и органических компонентов микропробы. Показатели преломления можно измерять для зерен с размерами до 1—2 мкм. Зерна помещают в иммерсионную жидкость с известным показателем преломления. Если зерно минерала или любого другого компонента микропробы, находящегося в среде с другими показателями преломления, осветить параллельным пучком проходящего света, то вокруг зерна за счет преломления света на границе двух сред образуются темная и светлая линии Бекке. Светлая полоска возникает в среде с большим, а темная — в среде с меньшим показателем преломления.

При увеличении расстояния между препаратом и объективом микроскопа светлая линия Бекке смещается в сторону высокопреломляющей среды, а при уменьшении — в сторону низкопреломляющей. Для очень малых зерен, размер которых сравним с шириной линии Бекке, характерно просветление зерна, когда линия Бекке смещается в его сторону, и затемнение, когда она смещается в сторону среды. В минералах с большими показателями преломления могут наблюдаться светлые линии за счет других эффектов, искажающих эффект Бекке, что необходимо учитывать при определении показателей преломления. Если показатели преломления среды и зерна равны, линии Бекке исчезают.

Наборы иммерсионных жидкостей с показателями преломления от 1,4 до 1,78 выпускаются промышленностью. (С течением времени они изменяются и требуют проверки или обновления.) Жидкости с более высокими показателями преломления, чем 1,78, готовят по специальным методикам.

Для определения показателей преломления компонентов микропробы ее необходимо предварительно тщательно растереть иглой или глазным скальпелем на предметном стекле, чтобы разрушить контакт минеральных компонентов и органических связующих. Для этого можно добавить на предметное стекло каплю спирта. Еще лучше отобрать из микропробы или непосредственно из красочного слоя отдельные зерна.

Диспергированную микропробу или отобранные зерна накрывают кусочком покровного стекла и готовят временный иммерсионный препарат, для чего каплю иммерсионной жидкости из стандартного набора с нужным показателем преломления набирают тонкой стеклянной палочкой или пипеткой и касаются ее кончиком одновременно предметного и края покровного стекла. Под действием капиллярных сил жидкость втягивается под покровное стекло.

Наблюдая расположение светлой линии Бекке относительно зерна и ее движение при изменении расстояния между препаратом и объективом, сравнивают показатели преломления зерна n_z и иммерсионной жидкости $n_{\text{ж}}$. Если $n_z > n_{\text{ж}}$, то следующую иммерсионную жидкость нужно взять так, чтобы $n_z < n_{\text{ж}}$. Если $n_z < n_{\text{ж}}$, то следующую жидкость нужно взять с $n_z > n_{\text{ж}}$. Таким образом оценивают интервал, внутри которого лежат значения n_z . Постепенно сужая интервал $n_{\text{ж}}$, подбирают такую жидкость, для которой $n_z = n_{\text{ж}}$, то есть до исчезновения линии Бекке.

Для смены иммерсионных жидкостей с одной стороны покровного стекла помещают кусочек фильтровальной бумаги, а с другой — каплю следующей иммерсионной жидкости, как это описано выше. Чтобы полностью вытеснить одну жидкость и заменить ее другой, процедуру повторяют три-четыре раза.

Для изотропных материалов измерение показателей преломления n_0 в микропробе не представляет трудностей. Для определения анизотропных минералов необходимо измерить показатели преломления n_g и n_p . Для этого с помощью компенсационной пластинки измеряют n_g и n_p в нескольких однотипных зернах и выбирают среди них соответственно наибольшее или наименьшее значение. Такая точность, как правило, достаточна для идентификации анизотропных минералов по показателям преломления.

Определение показателей преломления в компонентах микропробы часто затруднено. Во-первых, зерно минералов может покрывать пленка связующего, которая будет искажать его показатель. (Чтобы избежать этого, необходимо выбирать либо зерна без пленок, либо край зерна, свободный от пленок.) Во-вторых, многие минеральные компоненты красочного слоя или грунта сильно диспергированы. Тем не менее даже измерение средних или промежуточных значений n_g и n_p весьма полезно для диагностики минеральных компонентов.

Для предварительной оценки природы минеральных и органических компонентов микропробы полезно знать некоторые закономерности, связывающие показатели преломления со строением вещества. Величина показателя преломления растет с увеличением атомного номера катиона в минералах и органических пигментах: $Pb > Sn > Fe > Ca \geq Mg$, в минеральных и органических пигментах его величины падают с ростом размеров аниона: сульфиды $>$ оксиды $>$ карбонаты $>$ сульфаты $>$ органические анионы, при образовании кристаллогидратов — уменьшаются. В органических пигментах при введении в молекулу катионов металлов величины n_0 возрастают.

Примером использования иммерсионного метода при исследовании микропроб живописи может служить выявление небольших примесей ангидрита ($\approx 1\%$) в гипсе. Ангидрит в таких количествах почти невозможно выявить ни рентгенофазовым анализом, ни методом ИК-спектроскопии. Эти бесцветные минералы в пигментах похожи по морфологическим характеристикам и близки по величинам двупреломления, но различаются по показателям преломления. Величина n_p (наименьший показатель) для ангидрита больше, чем величина n_g (наибольший показатель) для гипса. Выбрав иммерсионную жидкость с таким $n_{ж}$, чтобы n_p (ангидрита) $> n_{ж} > n_g$ (гипса), легко выявить по эффекту Бекке присутствие в микропробе малых примесей ангидрита.

Ультрафиолетовая и люминесцентная микроскопия. Проводится, как правило, на специальных ультрафиолетовых микроскопах, конструктивно схожих с соответствующими приборами для видимого света. В этих микроскопах применяется оптика из кварцевого стекла, прозрачного для ультрафиолетовых лучей в области 220—400 нм. В качестве источников света используется ртутная лампа высокого давления СВД-120А.

Помимо специальных приборов, в области 360—400 нм, ограниченной пропусканием стеклянной оптики, можно работать на любых световых микроскопах (в том числе и на описанных выше), если использовать в качестве источников света осветитель ОИ-28 с галогеновой лампой и набором светофильтров.

Исследование микропроб живописи на ультрафиолетовых микроскопах проводят обычно в свете видимой люминесценции либо в отраженных ультрафиолетовых лучах на шлифах.

На некоторых современных приборах невидимое ультрафиолетовое изображение преобразуется в видимое с помощью флуоресцентных экранов или электронно-оптических преобразователей, и тогда в отраженных ультрафиолетовых лучах можно работать как на обычных световых микроскопах. Если указанные преобразователи отсутствуют, изображение регистрируют фотографически.

Если поместить компоненты микропробы в постоянный или временный иммерсионный препарат, используя для этого кварцевое стекло и нелюминесцирующие прозрачные в ультрафиолетовой области иммерсионные жидкости, то можно проводить микроскопическое исследование в проходящем ультрафиолетовом свете при больших увеличениях $200\text{--}600\times$ по методу светлого или темного поля.

По сравнению с обычной световой ультрафиолетовая микроскопия имеет ряд важных преимуществ при исследовании микропроб живописи, которые особенно наглядны при стратиграфическом анализе шлифов.

Уменьшение длины волны при работе в ультрафиолетовой области увеличивает апертуру объектива, и за счет этого возрастает разрешающая способность микроскопа. Многие бесцветные (не поглощающие в видимой области) компоненты живописи, которые трудно различить в обычном световом микроскопе, имеют интенсивные максимумы поглощения в ультрафиолетовой области, то есть обладают «ультрафиолетовой окраской». Кроме того, многие окрашенные материалы, и прежде всего минеральные и органические пигменты, имеют в ультрафиолетовой области более интенсивные, чем в видимой, максимумы поглощения.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой области многих желтых и бесцветных материалов живописи очень круто спадают в сторону длинных волн, благодаря чему микроскопическое изображение в отраженных ультрафиолетовых лучах получается очень контрастным.

При освещении препарата ультрафиолетовым светом микроскопическое изображение помимо перечисленных выше эффектов, характерных для видимой области, строится также за счет люминесценции, что позволяет наглядно выявить в микропробе компоненты-люминофоры и их пространственное распределение, а также получить информацию об их составе по основным люминесцентным характеристикам — цвету и интенсивности свечения.

Инфракрасная микроскопия. Осуществляется на специальных инфракрасных микроскопах, снабженных электронно-оптическими преобразователями. Фотофиксация инфракрасного изображения не требует ни специальных приборов, ни осветителей. На обычном световом микроскопе с лампой накаливания в качестве источника света можно фотографировать микроскопическое изображение в инфракрасных лучах, если применять фотопластинки, чувствительные в инфракрасной области $0,8\text{--}1,5\text{ мкм}$.

Наводка на резкость из-за различий в величине фокусного расстояния объективов в видимой и инфракрасной областях требует соблюдения тех же правил, что и при обычной фотосъемке на инфракрасных фотоматериалах.

Подготовка проб для микроскопического исследования. Успех микроскопического исследования в значительной мере определяется качеством препаратов, приготовляемых из микропроб. В световой микроскопии наиболее распространены препараты в виде поперечных шлифов и постоянных иммерсионных препаратов.

Приготовление постоянных иммерсионных препаратов. В постоянном иммерсионном препарате микропроба или ее компоненты заключены в прозрачную, бесцветную, нелетучую иммерсионную жидкость с довольно высоким показателем преломления $1,54$ — обычно пихтовый или канадский бальзам, вследствие чего качество микроскопического изображения при исследовании компонентов микропробы в проходящем свете значительно улучшается. Это связано с тем, что показатели преломления бальзама близки к показателям преломления органических и многих минеральных компонентов микропробы, и поэтому зеркальное и диффузное отражения в постоянных препаратах сведены до минимума и отсутствуют нежелатель-

ный эффект засветки в образцах с избытком белых пигментов или с пленками органических материалов. Микроскопическое изображение в постоянном препарате строится только за счет пропускания, поглощения и преломления света компонентами микропробы. Благодаря этому цветовые характеристики компонентов красочного слоя и грунта мало зависят от эффектов рассеяния света, то есть от формы и размеров зерен, и определяются в основном спектрами поглощения. Это позволяет более правильно оценивать их цветовые характеристики. Присутствие иммерсионной среды увеличивает числовую апертуру объектива, повышая тем самым разрешающую способность микроскопа, что особенно важно для мелкодисперсных пигментов.

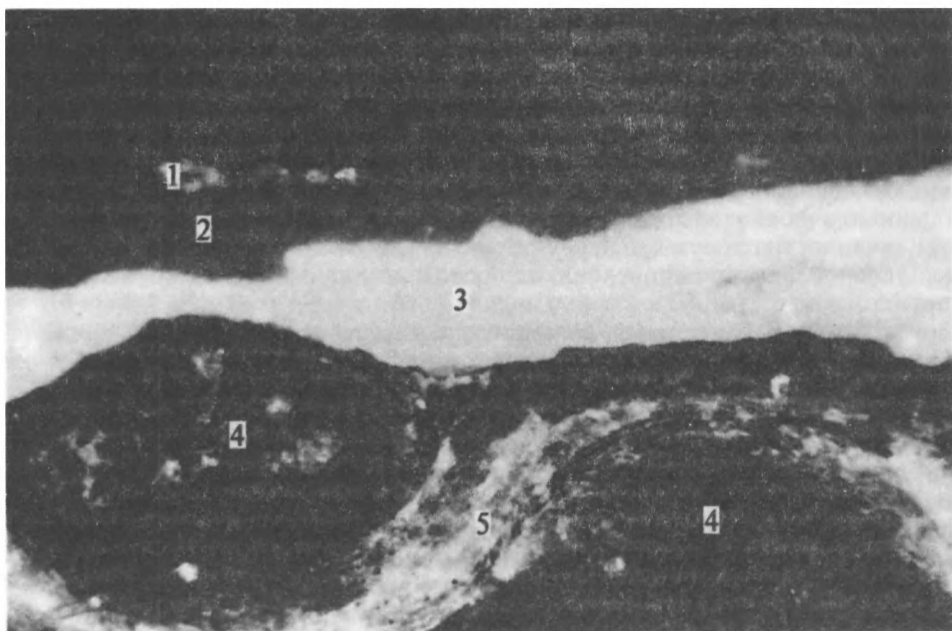
Постоянный препарат сохраняется в течение длительного времени. С помощью ксилола всегда можно растворить бальзам в препарате и извлечь компоненты микропробы. Благодаря этому постоянный препарат играет роль документа, он позволяет сохранять микропробы и вновь вернуться в случае необходимости к анализу их компонентов.

Приготовление постоянных препаратов несложно, хотя и требует определенных навыков и опыта. Для этого необходимы покровные и предметные стекла, пихтовый или канадский бальзам, спирт, ксилол или ацетон, а также набор различных инструментов, применяемых обычно в зубо врачебной технике, — препаровальных игл, глазных скальпелей, микрошпателей. Твердый бальзам предварительно растворяют ксилолом или ацетоном до такой консистенции, чтобы капля жидкого бальзама медленно стекала с кончика иглы.

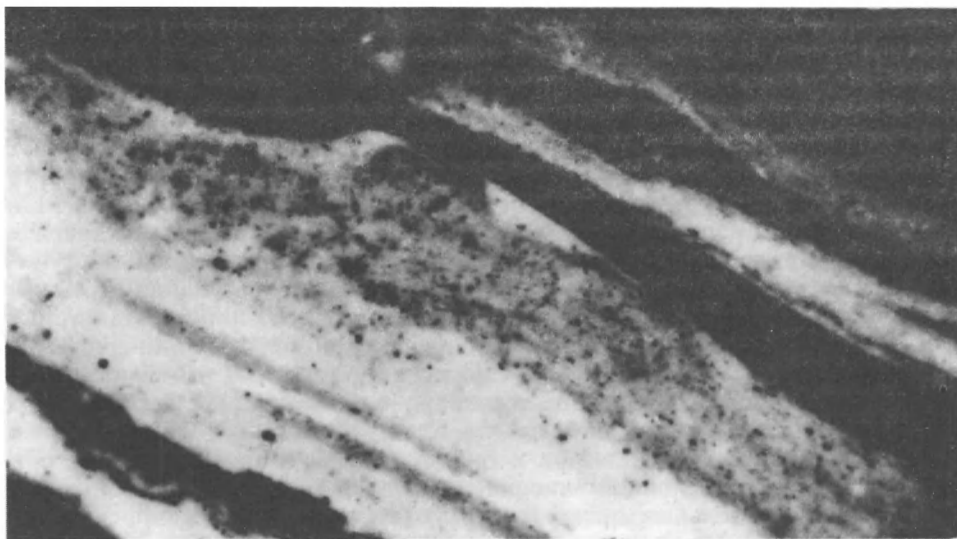
Исследуемая микропроба помещается на чистое предметное стекло и измельчается с помощью иглы или глазного скальпеля, после этого на нее наносят каплю бальзама и накрывают кусочком покровного стекла. Чтобы бальзам равномерно заполнил пространство между предметным и покровным стеклами и смочил микропробу, препарат можно слегка подогреть на спиртовке или осторожно надавить на поверхность покровного стекла.

Приготовление постоянных иммерсионных препаратов однослойной живописи обычно не вызывает затруднений. Однако приготовить хорошие, достаточно представительные постоянные препараты многослойной живописи довольно сложно. Для этого можно применить два способа. При одном способе можно отобрать кусочек микропробы с хорошо выраженными слоями и поместить его на предметное стекло так, чтобы слои были перпендикулярны поверхности стекла; препарат микроскопируют при небольших увеличениях для определения количества и структуры красочных слоев и основных компонентов в них, после чего микропробу в препарате раздавливают. Для этого можно осторожно надавить обратной стороной препаровальной иглы на поверхность покровного стекла и легко двигать покровное стекло относительно предметного вращательными или поступательными движениями. Таким образом предварительно просмотренные отдельные слои микропробы можно разделить, а затем наблюдать их, как в препарате однослойной живописи. При другом способе компоненты из отдельных слоев микропробы предварительно разделяют и отбирают под микроскопом типа МБС с помощью препаровальной иглы и для каждого из них готовят отдельный препарат. Хотя этот способ более трудоемок и требует специальных навыков и опыта, он более предпочтителен при исследовании многослойной живописи, так как время, затраченное на приготовление отдельных препаратов, окупается тем, что их микроскопирование проще и удобней, а интерпретация результатов — надежней.

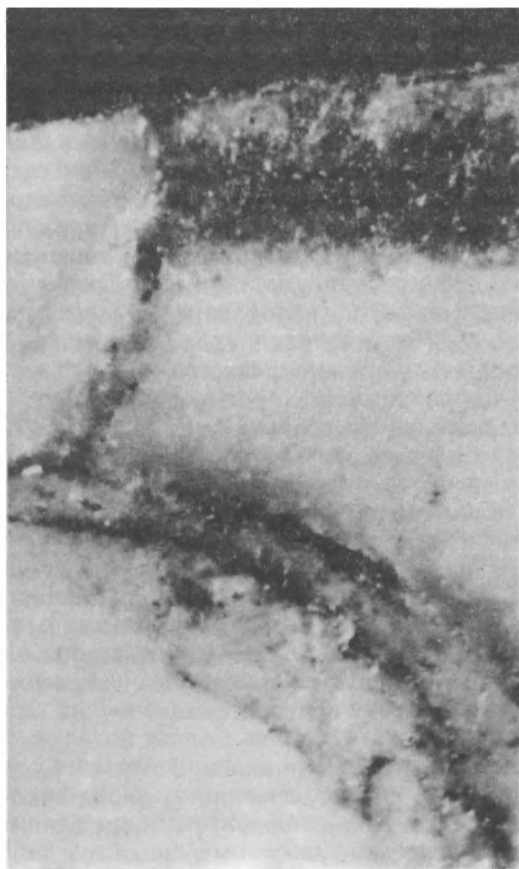
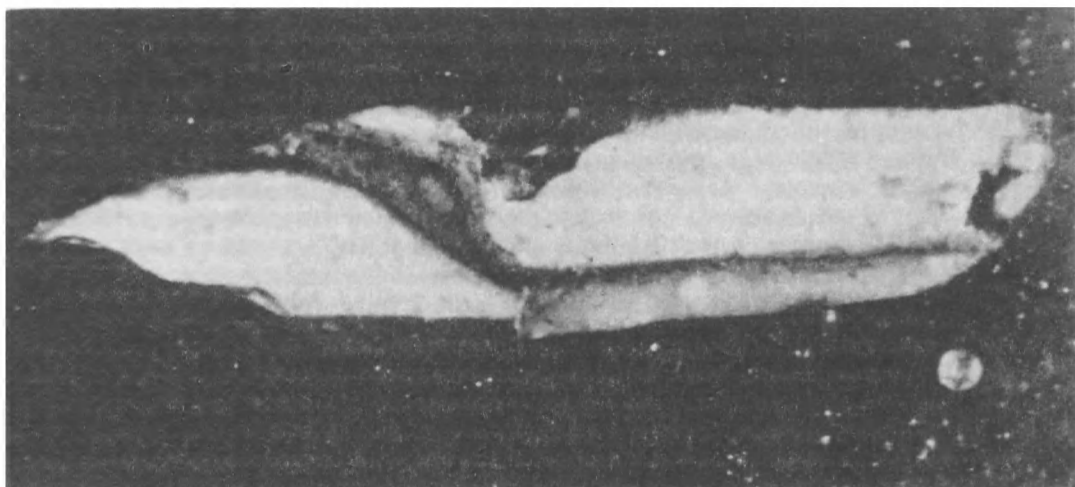
Приготовление поперечных шлифов. Поперечные шлифы необходимы для детального стратиграфического анализа. В него входят микроскопическое наблюдение и фотофиксация количества, структуры, размеров и рас-



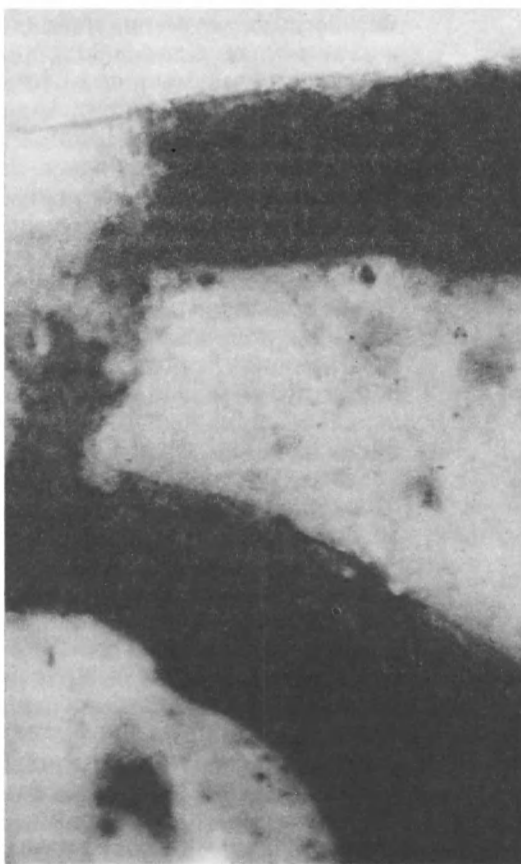
41. Микрофотография шлифа поперечного сечения частицы масляной живописи: 1— слой лака, 2— красочный слой, 3— грунт, 4— поперечное сечение нити холста, 5— продольное сечение нити.



42. Микрофотография поперечного сечения частицы многослойной живописи, показывающая последовательность нанесения красочных слоев.



a



б

43. Микрофотография поперечного сечения частицы красочного слоя с частью штукатурки (вверху); а— фрагмент шлифа в обычном свете, б — в свете видимой люминесценции, показывающей двухслойный характер красочного слоя.

пределение отдельных слоев в многокомпонентных красочных слоях и грунтах, а также анализ распределения пигментов и связующих в пределах одного слоя (рис. 41—43). Такой анализ можно проводить не только на шлифах. Однако в нешлифованных микропробах поверхности объемных компонентов находятся на разных расстояниях от объектива, и поэтому их трудно наблюдать одновременно при больших увеличениях вследствие малой глубины резкости. Кроме того, в нешлифованных микропробах трудно измерить толщину отдельного слоя и размеры зерен пигментов.

В хорошо отшлифованных и отполированных поперечных шлифах поверхности зерен различных компонентов находятся на одном уровне, и малая глубина резкости не мешает наблюдать и фотографировать различные слои при больших увеличениях. В правильно приготовленных поперечных шлифах слои срезаны перпендикулярно их поверхности, поэтому в таком шлифе можно наиболее точно измерять толщину отдельных слоев *.

Чтобы приготовить поперечный шлиф, микропробу живописи максимально возможной толщины (красочный слой с грунтом для станковой живописи и с частью грунта — для настенной) помещают в полимерный блок. Такие блоки получают в специальных формочках, от которых полимер легко отделяется. Наиболее удобно использовать матрицы из мягких и эластичных силиконовых полимеров с несколькими ячейками глубиной 15—20 мм и диаметром до 10 мм. Такая матрица не прилипает к наиболее распространенным материалам, применяемым для получения полимерных блоков — эпоксидным смолам и акриловым полимерам, а готовые блоки легко вынимаются из ячеек матрицы.

Для приготовления полимерных блоков используют эпоксидные смолы, дающие очень твердые, жесткие и прозрачные блоки, а также акриловые полимеры из наборов «Протакрил» или «Норакрил», применяемые в зубоветеринарной технике.

Для получения шлифов хорошего качества необходимо, чтобы твердость микропробы и твердость полимера в блоке были сравнимы, так как в противном случае проба будет крошиться при шлифовке. Жидкие компоненты полимеризационной смеси также должны хорошо смачивать поверхность пробы до начала полимеризации, поскольку загустевшая смесь будет плохо смачивать пробу и при полимеризации вокруг нее возникнут пустоты. При шлифовке такого блока проба будет разрушаться. Поэтому микропробу перед погружением в полимеризационную смесь целесообразно смочить жидкими компонентами полимеризационной смеси.

Обработанную таким образом пробу помещают в ячейку матрицы, куда предварительно залита свежеприготовленная полимеризационная смесь. Красочные слои образца должны быть перпендикулярны поверхности будущего шлифа, для чего эту процедуру желательно контролировать с помощью микроскопа. Если проба полностью не погружается в полимеризационную смесь, поверх нее добавляют еще немного смеси, чтобы она полностью закрыла пробу.

После того как полимеризация блока закончилась, готовый блок вынимают из ячейки. На нижнюю или на боковую поверхность блока наносят обозначения, необходимые для регистрации шлифа в лабораторном журнале. Затем блок шлифуют последовательно на грубых, средних и тонких наждачных бумагах. Если поверх пробы в блоке находится толстый слой полимера, то для ускорения шлифовки его целесообразно удалить на шлифовальной машине до появления пробы на поверхности блока. Оконча-

* В ряде случаев для увеличения сечения слоев целесообразно делать, наоборот, косые шлифы, в которых красочный слой срезан под острым углом к его поверхности.

тельную шлифовку проводят на матовом стекле с помощью алмазной пасты, что значительно ускоряет процесс и улучшает качество шлифуемой поверхности. Требуется так же полировка на куске кожи, сукна, фланели.

Шлифы и тонкие срезы сравнительно эластичных образцов масляной живописи можно быстро приготовить в восковых или парафиновых блоках. Для этого расплавленный воск или парафин заливают в пластмассовую трубку диаметром 10—15 мм и высотой 15—20 мм, одним концом предварительно приклеенную капелькой воска к предметному стеклу. Микропроба помещается в расплавленный воск или парафин, а после его застывания вместо шлифовки делается срез опасной бритвой. Этот прием позволяет получать и непрозрачные шлифы, и тонкие срезы, а также упрощает и сокращает процедуру приготовления. Такие шлифы, конечно, хуже по качеству, чем полученные в полимерных блоках. Для темперной и настенной живописи этот метод не применим из-за большой твердости красочного слоя или грунта.

На шлифах микропроб живописи можно проводить локальный послойный анализ химического состава каждого слоя и его отдельных компонентов с помощью микрохимического, лазерного микро-спектрального, электронного и микронзондового методов без изъятия этих компонентов из пробы. Очень удобно на шлифах оценивать наличие каких-либо компонентов и их распределение в отдельных слоях пробы с помощью реагентов, избирательно окрашивающих эти компоненты: связующих при окраске гистохимическими красителями, слоистых силикатов (глинистых минералов) с высокой катионообменной емкостью с помощью основных органических красителей и люминофоров, свинцовых белил за счет реакции с КJ в кислой среде.

3. Микрохимический анализ неорганических материалов живописи

Микрохимический анализ широко используется в реставрационных и музейных лабораториях, что объясняется возможностью исследования с его помощью незначительного количества вещества и быстротой выполнения анализа. Микрохимический анализ не требует сложного оборудования, а техника его выполнения достаточно проста. Ввиду того что аналитику, работающему с образцами живописи, в большинстве случаев приходится иметь дело с очень малыми пробами, представляющими собой многокомпонентные смеси, прежде чем приступить к микрохимическому анализу, необходимо провести микроскопическое исследование микропробы и термический анализ, что позволяет сделать предварительные выводы о составе пробы (см. табл. 11).

Анализируемые вещества испытывают на растворимость в растворах минеральных кислот, щелочей, в органических растворителях. За процессом растворения наблюдают под микроскопом, делая соответствующие выводы (растворяется или не растворяется вещество в данном растворителе, сопровождается или не сопровождается растворение выделением пузырьков газа, изменяется ли окраска раствора и т. д.). Если вещество труднорастворимо, его растворяют при нагревании. Нерастворимые соединения переводят в раствор сплавлением с содой, со смесью соды с селитрой, с перекисью натрия или бурой и т. п.

После того как сделаны предварительные испытания, производят обнаружение катионов или анионов. В аналитической химии анализ смеси ионов проводят систематическим или дробным методом. В систематическом анализе предварительно с помощью групповых реагентов разделяют смеси ионов на группы и подгруппы, а затем уже в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион специфическими реакциями. Однако этот метод требует очень большого количества пробы, которым обычно не располага-

ют исследователи; поэтому, как правило, при анализе микропроб пигментов используют дробный метод. В этом случае применяют характерные реакции, обладающие достаточной чувствительностью и избирательностью действия, позволяющие обнаружить искомым ион в присутствии всех остальных ионов. Однако в ряде случаев приходится прибегать к приемам, устраняющим мешающее влияние сопутствующих ионов. Для обнаружения иона лучше использовать несколько дробных реакций, что повышает достоверность получаемых результатов.

Для определения пигментов, входящих в состав красочного слоя, используют методы качественного химического анализа, которые могут осуществляться «сухим» и «мокрым» путями.

В первом случае реакции проводят с веществом, находящимся в твердом состоянии. К нему относятся метод растирания, окрашивание пламени горелки солями, сплавление твердого вещества с теми или иными плавями и другие. Однако эти реакции играют вспомогательную роль и применяются обычно только в качестве предварительных тестов.

Чаще всего в качественном анализе пигментов используют «мокрый» способ, то есть исследования проводятся с веществами, переведенными в раствор. Растворителем могут служить вода, минеральные кислоты или щелочи. В растворе неорганические пигменты распадаются на ионы, которые и определяют с помощью аналитических реакций. Зная состав ионов в растворе, можно предположить наличие тех или иных пигментов, входящих в состав красочного слоя.

Следует помнить, что качественный микрохимический анализ пигментов позволяет определять лишь ионный состав исследуемого соединения. Однако в живописи часто используют одинаковые по цвету пигменты, в состав которых входят одни и те же ионы, но кристаллические структуры этих пигментов различны. Отличить такие пигменты друг от друга с помощью микрохимического анализа невозможно. Эти вещества можно идентифицировать только с помощью методов структурного анализа — ИК-спектроскопии или рентгенофазового анализа.

Выбор качественной реакции для обнаружения иона в конкретном исследовании определяется чувствительностью и специфичностью этой реакции. Чувствительность характеризуется двумя величинами: пределом обнаружения и предельным разбавлением. Предел обнаружения — это наименьшее количество иона, которое при определенных условиях можно обнаружить действием данного реактива. Предельным разбавлением называется наименьшая концентрация обнаруживаемого иона в растворе, при которой в известном объеме этого раствора протекает положительная реакция. Как правило, предельное разбавление выражают отношением предела обнаружения, принимаемого за единицу, к количеству растворителя, выраженному в тех же единицах. Например, в реакции определения иона Pb^{2+} по образованию осадка PbJ_2 предельное разбавление равно 1:5000. Это обозначает, что реакция удастся, если в 5000 г воды содержится 1 г ионов Pb^{2+} . Чем меньше предел обнаружения и предельное разбавление, тем чувствительнее реакция. Чувствительность реакции зависит от природы образуемого соединения, температуры, водородного показателя (рН) раствора, присутствия посторонних примесей и ряда других факторов. Поэтому необходимо точное выполнение рекомендаций, даваемых для проведения данной реакции.

Микрорентгенофлуоресцентный метод. Реакции между исследуемым веществом и реактивом проводят в капле раствора на предметном стекле. Метод дает возможность судить о присутствии того или иного иона в растворе на основании формы, величины и окраски образующихся в результате реакции кристаллов. Наблюдение за ходом реакции ведут с по-

мощью микроскопа при увеличении в шестьдесят-восемьдесят раз. С этой целью можно использовать биологический микроскоп типа МБС.

Предметные стекла, на которых проводят микрокристаллоскопические реакции, представляют собой тонкие стеклянные пластинки размером 20×75 мм. Для нанесения реагентов на предметное стекло используют пипетки или капилляры — трубки с внутренним диаметром 0,5—1,0 мм и длиной 60—70 мм. Если избыток реактива не мешает проведению реакции, его можно вносить в реакционную смесь при помощи пипетки; в противном случае его вносят капилляром. Для внесения в каплю сухих реагентов, а также для перемешивания или соединения капель применяют тонкие стеклянные палочки. Если по ходу реакции требуется нагревание или высушивание микрокапель, используют электроплитку, на которую положен слой асбеста, или газовую микрогорелку.

Так как в микрокристаллоскопии о присутствии иона судят по образованию характерных кристаллов, главное требование к реакции — это образование малорастворимого соединения, обладающего хорошо выраженной способностью к кристаллизации. На образование кристаллов определенной геометрической формы, размеров и цвета влияют самые различные факторы, прежде всего природа образующих их веществ и условия роста. Крупные, хорошо выраженные кристаллы образуются только при медленном осаждении, поэтому для замедления осаждения применяют разбавленные растворы. При осаждении же из концентрированных растворов осадок выпадает быстро, но образуются, как правило, нехарактерные, мелкие кристаллы. Замедления образования осадка также можно достигнуть медленной диффузией исследуемого раствора и раствора реактива друг в друга. Для этого на предметное стекло наносят отдельно две капли реагентов, которые затем соединяют с помощью стеклянной палочки или капли воды. В этом случае реакция протекает медленно, главным образом в зоне последней. Медленная диффузия также может быть достигнута, если реактив внести в исследуемый раствор в твердом виде. Для этого небольшую крупинку помещают на краю капли исследуемой жидкости или же в каплю воды, положенную рядом с ней; затем капли соединяют с помощью стеклянной палочки.

На процесс образования кристаллов большое влияние оказывает скорость испарения растворителя, приводящая к увеличению концентрации раствора. Наиболее крупные кристаллы выпадают из больших капель, так как процесс испарения здесь минимален. Следует иметь в виду, что на размеры и форму кристаллов может также влиять наличие посторонних примесей.

Другая важная характеристика кристаллов — их окраска. Нужно, однако, учитывать, что определение цвета кристаллов иногда зависит от того, в проходящем или в отраженном свете проводится наблюдение.

После внесения реактива в каплю с исследуемым веществом кристаллы появляются лишь спустя некоторое время, когда часть растворителя испарится. При этом образующийся по краю капли поясок сухого вещества является затравкой, которая и вызывает кристаллизацию. Поэтому выпадение кристаллов, как правило, начинается по краям капли. Часто бывает полезно потереть стеклянной палочкой по предметному стеклу для ускорения образования центров кристаллизации. Центром кристаллизации могут быть и посторонние твердые вещества, присутствующие в растворе, или даже пылинки. В этом случае главная масса кристаллов может быть сосредоточена на их поверхности.

При проведении исследований нужно иметь в виду, что для определения некоторых ионов существует несколько микрохимических реакций. Микрокристаллоскопические реакции очень чувствительны, поэтому

необходимо помнить, что даже незначительное загрязнение используемых реактивов может привести к неверному истолкованию результатов. Это заставляет периодически проверять чистоту реактивов с помощью холостых опытов, то есть опытов, проводимых с данным реактивом в отсутствие исследуемого вещества.

Важной характеристикой микрокристаллоскопической реакции является ее специфичность. Если в определенных условиях данный реактив реагирует только с одним ионом, то такая реакция называется специфичной. Однако подавляющее большинство реакций характерны одновременно для нескольких ионов. Такие реакции называются селективными или избирательными. В некоторых случаях для успешного проведения реакции необходимо удаление мешающих ионов с помощью реакций осаждения, комплексообразования и других.

Капельный метод. Реакции, как правило, проводятся на фильтровальной бумаге (лучше беззольных сортов). Основным признак определения ионов в капельном анализе — окраска, возникающая, меняющаяся или исчезающая в ходе реакции. В отличие от микрокристаллоскопического метода наблюдения за продуктами реакции ведут невооруженным глазом. Наиболее эффективен капельный метод в том случае, когда в результате образуются ярко окрашенные продукты реакции. Главное достоинство капельного метода — его высокая чувствительность, а также возможность в одной капле определить одновременно несколько ионов.

Чувствительность и специфичность в капельном методе определяются так же, как и в микрокристаллоскопическом. Следует отметить, что часто реакции, выполняемые капельным методом, оказываются более чувствительными, чем микрокристаллоскопические.

Для увеличения чувствительности капельных реакций исследуемый раствор предварительно выпаривают на бумаге, а затем обрабатывают реактивом или же используют фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную раствором реактива, а затем высушенную. Часто капли исследуемого вещества и реактива наносят друг на друга несколько раз, причем от последовательности их наложения в большой степени зависит успех выполнения многих капельных реакций. Поэтому нанесение капель должно производиться строго в той последовательности, которая указана в рекомендациях для выполнения данной реакции.

При проведении капельных реакций на фильтровальной бумаге необходимо выполнение ряда правил: количество реактива (или исследуемого вещества) в капилляре должно быть таким, чтобы капля не свисала с конца капилляра; пятно должно образовываться в результате свободного истечения из капилляра, а не в результате падения капли, для чего кончиком капилляра лишь слегка касаются поверхности бумаги; диаметр образующегося пятна не должен превышать 2—3 мм; прибавление раствора реактива к пятну, образованному на бумаге исследуемым раствором, должно производиться прижатием кончика капилляра точно в центр пятна при легком надавливании на бумагу до тех пор, пока реактив не смочит всего пятна, причем нанесение на влажное пятно новой порции раствора можно производить только после полного впитывания бумагой первой порции; для того чтобы не загрязнить капилляр исследуемым раствором или реактивом, после нанесения капли остаток жидкости из капилляра удаляют прижатием его к чистой поверхности бумаги.

На успех проведения капельных реакций большое влияние оказывает присутствие мешающих ионов, рН раствора и ряд других факторов.

Люминесцентный метод. Для обнаружения иона исследуемый раствор обрабатывают специальным реактивом. При этом образуется люминесцирующее соединение, дающее под действием ультрафиолетовых лучей

характерное свечение. Этот метод очень чувствителен, и применение его в некоторых случаях дает хорошие результаты. Так, например, при определении каолина проводят реакцию на ион алюминия со спиртовым раствором кварцетина; при этом образуется комплексное соединение, дающее характерное желто-зеленое свечение. Техника проведения люминесцентного анализа требует выполнения тех же правил, что и техника выполнения капельного анализа, проводимого на фильтровальной бумаге.

Белые пигменты

Мел и известковые белила (кальцит CaCO_3) со вспениванием растворяются в кислотах с выделением углекислого газа CO_2 . В растворе присутствуют ионы Ca^{2+} .

Обнаружение Ca^{2+} . Одной из наиболее чувствительных и характерных реакций на кальций является реакция образования кристаллов гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и отдельно — каплю 2 н раствора H_2SO_4 . Капли соединяют при помощи капли воды. Через несколько минут в водной зоне выпадают кристаллы гипса, имеющие вид игл и розеток.

Предел обнаружения 0,04 мкг иона Ca^{2+} . Предельное разбавление 1:25 000.

Свинцовые белила (основные свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ и церуссит PbCO_3), так же как и мел, со вспениванием растворяются в минеральной кислоте, выделяя углекислый газ. В раствор переходит ион Pb^{2+} .

Обнаружение Pb^{2+} . Наиболее распространенной реакцией обнаружения является реакция с 3%-ным раствором йодистого калия (KJ), в результате которой выпадают ярко-желтые блестящие кристаллы PbJ_2 , но эта реакция недостаточно чувствительна (предел обнаружения 0,2 мкг). Ее нужно проводить в уксуснокислой среде (применение азотной кислоты может привести к выделению кристаллического йода, что затруднит анализ, а также понизит чувствительность реакции).

Если проба очень мала, можно провести высокочувствительную реакцию образования сернокислого свинца PbSO_4 . На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, рядом — маленькую каплю концентрированной серной кислоты (H_2SO_4), затем капли соединяют стеклянной палочкой. Каплю упаривают до начала выделения белых паров и оставляют для охлаждения на десять-пятнадцать минут. Сульфат свинца выделяется в виде мелких призм ромбической формы. При значительном содержании свинца получаются сложные ветвистые кристаллы крестообразной формы.

Предел обнаружения 0,04 мкг Pb^{2+} . Предельное разбавление 1:25 000.

Гипс в отличие от мела и свинцовых белил растворяется в концентрированной азотной кислоте только при нагревании и без выделения газа. Через некоторое время по краям капли образуются характерные игольчатые кристаллы гипса. Это одна из самых характерных реакций на гипс.

Предел обнаружения 0,04 мкг Ca^{2+} . Предельное разбавление 1:25 000.

Обнаружение SO_4^{2-} . Если к капле исследуемого раствора прибавить каплю 1 %-ного раствора ацетата свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) в 5 %-ной уксусной кислоте (CH_3COOH), то выпадает осадок сернокислого свинца (PbSO_4), кристаллы которого имеют форму дендритов и ромбов.

Предел обнаружения 0,02 мкг SO_4^{2-} . Предельное разбавление 1:50 000.

Цинковые белила (оксид цинка ZnO) хорошо растворяются в азотной кислоте при нагревании.

Обнаружение Zn^{2+} . К капле азотнокислого раствора прибавляют каплю 0,1 %-ного раствора сульфата меди и каплю тетраноданомеркуриата аммония. (Для приготовления реактива растворить 2,7 г хлористой ртути (HgCl_2) и 3 г роданида аммония (NH_4CNS) в 100 мл воды.) Образуется фиолетовый осадок двойной соли тетраноданомеркуриата меди и цинка $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

Предел обнаружения: 0,1 мкг Zn^{2+} . Предельное разбавление: 1:10 000.

Титановые белила (двуокисид титана TiO_2) химически инертны, не растворимы в воде, отличаются стойкостью к действию двуокиси серы (SO_2) и сероводорода (H_2S), органических и большинства неорганических кислот. С концентрированной серной и плавиковой кислотами двуокисид титана образует сульфаты и фториды титана.

Обнаружение $\text{Ti}(\text{IV})$. К капле сернокислого раствора добавляют каплю 3 %-ного раствора перекиси водорода (H_2O_2). В зависимости от концентрации титана раствор окрашивается в более или менее интенсивный желтый цвет.

Предел обнаружения 2 мкг $\text{Ti}(\text{IV})$. Предельное разбавление 1:5000000.

Баритовые белила (сульфат бария BaSO_4) не растворимы в воде, неорганических кислотах и щелочах. Для перевода в раствор частицу пигмента сплавляют в небольшом тигле с пятикратным количеством углекислого натрия. После охлаждения плав несколько раз промывают водой, затем растворяют в соляной кислоте (HCl) в отношении 1:2. В растворе проводят обнаружение иона Ba^{2+} .

Обнаружение Ba^{2+} . Каплю солянокислого раствора выпаривают досуха, смачивают каплей уксусной кислоты, рядом помещают каплю раствора бихромата калия, капли соединяют стеклянной палочкой. При этом образуются светло-желтые кристаллы хромата бария в виде кубиков, квадратных и прямоугольных пластинок.

Предел обнаружения 0,08 мкг Ba^{2+} . Предельное разбавление 1:12 500.

Литопон (механическая смесь сульфата бария и сульфида цинка ZnS) не подвержен действию щелочи; под действием неорганических кислот происходит разложение сульфида цинка с выделением сероводорода, легко обнаруживаемого по запаху, а также с помощью реакции с йодазидным раствором (см. ультрамарин). После растворения пробы в кислоте в растворе проводят обнаружение ионов Zn^{2+} (см. цинковые белила), нерастворимый остаток исследуют так же, как в случае баритовых белил.

Каолин, или белая глина (основной компонент — минерал каолинит $Al_4(Si_4O_{10}) \cdot (OH)_8$), не растворим в кислотах, поэтому сухую крупинку пигмента сплавливают со смесью безводных карбонатов натрия (Na_2CO_3) и калия (K_2CO_3) для получения растворимых алюмината натрия ($NaAlO_2$) и силиката натрия (Na_2SiO_3). Полученную массу растворяют в горячей воде. Раствор анализируют на присутствие алюминия и кремния.

Обнаружение $Si(IV)$. К капле раствора, перенесенной на фильтр, добавляют каплю раствора молибдата аммония, получаемого путем прибавления к 0,05 г $(NH_4)_2MoO_4$ 35 мл азотной кислоты и 100 мл воды; а после высушивания над электрической плиткой прибавляют каплю насыщенного раствора бензидина в 30%-ной уксусной кислоте. Полученное пятно обрабатывают в парах аммиака. Посинение указывает на присутствие кремния в пробе.

Предел обнаружения 0,1 мкг $Si(IV)$. Предельное разбавление 1:500 000.

Обнаружение Al^{3+} . К капле раствора прибавляют каплю разбавленной соляной кислоты, наносят на фильтр, высушивают пятно и обрабатывают спиртовым раствором кверцетина. В УФ-лучах наблюдается характерное свечение лимонного цвета.

Предел обнаружения 0,005 мкг Al^{3+} . Предельное разбавление 1:1 000 000.

Синие пигменты

Натуральный ультрамарин (лазурит $Na_{8-10} Al_6 Si_6 O_{24} S_{24}$)

Искусственный ультрамарин идентичен природному лазуриту.

Различить эти пигменты микрохимически невозможно. Ультрамарин разлагается под действием минеральных кислот с выделением сероводорода, при этом происходит обесцвечивание пигмента. При прокаливании до 1000 °С пигмент не претерпевает никаких изменений. Среди множества синих пигментов только ультрамарин имеет в своем составе сульфид-ион, поэтому тест на S^{2-} в совокупности с другими химическими тестами (действием кислот и прокаливанием) достаточен для идентификации этого пигмента.

Обнаружение S^{2-} . Присутствие сероводорода можно установить по запаху (если проба не очень мала), а также по почернению бумажки, пропитанной уксусом свинца или плюмбатов натрия и погруженной в каплю исследуемого раствора. Во избежание утечки сероводорода реакцию следует проводить в часовом стекле, накрытом таким же стеклом.

Одна из самых распространенных реакций на S^{2-} — реакция с йодазидным раствором. На сухую частицу пигмента наносят каплю реактива. Бурное выделение газа указывает на присутствие сульфид-иона. Этой реакции мешают элементарная сера, сульфиты и сульфаты.

Предел обнаружения 0,3 мкг S^{2-} . Предельное разбавление 1:166 000.

Для приготовления реактива 1 г азиды натрия (NaN_3), 1 кристаллик йода (J_2), 1 г йодида калия (KJ) растворить в 50 мл воды.

Для определения сульфид-иона очень удобно также пользоваться реакцией с нитропруссидом натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, которая дает в щелочной среде с S^{2-} красно-фиолетовое окрашивание за счет образования соединения $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$, разрушающееся в присутствии кислот. Реакцию проводят следующим образом: пробу растворяют при нагревании в капле 2 н едкого натра ($NaOH$). Затем добавляют каплю 1%-ного раствора нитропруссиды натрия.

Предел обнаружения 1 мкг S^{2-} . Предельное разбавление 1:50 000

Азурит (основной карбонат меди $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) — природный минерал или искусственно полученный пигмент, идентичный натуральному, бурно растворяется в минеральных кислотах с выделением углекислого газа, что является одним из его характерных признаков, так как среди синих пигментов это единственная углекислая соль. Раствор, полученный растворением частицы пигмента в кислоте, исследуют на присутствие Cu^{2+} .

Обнаружение Cu^{2+} . К капле слабоуксуснокислого раствора добавляют каплю раствора тетраданомеркуриата аммония, в результате чего выпадают желтые кристаллы $Cu[Hg(CNS)_4] \cdot H_2O$.

Предел обнаружения 0,1 мкг Cu^{2+} . Предельное разбавление 1:10 000.

Берлинская лазурь — труднорастворимое соединение состава $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Для перевода его в раствор крупинку пробы нагревают в концентрированной соляной кислоте. В растворе проводят обнаружение иона Fe^{3+} .

Обнаружение Fe^{3+} . К капле солянокислого раствора добавляют каплю роданида

аммония. Раствор окрашивается в розовый или кроваво-красный цвет в зависимости от содержания железа. При небольших пробах каплю раствора рекомендуется выпарить почти досуха, а затем смочить роданидом аммония.

Предел обнаружения 0,002 мкг Fe^{3+} . Предельное разбавление 1:500 000.

Александритская лазурь (или египетская синяя) — медное стекло. Пигмент переводят в раствор, сплавляя с фтористым натрием (NaF). Полученную массу растворяют в воде. Раствор используют для обнаружения иона Cu^{2+} (см. азурит).

Смальта — калевое силикатное стекло, окрашенное кобальтом. Пигмент переводят в раствор так же, как и александритскую лазурь, для обнаружения иона Co^{2+} .

Обнаружение Co^{2+} . Каплю нейтрального или уксуснокислого раствора упаривают на предметном стекле. К сухому остатку добавляют каплю тетроданомеркурната аммония. Образуются синие кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде треугольников, пирамид и призм.

Предел обнаружения 0,2 мкг Co^{2+} . Предельное разбавление 1:5000.

Синий кобальт (алюминат кобальта $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) не растворим в кислотах. Для перевода в растворимое состояние пигмент сплавляют в платиновом микроигле со смесью карбоната натрия и пероксидом натрия. Плав обрабатывают разбавленной азотной кислотой. Полученный раствор анализируют на присутствие Co^{2+} (см. смальту).

Церулеум — станнат кобальта, состав которого можно выразить формулой $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$. Частицу пигмента растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании. Полученный раствор используют для обнаружения $\text{Co}(\text{II})$ (см. смальту) и $\text{Sn}(\text{IV})$.

Обнаружение $\text{Sn}(\text{IV})$. К капле полученного раствора добавляют бромную воду (раствор брома в воде) до устойчивой желтой окраски. Раствор нагревают для удаления избытка брома, прибавляют каплю концентрированной соляной кислоты и вносят кристаллик хлористого рубидия RbCl . При этом выпадают блестящие кристаллы $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ в виде октаэдров.

Предел обнаружения 0,2 мкг $\text{Sn}(\text{IV})$. Предельное разбавление 1:5000.

Индиго — органический пигмент растительного происхождения. Микрохимический метод определения индиго заключается в следующем. Образец смешивается в микропробирке с несколькими каплями раствора, приготовленного смешением 50 г едкого натра (NaOH) и 50 г сульфита натрия (NaHSO_3) в 1 мл воды. При этом и образец, и жидкость приобретают желтую окраску. К раствору добавляют несколько капель этилацетата и взбалтывают. Индиго экстрагируется этилацетатом, окрашивая его в ярко-голубой цвет. Чувствительность реакции 5 мкг.

Вивианит (природный минерал $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) легко растворяется в соляной и азотной кислотах. Раствор, полученный растворением частицы пигмента в кислоте, анализируют на присутствие Fe^{3+} и PO_4^{3-} (см. охру и фиолетовые пигменты).

Красные пигменты

Красная земля — природный пигмент, цвет которого обусловлен присутствием в нем соединений $\text{Fe}(\text{III})$. Красные железистые пигменты получают также прокаливанием желтых охр при высоких температурах. Пигмент не претерпевает термических превращений при нагревании до 1000 °C и не меняет окраску. Плохо растворяется в кислотах. Для растворения частицу пигмента нагревают в концентрированной соляной кислоте. Раствор анализируют на присутствие Fe^{3+} (см. берлинскую лазурь).

Сурик свинцовый (смешанный оксид $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{IV})$ состава $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) хорошо растворяется в минеральных кислотах при нагревании. При взаимодействии с соляной кислотой образуется белый творожистый осадок хлористого свинца (PbCl_2). При температуре 600° сурик переходит в желтую окись свинца — массикот.

Микрохимическое определение сурика заключается в обнаружении в растворе пигмента иона Pb^{2+} (см. свинцовые белила).

Киноварь (природный минерал и искусственно получаемый сульфид ртути HgS) стойка по отношению к кислотам и щелочам и растворяется только в царской водке (смесь одного объема концентрированной HNO_3 с тремя объемами концентрированной HCl).

Реальгар (природный минерал состава As_2S_3) с трудом растворяется в концентрированных кислотах и щелочах.

Сурьмяная красная (искусственный пигмент состава Sb_2S_3) плохо растворима в кислотах.

Реальгар, киноварь и сурьмяная красная, являясь сульфидами, под действием кислот выделяют сероводород, обнаруживаемый по запаху и с помощью микрохимических реакций (см. ультрамарин). При прокаливании реальгар и киноварь возгораются, а сурьмяная красная разлагается с образованием желтой Sb_2O_5 . Между собой эти пигменты различаются катионами. Для идентификации киновари необходимо установить присутствие иона ртути, для реальгара — иона мышьяка, а для сурьмяной красной — иона сурьмы. Для перевода в раствор киноварь растворяют в царской водке при нагревании, сурьмяную красную — в концентрированной соляной кислоте при нагревании, реальгар — в концентрированной азотной кислоте.

Обнаружение $\text{Hg}(\text{II})$ К капле раствора, содержащего ртуть, прибавляют каплю смеси концентрированных растворов роданида аммония NH_4CNS и нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO})_2$. При

этом образуются темно-синие кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде игл, призм, сростков. Так как обычно приходится работать с малыми количествами вещества, каплю раствора выпаривают досуха, затем смачивают реагентом.

Предел обнаружения 0,04 мкг $\text{Hg}(\text{II})$. Предельное разбавление 1:25 000.

Обнаружение $\text{As}(\text{V})$. К капле раствора, содержащего мышьяк, добавляют каплю азотной кислоты и крупинку молибдата аммония. При этом образуется желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ в виде мелких кубов и октаэдров.

Предел обнаружения 0,2 мкг $\text{As}(\text{V})$. Предельное разбавление 1:15 000.

Обнаружение $\text{Sb}(\text{III})$. В каплю исследуемого раствора вводят кристаллик йодистого калия и через некоторое время кристаллик хлористого цезия (CsCl). В присутствии сурьмы образуются оранжево-красные кристаллы Cs_2SbJ .

Предел обнаружения 0,01 мкг $\text{Sb}(\text{III})$. Предельное разбавление 1:100 000.

Красный кадмий (твердый раствор сульфида и селенида кадмия, описываемый формулой $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$) не растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Концентрированные кислоты растворяют пигмент с выделением сероводорода и селеноводорода. Чем больше в пигменте содержится селенида кадмия, тем более красный оттенок приобретает пигмент. Сухую частицу испытывают на S^{2-} (см. ультрамарин). В растворе проводят обнаружение ионов Cd^{2+} и $\text{Se}(\text{II})$.

Обнаружение Cd^{2+} . В каплю нейтрального раствора помещают крупинку шавелевой кислоты или оксалата аммония. В присутствии кадмия образуется бесцветный кристаллический осадок оксалата кадмия $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в виде призм и ромбов.

Предел обнаружения 0,35 мкг Cd^{2+} . Предельное разбавление 1:3000.

Обнаружение $\text{Se}(\text{II})$. На фильтровальную бумагу помещают немного порошка тиомочевин, затем — каплю исследуемого раствора. При этом образуется оранжево-красный элементарный селен. Реакции мешают нитраты.

Предел обнаружения 0,05 мкг $\text{Se}(\text{II})$. Предельное разбавление 1:1 000 000.

Красный хром — основной хромат свинца состава $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$. Меняет цвет от светло-оранжевого до красного в зависимости от дисперсности частиц: чем больше размер частиц, тем темнее цвет. Термостоек при нагревании до 600° . В неорганических кислотах и концентрированных щелочах растворяется полностью, к действию разбавленных щелочей стоек.

После растворения в кислоте проводят обнаружение ионов Pb^{2+} (см. свинцовые белила) и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Обнаружение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Частицу пигмента растворяют в 30%-ной уксусной кислоте. В полученный раствор вводят кристалл нитрата серебра AgNO_3 . Образуются красно-оранжевые кристаллы бихромата серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Реакции мешают большие количества хлоридов.

Предел обнаружения 0,025 мкг $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Предельное разбавление 1:80 000.

Зеленые пигменты

Глауконит (натуральный пигмент $\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при прокаливании меняет окраску на красно-бурую, растворяется в концентрированной соляной кислоте только при нагревании. Раствор анализируют на присутствие ионов Fe^{3+} (см. берлинскую лазурь).

Ярь-медянка — собирательный термин для ацетатов меди различного химического состава и различных оттенков: зеленого, зелено-синего, голубого. Хорошо растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Щелочи взаимодействуют с ярь-медянкой, образуя гидроксид меди синего цвета. Масла, смолы, протеины, вступая в реакцию с уксуснокислой медью, образуют зеленые соли жирных кислот, резинаты и протеинаты. По составу многочисленные типы яри-медянки можно разделить на две группы — основную и нейтральную (среднюю). Основная ярь-медянка может быть использована в виде одной из солей:

- (1) $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
- (4) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ярь-медянка также может быть представлена смесью (1) и (2) или (2) и (4). Ацетат (3) встречается только один, так как он непрочен в смесях с другими ацетатами.

Нейтральная ярь-медянка отвечает составу $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) получают измелчением природного минерала и искусственным путем, под действием минеральных кислот вспенивается, выделяя углекислый газ, что резко отличает его от всех медных зеленых пигментов.

Зеленая Шееле (основной метаарсенит меди $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 2, 3$, а содержание воды — переменено в определенных пределах) легко растворяется в кислотах и щелочах.

Швейнфуртская зелень (арсенит-ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) легко растворима в кислотах и щелочах.

Все медные зеленые пигменты при нагревании до высоких температур разлагаются до окиси меди черного цвета, растворы их дают положительную реакцию на Cu^{2+} . После обнаружения в растворе иона меди необходимо приступить к определению мышьяка для идентифика-

ции зеленой Шееле (см. реальгар) и ацетат-иона (входящего в состав яри-медянки). Для идентификации швейнфуртской зеленой необходимы положительные тесты на ион мышьяка и на ацетат-ион CH_3COO^- .

Обнаружение CH_3COO^- . Частицу пигмента смешивают со смесью равных частей оксида кальция и углекислого кальция, помещают в стеклянную трубку, запаянную с одного конца; открытый конец трубки накрывают фильтровальной бумагой, пропитанной свежеприготовленным щелочным раствором ортонитробензальдегида, и постепенно нагревают трубку. В присутствии ацетат-иона бумага становится синей или сине-зеленой. При малых количествах рекомендуется после перегонки смочить бумагу каплей 2 н соляной кислоты.

Зеленый кобальт (искусственный пигмент, твердый раствор оксида кобальта Со (II) в оксиде цинка $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$) хорошо растворяется в горячей серной и соляной кислотах. Цвет пигмента зависит от соотношения CoO и ZnO : чем больше CoO , тем цвет его темнее.

Определение пигмента заключается в обнаружении ионов Co^{2+} (см. смальту) и Zn^{2+} (см. цинковые белила).

Хромовая зеленъ (практически чистый оксид хрома Cr_2O_3) трудно растворим во всех кислотах и щелочах. Для растворения пробу сначала сплавляют с безводными K_2CO_3 , Na_2CO_3 и Na_2O_2 . Плав представляет собой смесь хроматов Na_2CrO_4 и K_2CrO_4 , которую обрабатывают раствором 2 н уксусной кислоты. Полученный раствор исследуют на присутствие $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (см. красный хром).

Изумрудная зеленъ (гидрат окиси хрома, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Микрохимическое определение аналогично хромовой зеленой.

Желтые пигменты

Цинковая желтая, баритовая желтая, стронциановая желтая, желтый хром, желтый ультрамарин. Все эти пигменты представляют собой соли хромовой кислоты с различными катионами, а желтый ультрамарин — смесь хроматов бария и стронция. Эти соединения хорошо растворяются в концентрированных соляной и азотной кислотах при нагревании. Растворы дают положительную реакцию на бихромат-ион (см. красный хром).

Далее проводят обнаружение соответствующих катионов — Zn^{2+} (см. цинковые белила), Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} (см. свинцовые белила). Если в исследуемой пробе будет обнаружен ион Ba^{2+} , необходимо сделать тест на ион Sr^{2+} (и наоборот), так как этот пигмент может оказаться смесью хроматов Ва и Сг, то есть желтым ультрамарином.

Обнаружение Ва и Сг при их совместном присутствии. Чтобы обнаружить Сг в присутствии Ва (в случае желтого ультрамарина), его необходимо маскировать каким-либо подходящим реагентом. Для этого удобен нерастворимый хромат Ва, так как SrCrO_4 достаточно хорошо растворим в воде и взаимодействует с родизонатом натрия. На фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, наносят каплю анализируемого раствора. Через некоторое время на пятно помещают каплю 0,2%-ного раствора родизоната натрия в воде. Окрашивание пятна в красно-коричневый цвет указывает на присутствие Сг в растворе. Красно-коричневая окраска родизоната изменяется на фиолетово-голубую, если на пятно нанести каплю раствора солянокислого диметиламина; осадок бариевого соединения в этом случае окрашивается в ярко-красный цвет.

Предел обнаружения 3,9 мкг Sr^{2+} . Предельное разбавление 1:12 800.

Этой реакцией можно воспользоваться и для обнаружения стронциановой желтой. В этом случае на фильтровальную бумагу последовательно наносят каплю исследуемого раствора и каплю раствора родизоната натрия.

О х р а — пигмент, окраска которого обусловлена присутствием минералов Fe(III) . После растворения частицы пигмента в концентрированной соляной кислоте при нагревании проводят обнаружение Fe^{3+} (см. красную землю).

С и е н а — природный земляной пигмент, отличающийся от охр присутствием небольшого количества соединений марганца.

Сиена растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании. Раствор исследуют на присутствие ионов Fe^{3+} (см. красную землю) и Mn(IV) .

Обнаружение Mn(IV) . На фильтровальную бумагу помещают каплю аммиачного раствора нитрата серебра и затем каплю анализируемого раствора. В присутствии марганца появляется темное пятно, которое при нагревании становится более отчетливым. Реактив готовят следующим образом. К насыщенному раствору нитрата серебра добавляют концентрированный аммиак до растворения первоначально выпавшего осадка. Затем добавляют такой же объем аммиака.

Предел обнаружения 0,05 мкг Mn(IV) . Предельное разбавление 1:1 000 000.

Желтый кадмий (сульфид кадмия CdS) не растворяется в щелочах и разбавленных соляной и серной кислотах, но растворяется в концентрированных кислотах, в разбавленной азотной кислоте с выделением сероводорода. Цвет пигмента меняется от лимонного до оранжево-желтого в зависимости от условий получения.

Частицу сухого пигмента испытывают на присутствие сульфид-иона (см. ультрамарин), а раствор — на ион Cd^{2+} (см. красный кадмий).

Массикот (орторомбическая высокотемпературная модификация оксида свинца желтого цвета PbO). Растворим в азотной кислоте и в едком натре при нагревании. Раствор дает положительную реакцию на ион Pb^{2+} (см. свинцовые белила).

Свинцово-оловянистая желтая (первый тип — соль состава Pb_2SnO_4 , второй — станнат свинца, в котором часть атомов олова замещена на атомы кремния; предполагаемый состав $PbSn_2SiO_7$). Оба типа не растворимы в разбавленных минеральных кислотах и щелочах. При нагревании с концентрированной кислотой растворяется, но очень медленно. Микрхимическое определение этих пигментов сводится к установлению присутствия свинца и олова.

Тип пигмента достоверно устанавливают только методом рентгенофазового анализа.

Обнаружение Sn (IV). Для обнаружения олова частицы пигмента растворяют в капле концентрированной азотной кислоты при нагревании и выпаривают досуха. Затем добавляют каплю царской водки и медленно нагревают до сухого состояния. Эту операцию повторяют трижды. Заключительную обработку проводят концентрированной соляной кислотой. В каплю полученного раствора вносят кристаллик хлористого рубидия $RbCl$ или хлористого цезия $CsCl$. В присутствии олова вокруг кристаллика появится облачко осадка труднорастворимой соли $Rb_2[SnCl_6]$ или соли $Cs_2[SnCl_6]$. Кристаллы этих солей имеют вид мелких октаэдров. Предел обнаружения 0,05 мкг Sn (IV). Предельное разбавление 1:20 000.

Обнаружение иона Pb^{2+} . Каплю раствора, полученного многократным растворением частицы пигмента в кислотах, выпаривают досуха и обрабатывают каплей разбавленной уксусной кислоты. В полученном растворе проводят обнаружение иона свинца (см. свинцовые белила).

Неаполитанская желтая (свинцовая соль сурьмяной кислоты непостоянного состава в общем виде может быть представлена формулой $Pb_ySb_{2-x}O_7(2 < y < 3; 0 < x < 1)$) растворяется в царской водке при нагревании. Раствор анализируют на присутствие Pb^{2+} (см. свинцовые белила) и Sb(V) (см. сурьмяную красную).

Коричневые пигменты

Умбра — земляной пигмент, по составу близкий к сиену, но отличающийся присутствием значительного количества соединений марганца, придающего ей оливково-зеленый цвет с коричневым оттенком. Чем больше марганца, тем цвет пигмента темнее.

Умбра растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании, раствор исследуют на присутствие Fe^{3+} (см. красную землю) и Mn(IV) (см. сиену).

Сиену и умбру жженые получают прокаливанием натуральных пигментов при 400—600 °С. В процессе прокаливания соединения железа и марганца, входящие в состав исходных пигментов, обезвреживаются и приобретают окраску темно-коричневого цвета. Оба пигмента растворяются в концентрированной соляной кислоте только при нагревании. Микрхимические тесты аналогичны тестам, рекомендуемым для определения сиены и умбры натуральных.

Кассельская коричневая (смесь органических веществ почвенного происхождения, минералов $Fe(III)$ и глинистых минералов) плохо растворима в кислотах, но хорошо растворима в щелочах. Остаток после прокаливания дает положительную реакцию на Fe^{3+} .

Битум (смесь углеводородов природного происхождения, в которых иногда присутствуют в значительном количестве различные минералы). Для битума характерна хорошая растворимость во многих органических растворителях: трихлорэтилене, тетрахлорэтилене, уайт-спирите, керосине и т. д. Концентрированная азотная кислота частично растворяет битум с образованием красно-коричневого раствора. В едком натре пигмент растворяется, образуя оранжево-коричневый раствор. Остаток после прокаливания дает положительную реакцию на Fe^{3+} .

Марганцовая коричневая содержит 10—20% оксидов марганца (в пересчете на MnO_2). В зависимости от соотношения соединений марганца (MnO_2 , $Mn(OH)_3$, $MnO \cdot OH$), входящих в состав пигмента, цвет его колеблется от светло-коричневого до черного. Пигмент растворяется в минеральных кислотах, устойчив к действию щелочей. После растворения в кислоте раствор пигмента анализируют на присутствие марганца (см. сиену).

Фиолетовые пигменты

Темный кобальт (безводный фосфат кобальта состава $Co_3(PO_4)_2$) растворяется в кислотах, разлагается щелочами. Раствор, полученный растворением частицы пигмента в азотной кислоте, исследуют на присутствие Co^{2+} (см. смальту).

Светло-фиолетовый кобальт (соль состава $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$) по химическим свойствам аналогичен темному кобальту.

Обнаружение PO_4^{3-} . На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого раствора, затем каплю 5%-ного раствора молибдата аммония и каплю соляной кислоты. В центр пятна помещают каплю 0,05%-ного раствора ацетата натрия $NaCH_3COO$, в результате чего появляется синее пятно.

Предел обнаружения 0,05 мкг PO_4^{3-} . Предельное разбавление 1:1 000 000.

Марганцовая постоянная (двойная соль пирофосфата марганца и аммония $\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$, с содержанием воды 0,5 молей) незначительно разлагается разбавленными кислотами при комнатной температуре, при нагревании — полностью. Раствор анализируют на присутствие ионов марганца (см. сиену).

Черные пигменты

Помимо ламповой копоти и древесного угля в качестве черных пигментов использовались пережженная виноградная лоза и персиковые косточки, а также слоновая кость. Черные пигменты, полученные при сжигании растений, практически полностью состоят из углерода; тогда как пигменты, полученные из животных костей, содержат лишь около 10% углерода; основная же их часть — фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и карбонат кальция CaCO_3 . Поэтому, если после прокаливании исследуемой пробы остается минеральный остаток, необходимо его проанализировать на присутствие ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} .

Обнаружение Mg^{2+} . На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, обрабатывают парами аммиака и вносят кристаллик Na_2HPO_4 . Выпадают кристаллы в виде звездочек и пирамид. Реакции мешают ионы Ca^{2+} , которые удаляют с помощью раствора углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии оксалата аммония.

Предел обнаружения 0,012 мкг Mg^{2+} . Предельное разбавление 1:80 000.

Обнаружение PO_4^{3-} . Остаток, полученный после прокаливании, растворяют в разбавленной азотной кислоте (Cl^- должен отсутствовать). К капле полученного раствора добавляют каплю реактива (1 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 12 мл HNO_3 уд. в. 1,18) и слегка нагревают. Выпадает желтый осадок аммонийной соли фосформolibденовой кислоты $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{MoO}_7)_6]$. Осадок растворяется в избытке фосфата, поэтому реактив необходимо прибавлять в большом избытке. Чувствительность реакции повышается при добавлении твердого нитрата аммония NH_4NO_3 .

Предел обнаружения 0,05 мкг PO_4^{3-} . Предельное разбавление 1:20 000.

Металлические пигменты

Металлические пигменты — тонкодисперсные порошки, либо тончайшие листки — по составу представляют собой металлы или их сплавы. Среди минеральных пигментов они выделяются металлическим блеском. В качестве металлических пигментов в старой живописи использовали в основном золото, серебро и олово. Позже начали применять медь, бронзовый порошок, а в XIX веке было начато производство пигментной цинковой пыли и алюминиевой пудры.

Методика исследования состава металлических пигментов качественным микроанализом почти ничем не отличается от исследования минеральных пигментов. Последовательно проводят операции растворения микропроб в различных кислотах, наблюдение цветовых изменений при прокаливании до 1000 °C и обнаружение с помощью специфических реакций катионов металлов.

Пигменты из золота (порошкообразное (твореное) золото, либо листовое (сусальное) легко отличить от других металлических пигментов золотистого цвета — меди и ее сплавов): золото не растворяется ни в одной кислоте, за исключением царской водки, и не изменяется при прокаливании до 1000°.

Обнаружение Au (III). Частицу пигмента дважды обрабатывают царской водкой, выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют каплю 2 н соляной кислоты. На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и каплю бензидина (0,05 %-ный раствор бензидина в 10 %-ной уксусной кислоте).

Предел обнаружения 0,02 мкг Au (III). Предельное разбавление 1:50 000.

Реакции мешают большие количества тяжелых металлов, а также окислители, которые взаимодействуют с бензидином.

Пигменты из меди и ее сплавов. В качестве медных металлических пигментов использовались медь и бронзовые порошки, получаемые из сплавов меди с цинком, оловом и другими элементами. При прокаливании эти пигменты чернеют. Они хорошо растворяются в азотной кислоте при нагревании. Полученный раствор исследуют на присутствие ионов Cu^{2+} (см. азурит), Zn^{2+} (см. цинковые белила) и Sn (IV) (см. свинцово-оловянистую желтую).

Для получения более полной информации о составе бронзовых красок целесообразнее использовать методы спектрального анализа.

Пигменты из серебра. Серебро, также, как и золото, использовалось в виде порошка и в виде тонких листов.

Отличительная черта серебряного пигмента (в сравнении с другими металлическими пигментами серебристого цвета) — наличие темно-коричневой, практически черной пленки сульфида серебра Ag_2S , образующейся в местах трещин и утрат покровного лака в результате воздействия сероводорода атмосферы. Отличить сульфид серебра от различного рода поверхностных загрязнений и от пигментов черного цвета можно с помощью реакции на сульфид-ион.

Пигмент из серебра легко растворяется в азотной и серной кислотах при нагревании. В растворе проводят обнаружение иона Ag^+ .

Обнаружение Ag^+ . Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 2 н уксусной кислоте. В каплю полученного раствора помещают кристаллик бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в результате чего из раствора выпадают красно-оранжевые кристаллы бихромата серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Осадки с бихроматом калия дают свинец и ртуть, но они хорошо растворимы в кислой среде. Однако не следует слишком подкислять раствор, так как $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяется в концентрированных кислотах.

Предел обнаружения 0,15 мкг Ag^+ . Предельное разбавление 1:7000.

Оловянная фольга и твореное олово. Олово вступает в реакции с минеральными кислотами, горячими концентрированными щелочами. Кусочек оловянной фольги или пигмент растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании. В растворе проводят обнаружение Sn (IV) (см. свинцово-оловянистую желтую).

Алюминиевая фольга и пудра. Алюминий не растворяется в холодной азотной кислоте, так как при этом образуется пассивирующий защитный слой, трудно растворимый в избытке реактива, но хорошо растворимый в соляной кислоте. В растворе проводят определение ионов Al^{3+} .

Обнаружение Al^{3+} . На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора и обрабатывают парами аммиака. Затем на это пятно наносят каплю спиртового раствора ализарина, снова обрабатывают парами аммиака и нагревают. В результате взаимодействия гидроксида алюминия с ализарином образуется красный лак. Реакции мешают свободные минеральные кислоты.

Предел обнаружения 0,006 мкг Al^{3+} . Предельное разбавление 1:330 000.

Цинковая пыль (практически чистый цинк). Раствор, полученный растворением частицы пигмента в концентрированной соляной кислоте, анализируют на присутствие ионов Zn^{2+} (см. цинковые белила).

4. Исследование штукатурок

Анализ грунтов настенной живописи осложняется тем, что они представляют собой многокомпонентные системы неорганических и органических веществ, претерпевающие со временем различные физико-химические изменения. Поэтому получение максимально полных сведений о составе и технологических особенностях штукатурных растворов возможно только при их комплексном всестороннем исследовании.

Большое значение в ходе исследования штукатурок приобретают визуальные методы, позволяющие получать предварительные сведения об их особенностях: цвете, количестве и составе слоев, толщине каждого слоя, связи с красочным слоем.

Более подробное изучение состава штукатурной массы возможно только при лабораторном исследовании образцов, отобранных из наиболее характерных участков памятника. Такой анализ включает различные аналитические методы: химический, физический, физико-химический.

Наиболее распространенным методом определения состава штукатурных растворов является химический анализ, позволяющий выявить особенности и природу вяжущего материала, ориентировочно судить о его соотношении с заполнителем.

Вяжущие материалы могут значительно отличаться по химическому составу. В зависимости от наличия отошающих включений (песок, глинистые примеси) исходное сырье также имеет разную характеристику. Наибольшее значение при идентификации вяжущего имеет содержание оксида кальция и отошающих примесей. Сырье может отошаться песком (определяется по содержанию SiO_2) и гидравлическими примесями (P_2O_5). Известь, содержащая не более 3 % примесей, называется жирной; она легко гасится и образует пластичное тесто. Тощая известь, имеющая 3—6 % примесей, гасится медленнее и образует менее пластичное тесто. При наличии более 6 % глинистых примесей известь обладает гидравлическими свойствами, отличаясь способностью образовывать довольно прочную и очень стойкую к влаге массу. Наряду с жирной и гидравлической известью довольно распространено применение магнезиальной извести. В зависимости от соотношения между CaO и MgO известь делится на

маломagneзиальную (MgO не более 5 %), магнезиальную (MgO от 5 до 20 %) и доломитизированную (MgO от 20 до 40 %). В ходе химического анализа устанавливают, в каких пропорциях присутствующие элементы находятся в данном веществе. Метод заключается в изучении штукатурной массы путем разложения пробы с помощью химических реагентов при создании определенной среды (рН, температура) и последующем определении процентного содержания исследуемого элемента. При химических методах количественного анализа связывание ионов элемента приходится проводить в присутствии других составляющих, которые часто мешают течению реакции. Поэтому анализ выполняют последовательно, прежде всего связывая и выделяя оксиды, мешающие открытию остальных элементов.

Исследование начинается с подготовки пробы: осторожно ударяя по отобранному кусочку, отделяют зерна гальки, карбонатных включений и кирпичного боя. Анализируемую пробу измельчивают в агатовой ступке.

Качественное определение свободной гидроокиси кальция производят с помощью спиртового раствора фенолфталеина: малиновая окраска индикатора указывает на присутствие свободной гидроокиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Чаще исследуемые древние штукатурки ее не содержат: в процессе твердения раствора она, как правило, полностью карбонизируется в результате взаимодействия с окисью углерода воздуха. Зато в определенном количестве в штукатурке постоянно обнаруживаются гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Для их определения фенолфталеином испытывают порошок, предварительно смоченный водой: быстрое малиновое окрашивание устанавливает их присутствие. Отсутствие свободного гидроксида кальция и наличие гидросиликатов и гидроалюминатов свидетельствуют о том, что первоначальные физико-химические процессы твердения известны закончены, однако продолжают процессы взаимодействия между активными составными частями наполнителей и известью в присутствии влаги и оксида углерода воздуха.

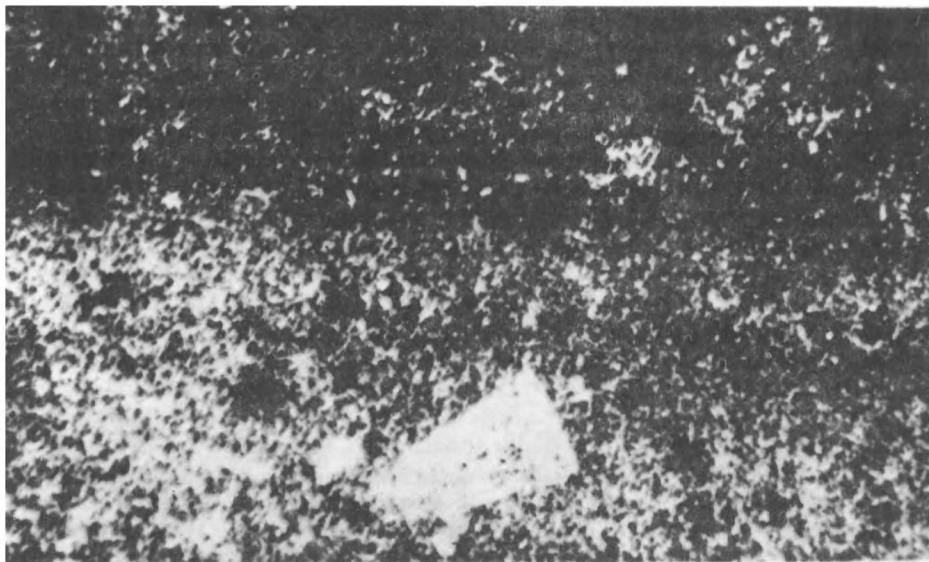
Приступая к количественному определению составляющих штукатурной массы, пробу (не менее 1 г) прежде всего прокаливают. Разница потерь в весе образцов, прокаленных последовательно при температуре 500° и 900 °С, определяет приблизительное количество углекислоты, содержащейся в пробе. Это позволяет оценить максимально возможное содержание карбонатов кальция и магния в исходном сырье.

С целью определения основных элементов вяжущего навеску (пробу определенного веса) растворяют в 5 %-ной соляной кислоте в течение часа с десяти-пятнадцатиминутным подогревом при 70 °С. Вследствие хорошей растворимости вяжущего вещества в разбавленной соляной кислоте большая часть наполнителя окажется в нерастворимом остатке. Однако окончательный вывод о соотношении вяжущего к заполнителю можно сделать, только сопоставляя данные химического анализа с петрографическим.

В ходе описываемой операции в раствор перейдут оксид кремния (растворимый), оксид алюминия, оксид железа, оксид кальция, оксид магния, серный ангидрид.

Затем из раствора необходимо прежде всего выделить оксид кремния SiO_2 и полуторные оксиды (железа и алюминия). Осаждение кремнезема осуществляют после выпаривания фильтрата и растворения осадка несколькими каплями концентрированной соляной кислоты. Процесс выпаривания и растворения повторяют три раза, после чего выпавший в осадок кремнезем отфильтровывают, промывают подкисленной дистиллированной водой и взвешивают.

Полуторные оксиды, так же как и кремнезем, определяют весовым способом. Их связывают 10 %-ным раствором аммиака в щелочной среде



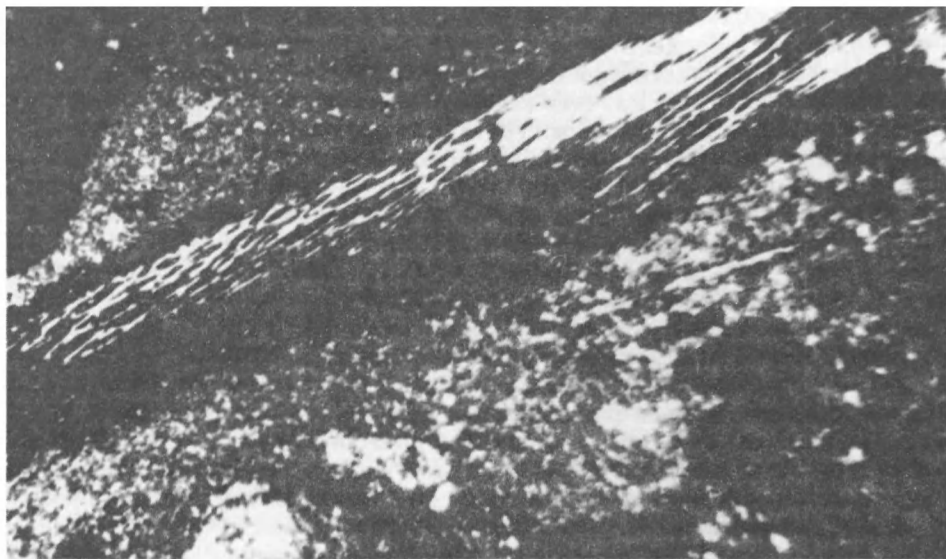
44. Граница грунта и красочного слоя (верхняя часть). Живопись секко, XVII в. Связующее красочного слоя — известковые белила. Светлый прямоугольник — обломок зерна кальцита. Увеличение 62,5×.

(рН-7—8) в почти кипящем растворе. Добавка 10 %-ного хлористого аммония предотвращает выпадение в осадок оксида кальция и оксида магния. Полученный осадок также фильтруют, промывают три-четыре раза 1 %-ным раствором аммиака, сжигают, прокаливают и взвешивают.

Наиболее быстрый способ определения оксида кальция и оксида магния — метод комплексонометрического титрования трилоном Б — двухнатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты, которая образует прочные комплексы с ионами металлов. Если в раствор, содержащий, например, кальций или магний, ввести индикатор, дающий цветное окрашивание с этими ионами, то при прибавлении трилона Б к такому окрашенному раствору произойдет изменение окраски в точке эквивалентности, то есть в момент, когда добавленное количество трилона Б свяжет ионы кальция и магния в комплекс. При определении CaO и MgO индикатором служит хром темно-синий.

Оксид кальция определяется в сильно щелочной среде (рН=12), в присутствии мурексида окраска раствора из красной переходит в сине-фиолетовую. При больших количествах магния кальций титруется в присутствии гидроксида магния, в другой аликвотной части определяется сумма кальция и магния, магний вычисляют по разности. В случае небольшого содержания MgO титруют после разрушения мурексида 0,05 %-ным раствором комплексона III.

Определение содержания алюминия, железа, титана в полученном фильтрате может быть тоже выполнено комплексонометрически. С этой целью в аликвотной части фильтрата после отделения кремнекислоты при рН-1—1,5 и температуре 70 °С устанавливают содержание железа прямым титрованием раствором комплексона III с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора. К той же пробе после титрования железа прибавляют избыток раствора комплексона, рН повышают до 5 и определяют сумму алюминия и титана, избыток комплексона оттитровывают раствором хлорного железа. В отдельной пробе содержание титана определяют колори-



45. Известковый грунт с небольшим содержанием наполнителя в виде тонкого льняного волокна и соломы, кварцевых зерен и карбонатных обособлений.

метрическим методом с пероксидом водорода, после чего рассчитывают содержание алюминия.

Сульфатную серу определяют осаждением ее хлористым барием в кислой среде. В аликвотную часть горячего фильтрата после отделения SiO_2 и полутонких оксидов осторожно по палочке вливают 10 мл горячего 10 %-ного раствора хлористого бария (pH-5—6). Раствор оставляют на сутки, после чего несколько раз фильтруют остаток, промывают дистиллированной водой, сжигают, прокаливают и взвешивают. Полученный вес осадка (BaO_4) умножают на 0,343, получая вес серного ангидрида.

Наиболее сложный процесс — определение кремневой кислоты (нерастворимой). Его проводят на отдельной навеске сплавлением ее с пятишестикратным избытком соды в платиновом тигле и последующем разложением сплава соляной кислотой (1:1). Выпариванием кислоты SiO_2 переводится в нерастворимое состояние и выпадает в виде белого осадка, который после разбавления дистиллированной водой, фильтрования и нескольких промывок дополнительно прокаливают в муфельной печи при температуре 980 °C в течение 1,5 часа. Взвешиванием прокаленного осадка определяют содержание кремневой кислоты. Ориентировочно процентное содержание SiO_2 в растворе может быть установлено по разности: $\text{SiO}_2 = 100 - (\text{потери при прокаливании} + \text{нерастворимый остаток} + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \text{ раствор})$.

Данные химического анализа могут быть дополнены применением приборных методов: пламенная фотометрия позволяет определять оксиды щелочных металлов в исходном вяжущем, а фотоколориметрия — содержание железа и алюминия.

Большое место в исследовании штукатурных составов занимает их микроскопическое изучение. Микроскопический анализ штукатурок основан на определении оптических констант, по которым определяют минералогический состав раствора. Метод позволяет установить все составляющие штукатурной массы, ее структуру, естественные и искусственные примеси.

Просмотр образца под бинокулярным микроскопом при увеличении до $400\times$ позволяет определить разновидности примесей (песок, дробленый кирпич, известняк, растительные волокна, древесный уголь и др.), входящие в состав раствора, изучить количество и характер слоев, определить цвет, толщину, предварительный состав каждого слоя, особенности связующего, вид и характер фибровых добавок (льняная костра, льняное волокно, солома и др.).

Проба, растворенная в $2n$ HCl, под микроскопом при увеличении до $100\times$ позволяет предварительно определить известковое вяжущее по выделению углекислого газа. В нерастворимом остатке в иммерсионных препаратах изучают особенности примесей. Однако наиболее полную информацию о структуре и фазовом составе раствора удастся получить только при изучении прозрачных шлифов. Для изготовления шлифа берут пробу, включающую все слои, желательно вместе с сохранившейся живописью. Из-за сравнительно невысокой прочности образцов, их пропитывают при нагревании канифолью, растворенной в ацетоне. Благодаря такой обработке образцы укрепляются, что позволяет изготавливать из них на шлифовальном станке прозрачный шлиф, исследуемый затем на микроскопе МИН-8, позволяющем изучать образец в проходящем поляризованном свете. В этих условиях особенности состава штукатурки отчетливо просматриваются уже при восьмидесятикратном увеличении. Однако для выяснения отдельных характеристик, особенно связанных с уточнением природы карбонатных включений, наблюдение ведут при увеличениях до $150\times$.

При изучении прозрачного шлифа под микроскопом можно определить прежде всего вид и особенности минерального наполнителя: характер зерен песка, разновидности карбонатных включений, содержание глинистой массы и мелко-песчаных обломков в керамическом наполнителе, а также количество его в растворе. Довольно четко просматриваются состав вяжущего и его строение, хорошо видны однородность или различный состав заполнителя, его форма, размер зерен, взаимосвязь слоев между собой, наличие тонкой подгрунтовки под красочным слоем. Поляризационный микроскоп позволяет определить качество приготовления раствора, равномерность распределения наполнителя в вяжущем, выявить форму пор, их процентное содержание в массе раствора (рис. 44, 45).

Исследуя в шлифе взаимодействие красочного слоя с грунтом, зачастую удается определить технику выполнения росписи. Так, на шлифе (рис. 44) видно, что граница между красочным слоем и грунтом ровная, четкая, что может свидетельствовать о нанесении красочного слоя на сухую, отвердевшую штукатурку.

Микроскопический анализ позволяет не только выявить качественный состав штукатурок, но и определить количество отошающих добавок в процентном отношении. Поляризационный микроскоп, снабженный интеграционным столиком Андина, позволяет в плоском сечении шлифа замерять отдельно размер каждого минерала. После просмотра всей площади шлифа по показаниям барабанчиков, вмонтированных в интеграционный столик, возможен подсчет процентного содержания всех компонентов данного раствора.

Исследования, сделанные в процессе изучения шлифов, можно фиксировать фотографически, что осуществляется с помощью микрофотонасадки, укрепленной на окулярном тубусе микроскопа.

В последнее время способы исследования штукатурных составов значительно расширились. Применение таких методов, как рентгенофазовый анализ и инфракрасная спектроскопия, способствует более глубокому изучению особенностей вяжущего. С помощью рентгенофазового анализа

можно установить характер сырья, используемого для приготовления вяжущего (известняка, доломита, природного гипса, ангидрита). Инфракрасная спектроскопия позволяет обнаружить как неорганические материалы, так и вещества органического происхождения, дает возможность в случае смешанного связующего получить информацию одновременно о нескольких соединениях.

Анализ органических компонентов по сравнению с определением неорганических составляющих является, так же как и при установлении связующего красочного слоя, весьма сложной задачей и определяется теми же методами (микрохимический анализ, различные виды хроматографического анализа, ИК-спектроскопия и др.).

При изучении штукатурного раствора нельзя обойтись без определения физико-механических свойств его состава, так как прочностные характеристики: водопоглощение и водоотдача, морозостойкость, прочность при сжатии — основные критерии оценки состояния живописи, возможностей и способов проведения дальнейших реставрационных процессов.

Для проверки материалов на устойчивость во влажной среде может быть применима методика исследования строительных материалов для определения водопоглощения (ГОСТ-7025-67) в условиях неполного погружения образца в воду. Метод состоит в предварительном высушивании образцов до постоянного веса и последующем погружении их в ванночки с дистиллированной водой на $\frac{1}{3}$ образца при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 65 %. Вымачивание производится до полного насыщения. Количество поглощенной влаги определяется путем взвешивания образцов через 3, 24 и 72 часа.

Определение морозостойкости (ГОСТ-7025-67) заключается в предварительном насыщении образцов водой до постоянного веса при температуре + 20 °С с последующим замораживанием в условиях, искусственно созданных в камере при температуре — 10 °С и оттаиванием образцов при температуре + 20 °С и относительной влажности 65 % в течение 8 часов.

Все перечисленные этапы объединяются в циклы. Испытания образцов сводятся к циклическим нагрузкам в течение 46 суток. Оценка морозостойкости производится по показателю прочности при сжатии (ГОСТ 4651-65).

Пористость и плотность штукатурных растворов характеризуют структуру массы, от их показателей в сильной степени зависят водопоглощение и паропроницаемость составов. Плотность характеризуется отношением объемного веса к удельному, который определяют пикнометрическим методом. Объемная масса образцов устанавливается замером жидкости, вытесненной образцами, предварительно покрытыми тонким слоем парафина. Зная плотность, легко рассчитать пористость, которая равна разности между единицей и величиной пористости.

5. Физико-химические методы исследования пигментов

В реставрационных учреждениях и музейных лабораториях наряду с микроскопическим и химическим анализами все шире используют современные физико-химические методы исследования, позволяющие получать новую информацию о материалах живописи. Некоторые из этих методов нашли применение в повседневной практике, применение других пока ограничено тем, что необходимые для этого высокоточные приборы труднодоступны и весьма дороги, а для их эксплуатации необходимо привлечение высококвалифицированных специалистов.

Эмиссионный спектральный анализ. Один из наиболее распространенных методов элементного анализа вещества, основанный на реги-

страции атомных эмиссионных спектров с помощью специального прибора — спектрографа. Эмиссионный спектр состоит из набора очень узких линий, который определяется электронной структурой атомов и является характеристичным для каждого элемента. Интенсивность линий в спектре зависит от содержания атомов данного элемента в пробе.

В практике спектрального анализа обычно используют призменные спектрографы типа ИСП, решеточные спектрографы типа ДФС, а также призменно-решеточные спектрографы типа СТЭ-1. Кроме того, в комплект оборудования для спектрального анализа входят спектропроектор для увеличения спектров и микрофотометр для измерения интенсивности почернения линий спектра на фотопластинке.

Среди других методов элементного анализа спектральный анализ при исследовании микропроб живописи имеет ряд преимуществ: он обладает высокой чувствительностью, позволяя определять в образце весом до 4 мг элементы с содержанием 10^{-2} — 10^{-3} %; на одной фотопластинке, которая служит документом и позволяет в любое время вновь вернуться к ее анализу, регистрируются одновременно все элементы пробы; эмиссионные спектры легко интерпретировать, приборы для спектрального анализа доступны для реставрационных учреждений.

В настоящее время существует два основных варианта спектрального анализа, различающихся по способу испарения образца и возбуждения свечения, а также по характеру подготовки пробы.

В обычном спектральном анализе блок сжигания образца и возбуждения плазмы состоит из высоковольтного генератора и штатива с угольными электродами. Пробу (0,5—5 мг) измельчают, смешивают с порошком графита и помещают между электродами, после чего между ними возбуждают электрическую дугу или искру. За счет возникающей при высоковольтном электрическом разряде высокой температуры образец испаряется, а атомы и ионы испарившегося вещества возбуждаются и излучают свечение. Преимуществом этого варианта спектрального анализа является высокая чувствительность. Это один из наиболее простых методов элементного анализа, особенно эффективного в тех случаях, когда в микропробах необходимо одновременно определить все основные, примесные и микропримесные элементы.

В лазерном спектральном микроанализе с помощью микроскопа на поверхности пробы фокусируется мощный световой импульс лазера. При взаимодействии света с веществом пробы на ее поверхности за счет высокой температуры выжигается кратер диаметром 10—200 мкм и глубиной 10—200 мкм. Вещество из кратера испаряется, частично превращается в плазму, состоящую из ионов и электронов, и попадает в пространство между электродами, где происходит искровой разряд, который дополнительно возбуждает атомы и ионы вещества, испарившиеся из кратера. Искровые эмиссионные спектры регистрируют на любом спектрографе, так же как и при обычном спектральном анализе.

Лазерный микроанализ наиболее целесообразно применять для исследования отдельных слоев в образцах многослойной живописи или в тех случаях, когда проба очень мала (меньше 0,1 мг) и состоит из отдельных крупинок, а также для определения состава отдельных минеральных компонентов, когда они представлены в красочном слое или в грунте в виде крупных зерен. Преимуществом лазерного анализа является также то, что он не требует предварительной специальной обработки пробы, так как световой импульс лазера испаряет практически все вещества, используемые в живописи.

При взаимодействии лазерного луча с поверхностью микропробы происходит сильный локальный разогрев образца. Наблюдая под микро-

скопом форму кратеров и изменение оптических свойств вещества под действием локального нагрева в кратере, можно получить дополнительную информацию о составе красочного слоя и грунта. Например, если образец настенной живописи не содержит органических связующих, то лазерные импульсы даже небольшой мощности (1,5—1,7 кВ) выжигают очень большие кратеры неправильной формы диаметром 200—300 мкм; если же образец содержит органическое связующее, то при той же мощности возникают круглые кратеры диаметром 50—70 мкм. Оксиды Fe и Mn под действием лазерного импульса часто восстанавливаются до металла. Глинистые минералы, содержащие Fe, мало меняются в цвете.

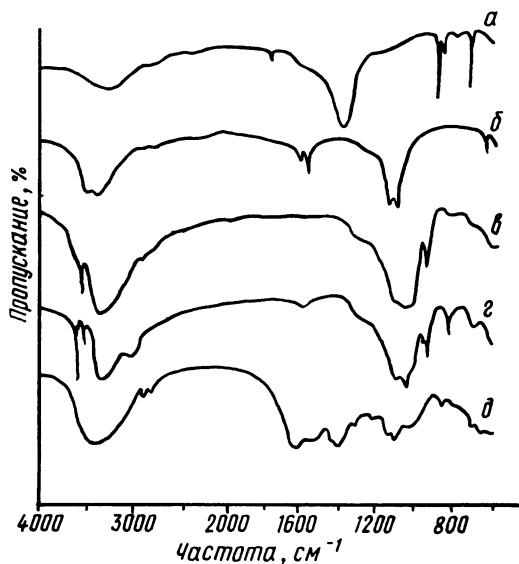
Качественный анализ. В обоих вариантах качественный анализ проводят по характерному для каждого элемента набору линий в эмиссионном спектре, идентифицируя, однако, элементы не по всему набору линий данного элемента в спектре, а по так называемым последним, наиболее интенсивным линиям, которые последними исчезают при последовательном уменьшении концентрации данного элемента.

Чтобы облегчить определение длин волн отдельных линий в спектре, на фотопластинке вместе со спектром пробы регистрируют спектр эталонного железа, имеющего интенсивные спектральные линии в ультрафиолетовой и видимой областях. Положение линий определяемых элементов устанавливают с помощью таблиц и атласов дуговых и искровых спектров, в которых последние, а также другие, менее интенсивные линии элементов даны на фоне спектра железа.

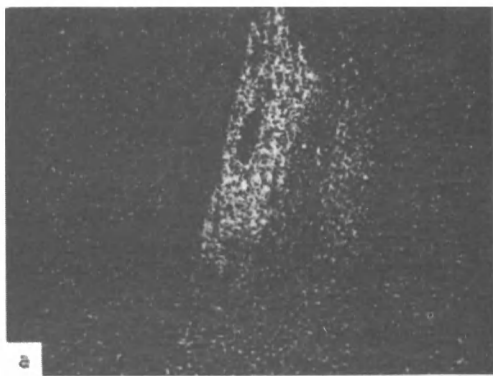
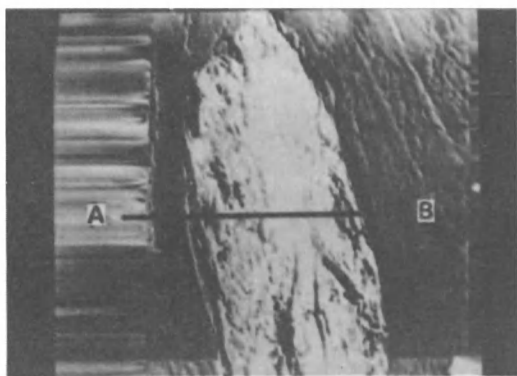
В тех случаях, когда последние линии определяемых элементов перекрываются линиями других элементов, определение приходится вести по другим, менее интенсивным линиям, что уменьшает чувствительность спектрального анализа для этих элементов. Например, идентификации примесей Mn и Sr в земляных пигментах мешает присутствие значительных количеств Fe.

В лазерном микроанализе чувствительность метода уменьшается в слабо поглощающих свет лазера и тугоплавких материалах (например, в стеклах). В образцах, где отдельные частицы слабо связаны друг с другом и с подложкой, под действием лазерного импульса они могут разлететься без образования плазмы.

Качественный анализ отдельных слоев многослойной живописи с помощью лазерного микроанализа можно успешно проводить, если их толщина не меньше 20 мкм. Это связано с тем, что при плотностях вещества, характерных для красочного слоя или грунта, в пробе необходимо выжечь кратер с диаметром не меньше чем 20 мкм, так как при меньших кратерах испарившегося и ионизированного вещества недостаточно, чтобы вызвать искровой разряд между электродами. Для получения спектров хорошего качества необходимо пять-десять таких кратеров. Для образцов



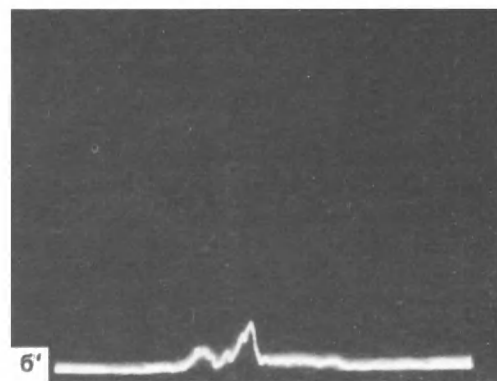
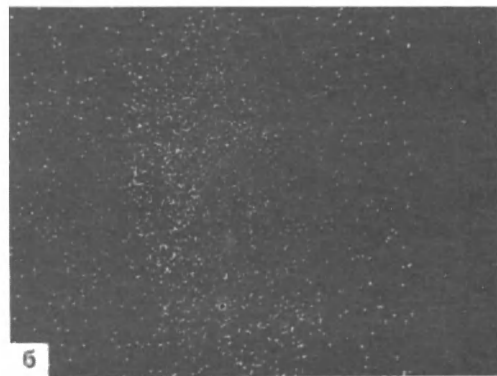
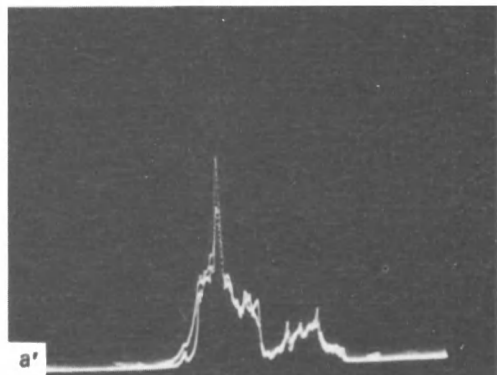
46. ИК-спектры наполнителей грунтов: а — мела, б — гипса (дигидрата); пигментов: в — белого пигмента (смеси свинцовых белил и церуссита), г — красного и д — желтого пигментов причерноморских настенных античных росписей.

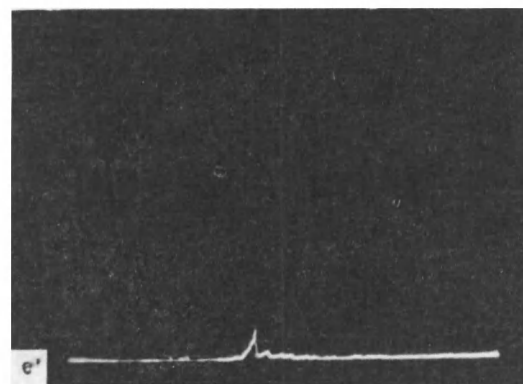
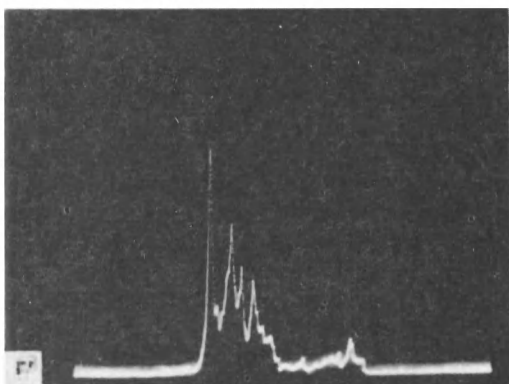
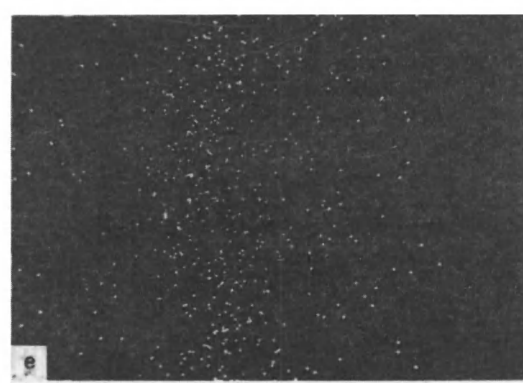
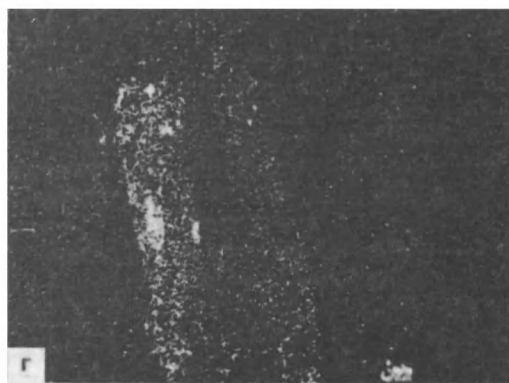
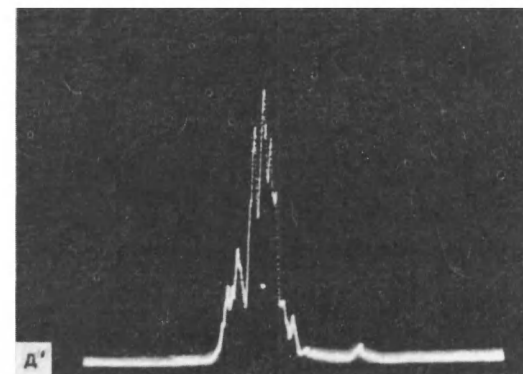
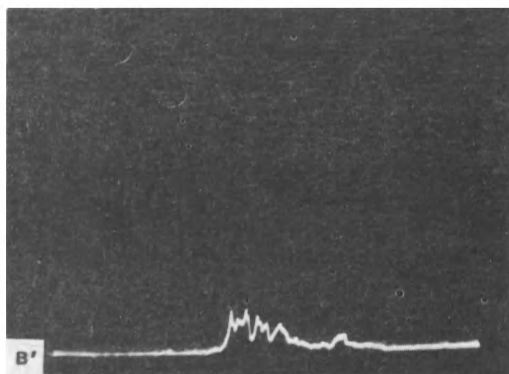
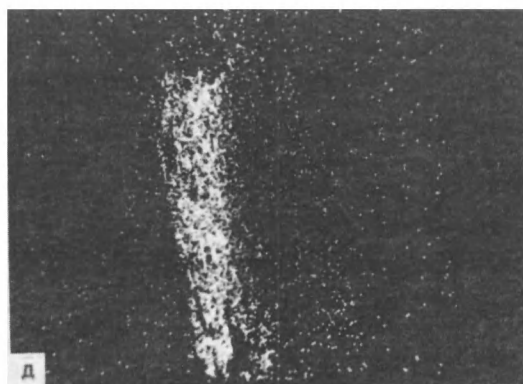
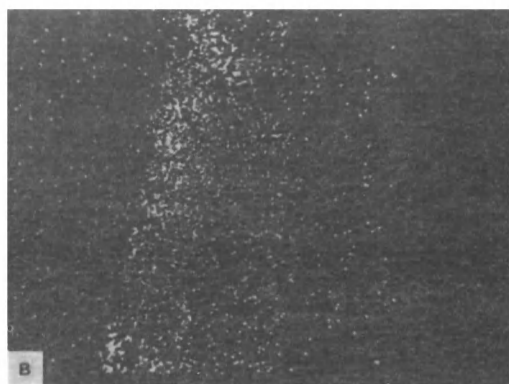


47. Изображения поверхности шлифа образца масляной живописи в отраженных электро-нах и распределения элементов (а — желе-за, б — марганца, в — калия, г — кремния, д — алюминия, е — натрия), полученные ме-тодом микрозондового анализа по поверх-ности шлифа и вдоль линии А—В (отмечены штрихом). Черный цвет соответствует отсут-ствию элемента, белый — его максимальной концентрации.

многослойной живописи с толщиной меньше 20 мкм также можно проводить локальный элементный микроанализ отдельных слоев, если предварительно разрушить красочный слой или грунт, отобрать с помощью стереомикроскопа отдельные крупинки вещества из каж-дого слоя и наклеить их на предметное стекло клеем БФ.

Количественный анализ. Исследо-вание проводят, сравнивая измеренную на микрофотометре интенсивность по-чернения линий данного элемента в пробе и эталонах. Интенсивность линий определяется не только содержанием элемента в пробе, но и химическим со-ставом и размерами частиц в пробе, температурой испарения пробы, усло-виями разряда. Чтобы успешно прово-дить количественный элементный ана-лиз, применяют ряд методических при-емов, позволяющих исключить влияние на интенсивность линий всех факторов, кроме концентрации элемента в пробе. Для этого на одной фотопластинке реги-стрируют спектры пробы и нескольких (обычно не меньше трех) эталонов, со-держащих определяемый элемент в то-чно известных концентрациях. Кроме того, целесообразно измерять не абсо-лютное почернение, а отношение почер-





нения линии анализируемого и дополнительного элементов, которые вводят в образец и эталоны в определенных количествах. Линии дополнительного и анализируемого элементов должны быть близки в спектре. Эти элементы образуют аналитическую пару, для которой измеряют почернение в эталонах различной концентрации и строят по этим данным градуировочный график. Измерив почернение для той же аналитической пары в пробе, вычисляют их отношение и по градуировочному графику определяют содержание элемента в пробе.

Для уменьшения влияния химического состава пробы на точность количественного анализа, необходимо, чтобы пробы и эталоны были как можно ближе по составу. Для различных образцов красочного слоя очень трудно подобрать подходящие эталоны, так как минеральные пигменты могут включать до нескольких десятков минералов с разнообразным химическим составом. Поэтому количественный спектральный анализ микропроб живописи весьма труден.

При обычном спектральном анализе для уменьшения влияния химического состава пробу и эталон смешивают с избытком стабилизатора с высокой температурой испарения, в качестве которого используют порошок особо чистого графита. Это позволяет поддерживать высокую постоянную температуру разряда. С этой же целью пробы и эталоны предварительно растворяют в вытяжном шкафу в концентрированных минеральных кислотах — серной, азотной, плавиковой, хлорной и других — и переводят все элементы в форму солей одной и той же кислоты, тем самым стандартизируя химический состав различных проб и эталонов. Раствор смешивают с порошком графита и выпаривают, в результате чего соли из раствора сорбируются на поверхности частиц графита.

Чтобы уменьшить зависимость почернения линий от условий разряда и температуры испарения пробы, а также обеспечить более полное сгорание частиц пробы, целесообразно вместо обычного штатива с электродами применять автоматическое устройство — АИ-3, в котором предварительно подготовленная проба с графитовым порошком с помощью специального транспортера равномерно подается в межэлектродное пространство, где генерируется электрическая дуга с силой тока свыше 30 ампер, а частицы пробы, распыляемые потоком воздуха, не касаются электродов. Это обеспечивает стабильность разряда и полное сгорание мелкодисперсных частиц в электрической дуге, увеличивает точность и воспроизводимость результатов при количественном спектральном анализе. Эти же приемы полезно применять для увеличения чувствительности качественного анализа.

В лазерном количественном микроанализе точность и воспроизводимость результатов зависят от коэффициентов поглощения и отражения для света лазера изучаемых материалов, а также от их температуры плавления и испарения. Важным фактором при лазерном микроанализе являются однородность и представительность выбранных участков пробы. Так как при лазерном микроанализе очень трудна проблема эталонов, количественный лазерный спектральный анализ для исследования микропроб живописи применяется редко.

Рентгенофазовый анализ. Все природные тела построены из химических элементов, число которых лишь немногим превышает сто. Однако эти элементы образуют сложные вещества, исчисляемые сотнями тысяч и обладающие самыми разнообразными свойствами. Различие свойств этих соединений обусловлено разницей их химического состава и структурой расположения атомов. При этом некоторые вещества, в том числе и кристаллические, используемые в качестве пигментов, могут иметь совершенно одинаковый химический состав, но отличаться своей структурой.

Существуют различные методы определения состава и структуры вещества, один из них — метод рентгенофазового анализа.

Как известно, атомы кристалла размещены в пространстве в определенном порядке, образуя так называемую пространственную решетку. Для определения кристаллической структуры вещества необходимо знать параметры элементарной ячейки кристаллической структуры и координаты атомов, заполняющих элементарный параллелепипед, закон симметрии, которому подчиняется это расположение, и межплоскостные расстояния. Все эти сведения дает дифракционная картина — рентгенограмма вещества, которую можно получить, направив на исследуемый объект пучок рентгеновских лучей.

Основным методом рентгенофазового анализа служит метод порошка (метод Дебая-Шеррера), когда монохроматический пучок рентгеновских лучей направляют на поликристаллический образец. Так как кристаллы, из которых состоит образец, очень малы, то в исследуемом объеме образца их оказываются десятки миллионов. Следовательно, всегда имеются их любые ориентировки по отношению к лучу, в том числе и те, которые удовлетворяют закону Вульфа — Брэгга, устанавливающему зависимость между длиной волны рентгеновских лучей (λ), межплоскостными расстояниями (d) и углом скольжения пучка рентгеновских лучей (θ) по отношению к отражающей плоскости: $2d \sin \theta = n\lambda$. В результате интерференции из отраженных разными кристаллами лучей образуются конусы, которые дают на фотопленке систему дифракционных максимумов различной интенсивности. Рассчитав полученную таким путем рентгенограмму, получают сведения о межплоскостных расстояниях в кристалле. Значение межплоскостных расстояний для каждого вещества строго индивидуально: рентгенограмма однозначно характеризует исследуемое вещество.

К достоинствам рентгенофазового анализа должна быть отнесена высокая достоверность метода, а также то, что метод прямой, то есть дает сведения непосредственно о структуре вещества, а анализ проводят без разрушения исследуемого образца.

По способу регистрации рентгеновских лучей используемая аппаратура делится на два типа. К первому относятся приборы с фотографическим методом регистрации рентгеновских лучей на специальной рентгеновской пленке, а ко второму — приборы с ионизационным методом регистрации, при котором рентгеновское излучение регистрируется специальным счетчиком. Усиленный сигнал затем подается на потенциометр и записывается в виде дифрактограммы на ленту. Первый принцип использован в отечественных установках — приборах типа УРС, второй — типа ДРОН. Условия фокусировки при ионизационном методе регистрации рентгеновских лучей таковы, что максимальную светосилу получают при освещении рентгеновским пучком максимально большой поверхности образца, для чего необходимы достаточно большие пробы вещества.

Поскольку при исследовании живописи приходится иметь дело с микроколичествами вещества, разумно использовать фотографический метод регистрации рентгеновских лучей, обладающий, как уже говорилось, более высокой чувствительностью.

При фотографическом методе исследуемый объект помещают в рентгеновскую камеру — устройство, позволяющее регистрировать на рентгеновской пленке дифракционные максимумы. Для проведения анализа наиболее удобны камеры общего назначения типа РКД и РКУ с расчетным диаметром 57,3 и 114 мм, позволяющие исследовать поликристаллы во всем интервале углов Брэгга.

Предварительное микроскопическое изучение пробы, как правило, позволяет предположить тип пигментов, присутствующих в исследуемой

пробе. В этом случае задача исследования сводится к получению экспериментальных (расчетных) значений межплоскостных расстояний ($d_{\text{расч}}$) и относительных интенсивностей дифракционных линий ($I_{\text{расч}}$) и сравнению этих значений с эталонными рентгенограммами. При этом надо иметь в виду, что табличные значения ($d_{\text{табл}}$) относятся к соединениям абсолютно чистым по химическому составу, в исследуемых же пигментах примеси могут несколько менять эти значения. Относительные значения интенсивностей могут также несколько отличаться при съемке одного и того же вещества на излучениях разной длины волны. Методы расчета рентгенограмм пигментов ничем не отличаются от методов расчета любых кристаллических веществ*.

Для получения достоверных данных о структуре веществ необходимы рентгенограммы достаточно хорошего качества, то есть с небольшим общим диффузным фоном и четкими дифракционными максимумами. Это зависит от целого ряда факторов, связанных с условиями съемки и свойствами образца.

Методические особенности приготовления образцов для рентгенофазового анализа и способ получения рентгенограмм сводятся к следующему.

Отобранную микропробу помещают на предметное стекло. Если проба состоит из нескольких крупинок, то на кончик стеклянного капилляра диаметром 0,1 мм, изготовленного из борлитиевого стекла, наносят тонкий слой жидкого цапон-лака** или коллодия, после чего легким прикосновением к пробе последняя закрепляется на кончике капилляра***. Если проба достаточно велика, ее превращают в порошок, и стеклянный капилляр с клеем прокатывают по нему до тех пор, пока порошок равномерно не покроет поверхность капилляра. Все операции по приготовлению образца проводят под бинокулярным микроскопом. Полученный образец помещают в рентгеновскую камеру, юстируют, затем камеру устанавливают на рентгеновский аппарат.

При съемке рентгенограммы очень важно правильно выбрать нужное излучение, которое зависит от материала анода рентгеновской трубки. Следует иметь в виду, что порядковый номер вещества, из которого изготовлен анод, должен быть ниже, равен или в крайнем случае на единицу выше порядкового номера самого легкого, содержащегося в исследуемом веществе элемента. Содержание в исследуемом веществе в большом количестве элемента с порядковым номером на несколько единиц меньше порядкового номера вещества анода приводит к тому, что под действием первичных лучей этот элемент испускает вторичное характеристическое излучение, не поглощающееся в воздухе и вуалирующее рентгенограмму. Чаще других применяют трубки с хромовым, железным, кобальтовым и медным анодами. Так как при проведении рентгенофазового анализа важно получить высокую интенсивность и жесткость излучения, в тех случаях, когда это возможно, используют трубки с медным анодом.

Продолжительность съемки рентгенограмм зависит от длины волны и мощности рентгеновского излучения, от чувствительности пленки, диаметра диафрагмы, расстояния между фокусом трубки и образцом, от точности установки камеры, толщины образца и порядкового номера исследуемого элемента. При прочих равных условиях продолжительность съем-

* Наиболее полные сведения о структуре веществ представлены в «Рентгенометрической картотеке», издаваемой до 1970 г. Американским обществом по испытанию материалов (ASTM), а затем Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (ICPDS).

** Лак получают растворением в ацетоне ацетатной пленки.

*** Борлитиевое стекло, цапон-лак и коллодий не дают на рентгенограмме собственных дифракционных линий.

ки тем выше, чем ниже сингония — тип кристаллической решетки исследуемого вещества. Например, вещества с кубической сингонией снимаются в три-четыре раза быстрее, чем с моноклинной.

Для получения рентгенограмм высокого качества (без фона) применяют монохроматическое излучение. Самый лучший способ его получения — применение кристалла-монокроматора, которым служит плоский кристалл фтористого лития. В этом случае снимки получаются очень чистыми, но время выдержки возрастает в пять-восемь раз. Съемки с монокроматором применяют только тогда, когда необходимо получить на рентгенограмме очень слабые линии. В остальных случаях, когда на рентгенограммах наблюдается очень сильный фон, съемки можно проводить на две наложенные друг на друга рентгеновские пленки, первая из которых его задерживает. Однако для получения четких линий на второй пленке придется увеличивать время выдержки примерно в два раза. Обычная экспозиция при съемке в камерах РДК на одну пленку при медном аноде составляет 6—8 часов. При съемке на две пленки время выдержки возрастает до 20, а при работе с монокроматором — до 50 часов.

Такие длительные выдержки не всегда возможны. Поэтому на практике для монохроматизации чаще используют фильтры, пропускающие только одну длину волны и помещаемые между трубкой и образцом. Если фильтр поместить перед пленкой на пути дифрагированных лучей, то он несколько уменьшает общий диффузный фон. При работе с медным анодом в качестве фильтра используют фольгу из никеля. Однако полностью освободиться от вторичного характеристического излучения при съемке пробы очень трудно, так как, будучи многокомпонентными смесями, они могут содержать элементы, способные возбуждать вторичное, характеристическое излучение под действием любого излучения.

Увеличению диффузного фона рентгенограммы способствуют и органические составляющие пробы: связующее красочного слоя и грунта, а также клей, закрепляющий пробу на капилляре. Поэтому в тех случаях, когда в исследуемой пробе есть достаточно крупные кристаллы пигмента, целесообразно извлекать их из общей массы и снимать отдельно, избежав таким образом вуалирования пленки связующим красочного слоя.

Форма и интенсивность дифракционной линии в значительной степени зависят от диаметра образца. С увеличением диаметра растет поглощение рентгеновских лучей и уменьшается доля излучения, проходящего через образец и формирующего дифракционную линию. Чем меньше диаметр образца, тем уже дифракционная линия и тем точнее, следовательно, получаются расчетные значения межплоскостных расстояний. Наиболее высокого качества рентгенограммы получаются при диаметре образца, равном $0,1 \pm 0,05$ мм; диаметр образца не должен превышать поперечного сечения пучка рентгеновских лучей, которые должны «омывать» образец.

Ширина дифракционной линии зависит также от величины кристаллов исследуемой пробы. Если размер кристаллов лежит в интервале 10^{-3} — $4 \cdot 10^{-3}$ см, то на рентгенограмме получаются отчетливо выраженные дифракционные линии. Если же величина кристаллов больше $8 \cdot 10^{-3}$ см, то вместо дифракционной линии появляются отдельные пятна — рефлексы от крупных кристаллов, затрудняющие расчет. Для устранения этого явления образец в камере во время экспозиции вращают вокруг собственной оси, при этом в создании дифракционной картины участвует большее число кристаллов и меняется их ориентировка по отношению к первичному пучку, а дифракционная линия становится сплошной. В красках, содержащих натуральные кристаллические пигменты типа азурита, малахита, ультрамарина, киновари, аурипигмента и других, очень часто размер кристаллов превышает $8 \cdot 10^{-3}$ см, подобные образцы следует снимать с вращением.

Если средние размеры кристаллов меньше $2 \cdot 10^{-5}$ см, то дифракционная линия расширяется, а при существенно меньших размерах кристаллов может слиться с фоном. Такую картину можно наблюдать особенно часто на рентгенограммах природных земляных пигментов, приготовление которых связано с очень сильным измельчением исходных компонентов, и иногда их частичным переходом в аморфное состояние; иногда уже в природных условиях эти вещества имеют высокую степень дисперсности, а иногда в их состав входят органические компоненты. Для исследования структуры этих веществ следует использовать метод инфракрасной спектроскопии.

Образцы красочного слоя обычно представляют собой многокомпонентные смеси, в состав которых входят вещества, обладающие разной способностью поглощать рентгеновские лучи. Интенсивность дифракционной линии зависит от степени поглощения вещества, которая, в свою очередь, влияет на чувствительность метода. В станковой живописи наиболее часто встречающаяся смесь — это смесь свинцовых, а в настенной живописи — известковых белил с каким-либо другим пигментом. Поэтому регистрация даже относительно высокого содержания пигмента с низкой абсорбционной способностью, например ультрамарина, затруднена, если он находится в смеси, например, со свинцовыми белилами — компонентом с высокой абсорбционной способностью. Присутствие в смеси третьего компонента также существенно затрудняет выявление малых количеств вещества с низкой абсорбционной способностью. Поскольку же состав красочных смесей заранее непредсказуем, практически невозможно составить их модельные образцы и получить расчетные значения пределов чувствительности.

Это обстоятельство накладывает определенные ограничения на применение рентгенофазового анализа при изучении многокомпонентных красочных смесей. В этом случае рекомендуется механически разделить компоненты смеси, при этом устраняется еще один мешающий точной расшифровке рентгенограмм фактор — наложение дифракционных линий от различных веществ с близкими значениями межплоскостных расстояний*.

Рентгенофазовый анализ особенно эффективен при исследовании пигментов, имеющих одинаковый химический состав, но разную кристаллическую структуру, например, разные модификации гипса, свинцовых белил, свинцово-оловянистой желтой.

Инфракрасная спектроскопия. В этом методе используется явление специфического поглощения веществами ИК-излучения определенных длин волн. Поглощение излучения, проходящего через исследуемое вещество, записывают с помощью ИК-спектрофотометра в виде графика, отображающего зависимость степени поглощения от длины волны. Измерения обычно проводят в диапазоне 2,5—16 мкм или $4000—625 \text{ см}^{-1}$ **.

Фиксируемые в ИК-спектрах полосы поглощения обусловлены переходами между колебательными энергетическими уровнями в молекулах вещества. Положение полосы в ИК-спектре определяется в основном типом связи и массой колеблющихся групп: чем сильнее связь и меньше масса атомов, тем выше частота поглощения данной связи. Колебания связанных атомов в молекулах подразделяют на два основных типа: валентные и деформационные. При валентных колебаниях изменяются длины связей

* Для того чтобы раздвинуть дифракционные линии, избежать их наложения, можно использовать излучение с большей длиной волны (Fe- и Cr-излучение) и рентгеновские камеры с внутренним диаметром 114 мм.

** В спектроскопии для характеристики излучения часто используют волновое число — величину, обратно пропорциональную длине волны и выраженную в см^{-1} .

между атомами, при деформационных — главным образом углы между связями.

Полосы поглощения, обусловленные определенными группами атомов, называются характеристическими; они используются для идентификации этих групп в исследуемых соединениях. По набору характеристических полос колебаний в ИК-спектрах с помощью специальных таблиц можно определить наличие в веществе различных химических групп.

Пробы красочного слоя, взятые с произведений станковой или настенной живописи, обычно представляют собой комплекс разнообразных неорганических и органических соединений. Расшифровка ИК-спектра такой многокомпонентной пробы достаточно сложна, и по полученному ИК-спектру не всегда можно определить все компоненты пробы.

Гораздо проще расшифровывать ИК-спектр индивидуального вещества, например очищенного от других компонентов пробы пигмента. Однако и такое вещество не представляет собой, строго говоря, индивидуальное соединение, а чаще всего — естественную или искусственно приготовленную смесь разных материалов. Тем не менее по ИК-спектру пробы обычно можно сделать заключение о том, какие минералы преимущественно входят в состав пигмента.

Процедура анализа методом ИК-спектроскопии проста и не занимает много времени. Образец (1—3 мг вещества) растирают в агатовой ступке до порошкообразного состояния, после чего либо добавляют несколько капель вазелинового масла (реже силиконового, парафинового) и полученную суспензию зажимают между двумя пластинками хлористого натрия (NaCl), либо запрессовывают под давлением с порошком бромистого калия (на 1—2 мг вещества берут приблизительно 300 мг KBr) в таблетки с помощью специальной прессформы. Последний способ предпочтительнее, так как вазелиновое масло обладает собственным поглощением, которое накладывается на поглощение изучаемого вещества.

Обычно анализируют высушенные образцы, так как вода сильно поглощает излучение с длиной волны более 1,5 мкм. Поэтому диапазон работ с водными растворами вещества очень ограничен: используется только область 6,5—10,5 мкм (около 1540—950 см^{-1}). Присутствие воды в веществе может сильно исказить его истинный спектр и затруднить идентификацию в нем компонентов и химических групп. Кроме того, вода воздействует на материалы, из которых обычно изготавливают кюветы (NaCl , KBr и др.), а также на KBr , применяемый для приготовления таблеток.

Метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать вещества с аморфной или слабо выраженной кристаллической структурой, в частности глинистые минералы — основные компоненты многих земляных красок, что, учитывая малое количество исследуемого вещества, практически невозможно делать с помощью рентгенофазового анализа. ИК-спектроскопия дает также гораздо большую информацию о пигментах, чем традиционно применяемый в реставрационных и музейных лабораториях микрохимический анализ. По ИК-спектрам удается различать многочисленные сорта желтых, коричневых и красных природных пигментов, тогда как микрохимический анализ позволяет определить в них одни и те же элементы (железо, кремний, алюминий, кальций).

К настоящему времени изучено большое число как природных пигментов, так и промышленных смесей минералов и солей. (В табл. 12 приведены данные по наиболее подробно описанным и проанализированным пигментам, для каждого из которых перечислен набор волновых чисел характерных полос поглощения, а на рис. 46 в качестве примера представлены ИК-спектры некоторых из них.)

Следует подчеркнуть, что опубликованные разными авторами результаты анализов иногда трудно сопоставить, так как в одних и тех же минералах, использовавшихся в качестве пигментов, могут присутствовать разные примеси. С другой стороны, пигменты, получающие при исследовании одинаковое название в зависимости от способа приготовления, например марсы, могут состоять из разных компонентов. Кроме того, исследования часто проводятся на приборах, записывающих разные области спектра. Обычно, как уже говорилось, используют спектрофотометры с диапазоном $4000\text{—}625\text{ см}^{-1}$ или $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$, однако в этой области оксиды железа (обязательный компонент земляных пигментов), цинка, свинца, сульфат кадмия (кадмий) или сульфид ртути (киноварь) заметно не поглощают. Поэтому целесообразно записывать спектр излучаемого вещества также и в области $400\text{—}200\text{ см}^{-1}$, особенно важной при идентификации оксидов, сульфидов и глинистых минералов.

С помощью ИК-спектроскопии достаточно подробно изучены желтые и красные земляные пигменты. Они представляют собой смеси минералов, причем часто в их состав входят глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит и др.), карбонаты и органические вещества.

Желтые и красные природные земляные пигменты по минеральному составу часто сходны. Для них характерно поглощение в области $3717\text{—}3125\text{ см}^{-1}$ (область валентных колебаний гидроксильных групп). Если в ИК-спектре присутствуют две интенсивные полосы поглощения при 3717 и 3620 см^{-1} , это означает, что они содержат минералы каолинит или накрит (частые компоненты желтых природных пигментов, которые также входят в состав полимента). Если имеется только четкая полоса при 3620 см^{-1} , то желтый пигмент содержит минерал группы монтмориллонита. Поглощение в области $3205\text{—}3125\text{ см}^{-1}$ типично для всех желтых земляных природных пигментов, что обусловлено валентными колебаниями ОН-групп гидроокислов железа (в частности, минерала гетита). Чистый красный оксид железа (минерал гематит d — Fe_2O_3) поглощает только в длинноволновой области спектра (сильные полосы при 344 , 472 и 544 см^{-1}). Подробный анализ ИК-спектров в областях валентных ($1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($400\text{—}800\text{ см}^{-1}$) колебаний (области поглощения Si—O—Si и Si—O—Mg -групп) и $900\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ — область поглощения группы $(\text{Si—O})\text{—}(\text{Al, Fe})_{\text{VI}}$ — дает возможность точнее идентифицировать входящие в состав пигментов глинистые минералы. Спектры жженных природных пигментов отличаются от ИК-спектров исходных природных пигментов набором и интенсивностью полос. Благодаря этому метод ИК-спектроскопии позволяет отличать естественные земляные пигменты от подвергшихся термической обработке.

Некоторые пигменты других цветов также представляют собой смеси глинистых минералов и силикатов других классов. Например, зеленая (веронская) земля и другие пигменты, в состав которых входят гидрослюды, имеют ИК-спектры, в общих чертах напоминающие спектры природных желтых земляных пигментов (см. табл. 12 и рис. 46).

ИК-спектроскопия позволяет идентифицировать и некоторые полуорганические пигменты*, широко использовавшиеся в прошлом. ИК-спектры чистой зеленой нейтральной и сине-зеленой основной яри-медянки сходны. Для них характерно наличие интенсивной широкой полосы поглощения в области $1560\text{—}1610\text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями C=O -групп ионизированных карбоксилов. Различить обе соли удастся по

* В настоящем пособии термин «полуорганические пигменты» используется для обозначения медных солей органических кислот, чтобы отличить эти пигменты от органических красителей, используемых в качестве пигментов.

присутствию в спектре нейтральной яри-медянки дублета при 1045 и 1030 см^{-1} , которого нет в спектре основного пигмента. ИК-спектры резинатов меди — медных солей разных смоляных кислот — несколько отличаются друг от друга, но для всех резинатов характерна полоса при 1600 см^{-1} (колебания $\text{C}=\text{O}$ -групп ионизированных карбоксиллов), а для некоторых и полоса при $1525\text{—}1565\text{ см}^{-1}$. Однако идентифицировать яри-медянку и резинаты меди по ИК-спектрам не просто: во-первых, в ряде областей спектра поглощение этих пигментов почти одинаково, а во-вторых, похожие на них спектры имеют соли, образующиеся в результате взаимодействия компонентов связующих — жирных кислот или белков — с медьсодержащими пигментами.

ИК-спектроскопию используют и для обнаружения ряда красных (краплак, кошениль, кармин) и желтых (шафран) органических красителей, получаемых экстракцией материалов растительного или животного происхождения. ИК-спектры этих веществ сложны и для точной их идентификации необходимо привлекать другие методы исследования, в частности тонкослойную хроматографию.

На практике определение пигментов в пробах красок затруднено присутствием органических компонентов, особенно связующего.

Растровая (сканирующая) электронная микроскопия. Позволяет получать объемное изображение образца красочного слоя или грунта на телевизионном экране, которое можно фотографировать с помощью встроенной в прибор фотокамеры. Изображение формируется за счет вторичных и упругоотраженных электронов, возникающих при сканировании исследуемой поверхности электронным зондом — тонким пучком первичных возбуждающих электронов. Отклонение электронного пучка в электронно-лучевой трубке синхронизовано с движением электронного зонда. Изменение интенсивности сигнала (контраст изображения) при сканировании разных участков зависит от топографии поверхности образца и ее химического состава. Чтобы исключить влияние химического состава вещества, на поверхность образца напыляют тонкий слой хорошо проводящего материала, обычно золота.

Наглядное и легко интерпретируемое трехмерное изображение поверхности любых образцов, полученное с помощью растрового электронного микроскопа, даже при увеличениях $20\text{—}200\times$ намного выше по качеству, чем в оптическом микроскопе, вследствие более высокой разрешающей способности и глубины резкости. Увеличение электронного микроскопа можно плавно менять в диапазоне $20\text{—}400\,000\times$.

Этим методом обычно исследуют микропробы с линейными размерами $1\text{—}5\text{ мм}$, что определяется не возможностями метода, а удобством подготовки пробы. При исследовании многокомпонентных материалов живописи бывает полезна предварительная обработка пробы для избирательного удаления из нее некоторых компонентов или их модификации. Так, например, при изучении глинистых минералов целесообразно предварительно протравить пробу слабым раствором соляной кислоты, растворяющей карбонаты, а затем прогреть ее при температуре около 1000°C для удаления органических компонентов и некоторых сульфидов.

Растровая электронная микроскопия очень широко применяется для изучения композиционных материалов, в том числе проб красочного слоя и грунта, состоящих из минеральных компонентов и органического связующего. Возможности этого метода для технологического исследования делятся на экспериментально проверенные на материалах живописи, которые уже сейчас можно применять для анализа, и перспективные, еще не испытанные, но широко применяемые в других областях науки для исследования композиционных материалов.

Растровая электронная микроскопия позволяет наиболее просто, удобно и наглядно анализировать морфологические характеристики минеральных пигментов. С помощью этого метода можно изучать структуру поверхности красочного слоя, выявлять микротрещины, образование вторичных минералов при взаимодействии памятников с окружающей средой, обнаруживать начальные стадии биологического повреждения, а также проводить групповую или индивидуальную идентификацию минеральных компонентов по структурным особенностям и топографии индивидуальных зерен, что особенно хорошо удается, если зерна минералов в процессе приготовления пигмента из минерального сырья сохранили грани и углы кристаллов.

Применение этого метода позволяет получать информацию о видовом составе нанопланктона мела — остатков водорослей со скелетом из кальцита — и по этим данным определять геологическое, а иногда и географическое происхождение этого материала, широко используемого в качестве минерального наполнителя в грунтах. Наконец, это фактически единственный метод, позволяющий наглядно и весьма детально изучать красочный слой и грунт как композиционный материал, то есть исследовать структуру и взаимодействие минеральных пигментов и органических связующих, а также их распределение в красочном слое и грунте.

Рентгеновский микроспектральный (микрозондовый) анализ. Так же, как и в случае растровой электронной микроскопии, при исследовании методом рентгеновского микроспектрального анализа образец сканируется с помощью электронного микрозонда — пучка электронов диаметром до 1 мкм. Однако в последнем случае регистрируется характеристическое рентгеновское излучение, возникающее под действием сканирующего пучка электронов на поверхности образца и специфичное для каждого элемента. Его интенсивность зависит от содержания данного элемента на поверхности образца (исследование обычно проводится на шлифах поперечного сечения красочного слоя или шлифе, параллельном его поверхности). Специальные датчики избирательно регистрируют излучение каждого вида атома (обычно начиная с Na) и его интенсивность.

Современные рентгеновские спектральные микроанализаторы позволяют проводить исследование локального элементного состава в нескольких режимах. Электронный зонд можно фиксировать в определенной области поверхности образца и измерять интенсивность рентгеновского излучения исследуемого элемента, после чего в тех же условиях измерить интенсивность излучения эталонов с известным содержанием того же элемента и вычислить процентное содержание элементов в пигменте красочного слоя или в грунте. Можно также получить визуальную картину распределения элементов по поверхности образца. При этом яркость каждой точки изображения пропорциональна интенсивности излучения данного элемента, что позволяет судить о его концентрации.

Получая последовательно серию таких изображений в лучах разных элементов, можно анализировать качественный и количественный элементный состав индивидуальных зерен, а также распределение элементов в красочном слое или грунте. Электронный зонд, сканируя поверхность образца вдоль какой-либо линии, например перпендикулярно слоям на поперечном шлифе многослойной живописи, позволяет с помощью специального устройства регистрировать кривую распределения содержания любого элемента вдоль этой линии (рис. 47). Таким образом, метод микрозонда дает уникальные возможности для качественного и количественного анализов индивидуальных зерен компонентов микропробы живописи и для изучения их распределения в пределах каждого красочного слоя многослойной живописи.

Метод рентгеновской флуоресценции. Физические явления, лежащие в основе этого метода и микрозондового анализа, весьма близки. В данном методе для качественного элементного анализа образца используют характеристическое вторичное рентгеновское излучение — рентгеновскую флуоресценцию, возбуждаемую первичным рентгеновским излучением и регистрируемую с помощью специальных датчиков.

Количественный анализ проводят, сравнивая интенсивность излучения исследуемых элементов в образце и в эталонах с известным содержанием этих элементов. При исследовании элементного состава материалов живописи метод рентгеновской флуоресценции можно применять в двух вариантах.

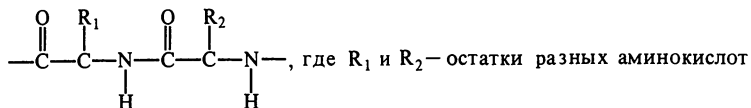
В первом варианте исследуют микропробы живописи на стандартных рентгеновских флуориметрах (VRA-20); во втором — исследование проводят на специально модифицированных приборах (например, БАРС), в которых источник возбуждающего рентгеновского излучения и датчик для регистрации рентгеновской флуоресценции смонтированы в отдельный портативный переносный блок, что позволяет анализировать элементный состав красочного слоя на площади 1—10 мм² непосредственно на произведении живописи. Приборы такого типа весьма полезны при предварительном технологическом исследовании и в процессе реставрации, так как по различиям в элементном составе минеральных пигментов на отдельных участках произведения можно быстро определить однородность красочного слоя или грунта, выявить наличие записей и т. д.

К преимуществам метода относятся сравнительная простота количественного анализа, возможность в одной пробе анализировать последовательно многие элементы, а также сохранение пробы, которая остается доступной для исследования другими методами. По чувствительности метод уступает нейтронно-активационному и спектральному, но превосходит рентгеновский микроспектральный.

6. Состав и исследование органических связующих

Вещества, применявшиеся в прошлом в качестве связующих, относятся к разным классам природных органических соединений: белкам, углеводам и липидам. В белковые связующие входят желатина (животный клей — рыбий, мездровый, пергаментный и т. п.), казеин молока, белок и белковая часть желтка куриного яйца, клейковина пшеничной муки. Углеводные связующие — это крахмал и камеди, а липидные — высыхающие растительные масла (льняное, ореховое, маковое и др.), воск и желток яйца, липидная часть которого составляет более 30 % всех компонентов.

Белковые связующие. Белки — это биополимеры, в состав которых входят двадцать обычных, так называемых белковых, аминокислот. Для всех них (кроме пролина и его производного — оксипролина) характерно наличие свободной карбоксильной ($-\text{COOH}$) и свободной амино- ($-\text{NH}_2$) групп. У пролина имеется замещенная α -аминогруппа, поэтому он представляет собой α -аминокислоту. Кроме того, каждая аминокислота содержит характерную R-группу. В белках аминокислоты соединены пептидной связью, образованной аминогруппой одной аминокислоты и карбоксил-ом другой:



Для каждого индивидуального белка характерны определенный набор входящих в его состав аминокислот и их процентное содержание. При изучении аминокислотного состава белка его сначала необходимо разру-

шить до смеси мономеров — аминокислот; обычно это делают с помощью гидролиза белка в кислой среде при высокой температуре. В ходе гидролиза белки постепенно расщепляются до пептидов — фрагментов белковых молекул разной длины, состоящих из различного количества аминокислот, и далее — до отдельных аминокислот.

В структурной организации белковых молекул выделяют четыре уровня: первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры. Последовательность аминокислот в полипептидной цепи, характерную для каждого белка, называют первичной структурой. Под вторичной структурой подразумевают пространственную конфигурацию, которой обладает полипептидная цепь. Наиболее частые варианты вторичной структуры — α -спираль и β -складчатая структура. α -спираль — это такое пространственное расположение полипептидной цепи, при котором она образует регулярную спираль с шагом 5,44Å и диаметром 10,5Å, причем на каждый виток спирали приходится по 3,7 аминокислотных остатков. β -складчатая структура — такое пространственное расположение полипептидной цепи, при котором формируется система параллельно и антипараллельно расположенных фрагментов одной или нескольких пептидных цепей. Под третичной структурой понимают способ укладки полипептидной цепи в компактную, плотную структуру, образованную как спирализованными, так и аморфными участками полипептидной цепи. Четвертичная структура характеризует способ объединения в одну функционально индивидуальную молекулу нескольких полипептидных цепей.

Нарушение уникальной первоначальной (нативной) структуры белковой молекулы — модификация вторичной, третичной или четвертичной структур, происходящая без разрыва пептидных связей, называется денатурацией. Механизм денатурации состоит в разворачивании полипептидной цепи, в результате чего образуются случайные хаотические петли и клубки, форма которых подвержена изменениям. В зависимости от степени нарушения нативной структуры белка денатурация бывает обратимой и необратимой.

Специфика работы с белковыми связующими заключается в том, что приходится иметь дело не с очищенными индивидуальными белками, как принято в белковой химии, а с их смесями, поскольку все эти связующие — многокомпонентные системы из разных белков или пептидов.

Желатина. Водорастворимый продукт, получаемый при длительном нагревании коллагена в воде, а также при обработке его кислотой или щелочью. Коллаген — это структурный белок соединительной ткани животных, основной органический компонент костей, сухожилий, связок, кожи. Коллаген имеет очень своеобразный аминокислотный состав: в нем содержится много оксипролина (7—12 %) и пролина (10—12 %), примерно одну треть всех аминокислот составляет глицин и отсутствуют такие аминокислоты, как цистин, цистеин, триптофан.

Если соединительную ткань экстрагировать холодным раствором нейтральных солей, то часть коллагена переходит в раствор в виде молекул тропоколлагена, состоящих из трех пептидных цепей, называемых α -цепями (две α_1 и α_2). Молекулярный вес каждой α -цепи равен приблизительно 100 000; аминокислотный состав двух α_1 -цепей сходен, третьей (α_2) — иной. В молекуле тропоколлагена три α -цепи переплетены друг с другом, образуя суперспираль.

Молекулы коллагена состоят из двух чередующихся областей: участков, образованных в основном нейтральными аминокислотами (аполярные зоны), и участков, в которых сконцентрированы преимущественно полярные аминокислоты (полярные зоны). Аполярные зоны состоят из регулярно повторяющихся триплетов, имеющих структуру (глицин-про-

лин-А) _п. В положении А, как правило, находятся остатки оксипролина или аланина; α_1 -цепь почти полностью состоит из таких триплетов. Полярные зоны молекул коллагена обогащены остатками гистидина, лизина, глутаминовой и аспарагиновой кислот. В полярных участках локализованы поперечные межцепочечные связи, стабилизирующие трехцепочечную структуру молекул тропоколлагена.

Характерная особенность коллагена — способность его молекул образовывать агрегаты — нити, из которых, в свою очередь, формируются более крупные нитевидные структуры — фибриллы. При нагревании коллагена до 62—65 °С в воде происходит сокращение фибрилл примерно до $1/3$ их первоначальной длины. При длительном кипячении наступает дальнейшая деструкция макромолекул, их частичный или полный распад на α , β и γ -компоненты. α -компонент — это смесь длинных α_1 - и α_2 -полипептидных цепей, β — димеры из двух α -цепей, соединенных редкими межцепочечными связями, а γ -компонент состоит из трех цепей, связанных немногочисленными поперечными связями. Молекулярный вес β - и γ -компонентов соответственно в два и три раза в среднем больше, чем α -компонента. Желатина, полученная вывариванием какой-либо ткани животного (например, кожи) в воде, содержит все три компонента; их соотношение зависит от использованной ткани, температуры и времени вываривания.

Не растворимый в воде коллаген можно перевести в растворимое состояние, то есть в желатину, с помощью обработки щелочью или кислотой. В промышленности распространен щелочной способ; в такой желатине преобладают α -компоненты, но присутствуют и агрегаты цепей. При кислотной обработке образуются обрывки β - и γ -компонентов с молекулярным весом 70 000—90 000. Желатина, полученная из плавательных пузырей осетров кислотным способом, имеет средний молекулярный вес 250 000. Аминокислотный состав желатины (табл. 13) практически не отличается от состава того коллагена, из которого она получена.

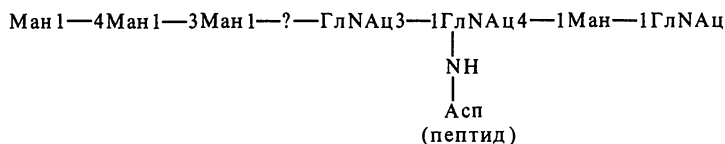
Казеин. Основной белковый компонент молока. Это фосфопротеид, в нем присутствует до 1 % фосфора в виде остатков фосфорной кислоты, соединенных сложнэфирной связью с серином, то есть в виде фосфосерина. Остатки фосфорной кислоты способны связывать ионы Ca^{2+} . Казеин — комплекс из нескольких компонентов, обозначаемых как α (смесь двух близких белков, α_{s1} и α_{s2}), β , γ - и κ -казеины. Молекулярный вес α_{s1} -казеина равен ~ 33 600, β - и γ ~ 25 000, κ ~ 20 000. Фракции α_{s1} , β и κ составляют соответственно 53—55 %, 29—30 % и 13—15 % казеинового комплекса, тогда как γ -казеина в нем содержится менее 3 %.

Каждая из фракций существует в нескольких вариантах. Фракции различаются по аминокислотному составу, однако во всех содержится много глутаминовой кислоты (до 18 %), а в β - и γ -казеинах — и пролина (до 17 %). Для суммарного препарата казеина коровьего молока характерны следующие величины: содержание глутаминовой кислоты составляет более 15 %, аспарагиновой — менее 8 %, аланина — менее 7 % (табл. 13). В молоке казеины находятся в виде макромолекулярных комплексов — мицелл из 130—130 000 субъединиц, к которым присоединены ионы Ca^{2+} . Мицеллы выпадают в осадок в результате жизнедеятельности молочнокислых бактерий — скисания или при добавлении к молоку кислоты. Компоненты казеина не растворимы в воде, но почти все хорошо растворяются в разбавленных растворах щелочей.

Белок и желток яйца. Белок и желток куриного яйца — сложные смеси разных соединений, химически белок и желток значительно различаются (табл. 14). Компоненты белка и желтка находятся частично в растворенном состоянии, частично в виде эмульсии.

В белковой части яйца содержится до 50 % всех белков яйца, представляющих собой крайне сложный комплекс совершенно несхожих белков, обладающих разными аминокислотным составом и свойствами.

До 60 % белков яйца приходится на овальбумин — водорастворимый белок с молекулярным весом 46 000. В состав альбумина входит много глутаминовой и аспарагиновой кислот, а также цистеина. Это фосфогликопротеид, в нем присутствует углеводный компонент (3,2 %), а часть остатков серина фосфорилирована. Углеводный компонент представлен слабоветвленным олигосахаридом, состоящим из остатков маннозы и аминосахарида N-ацетилглюкозамина:



Ман — манноза, ГлNAц — N-ацетилглюкозамин,
Асп — аспарагиновая кислота

При различных воздействиях, в частности при нагревании, овальбумин легко денатурирует, переходя в нерастворимое состояние.

Примерно по 15 % яичного белка составляют два других гликопротеида — кональбумин и овомукоид (молекулярный вес 87 000 и 28 000 соответственно). До 20 % веса овомукоида приходится на углеводный компонент. Пептидная цепь овомукоида соединена с тремя олигосахаридными цепями близкого состава: манноза, галактоза и N-ацетилглюкозамин находятся в них в соотношении 1 : 4 : 8. Отличительная особенность овомукоида заключается в том, что он не денатурирует при нагревании.

Большая часть остальных белков белка яйца (авидин и др.) — также гликопротеиды. Суммарный аминокислотный состав белков яичного белка характеризуется высоким содержанием аспарагиновой кислоты (более 8 %), треонина (3—4 %) и серина (около 10 %, табл. 13).

Белки, находящиеся в желтке яйца, обладают совершенно иными свойствами. На белки приходится одна треть всех органических веществ желтка, на долю липидов — две трети. В желтке они находятся в виде белковолипидного комплекса — взвешенных в жидкости частиц — гранул размером 0,025—0,150 мкм. Эти гранулы представляют собой агрегаты из двух белков — липовителлина и фосвитина, к которым присоединены молекулы липидов. Смесь липовителлина и фосвитина можно разделить путем ступенчатого добавления сульфата магния; белки выпадают в осадок в виде комплексов с ионами магния.

α - и β -липовителлины составляют до 70 % всех белков желтка. Они имеют одинаковый молекулярный вес (около 400 000) и легко диссоциируют на две субъединицы. Каждая субъединица, в свою очередь, состоит из двух полипептидных цепей — большой и малой (молекулярный вес 140 000 и 30 000 соответственно). Субъединицы липовителлинов связаны с липидными компонентами.

Фосвитин (около 16 % белков желтка) представляет собой белок, содержащий до 10 % (по весу) фосфора и полисахаридный компонент. В желтке присутствуют фосвитины двух типов с молекулярным весом примерно 28 000 и 34 000. Для этого белка характерен необычный аминокислотный состав: почти 50 % всех аминокислот в фосвитине представлено остатками серина, причем 94—96 % всех серилов фосфорилировано. Углеводный компонент фосвитина содержит глюкозу, галактозу, маннозу, глюкозамин, сиаловую кислоту (ацетилированное производное 9-углеродной кислоты).

В каждую субъединицу липовителлинового комплекса входят по две молекулы липовителлина и фосвитина, к которым присоединены приблизительно 50 молекул разных липидов желтка. Такие субъединицы объединяются в агрегаты, видимые под микроскопом как гранулы.

В водной фазе желтка находится несколько растворимых в воде и солевых растворах белков, основные из которых ливетины. α -ливетин, β -ливетин и γ -ливетин составляют 32, 35 и 31 % всех растворимых белков желтка; их молекулярный вес равен 70 000, 42 000 и 150 000 соответственно. При нагревании эти белки легко денатурируют (свертываются). α -ливетин способен димеризоваться за счет остатков цистеина; в присутствии ионов ртути образуются межмолекулярные -S-Hg-S-мостики. α -ливетин способен связывать различные анионы. Все ливетины — гликопротеиды, содержат углеводный компонент. В молекулах других растворимых белков желтка — трансферрина, флавопротеида — содержатся ионы двухвалентных металлов. Для суммарного аминокислотного состава белков желтка характерны следующие величины: аспарагиновой кислоты более 8 %, треонина 5—8 %, серина 12 % (табл. 13).

Клейковина. Комплекс белков муки, составляющий примерно 16 % ее веса, основной же компонент муки (70 %) — полисахарид крахмал. После экстракции крахмала водой остается сложный белковый комплекс, обладающий сильной клеящей способностью. Белки клейковины традиционно делят на два компонента — глиадины и глюteniны. Глиадины растворимы в 70 %-ном этаноле, их аминокислотный состав характеризуется высоким содержанием пролина (до 14 %) и глутаминовой кислоты (более 40 %). Глутенины состоят из комплекса белков, молекулы которых соединены дисульфидными связями. Глутенины растворимы в щелочных растворах, они обладают необычайно сильными клеящими свойствами.

Углеводные связующие. К углеводам (сахарам) относят органические соединения, большинство которых имеет эмпирическую формулу $C_n(H_2O)_n$. Простые сахара — моносахариды — характеризуются тем, что их нельзя гидролизовать до еще более простых сахаров. Они могут образовывать полимерные соединения — полисахариды; типичные полисахариды — крахмал и камеди растений.

Крахмал. Гомополимер, состоящий из остатков α -D-глюкопираноз; при гидролизе крахмала образуется глюкоза. Он состоит из двух компонентов — амилозы (24 %) и амилопектина (76 %).

Молекулы амилозы имеют прямую, почти неразветвленную структуру; остатки глюкозы связаны гликозидными связями между первым и четвертым атомами углерода. Число остатков глюкозы в зависимости от источника выделения амилозы варьирует. Средний молекулярный вес амилозы равен 100 000—400 000. Молекулы амилозы образуют спираль диаметром около 10 Å, на один виток спирали приходится шесть-семь остатков глюкозы. Амилоза хорошо растворяется в теплой воде. Она окрашивается йодом в синий цвет, причем молекулы йода располагаются внутри спирализованных полиглюкозидных цепей.

Молекулы амилопектина разветвлены, для главной цепи характерны α -1,4-связи, а боковые цепи присоединены α -1,6-связями. В целом молекулы построены как бы из сочетаний гроздьев. Количество остатков глюкозы в амилопектине на порядок больше, чем в молекулах амилозы; молекулярный вес амилопектинов различных крахмалов превышает $20 \cdot 10^6$. Амилопектин имеет в своем составе до 0,25 % фосфора, он плохо растворим в воде и образует коллоидные мицеллярные растворы, которые окрашиваются йодом в красно-фиолетовый цвет.

Соотношение содержания амилозы и амилопектина в крахмалах чаще всего колеблется от 1:6 до 1:3, однако в крахмалах некоторых расте-

ний амилоза вообще отсутствует. Соотношение обоих компонентов зависит от вида растения и от органа растения, из которого выделен крахмал.

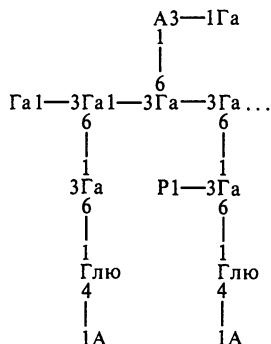
Отличие крахмала от других растительных полисахаридов заключается в том, что в тканях растений он присутствует в виде отдельных зерен. Размер и форма этих зерен характерны для вида растения. Зерна состоят из ряда концентрических слоев. В зернах макромолекулярные цепи амилозы и амилопектина образуют складчатые структуры, причем молекулы амилозы располагаются в основном в центральной части зерен, амилопектина — преимущественно в наружной.

В холодной воде зерна крахмала не растворимы, при повышенной температуре (55—80 °С) они настолько набухают, что распадаются, образуя коллоидный раствор крахмала. Полученные кипячением водные растворы крахмала постепенно становятся мутными. При этом длинные линейные молекулы амилозы агрегируют и формируется плохо растворимый осадок. Такие частично агрегированные растворы обладают менее клеящими свойствами, чем молекулярно растворенные крахмалы.

Камеди. Гетерополисахариды, состоящие из остатков разных типов моносахаридов (табл. 15). Камеди образуются на поврежденных участках растений в виде стекловидных затвердевающих выделений. Общее свойство камедей — их способность набухать в воде, образуя гели — клейкие или слизистые растворы. Необходимо учитывать, что каждая камедь представляет собой не один какой-то чистый полисахарид, а смесь полисахаридов сходного состава, причем состав камеди одного и того же растения может несколько меняться в зависимости от климата местности или времени года. Кроме того, состав камеди, использованной для приготовления связующего, в некоторых случаях меняется в силу того, что часто не вся камедь растворяется в воде.

Гуммиарабик, или аравийская камедь, — высохший сок разных видов акаций, в основном *Acacia senegal*, *A. arabica* (семейство Leguminosae, порядок Fabales), произрастающих в Северной Африке и на Ближнем Востоке. Гуммиарабик легко растворяется в теплой воде, его растворы имеют высокую вязкость. Молекулы аравийской камеди состоят из D-галактозы, L-рамнозы (гексозы), L-арабинозы (пентозы) и D-глюкуроновой кислоты (табл. 15). Наличие последней является причиной того, что водный раствор камеди имеет низкое значение pH. Такой естественной кислотности достаточно для поддержания слабого аутогидролиза, особенно при длительном нагревании — то есть для постепенного расщепления гуммиарабика на моносахариды.

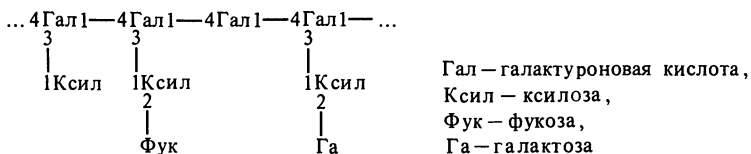
Молекулы гуммиарабика разветвлены, различные моносахариды связаны 1,3-, 1,4- и 1,6-глюкозидными связями:



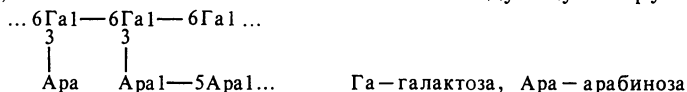
А — L-арабиноза,
 Га — D-галактоза,
 Глю — D-глюкуроновая кислота,
 Р — L-рамноза

Молекулярный вес макромолекул гуммиарабика находится в пределах 200 000—1 000 000, молекулы имеют спиральную структуру. Как и в случае амилопектина, клеящие свойства гуммиарабика обусловлены сильной разветвленностью макромолекул.

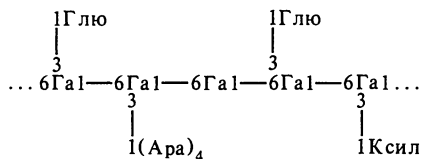
Трагакант — камедь, образующаяся на ветвях кустарников рода *Astragalus* (также семейство Leguminosae), растущих в основном в Малой Азии и Иране. В воде эта камедь набухает и частично растворяется. Водорастворимая фракция составляет лишь 30—40 % веса всей камеди и в основном состоит из трагакантина или трагакантовой кислоты; нерастворимая в воде часть носит название бассорина. Раствор трагакантина имеет высокую вязкость. В трагакантовую кислоту входят D-галактуроновая кислота (43 %), D-ксилоза (40 %), L-фукоза (10 %), D-галактоза (4 %). Макромолекулы трагакантина разветвлены, моносахариды соединены 1,2-, 1,3- и 1,4-связями:



Средний молекулярный вес трагакантовой кислоты равен примерно 840 000. Кроме трагакантина, в растворимой фракции трагаканта присутствует арабиногалактан, состоящий из L-арабинозы (75 %), D-галактозы (12 %), D-галактуроновой кислоты (3 %) и L-рамнозы (следовые количества). Основной его компонент имеет следующую структуру:



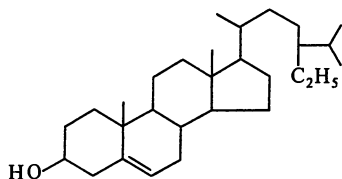
Камеди плодовых деревьев, относящихся к подсемейству сливовых (семейство Rosaceae, порядок Rosales) — вишни *Prunus* (*Cerasus*) *vulgaris*, сливы *P. domestica* и других, — также растворимы в воде и образуют вязкие клеящие растворы. Их состав несколько различается (табл. 15), однако принцип строения основного компонента примерно одинаков: главная цепь состоит из остатков D-галактозы (Га), соединенных 1,6-глюкозидными связями; к главной цепи с помощью 1,3-связей присоединены остатки D-глюкуроновой кислоты (Глю), D-ксилозы (Ксил) и L-арабинозы (Ара):



Молекулярный вес этого компонента равен примерно 700 000. В природных камедях карбоксильные группы остатков глюкуроновой кислоты соединены с неорганическими основаниями. Как и в других камедях, клеящие свойства камедей плодовых деревьев объясняются разветвленностью макромолекул, входящих в их состав полисахаридов.

Водорастворимые полисахариды, экстрагируемые из семян, в частности семян льна, и из других частей растений, имеют условное название «слизи». Их растворы затвердевают долго, хотя и обладают значительной вязкостью. Химически слизи отличаются от камедей тем, что последние являются высокозаряженными полиэлектролитами, тогда как макромолекулы слизей почти полностью лишены карбоксильных групп, поскольку в их состав входит мало остатков уроновых кислот. При полном кислотном

В стеринах при третьем атоме углерода находится гидроксильная группа, при семнадцатом — разветвленная алифатическая цепь из 8 или более числа атомов. Основные стериновые компоненты масел — β -ситостерин, стигмастерин и кампестерин; они составляют в льняном, ореховом и маковом маслах соответственно 43,4, 67,5 и 61,6 %; 19,2, 11,2 и 16,5 %; 4,5, 1,4 и 4,2 %. Формула β -ситостерина следующая:



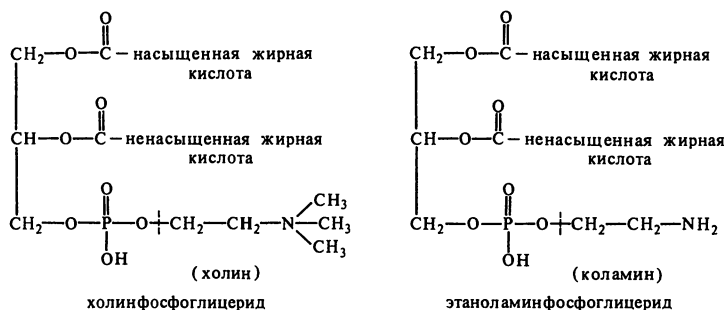
В состаренных маслах эти компоненты обнаруживаются почти исключительно в составе зеленой краски, приготовленной из яри-медянки.

Состав растительных масел (количественное соотношение компонентов) может сильно колебаться в зависимости от климатических условий, в которых росли растения, и ряда других факторов.

В чистом виде растительные масла использовались для приготовления масляных красок; помимо того из масел готовили покровные лаки. Для этого масло (обычно льняное) в чистом виде или со смолами проваривали при температуре 250—270 °С с сиккативами — минеральными солями, оксидами и гидрооксидами свинца (например, со свинцовыми белилами), кобальта, марганца, цинка. Получаемые таким путем олифы имеют темно-коричневый цвет и в отличие от свежих непроваренных масел плохо растворяются в органических растворителях — ацетоне, бутаноле. При варке масла в нем происходит частичная полимеризация жирнокислотных компонентов — процесс, во многом сходный с реакциями, протекающими при высыхании масла.

Липиды желтка куриного яйца. Представляют собой гетерогенную смесь разных веществ: простых липидов, жиров и сложных фосфолипидов (фосфоглицеридов), стероидов, цереброзидов и других соединений (табл. 17). Жиры желтка состоят из триглицеридов насыщенных (пальмитиновой C_{16} , стеариновой C_{18} , миристиновой C_{14}) и ненасыщенных (олеиновой C_{18} , линолевой C_{18}) кислот. Первые составляют 66 % всех кислот, вторые — 34 %.

Фосфоглицериды — это эфиры глицерина с жирными кислотами и фосфорной кислотой, к которой присоединен аминокислотный спирт — холин в случае холинфосфоглицерида (старое название — олецитин) или коламин — в случае этаноламинофосфоглицерида (старое название — кефалин):

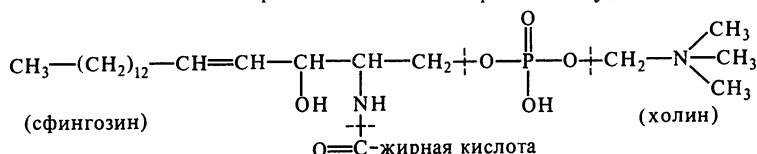


Из жирных кислот в состав холинфосфоглицерида входят олеиновая (C_{18} , одна двойная связь, 43 % всех кислот), пальмитиновая (C_{16} , насыщенная, 32 %), клуподоновая (C_{22} , пять двойных связей, 13 %), линолевая (C_{18} , три двойные связи, 8 %), стеариновая (C_{18} , насыщенная,

4 %), арахидоновая (C₂₀, четыре двойные связи, следовые количества), в состав этаноламинфосфолипидов — стеариновая и арахидоновая.

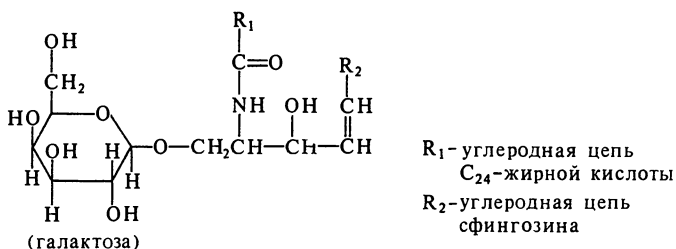
Чистые фосфолипиды представляют собой белые воскообразные вещества. На воздухе они темнеют в результате сложных химических превращений, связанных со способностью их ненасыщенных жирнокислотных компонентов образовывать под действием атмосферного кислорода различные соединения перекисного типа. Из всех липидов фосфолипиды обладают наиболее выраженными полярными свойствами. Они растворимы в большинстве неполярных растворителей, содержащих немного воды; лучше всего фосфолипиды экстрагируются смесью хлороформа со спиртом. В чистом этаноле холинфосфолипид растворяется хорошо, тогда как этаноламинфосфолипид практически не растворим. В воде фосфолипиды образуют мицеллы, в которых углеводородные «хвосты» молекул обращены внутрь и образуют непрерывную углеводородную фазу, а гидрофильные «головы» направлены наружу в воду.

До 1 % липидов желтка приходится на сфингомиелин, в котором жирные кислоты и холин присоединены к сфингозину, а не к глицерину:



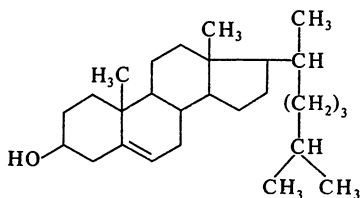
Из жирных кислот в состав сфингомиелина входят лигноцериновая (насыщенная C₂₄), цереброновая (окисленная лигноцериновая) и стеариновая (насыщенная C₁₈).

Небольшую часть липидного комплекса желтка составляют гликолипиды (то есть липиды, соединенные с углеводным компонентом) цереброзиды — френозин и керазин, имеющие следующее строение:



В состав цереброзидов обычно входят насыщенные цереброновая и лигноцериновая кислоты, состоящие из 24 атомов углерода.

Кроме перечисленных выше соединений в состав липидного комплекса входят стеринны (около 5 %), из них треть приходится на долю холестерина, имеющего формулу



Холестерин может находиться как в свободном, так и в этерифицированном состоянии. Кристаллический холестерин представляет собой белое, оптически активное вещество, плавящееся при 150 °С. Он не растворим в воде, но легко экстрагируется из желтка хлороформом, эфиром, бензолом, горячим

этанолом. При смешивании с триглицеридами и фосфолипидами холестерин придает смеси способность поглощать воду. Согласно некоторым данным, при длительном естественном старении холестерин и другие стерины желтка постепенно разрушаются.

Как уже было сказано, в желтке все липиды ассоциированы с белками, образуя субъединицы липовителлинового комплекса.

Пчелиный воск. Вырабатывается пчелами *Apis mellifera*, состоит главным образом из сложных эфиров высших жирных кислот с четным числом атомов углерода ($16-36$) и высокомолекулярных одноатомных спиртов. До 60 % всех связанных кислот приходится на пальмитиновую (насыщенная C_{16}) и до 10 % — на тетракозеновую (C_{24} , одна двойная связь) кислоты. Кроме того, в пчелином воске присутствуют в свободном состоянии высокомолекулярные спирты (особенно мелиссиловый $C_{31}H_{63}OH$), жирные кислоты ($C_{22} - C_{36}$), углеводороды с нечетным числом углеродных атомов ($C_{15} - C_{33}$) и небольшое количество высокомолекулярных кетонов. Пчелиный воск обладает очень постоянным составом и свойствами (температура плавления $60-65^\circ C$, растворим в органических растворителях) независимо от того, где был собран. Практически все компоненты воска растворимы в таких растворителях, как хлороформ, тогда как в спиртах часть высокомолекулярных эфиров, особенно пальмитиново-мирициловый эфир $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$, остается нерастворимой.

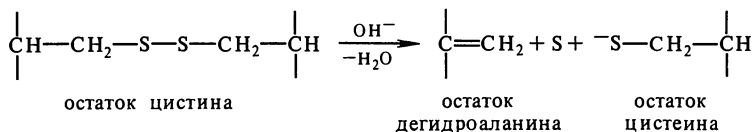
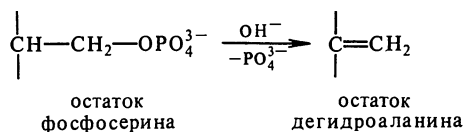
Согласно античным рецептам, перед смешиванием воска с пигментами его предварительно проваривали с раствором соды, углекислого калия или морской водой; такой воск носил название пунического. В пуническом воске присутствуют мыла — натриевые или калиевые соли жирных кислот, получившиеся при проваривании.

Кроме пчелиного воска в составе материалов произведений искусства могут встретиться ланолин — жир овечьей шерсти, карнауба — твердый растительный воск, использовавшийся художниками с начала XIX века, и церезин — очищенный с помощью серной кислоты и обесцвечивающих веществ озокерит (горный воск). Ланолин представляет собой смесь жирнокислотных эфиров двух стеринов — ланостерина и агностерина, структура молекул которых сходна со структурой холестерина. Карнауба выделяется на поверхности листьев бразильской пальмы *Copernicia prunifera*; как и другие растительные воски, это смесь эфиров жирных кислот и спиртов, содержащих от 26 до 34 атомов углерода. Озокерит — природная смесь твердых насыщенных углеводородов — бывает желтого, бурого и зеленоватого цветов.

Старение связующих. Кроме того, что практически все органические связующие в составе материалов живописи — смесь индивидуальных соединений, это вещества, прошедшие процесс естественного старения. Хотя этот процесс почти не изучен и детали его мало известны, некоторое общее представление о нем составить можно.

Изменения свойств и состава связующих происходят в несколько этапов. Уже при приготовлении красок некоторые белки необратимо денатурируют, переходя в нерастворимое состояние. Так, при разбавлении водой и интенсивном перемешивании яичного белка часть овальбумина выпадает в осадок. Казеин и белки желтка в контакте с неорганическими пигментами могут образовывать комплексы с двухвалентными катионами, также осаждаясь при этом.

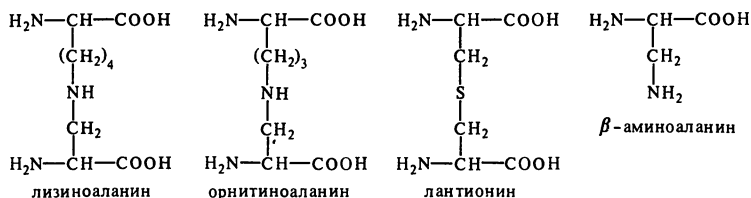
Более того, для перевода казеина в растворимое состояние необходима щелочная среда ($NaOH$ или NH_4OH); в этих условиях происходит превращение фосфорилированных аминокислот (в основном серина) и цистеина (или цистина) в дегидроаланин:



Далее дегидроаланин может взаимодействовать с остатками лизина:



Поэтому в кислотных гидролизатах белков, предварительно длительно находившихся в щелочных условиях, могут присутствовать нехарактерные для белков аминокислоты — продукты гидролиза производных лизина:



Разнообразные процессы изменений свойств белковых связующих протекают при высыхании красочного слоя. Относительная концентрация неорганических ионов-компонентов пигментов по мере высыхания краски резко возрастает, что влечет за собой усиленное образование комплексов белков с катионами. Кроме того, испарение воды приводит к изменению пространственного расположения полипептидных цепей, изменяется конформация молекул и зачастую происходит необратимая денатурация белков. При такой денатурации часть внутримолекулярных нековалентных связей разрывается, другие же связи, наоборот, образуются в нехарактерных для исходного белка местах. Со временем постепенно наступает относительная стабилизация структуры высохших белков, причем такие белки имеют свойства, отличающиеся от исходных.

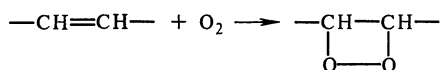
В ходе естественного старения из желатины, находящейся в длительном контакте с воздухом, необратимо удаляется большая часть молекул воды. Этот процесс сопровождается образованием внутри- и межцепочечных связей, в результате чего такая желатина становится не растворимой в воде.

Присутствие в белковых связующих других органических компонентов — углеводов, липидов — приводит к усложнению процессов, протекающих при высыхании и последующем старении красочного слоя. В яичном желтке или в эмульсионных связующих образуются окисленные продукты липидов — свободные радикалы * (LO·, LOO·, L, где L — липид), которые могут взаимодействовать с молекулами белков, в результате чего последние становятся способными к полимеризации:

* Свободные радикалы — реакционноспособные неустойчивые частицы с неспаренными электронами на внешних атомных или молекулярных орбитах.

начавшись, реакции протекают до тех пор, пока не сформируется нерастворимая пленка (в случае льняного масла называемая линоксином).

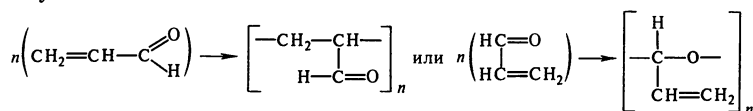
Одна из основных реакций первых этапов высыхания — образование пероксидов при окислении кислородом воздуха остатков ненасыщенных жирных кислот триглицеридов:



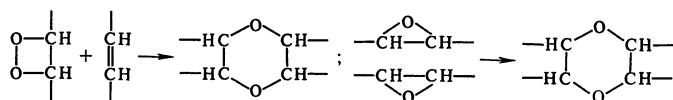
Такие пироксиды, в свою очередь, могут превращаться в эпокси-форму $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$, в спирты и альдегиды. В результате преобразований

пероксидов образуется дегидратированный глицерин — акролеин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, присутствующий в большом количестве в высыхающем слое масляной краски.

В дальнейшем акролеин частично испаряется из масляной пленки, частично полимеризуется, частично вступает в реакции с компонентами высыхающего масла. Процесс полимеризации акролеина может протекать по-разному:



Образующиеся при окислении масел пероксиды могут реагировать с остатками непредельных жирных кислот глицеридов, при этом возникают диоксановые кольца между различными цепями кислот:



Значительное участие в образовании масляной пленки принимают реакции, аналогичные полимеризации виниловых соединений.

Образующиеся при высыхании растительных масел полимерные пленки не растворимы в органических растворителях, а с течением времени они становятся все более твердыми. В таких пленках всегда присутствует постоянное количество глицерина (7—9 % общего веса пленки), который играет роль пластификатора, поэтому даже очень сильно состарившиеся пленки высохшего масла обладают довольно большой пластичностью.

При гидролизе масляных пленок жирные кислоты с двумя и тремя двойными связями — линолевая и линоленовая (C_{18}) не обнаруживаются, в ходе окислительных процессов они распадаются до азелаиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Кроме большого количества азелаиновой кислоты, в таких гидролизатах присутствуют две насыщенные кислоты — пальмитиновая (C_{16}) и стеариновая (C_{18}). По соотношению последних удастся идентифицировать разные масла: в льняном масле отношение содержания первой к количеству второй находится в пределах 1,1—2,1, в ореховом — 2,3—3,4, в маковом — 3,6—5,3.

Процессы, протекающие при высыхании липидов желтка, во многом сходны с происходящими при окислении и полимеризации масел, поскольку в их состав входит много ненасыщенных жирных кислот. Как уже было отмечено, фосфоглицериды желтка — холинфосфоглицерид и этаноламинфосфоглицерид — на воздухе быстро темнеют из-за окисления жирнокислотных компонентов. При высыхании желтка полимеризуются как

разнообразные липиды, так и белки в результате описанных выше реакций. Могут происходить и другие реакции, в частности между свободной аминогруппой этаноламинфосфоглицерида и цепями ненасыщенных жирных кислот. Стерины также окисляются при высыхании и старении желтковой пленки, причем холестерин легко самоокисляется. При гидролизе высохшей состарившейся пленки желтка образуются в основном пальмитиновая и стеариновая кислоты, в меньшем количестве — содержащая одну двойную связь олеиновая кислота (C_{18}) и очень небольшое количество (в отличие от состарившихся растительных масел) азелаиновой кислоты.

Многие процессы, протекающие в пленке высыхающего масла или желтка, активизируются в присутствии пигментов, содержащих ионы Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mg^{2+} . Соединения ртути (киноварь HgS) замедляют скорость высыхания масел. В зеленой краске, приготовленной из пигмента яри-медянки, окислительные процессы ингибируются: из состаренных образцов яичной темперы удастся извлечь значительные количества холестерина, из образцов масляной краски — относительно большое количество олеиновой кислоты.

Окисление компонентов связующих происходит не только в результате взаимодействия с кислородом воздуха, но также из-за фотохимических реакций. Если масляная краска высыхает при интенсивном освещении, то со временем она сильно желтеет. Фотоиндуцируемая деградация белковых связующих происходит в присутствии пигментов, служащих фотосенсибилизаторами. Среди таких пигментов можно назвать цинковые белила ZnO , легко поглощающие ультрафиолетовые лучи, и органические красители. В белках фотоокислению подвергаются в основном остатки гистидина, триптофана, тирозина, метионина, цистина, цистеина. Действие света на связующее красочного слоя сильно уменьшено в том случае, когда красочный слой покрыт лаком.

Таким образом, приступая к анализу связующих, необходимо помнить, что суммарный состав аминокислот (в белковых связующих) и моносахаридов (в углеводных) мало меняется в процессе старения, в то время как состав масляных связующих изменяется кардинально.

Микрохимический анализ связующих. Микрохимические реакции позволяют различить отдельные классы связующих, а в некоторых случаях — определить то или иное конкретное вещество. Вместе с тем микрохимический анализ в комплексе лабораторного исследования живописи должен рассматриваться лишь как метод предварительного изучения, позволяющий правильно построить дальнейший ход экспериментов с привлечением более совершенных методов исследования.

В литературе описано много реакций, позволяющих идентифицировать разные классы биоорганических соединений. Однако большинство реакций дают положительные результаты только с чистыми соединениями (белками, аминокислотами, углеводами и т. д.). Присутствие же в пробе неорганических компонентов осложняет применение ряда методик. Приведенные ниже реакции дают наиболее воспроизводимые результаты при анализе образцов, взятых с произведений живописи.

Микрохимические реакции проводят в фарфоровых тиглях или на фарфоровых черепках. Хранить реактивы, применяемые для микрохимического определения связующих, следует в темном месте; лучше пользоваться свежеприготовленными реактивами. Но в любом случае перед проведением исследования необходимо проверить реактивы на образцах чистого связующего, а также провести контрольный опыт с чистым растворителем (так называемый холостой опыт), чтобы убедиться в том, что сами реактивы не дают неспецифических реакций при отсутствии в пробе исследуемого вещества.

Определение белкового связующего. При исследовании белковых связующих прежде всего проводят характерные для белков групповые реакции.

Биуретовая реакция. Универсальна для всех белков, так как с ее помощью выявляют пептидные связи. Механизм биуретовой реакции заключается в способности пептидных связей в щелочной среде образовывать с сульфатом меди комплексные соединения, цвет которых зависит от длины полипептидной цепи.

Ход работы. Каплю реактива наносят на сухой исследуемый образец. Через 1—2 минуты после нагревания при температуре 40—50 °С образец окрашивается в фиолетовый цвет. Следует избегать слишком сильного нагревания образца, так как при этом может образоваться окись меди CuO черного цвета, что может привести к маскировке характерной окраски пробы.

Реактивы: 5 %-ный водный раствор CuSO_4 , 2,5 н NaOH .

Реакция с нингидрином. Характерна для свободных α -аминокислот, образующихся после гидролиза белка. В результате реакции происходит образование газообразного CO_2 , аммиака и альдегида. Появление сине-фиолетовой окраски обусловлено тем, что образующийся на первом этапе реакции аммиак вступает во взаимодействие с продуктом восстановления нингидрина и второй молекулой нингидрина, в результате чего формируется сине-фиолетовый комплекс (пурпур Рузманны).

Ход работы. Пробу нагревают при температуре 90—100 °С в 3—4 каплях соляной кислоты в течение 10—15 минут на электрической плитке, поддерживая постоянный объем жидкости в тигле. При этом происходит частичный гидролиз белков. Затем жидкость осторожно, чтобы не перегреть образец, выпаривают, добавляют 1 каплю реактива и пробу нагревают до температуры 60—80 °С. Через 2—3 минуты появляется сине-фиолетовая окраска раствора или крупинки пробы.

Реактивы: 6 н HCl , нингидриновый реактив (2,5 г нингидрина, 5 мл ледяной уксусной кислоты, 20 мл дистиллированной воды, 475 мл ацетона).

Реакция с реактивом Гернгросса—Фосса—Гернфельда. Специфическая реакция на тирозин.

Ход работы. К пробе добавляют 3—4 капли соляной кислоты и нагревают на электрической плитке в течение 10—15 минут при температуре 90—100 °С. По мере испарения жидкости добавляют соляную кислоту, поддерживая общий объем постоянным. Затем кислоту выпаривают, к пробе добавляют каплю дистиллированной воды, каплю реактива Гернгросса—Фосса—Гернфельда и каплю концентрированной HNO_3 . В присутствии белка после слабого нагревания при температуре 40—50 °С в течение 1—2 минут появляется красно-фиолетовое окрашивание раствора или крупинки пробы.

Реактивы: 6 н HCl , реактив Гернгросса—Фосса—Гернфельда (0,1 %-ный раствор α -нитрозо- β -нафтола в 75 %-ном этаноле, концентрированная HNO_3).

Реакция на присутствие оксипролина. Используется для определения желатин.

Ход работы. Пробу помещают в фарфоровый микротигель и гидролизуют в соляной кислоте на электрической плитке при температуре 90—100 °С в течение 10—20 минут, поддерживая постоянным объем жидкости в тигле. Затем соляную кислоту нейтрализуют добавлением NaOH до нейтральной реакции (рН раствора определяют с помощью индикаторной бумаги) и прибавляют 1—2 капли CuSO_4 и NaOH до выпадения голубого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, пробу подогревают 3—5 минут при температуре 40—60 °С, затем прибавляют 1—2 капли H_2O_2 и снова нагревают до 70—80 °С. Процесс проводят до полного разрушения пероксида водорода. Об окончании реакции судят по прекращению выделения пузырьков кислорода. Пероксид водорода должен быть удален полностью, так как в противном случае остатки его обесцветят характерную окраску, возникшую в результате реакции. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют к нему 4 капли H_2SO_4 и 2 капли парадиметиламинобензальдегида. В результате проведенной реакции при наличии в пробе оксипролина раствор или крупинка пробы приобретает розовый цвет. При проведении этой реакции необходим контрольный опыт с использованием чистой желатин, так как недостаточно точное выполнение данной реакции может привести к отрицательному результату даже при наличии в пробе оксипролина.

Реактивы: 6 н HCl , 0,05 М CuSO_4 , 2,5 н NaOH , 6 %-ный H_2O_2 , 3 н H_2SO_4 , 5 %-ный п-диметиламинобензальдегид в н-пропаноле.

Определение углеводных связующих.

Реакция с фенолом и серной кислотой. Групповая реакция на полисахариды, позволяющая определять полимерные углеводы без предварительного расщепления до моносахаридов. В присутствии серной кислоты и фенола олиго- и полисахариды приобретают желто-коричневую окраску. Участвующая в реакции серная кислота высвобождает карбонильные группы моносахаридных остатков, обуславливающие их восстанавливающие свойства.

Ход работы. К исследуемой пробе добавляют 2—3 капли дистиллированной воды, 1 каплю водного раствора фенола и 4 капли серной кислоты. При этом крупинка пробы окрашивается в желто-коричневый цвет.

Реактивы: 5 %-ный водный раствор перегнанного фенола, концентрированная H_2SO_4 . Реакция с 2, 3, 5-трифенилтетразолийхлоридом (метод Файербриджа, Уиллиса и Бута). Групповая реакция на присутствие углеводов, позволяющая определять восстанавливающие сахара. В связи с этим необходимо предварительно провести гидролиз полисахарида до образования мономеров.

Ход работы. Пробу нагревают при температуре 90—100 °С на электрической плитке в 3—4 каплях дистиллированной воды с добавлением 1—2 капель соляной кислоты в течение 10—15 минут. Затем раствор выпаривают, добавляют каплю дистиллированной воды, каплю NaOH , 1—2 капли 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида и 1 каплю уксусной кислоты. После нагревания при температуре 50—60 °С через 1—2 минуты появляется красное окрашивание раствора или крупинки пробы. Следует иметь в виду, что при слишком сильном нагревании пробы сам реактив окрашивается в красный цвет. Поэтому в данном случае необходимо обязательно проводить холостой опыт.

Реактивы: 6 н HCl , 2 н NaOH , 0,3 %-ный водный раствор 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида, 2 н CH_3COOH .

Реакция с реактивом Люголя. Специфическая реакция на крахмал и декстрины (продукты частичного гидролиза крахмала).

Ход работы. Пробу нагревают на электрической плитке при температуре 60—70 °С в течение 1—2 минут в 2—3 каплях дистиллированной воды с добавлением 1 капли соляной кислоты, а затем к раствору добавляют реактив Люголя. В присутствии крахмала появляется фиолетовое окрашивание, в присутствии декстринов — красное. При реакции с состаренным крахмалом может происходить лишь слабое неспецифическое красно-коричневое окрашивание исследуемого вещества. Кроме того, появление в результате реакции красного окрашивания может быть также связано не с присутствием декстринов в пробе, а с наличием слабого окислителя в растворе.

Реактивы: 6 н HCl , реактив Люголя (10 %-ный раствор KJ и 1 %-ный спиртовой раствор J_2).

Определение липидов. Для выявления липидных связующих — высыхающих растительных масел и желтка (липидной части) — проводят реакцию омыления, при которой в ходе гидролиза липиды распадаются на глицерин и жирные кислоты.

Ход работы. К сухой пробе прибавляют раствор NaOH и процесс омыления наблюдают под микроскопом в отраженном свете на темном фоне. Продукты омыления отделяются от образца в виде прозрачных хлопьев.

Реактивы: 2,5 н NaOH в 30 %-ном этаноле.

Определение смол. Проводят с помощью реакции Либермана—Шторха.

Ход работы. К пробе добавляют 2 капли уксусного ангидрида и 2 капли концентрированной серной кислоты. При этом раствор приобретает характерную для смол окраску разных оттенков: в присутствии свежей канифоли он становится розово-фиолетовым, шеллака — слабо-зеленым, даммары — темно-красным, копала — красно-коричневым и т. д. В присутствии янтаря при этой реакции возникает слабо-розовое окрашивание. Необходимо учитывать, что при проведении этой реакции с состаренными смолами появляется лишь грязновато-коричневая окраска. Реакция не является специфической, так как красно-коричневое окрашивание раствора возникает и в присутствии некоторых высыхающих масел. Кроме того, если в пробе есть холестерин (яичная темпера), то в ходе реакции Либермана—Шторха раствор окрашивается в сине-зеленый цвет.

Схема анализа связующих с помощью микрохимических реакций. Исследуемый образец делят на несколько проб, на одной из которых проводят реакцию, характерную для белков. Если реакция положительная, то с помощью специфической реакции, выявляющей оксипролин, идентифицируют в пробе желатину. Если оксипролин отсутствует, то можно предполагать, что в пробе есть казеин, яичный желток, яичный белок или мучной клей. Однако яичный желток должен давать также положительную реакцию с реактивами, обнаруживающими липиды. Затем проводят тесты с фенолом и серной кислотой или реакцию с 2,3,5-трифенилтетразолийхлоридом на присутствие в пробе углеводов. Если реакция положительная, то с помощью реактива Люголя определяют крахмал, входящий в состав мучного клея (в случае мучного клея реакция на белок должна быть также положительной). Далее проводят определение липидов, используя реакцию омыления, и смол — с помощью реакции Либермана—Шторха.

Идентификация связующих с помощью гистохимических красителей.

Связующие можно определять непосредственно в образце красочного слоя или грунта, окрашивая пробы растворами красителей, нашедших широкое

применение в гистохимии * и избирательно взаимодействующих со связующими разного типа. Обычно окрашивают небольшой образец, наблюдая процесс под микроскопом. При исследовании образцов красочного слоя с большим содержанием связующего (масляная и темперная живопись) можно приготовить шлиф или срез, который затем будет окрашен. Лучше всего для этой цели применять полиэфирные смолы или парафин, поскольку технические эпоксидные смолы неспецифически сорбируют гистохимические красители. Из полученного блока с включенным в него образцом готовят шлиф или срез толщиной 40—80 мкм, фиксируемый на предметном стекле. Приготовление нескольких срезов одного и того же образца позволяет применять для исследования большее количество красителей.

Определение белковых связующих. Для идентификации данного типа связующих наиболее надежные результаты получают при использовании растворов активных красителей, образующих ковалентные связи с нейтральными NH_2 -группами белков.

Для окрашивания небольшой кусочек образца помещают на предметное стекло и на него (или на поверхность шлифа, или среза) наносят 2—3 капли 0,01—0,1 %-ного водного раствора активных красителей ярко-красного 6С или ярко-голубого КХ ($\text{pH}=6-7$). Окрашивание проводят в течение 5—15 минут, после чего раствор красителя отсасывают фильтровальной бумагой и для отмывки избытка красителя на образец наносят несколько капель сначала воды, потом этанола. В том случае если в красочном слое присутствует белковое связующее, оно окрашивается в зависимости от цвета использованного красителя в красный или голубой цвет соответственно. Если белкового связующего много, то на срезе окрашенной выглядит вся толща красочного слоя.

Для определения белковых связующих используют также 0,1—1 %-ные растворы кислотных красителей (фуксина, кумасси, амидочерного 10Б). В кислой среде ($\text{pH}=3-5$) кислые группировки молекул этих красителей взаимодействуют с заряженными NH_3^+ -группами белков. Необходимо иметь в виду то, что кислотные красители могут окрашивать образец неспецифически, поскольку они способны связываться с основными минеральными компонентами, такими, как мел или свинцовые белила. Желатину можно специфически окрасить 1 %-ным водным раствором красителя прямого светопрочного (сириуса).

Определение углеводных связующих. В связи с отсутствием красителей, химически взаимодействующих с полисахаридами, нет и красителей, специфически связывающихся с углеводными связующими. Для их определения в образцах могут быть использованы уже упомянутые активные красители ярко-красный 6С или ярко-голубой КХ, но растворенные в 1 %-ном растворе Na_2CO_3 (0,1 %-ные растворы). В тех же условиях можно прокрасить раствором проционового коричневого H3RS, специфически окрашивающего некоторые полисахариды растений. Практически все углеводные связующие хорошо красятся 1 %-ным водным раствором прямого красителя конго красного; поскольку прямые красители связываются с полисахаридами за счет межмолекулярного взаимодействия, то при последующей отмывке образца водой данный краситель довольно легко удаляется. Как уже было сказано в предыдущем разделе, крахмал и декстрины обнаруживают по окрашиванию реактивом Люголя.

* Гистохимия (гистологическая химия) — наука, изучающая химический состав и строение тканей животных и растений с помощью специфического окрашивания разных химических компонентов тканей. В данном разделе указаны красители и реакции, широко используемые в гистохимии для идентификации тех или иных соединений.

Определение липидных связующих. Идентифицируются с помощью окрашивания жирорастворимыми красителями суданами, которые избирательно растворяются в слабополярных липидах. Принцип метода заключается в том, что краситель лучше растворяется в липиде, чем в использованном для приготовления раствора растворителе, и легко переходит из раствора в липид. Для выявления липидного связующего часто применяют насыщенный отфильтрованный раствор судана черного Б в 60 %-ном этаноле. После 5—30-минутного прокрашивания липиды приобретают темно-синюю, почти черную окраску. Можно использовать и красители иных цветов, например жировой красный О.

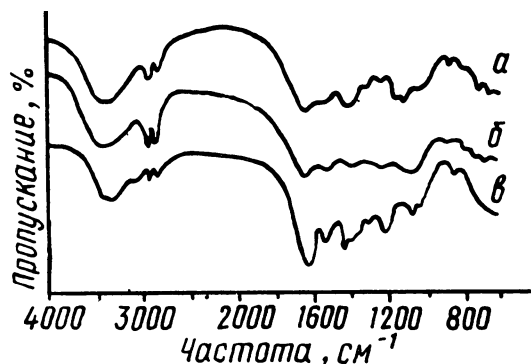
При подборе красителей для работы исходят обычно из того, чтобы иметь набор красителей, позволяющих окрашивать разные классы органических соединений в разные цвета. Так, если для обнаружения белков применяют краситель красного цвета, а для липидов — синего, то при прокрашивании какого-либо слоя в образце в красный цвет можно считать, что в данном случае в краске присутствует белковое связующее, а при окрашивании в синий цвет — масляное; при прокрашивании одного и того же красочного слоя обоими красителями можно полагать, что в качестве связующего был использован желток или казеиново-масляная эмульсия.

Необходимо отметить, что при наличии в образце сильно сорбирующих минеральных компонентов (например, глинистых минералов типа монтмориллонита и гидрослюд) может произойти окрашивание не органической, а минеральной части образца. В таком случае окрашенный образец необходимо использовать для приготовления иммерсионного препарата, чтобы под микроскопом определить, красятся ли органические или минеральные компоненты.

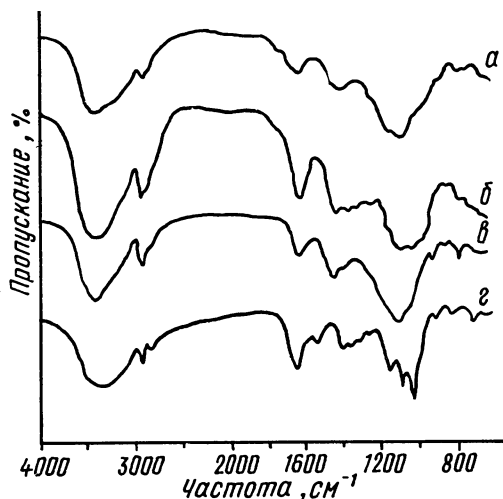
Предварительные данные о связующем в образце, полученные с помощью окрасок красителями, дополненные результатами микрохимического определения связующих, важны для проведения последующих опытов, в частности для выбора режима гидролиза образца. Вместе с тем в случае малой величины пробы эти виды анализа — практически единственные способы идентификации связующих.

Инфракрасная спектроскопия органических связующих. ИК-спектры белков, углеводов и липидов — компонентов трех типов связующих — сильно различаются. Для ИК-спектров белков и продуктов их распада — пептидов — характерно наличие двух основных полос поглощения — амида I (1650 см^{-1}) и амида II (1550 см^{-1}), обусловленных валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ -связи (амид I) и плоскостными деформационными колебаниями NH -связи (амид II). Таким образом, если в спектрах исследуемого вещества прослеживаются обе полосы, то с большой вероятностью можно утверждать, что в анализируемой пробе есть полипептид или белок. Это означает, что в качестве связующего могли быть использованы яичный желток или белок, казеин или желатина. Дополнительным свидетельством присутствия желатины может служить наличие в ИК-спектре полосы поглощения при 3330 см^{-1} (амид А), характерной для коллагена или желатины. (ИК-спектры яичного белка и желатины представлены на рис. 48.)

ИК-спектры связующих, состоящих из углеводов — растительных камедей и крахмалов — близки и отличаются от спектров белков. Для всех полисахаридов характерны следующие области и полосы поглощения: в области 3400 см^{-1} расположена широкая и интенсивная полоса валентных колебаний связанных OH -групп, в области $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ находятся полосы валентных колебаний CH -групп, полосы при 1740 и 1620 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ -групп неионизированных и ионизированных кислот, в области $1400\text{—}1450\text{ см}^{-1}$ расположены полосы плоских деформационных колебаний CH -групп; наконец,



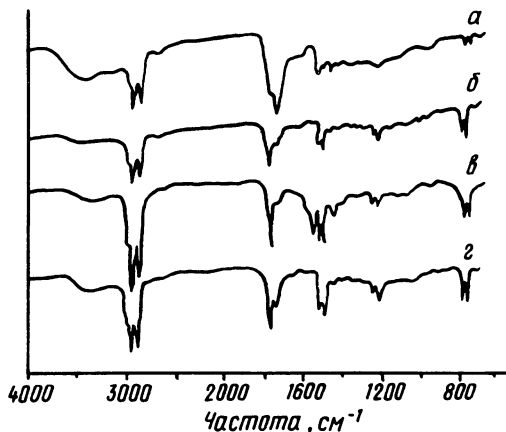
48. ИК-спектры: а — белкового покрытия фрагмента полихромной скульптуры XV в., б — искусственно состаренного с помощью ультрафиолетового облучения яичного белка, в — желатины, извлеченной из натека клея на скульптуре XV в.



49. ИК-спектры: а — углеводного связующего, выделенного из красочного слоя среднеазиатской настенной росписи II—IV вв., б — камеди урюка, в — углевода, извлеченного из образцов красок новгородских настенных росписей XII в., г — реставрационного мучного клея XIX в.

в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ находятся полосы колебаний скелета молекулы. Другими словами, в ИК-спектрах камедных связующих наблюдается поглощение в областях ~ 3400 , $2800\text{--}3000$, ~ 1620 и $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Спектры крахмалов в целом похожи на ИК-спектры камедей, но имеют достаточно характерный вид. Некоторые особенности спектров крахмалов (поглощение в области $840\text{--}860\text{ см}^{-1}$) позволяют иногда указать, крахмал какого растения использовался для приготовления красок. (ИК-спектры углеводных связующих приведены на рис. 49.)

К липидным связующим относятся масла и воски; кроме того, липиды составляют почти 40% всех веществ яичного желтка, что надо всегда иметь в виду при анализе белковых связующих. Поскольку масла в процессе старения претерпевают значительные физико-химические изменения, вещество, экстрагированное из образцов красочного слоя старой живописи, не идентично первоначально использованному. Тем не менее в ИК-спектре такого вещества присутствуют полосы, характерные для поглощения липидами: интенсивные полосы валентных колебаний СН-групп при $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, полоса при $1715\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С=О-групп), интенсивная полоса при 1170 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями С=О-групп простых эфиров, или интенсивная полоса при 1165 см^{-1} с двумя более слабыми полосами при 1250 и 1110 см^{-1} . (На рис. 50 приведен ИК-спектр масла, экстрагированного из образца красочного слоя.)



50. ИК-спектры: а — масла, экстрагированного из образца красочного слоя картины XVIII в., б — необработанного пчелиного и в — пчелиного воска, выделенных из фрагментов красочного слоя энкаустических икон первых веков нашей эры, г — пчелиного воска.

Для восков ИК-спектроскопия — наиболее удобный и объективный метод идентификации: воск очень легко экстрагировать из образцов хлороформом, а его спектр достаточно индивидуален. В ИК-спектре пчелиного воска присутствуют следующие интенсивные полосы: в области $3000\text{—}2800\text{ см}^{-1}$ находятся полосы валентных колебаний СН-групп, полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -групп сложных эфиров наблюдается при 1730 см^{-1} , а $\text{C}=\text{O}$ -групп простых эфиров — при 1175 см^{-1} , дублет в области $730\text{—}719\text{ см}^{-1}$ характерен для $(\text{CH}_2)_n$ -цепей углеводов. По появлению в спектре полосы поглощения в области 1570 см^{-1} и расширению полосы при 1480 см^{-1} можно отличить пунический воск, использовавшийся в древности для живописи, от простого пчелиного воска. Изменения в ИК-спектре пунического воска обусловлены присутствием в этом веществе мыл — солей жирных кислот и щелочных металлов. (Спектры различных восков приведены на рис. 50.)

Таким образом, идентификация индивидуальных органических компонентов красочного слоя с помощью метода ИК-спектроскопии представляет собой непростую задачу. Наибольшие же трудности возникают тогда, когда пробу приходится исследовать целиком, не разделяя на пигменты и связующее. И хотя иногда это удается сделать (например, в случае липидных связующих), очень часто пигмент составляет такую значительную часть пробы, что ее поглощение практически полностью перекрывает поглощение органической части и получаемый ИК-спектр представляет собой спектр почти чистого пигмента.

Тонкослойная хроматография связующих. Одним из основных методов идентификации связующих, наиболее объективным и надежным является хроматография мономерных компонентов связующих. Хроматографический метод заключается в разделении смеси веществ на компоненты и основан на различии в их распределении между подвижной и неподвижной фазами. При исследовании материалов живописи в настоящее время наиболее широко используют хроматографию в тонком слое инертного носителя (сорбента).

В качестве носителей при разделении смесей аминокислот или моносахаридов чаще всего применяют силикагель или целлюлозу. Из порошка таких сорбентов готовят водную эмульсию, которую наносят на подложку из стекла, алюминиевой фольги или тонкого пластика и высушивают. Как и в случае более традиционного метода — бумажной хроматографии, в которой роль носителя выполняет специальная хроматографическая бумага, неподвижная водная фаза (вода набухания) удерживается указанными носителями. Разные компоненты смесей, по-разному распределяясь между подвижной и неподвижной фазами, имеют и различную скорость продвижения по хроматограмме. Распределение веществ может происходить не только между жидкими фазами, но также между жидкой фазой растворителя и непосредственно сорбентом (адсорбционная хроматография).

В последние годы разработана также хроматография смесей аминокислот в тонком слое сорбентов иного типа — тонкоизмельченной ионообменной смолы, в частности катионообменника Дауэкс 50. Катионообменные смолы имеют функциональные группы — SO_3Na . При хроматографировании аминокислот в слое катионообменника, предварительно уравновешенного раствором цитрата натрия, молекулы аминокислот (в кислом растворе) притягиваются ионными силами к функциональным сульфогруппам смолы своими положительно заряженными аминогруппами. Поскольку разные аминокислоты по-разному связываются смолой (их адсорбция в большой степени зависит от боковых радикалов R-амино-

кислот), они имеют разную скорость продвижения по слою смолы и по-разному распределяются по нему.

Для характеристики положения вещества на хроматограмме используют величину R_f — отношение длины пути вещества от точки нанесения к длине пути фронта растворителя. Для каждого соединения характерна своя величина R_f в данных условиях разделения.

Для того чтобы идентифицировать белковое или углеводное связующее методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), необходимо иметь, во-первых, гидролизат исследуемого вещества (то есть связующее должно быть разрушено до мономеров — аминокислот или моносахаридов) и, во-вторых, пластинки с тонким слоем носителя. Наконец, требуется или специальная камера для ТСХ, или в худшем случае химический стакан, который можно закрывать полиэтиленовой пленкой и крышкой.

Предварительно перед проведением опыта желательно убедиться в наличии связующего в пробе с помощью метода ИК-спектроскопии. Если проба достаточно велика, то целесообразно после этого выделить связующее и по возможности очистить его от неорганических ионов. Для этого следует провести последовательную экстракцию кипящей водой, потом кислотой (1 н HCl) и щелочью (1 н NaOH), после чего отдиализовать экстракты против воды в мешочке из целлофана или специального материала, пропускающего лишь ионы неорганических солей и небольшие мономерные молекулы органических веществ. В результате получается водный раствор выделенных и очищенных полимерных компонентов связующего, который упаривают и далее анализируют. Следует анализировать также часть большой пробы целиком, так как состав выделенного растворимого связующего может несколько отличаться от состава связующего, заключенного в красочном слое. Если проба мала, то приходится анализировать ее только целиком.

Исследование белковых связующих. Гидролиз белковых связующих обычно проводят в следующих условиях: 6н HCl, 24 часа, 105—110 °С. Навеску выделенного связующего или пробу целиком помещают в стеклянную ампулу и добавляют избыток (1—2 мл) соляной кислоты. Ампулу опускают в жидкий азот или смесь сухого льда со спиртом. После заморозания жидкости из ампулы откачивают воздух и, если позволяют условия, чередуют откачивание с продуванием нейтральным газом (например, азотом), после чего ампулу запаивают под вакуумом. Все эти меры предосторожности предпринимает для того, чтобы избежать существенных отклонений определяемого аминокислотного состава белка от истинного вследствие разрушения ряда аминокислот при гидролизе в присутствии кислорода воздуха. В крайнем случае эту операцию можно опустить. После окончания гидролиза ампулу вскрывают, гидролизат упаривают (лучше всего в вакуумном роторном испарителе), промывают водой и опять высушивают. Такую процедуру повторяют трижды для полного удаления HCl.

Для хроматографии белковых гидролизатов, то есть смесей аминокислот, можно использовать пластинки «Silufol», выпускаемые чехословацкой фирмой «Kavalier»; это тонкая алюминиевая подложка, на которую нанесен слой смеси силикагеля с крахмалом. На взятую пластинку стеклянным капилляром, отступив на 1,5 см от нижнего края, по каплям в одну точку наносят гидролизат. После каждой капли место нанесения подсушивают небольшим феном для сушки волос. Диаметр получившегося пятна не должен превышать 3 мм. После этого пластинку окончательно просушивают и помещают в камеру для ТСХ, на дно которой предварительно наливают соответствующую смесь растворителей, и проводят хроматографию.

Для хорошего разделения аминокислот на пластинках с силикагелем предложено много систем растворителей, но лучше всего использовать

смесь фенол — вода (75 объемов фенола и 25 воды). Ввиду того что фенол ядовит и не всегда может быть использован в лабораториях, можно проводить трехкратное хроматографирование на пластинках «Silufol» в системе н-бутанол — ледяная уксусная кислота — вода (3:1:1); после того как растворитель достиг верхнего края пластинки, ее следует вынуть из камеры, высушить и еще раз поставить в камеру; операцию повторяют дважды.

По окончании процесса хроматографии пластинку высушивают и для выявления пятен аминокислот опрыскивают 0,3%-ным раствором нингидрина в подкисленном н-бутаноле (3 мл уксусной кислоты на 100 мл бутанола), после чего ее нагревают в течение 10 минут при 110 °С. Взаимодействуя с аминокислотами, нингидрин дает производные, окрашенные в различные оттенки красного цвета (производные пролина и оксипролина — желтый цвет). Следует оговориться, что на такой хроматограмме, как правило, в лучшем случае имеется 10—12, а не 20 пятен аминокислот. Это происходит потому, что некоторые аминокислоты в процессе хроматографии одинаково распределяются между подвижной и неподвижной фазами и поэтому не разделяются, образуя на хроматограмме одно, а не несколько пятен, то есть они имеют одинаковые значения R_f .

По полученной таким образом хроматограмме можно весьма приблизительно судить о типе исследуемого белкового связующего: с достаточной достоверностью можно определить желатину по присутствию оксипролина, интенсивным пятнам пролина и глицина; большое количество глицина исключает казеин; белок и желток яйца различить практически нельзя.

Нужно, однако, учитывать, что хроматографировать не очищенные от неорганических ионов (пигментов) гидролизаты на пластинках «Silufol» нельзя, так как эти ионы изменяют нормальные условия хроматографии и на хроматограммах вместо серии пятен аминокислот выявляется искаженная картина, условно называемая соевыми мешками. Поэтому на таких пластинках можно разделять или гидролизаты предварительно очищенного белкового связующего, или гидролизаты, очищенные от неорганических ионов, например с помощью ионообменной хроматографии на смолах типа Дауэкс 50×8.

В последнем случае готовят небольшую колонку (ее можно сделать из стеклянной трубки диаметром 0,7—1,0 см и длиной 2—3 см), в которую помещают насыщенную водой смолу так, чтобы до верхнего края колонки оставалось около 1 см, так как в процессе обработки сильно изменяется объем смолы. После этого через колонку пропускают примерно 2 объема 1 н раствора NaOH, смолу отмывают водой до нейтрального значения pH, затем пропускают 1 н раствора HCl до кислой реакции выходящей из колонки жидкости и колонку снова отмывают водой до нейтрального значения pH. На подготовленную таким образом колонку наносят растворенный в 1 н HCl гидролизат, содержащий неорганические соли, и колонку отмывают до нейтрального значения pH водой. Аминокислоты элюируют 5 н раствором NH_4OH (используют количество, равное примерно 5 объемам колонки). Полученный элюат упаривают в вакуумном роторном испарителе досуха и обессоленную смесь аминокислот растворяют в нескольких каплях подкисленной воды. Такой раствор можно наносить на пластинки «Silufol».

Для того чтобы избежать проведения описанной трудоемкой операции обессоливания, можно применить метод непосредственного анализа гидролизатов образцов в тонком слое ионообменной смолы на пластинках «Fixion 50×8» венгерской фирмы «Chinoin». На синтетическую подложку этих пластинок нанесен слой смолы Дауэкс 50×8. Поскольку катионы металлов фиксируются смолой в большей степени, чем аминокислоты, то в таких условиях неорганические компоненты проб обычно мало влияют на

хроматографическое разделение смесей аминокислот. Перед опытом пластинку «Fixion» предварительно уравнивают буфером определенного состава (табл. 18), то есть опускают ее в хроматографическую камеру, на дно которой налита буферная смесь. Затем пластинку высушивают и наносят на нее гидролизат так же, как и на пластинки «Silufol». После этого пластинку помещают в камеру, на дно которой непосредственно перед этим наливают подогретый до 50 °С второй буферный раствор (табл. 18), и камеру ставят в термостат с температурой 50 °С. Когда фронт буферного раствора достигнет верхнего края пластинки (примерно через 2,5 часа), ее вынимают, высушивают, опрыскивают нингидриновым реактивом и помещают в термостат с температурой 45—50 °С до начала появления окраски, а затем оставляют в темноте на ночь.

В результате получают хроматограммы, на которых отчетливо видны пятна следующих аминокислот (в порядке расположения на хроматограмме, начиная от места нанесения): аргинина, лизина, гистидина, фенилаланина и тирозина (не разделяются), метионина, валина, аланина; начиная с глютаминовой кислоты и далее, расхождение аминокислот плохое и учитывать их не имеет смысла. Визуальная оценка интенсивности пятен в некоторых случаях позволяет сказать, гидролизат какого белкового связующего был проанализирован: в яичном желтке, в отличие от белка, содержится больше метионина (табл. 13); в казеине метионина меньше, чем в желтке, но больше, чем в белке; желатина отличается от остальных белковых связующих высоким содержанием аланина.

Более четкий вывод о связующем позволяет сделать оценка интенсивности пятен аминокислот с помощью денситометра. Получаемые на этом приборе кривые, отражающие интенсивность окраски (концентрацию) аминокислот в пятнах на хроматограмме, для разных связующих достаточно индивидуальны, и по их форме с большой достоверностью можно определить тип связующего (рис. 51). Денситометр позволяет также превратить описанный выше метод в полуколичественный, для чего подсчитывают площадь пиков на сканограммах и вычисляют относительное соотношение учитываемых аминокислот.

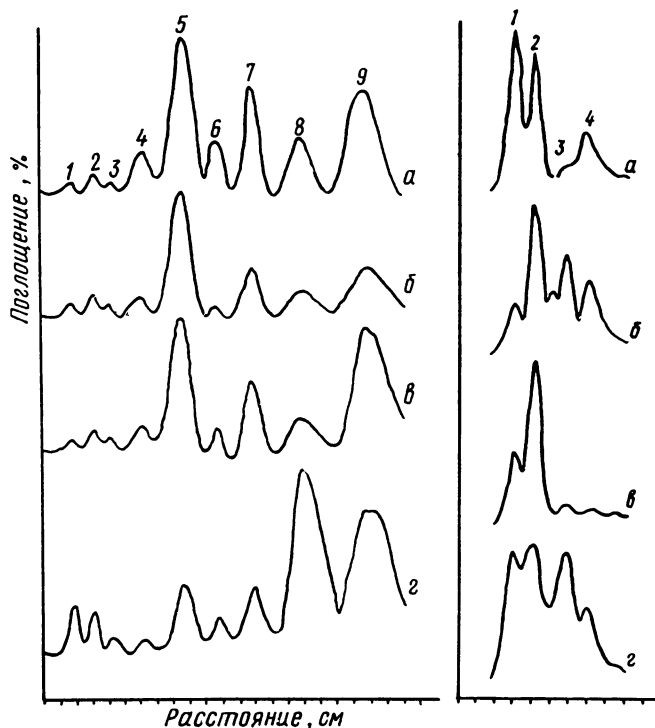
Количественный анализ белковых гидролизатов обычно проводят с помощью специальных приборов — аминокислотных анализаторов (принцип их действия основан на ионообменной хроматографии аминокислот) или с помощью газожидкостной хроматографии, для чего также требуется специальная аппаратура. Оба способа могут применяться для изучения связующих красок. В частности, приведенные в табл. 13 данные получены с помощью аминокислотного анализатора.

Анализ углеводных связующих. Гидролиз углеводных связующих часто ведут в следующих условиях: навеску выделенного полисахарида (0,5—5,0 мг) или пробу гидролизуют в 1—2 н H_2SO_4 в течение 10—12 часов в запаянной стеклянной ампуле на кипящей водяной бане. После этого гидролизат нейтрализуют BaCO_3 ; осадок BaSO_4 отфильтровывают; к фильтрату добавляют немного ионообменной смолы Дауэкс 50×8 или КУ-2 в кислотной форме для удаления ионов Ba^{2+} . При этом необходимо тщательно следить, чтобы раствор был доведен до нейтрального pH. Смолу удаляют центрифугированием или фильтрованием, гидролизат высушивают.

Более современный и не столь громоздкий способ гидролиза полисахаридов — нагревание их в 3 М-растворе трифторуксусной кислоты CF_3COOH в течение 16 часов при 100 °С. Гидролизат упаривают и три—пять раз промывают так же, как и в случае белковых связующих.

Высушенный гидролизат исследуют с помощью хроматографии. В условиях реставрационных и музейных лабораторий наиболее удобный метод — ТСХ на пластинках «Silufol», тех же, что и в случае белковых

51. Денситограммы хроматограмм гидролизатов модельных белковых связующих на пластине: «Fixion» а — белка куриного яйца, б — желтка, в — казеина, г — желатины (1 — аргинин, 2 — лизин, 3 — гистидин, 4 — фенилаланин и тирозин, 5 — лейцин, 6 — метионин, 7 — валин, 8 — аланин, 9 — глютаминовая кислота и другие аминокислоты).



52. Денситограммы хроматограмм гидролизатов углеводных связующих: а — гуммиарабика, б — трагаканта, в — камеди вишни, г — слизи семян льна (1 — галактоза, 2 — арабиноза, 3 — ксилоза, 4 — рамноза).

гидролизатов. Для разделения моносахаридов, так же как и при разделении смеси аминокислот, проводят трехкратную последовательную хроматографию в системе н-бутанол — ледяная уксусная кислота — вода (соотношение 3:1:1). Для проявления пятен моносахаридов лучше всего использовать анилинфталатный реактив: 0,93 г анилина и 1,66 г о-фталевой кислоты растворяют в 100 мл насыщенного водой бутанола. После опрыскивания этим раствором хроматограмму выдерживают 10 минут при 105 °С. Моносахариды выявляются в виде красновато-коричневых пятен, уроновые кислоты — в виде пятен желтого цвета. Визуальная оценка полученных хроматограмм позволяет сразу отличить крахмал от камедей: в первом случае видно только одно пятно глюкозы (хотя могут также слабо окраситься и олигомерные продукты расщепления крахмала — декстрины), тогда как в случае камедей выявляется набор пятен разных моносахаридов. Если такие хроматограммы денситометрировать, то кривые на сканограммах хроматограмм гидролизатов разных камедей имеют достаточно индивидуальную форму (рис. 52).

Можно использовать и другие условия разделения смесей моносахаридов на других носителях, например в тонком слое целлюлозы. Кроме того, при изучении углеводов до сих пор широко применяют хроматографию на бумаге. Однако основная сложность при исследовании углеводных связующих (так же как и белковых) заключается в присутствии неорганических компонентов в пробах. Неорганические ионы и в этом случае мешают нормальному процессу хроматографирования. Поэтому перед изучением пробы необходимо или попытаться выделить связующее описанным выше способом экстракции, или же хотя бы избавиться от растворимых в слабой кислоте (например, 1 н HCl) компонентов. Для этого пробу можно поместить в кислоту и после растворения части компонентов отцентрифуги-

ровать нерастворившиеся компоненты, а получившийся осадок уже подвергнуть гидролизу.

Анализ липидных связующих. Идентификация масел и яичного желтка по небелковым компонентам представляет собой сложную задачу. Хотя методы бумажной и тонкослойной хроматографии жирных кислот и их производных сейчас хорошо разработаны, они оказались слишком сложными и трудоемкими для определения типа липидного связующего.

Лучшие результаты в опытах по идентификации липидных связующих достигнуты с помощью газожидкостной хроматографии. Не вдаваясь в подробности, следует указать, что в этом случае разделяемые компоненты предварительно переводят в летучие соединения, после чего смесь исследуют, используя специальный прибор — газожидкостный хроматограф.

В случае определения масляного связующего небольшие фрагменты красочного слоя помещают на ночь в щелочь (10 %-ный раствор КОН) для омыления триглицеридов. Извлеченные эфиром образовавшиеся при этом жирные кислоты обычно метилируют диазометаном, реакция протекает по следующей схеме: $R \cdot \text{COOH} + \text{CH}_2\text{N}_2 \rightarrow R \cdot \text{COOCH}_3 + \text{N}_2$. Получившуюся в ходе реакции смесь метильных эфиров разделяют с помощью хроматографа. Разные масла удаётся различать по соотношению количеств пальмитиновой и стеариновой кислот, относительное содержание которых можно подсчитать по площади пиков на хроматограммах. В образцах живописи, где в качестве связующего применялось льняное масло, это отношение колеблется в пределах 1,3—2,05, в ореховом — от 2,30 до 3,40, в маковом — от 3,40 до 5,30. В случае яичной темперы количество пальмитиновой, стеариновой и особенно азелаиновой кислот мало, пики на хроматограммах небольшие, и эти хроматограммы легко отличить от хроматограмм масел.

7. Химический состав и идентификация смол и лаков

Смолами называют вещества, как правило, растительного происхождения, способные образовывать стекловидные, размягчающиеся при нагревании и нерастворимые в воде образования. Это многокомпонентные системы, состоящие из целого ряда индивидуальных химических соединений определенного состава и структуры. Стекловидное состояние смол связано с тем, что из-за различий в структуре находящиеся в них компоненты взаимно препятствуют кристаллизации.

Анализ и идентификация смол, использовавшихся для получения лаковой пленки,— задача весьма непростая. Для приготовления лаков могут применяться разнообразные смолы, химический состав которых достаточно сложен и пока хорошо не изучен. Кроме того, он может сильно изменяться в процессе предварительной обработки смолы при приготовлении лака и при естественном старении лаковых пленок.

В зависимости от температуры плавления природные смолы принято делить на мягкие и твердые (табл. 19). Мягкие смолы начинают размягчаться при 55—95 °С, плавятся при 100—190 °С. При нанесении этих смол в виде лака на поверхности произведения образуются светлые, относительно нестойкие и непрочные покровные пленки. Твердые смолы размягчаются примерно при 100—120 °С, а при дальнейшем нагревании начинают плавиться и разлагаться. При высыхании масляных лаков, приготовленных из твердых смол, формируются прочные, эластичные, долго сохраняющие блеск темные покровные пленки.

Основные компоненты смол — соединения, относящиеся к терпенам — классу неомыляемых сложных липидов, в основе строения которых имеется

пятиуглеродный остаток с расположением атомов, аналогичным присутствующему в соединении изопрену. В терпеноидах изопреновые остатки соединяются между собой «голова к хвосту». Терпены из 10 углеродных атомов, то есть двух изопреновых остатков, называются монотерпенами, из 15 — сесквитерпенами, из 20 — дитерпенами, из 30 — тритерпенами. Моно-, сескви- и некоторые дитерпены — летучие соединения, легко отгоняющиеся при перегонке растительного материала с водяным паром; типичные примеры монотерпенов — такие компоненты скипидара, как α - (рис. 53 а) и β -пинен или лимонен. Основные же нелетучие компоненты выделяемых растениями смол — дитерпены (смоляные кислоты) и тритерпены.

Смолы, содержащие дитерпены. Представляют собой смеси, в которые входят смоляные кислоты. Выделяются при повреждении коры хвойных деревьев, относящихся к подклассу хвойных Pinidae; основные продуценты смол входят в семейства Pinaceae, Cupressaceae, и Agaucariaceae. В ту же группу можно также включить смолы деревьев семейства Caesalpiniceae (порядок бобовые).

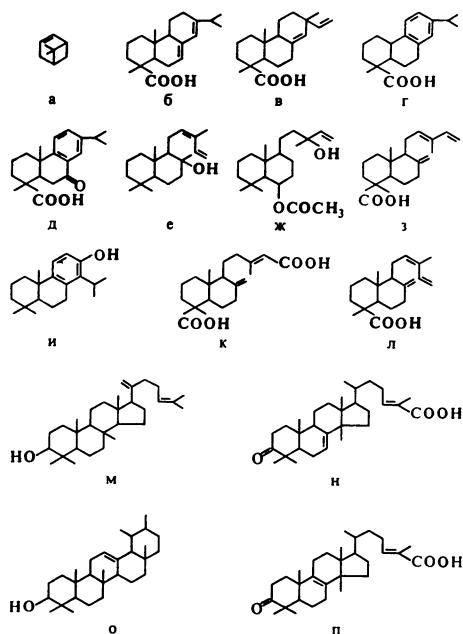
Наибольшее применение для приготовления живописных лаков нашли смолы деревьев родов Pinus (сосны), Picea (ели), Abies (пихты), Larix (лиственницы) — представителей семейства сосновых (Pinaceae).

Терпентин обыкновенный (живица, сера). Смола, вытекающая из стволов сосны обыкновенной Pinus silvestris или ели обыкновенной Picea excelsa. Фламандские и нидерландские живописцы часто использовали живицу сосны Pinus maritima под названием бордосского терпентина. Венецианским терпентином называли живицу европейской лиственницы Larix decidua, а страсбургским — живицу европейской пихты Abies alba. В живописи также часто используют канадский бальзам — живицу американской пихты Abies balsamea. Кроме того, практическое применение нашли смолы и некоторых других видов деревьев, относящихся к указанным родам семейства Pinaceae.

Живицы хвойных деревьев состоят из летучих (примерно 20 % веса) и нелетучих (80 %) компонентов. При нагревании живицы с водой с паром отгоняется фракция летучих соединений — скипидар, состоящий из моно- и сесквитерпенов; фракция нелетучих компонентов — канифоль — состоит в основном из смоляных кислот и их нейтральных производных — спиртов и альдегидов (табл. 20).

Смоляные кислоты относятся к дитерпенам; они имеют различную структуру — одни состоят из трех шестиуглеродных колец (компоненты абиеинового и пимарового типов), другие — из двух колец (лабдановые компоненты). Абиеиновая кислота (структурная формула — рис. 53б) — основная смоляная кислота канифоли (табл. 21); кроме того, в канифолях обычно присутствуют левопимаровая, палюстровая, неоабиеиновая кислоты, отличающиеся от абиеиновой только положением двойных связей в кольцах; все они могут превращаться одна в другую. В нелетучей фракции живицы также содержатся пимариновые компоненты — пимаровая, изопимаровая, сандаракопимаровая (рис. 53в) и другие кислоты.

Количественное соотношение смоляных кислот в живицах разных деревьев сильно различается (табл. 21, 22), однако после перегонки оно становится близким (табл. 21). Абиеиновой кислоты в канифолях содержится больше, чем других кислот, тогда как содержание левопимаровой кислоты уменьшается до минимума по сравнению с живицей. В процессе естественного старения качественный состав и количественные соотношения кислот абиеинового типа в канифолях и живицах меняются, так как эти кислоты окисляются, превращаясь в дегидроабиеиновую и 7-оксодегидроабиеиновую кислоты (рис. 53г, д), тогда как пимариновые компоненты при старении не изменяются.



53. Структурные формулы моно-, ди-, тритерпенов и других компонентов смол: а — α -пинен, б — абиетиновая кислота, в — сандаракопимаровая кислота, г — дегидроабиетиновая кислота, д — 7-оксодегидроабиетиновая кислота, е — абиенол, ж — лариксилацетат, з — коммуновая кислота, и — тотарол, к — ага-товая кислота, л — озиновая кислота, м — даммарадие-нол, н — мастикадиеновая кислота, о — β -амирин, п — элемовая кислота.

Еще один тип дитерпенов — лабданные компоненты, представляющие собой соединения с двумя шестиуглеродными кольцами. Как видно из табл. 22, 46% страсбургского терпентина и 27% канадского бальзама составляет абиенол (рис. 53е), относящийся к этому типу соединений. При высыхании терпентина и бальзама абиенол быстро полимеризуется. Венецианский терпентин отличается от живиц других деревьев высоким содержанием (до 30% — табл. 22) химически устойчивого во времени лариксилацетата (рис. 53ж).

Сандарак. Представляет собой живицы деревьев, относящихся к семейству кипарисовых (Cupressaceae). Строго говоря, сандарак — смола сероафриканских деревьев *Tetraclinis articulata*, однако в прошлом под этим названием фигурировали живицы растущих в Южной Европе можжевельников — *Juniperus communis* (немецкий сандарак), *J. phoenicea*, *J. thurifera*.

Основной кислотный компонент сандарак — коммуновая кислота (рис. 53з); на воздухе она очень быстро полимеризуется, образуя поликоммуновую кислоту. Этот процесс отражается на физических свойствах сандарака: в отличие от мягких, постепенно затвердевающих натеков живиц деревьев,

относящихся к семейству Pinaceae, сандарак имеет вид относительно небольших продолговатых капель или сталактитов. Кроме коммуновой кислоты в сандараке содержатся смоляные кислоты пимарового типа, особенно в больших количествах — сандаракопимаровая кислота и лабданные компоненты. Вместо абиетиновой кислоты и ее изомеров в сандараках присутствуют фенолы типа тотарола (рис. 53и).

Копалы. Продуцируются деревьями родов *Agathis* и *Araucaria*, относящимися к семейству Araucariaceae и произрастающими в странах Южного полушария. *Agathis dammara* — продуцент смолы, называемой манильским копалом, а новозеландская *A. australis* и близкие ей виды — каури-копалом. Ископаемые копалы, также использовавшиеся в живописи, представляют собой насчитывающие сотни и тысячи лет образцы смол, найденных в почве лесов, состоящих из деревьев рода *Agathis*.

По химическому составу все копалы близки. В них имеется значительное количество поликоммуновой кислоты (в случае каури-копала это сополимер кислоты с соответствующим спиртом коммунолом), ага-товой кислоты (рис. 53к) и ее производных, а также присутствуют сандаракопимаровая кислота и некоторые другие компоненты. В составе каури в отличие от манильского копала обнаружена абиетиновая кислота. В смолах южноамериканских деревьев рода *Araucaria* содержатся преимущественно лабданные компоненты. При естественном старении состав копалов быстро изменяется.

Янтарь. Ископаемая смола третичных хвойных деревьев, принадлежавших, по-видимому, к роду *Pinus* и на 80% состоящая из нерастворимых заполимеризовавшихся компонентов. В растворимой фракции присутствуют дитерпеноиды абietenового, пимаранового и лабданового типов. Полимерная часть состоит или из полимеризовавшихся димеров абиединовой кислоты, или же представляет собой сополимер коммунола и коммуновой кислоты, то есть это соединение, аналогичное присутствующему в каури-копале.

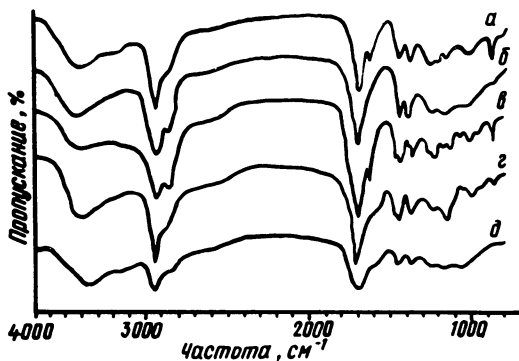
Твердые копалы. Продуцируются африканскими и южноамериканскими растениями, принадлежащими к семейству *Caesalpiniceae* (порядок бобовые). Бразильским копалом называют смолу, получаемую из нескольких видов рода *Humenea*, восточноафриканским или занзибарским копалом — смолу *Trachylobium verrucosum*, копайским бальзамом — смолу видов рода *Sorapifera*, конгокопалом — смолу деревьев рода *Cuibeourtia*.

Все твердые африканские и южноамериканские копалы на 50—80% состоят из полимерных, нерастворимых в органических растворителях соединений. По-видимому, это продукты полимеризации озиновой кислоты (рис. 53л) и ее производных. Для приготовления лаков из твердых копалов их рекомендовалось проваривать с растительными маслами при высоких температурах; при такой обработке большая часть смолы, видимо, оставалась нерастворимой. Экстрагируемая растворителями и маслами фракция состоит из дитерпеноидов — преимущественно из лабданов. Идентифицировать эти смолы в старых образцах живописи не представляется возможным.

Смолы, в состав которых входят тритерпены. Растения, выделяющие смолы типа даммары, крайне многочисленны: их насчитывается более пятисот видов, они относятся к семейству *Dipterocarpaceae*. Эти деревья произрастают на Сейшельских островах, Филиппинах, в Новой Гвинее, на островах Малайско-Индонезийского региона. Смола, имеющая коммерческое название «даммара», по-видимому, продуцируется одним из видов (или видами) рода *Norea*. Из даммары выделено несколько тритерпенов — даммарadiенол (рис. 53м) и близкие ему соединения.

Мастикс. Одна из наиболее употреблявшихся в прошлом в Европе смол, вырабатывается деревьями рода *Pistacia* (фисташки), принадлежащего к семейству *Anacardiaceae* (порядок фисташковых *Anacardiales*). Наиболее широко использовавшийся мастикс продуцируется распространенным в Средиземноморье деревом *P. lentiscus*, а хиосский терпентин, или кипрский бальзам, считавшийся лучшим сортом мастика, — *P. atlantica*; в настоящее время ограниченное применение находят смолы фисташки настоящей *P. vera* (фисташковая смола) и кевового дерева *P. mutica* (кевовая смола). Мاستикс представляет собой сложную смесь разных тритерпенов с полимерными углеводородами. Главные тритерпеноидные компоненты — мастикадиеновая (рис. 53н) и олеаноновая кислоты, а также их производные.

Элеми. Смолы, выделяемые деревьями родов *Canarium*, *Bursera* и *Protium*, которые относятся к семейству *Burseraceae*. Деревья рода *Can-*

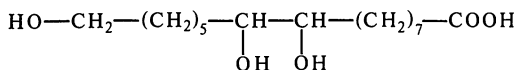


54. ИК-спектры смол: а — мягкого копала, б — мастика, в — сандарака, г — янтаря, д — лака с картины XVIII в. (мастикс или даммара в составе спиртового лака, отсутствуют полосы поглощения, характерные для масла).

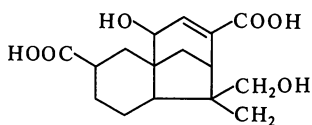
gium произрастают в Северной Австралии, Восточной и Южной Азии, Африке; виды родов *Bursera* и *Protium* — в Центральной и Южной Америке. Манильское элми продуцируется *Canarium luzonicum*.

Химический состав разных сортов элми довольно близок. До 35% смолы представлено α - и β -амиринами (рис. 53о), в манильском элми присутствуют элемовая кислота (рис. 53п) и ее производные. Амирины химически стабильны, они обнаружены в ископаемых смолах, возраст которых насчитывает миллионы лет. По их присутствию в образце смолы-элми можно отличить от других смол, в частности от даммары.

Смола животного происхождения (шеллак). Единственная используемая смола, продуцируемая животными — насекомыми *Coccus lacca* (лаковые червецы), обитающими на некоторых породах деревьев Юго-Восточной Азии. Шеллак представляет собой достаточно сложную смесь из оксикарбоновых кислот, их эфиров, воска и других веществ (табл. 23). Из кислот лучше всего изучена алевретиновая



и шеллаковая

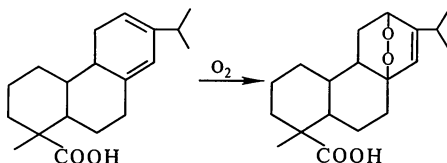


Перед тем, как готовить лак, шеллак очищают и отмывают от присутствующего в нем красителя.

Старение смол и лаков. Идентификация смол осложнена многими факторами. Во-первых, относительное содержание разных компонентов в смесях терпеноидов, вытекающих из стволов деревьев в виде живицы, может сильно различаться даже у растений одного вида в зависимости от места произрастания, времени года сбора смолы и т. д. Во-вторых, первоначальный состав смолы может значительно измениться в процессе ее предварительной очистки. Наконец, компоненты смол постепенно со временем изменяются, претерпевая физико-химические превращения, что влечет за собой, в частности, изменения цвета и растворимости лаковых пленок и ограничивает возможность идентификации первоначально использованной смолы.

Как уже было сказано, при перегонке живицы с водой под действием температуры происходит превращение (изомеризация) левопимаровой кислоты в другие кислоты, в основном абиетиновую (табл. 23). Дальнейшая изомеризация может идти и в канифоли: левопимаровая кислота превращается в абиетиновую, палюстровую и неоабиетиновую, абиетиновая — в палюстровую и неоабиетиновую.

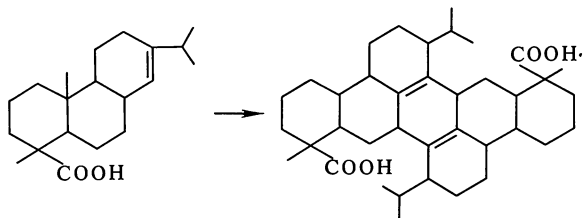
При нахождении на воздухе канифоль темнеет, что связано с процессами самоокисления смоляных кислот. Палюстровая, неоабиетиновая, левопимаровая кислоты под действием света легко окисляются в перекиси и гидроперекиси, причем из них самая неустойчивая — левопимаровая кислота:



Дегидроабиетиновая, а также пимаровая или изопимаровая кислоты окисляются только при интенсивном ультрафиолетовом облучении, тогда как абиетиновая кислота вообще плохо окисляется.

Окончательный продукт длительного самоокисления левопимаровой, палюстровой и абиетиновой кислот — дегидроабиетиновая кислота (рис. 53г), которая, в свою очередь, окисляется с образованием 7-оксодегидроабиетиновой кислоты (рис. 53д).

Другой процесс, интенсивно происходящий в канифоли, — димеризация смоляных кислот, легче всего формируются димеры абиетиновой кислоты:



Димеры смоляных кислот окисляются с еще большей легкостью, чем мономеры.

Следовательно, в состаренных канифолях, приготовленных из сосновых и еловых живиц, присутствует много дегидроабиетиновой и 7-оксодегидроабиетиновой кислот, меньше — абиетиновой кислоты и ее димеров. Такие же процессы окисления и димеризации происходят и в нефракционированных живицах.

Пимаровая кислота и ее изомеры при старении, по-видимому, не изменяются, зато содержащийся в больших количествах в страсбургском терпентине и канадском бальзаме нейтральный спирт абиенол, как уже было сказано, легко полимеризуется. В состаренных образцах обнаруживают лишь следовые количества свободного абиенола и продуктов его окисления.

Необходимо учитывать также возможность образования новых соединений при проваривании живицы или канифоли с маслом во время приготовления лаков. Так, в результате реакции смоляных кислот с глицерином могут сформироваться триглицериды, способные давать лаковую пленку. Кроме того, если канифоль или живица находятся в толще красочного слоя или на его поверхности в контакте с химически нестойкими пигментами (например, с ярью-медянкой), то в процессе естественного старения образуются соли смоляных кислот — резинаты.

В смолах, содержащих коммуную кислоту (мягкие копалы, сандал), она полимеризуется в поликоммуную кислоту, которая составляет до 70 % веса затвердевшей смолы. В каури-копале происходит сополимеризация этой кислоты с соответствующим спиртом — коммунолом. В реакции участвуют боковые винильные группы. Процесс полимеризации протекает быстро: в свежей смоле полимерный компонент, не растворимый в органических растворителях, составляет лишь 5 %, в состаренной в течение двух-четырех лет — 50 %, тогда как в ископаемой, то есть пролежавшей в земле сотни лет, — 65 % (табл. 24). В африканских и южноамериканских копалах полимерная нерастворимая фракция состоит из полимеризовавшейся озиновой кислоты. Поскольку копалы использовались в виде масляных лаков, то есть смолы проваривались с маслом, их первоначальный состав при этом радикально изменялся, и идентифицировать эти смолы практически не удастся.

О процессах, происходящих при старении других смол — даммары, мастикса, элеме, — практически ничего не известно. Судя по тому что все лаковые пленки со временем темнеют и их физические свойства изменяются (часто они становятся хрупкими), можно думать, что составляющие их терпеноидные компоненты окисляются так же, как и смоляные кислоты.

Кислотные компоненты шеллака постепенно образуют высокополимерный полиэфир. В молекулах кислот шеллака на каждую карбоксильную группу приходится пять гидроксильных. В результате реакции между карбоксильными и гидроксильными группами формируется полимерный продукт.

Следовательно, первоначальный состав смол сильно меняется при высыхании и старении лаковых пленок. Большое количество окисленных смоляных кислот в пробе свидетельствует об использовании живицы хвойных деревьев родов *Pinus* или *Picea*, продукты окисления абиенола — о применении страсбургского терпентина. Высокое содержание лариксил-ацетата указывает на использование венецианского терпентина, а сандаракимаровой кислоты — сандарака. Наличие специфических тритерпеноидов может помочь при идентификации: присутствие мастикадиеновой кислоты свидетельствует об использовании мастикса, амиринов — элеме.

Способы идентификации смол и лаков. Самый простой и традиционный способ идентификации — приблизительное определение типа смолы по температуре ее плавления (табл. 19). Второй способ — качественные реакции. Для определения наличия смоляных кислот в пробе используют реакцию Либермана — Шторха (см. с. 203). Еще одна цветная реакция — с красителем бромкрезоловым пурпурным. Предварительно пробу встряхивают в течение 5—10 минут с несколькими каплями этанола, полученный раствор отсасывают и помещают в отдельную пробирку или небольшой тигель, после чего 1—2 капли 0,1 %-ного раствора красителя в этаноле смешивают с каплей разбавленного раствора NaOH и смесь добавляют к экстракту. При наличии смоляных кислот в экстракте фиолетовый цвет красителя переходит в желтый. Эта реакция специфична не только для смоляных кислот, из материалов живописи этанолом могут экстрагироваться также свободные жирные кислоты, которые тоже дают положительную реакцию с данным красителем. Однако относительное содержание свободных жирных кислот в красочном слое или лаке мало по сравнению с содержанием смоляных кислот (если в пробе присутствует живица или другая смола).

В некоторых случаях хорошие результаты при изучении лаковых покрытий дает ИК-спектроскопия (рис. 54). Пробу исследуют целиком или после экстракции метанолом, хлороформом или смесью метанол — эфир (1:1). Эти растворители экстрагируют в основном компоненты смол, тогда как растворимые компоненты масел (в случае масляных лаков) лучше экстрагируются бензолом.

В ИК-спектрах смол присутствует широкая, интенсивная полоса валентных колебаний OH-групп при $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$, дублет при ~ 2850 и $\sim 2950 \text{ см}^{-1}$ (C — H-валентные колебания), широкое плечо в области $2500\text{—}2700 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания OH-групп карбоксил-ов кислот), полосы в области $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C = O-групп карбоксил-ов), полосы при 1450 см^{-1} (валентные колебания CH_2 -групп), при 1380 см^{-1} (деформационные колебания CH_3 -групп), при $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания OH-групп кислот). Если в пробе присутствуют смоляные кислоты, то в ИК-спектре имеется широкая полоса с несколькими максимумами в области $1000\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$, а в спектрах не очень старых образцов даммары и мастикса — характерная полоса средней интенсивности при 760 см^{-1} .

Положение полосы валентных колебаний $C=O$ -групп карбоксилос кислот может служить указанием на то, какая смола входит в состав анализируемой пробы. В ИК-спектрах сандарака или манильского копала эта полоса находится при 1695 см^{-1} , а в спектрах даммары, мастикса, элеми — при $1703\text{—}1705\text{ см}^{-1}$; в спектре венецианского терпентина в данной области имеется широкая полоса с тремя максимумами, при 1695 , ~ 1710 и $\sim 1740\text{ см}^{-1}$. При образовании солей металлов смоляных кислот, например при приготовлении пигмента резината меди, положение указанной полосы смещается в более длинноволновую область (табл. 25). В этой же области при 1650 см^{-1} также находится полоса $C=C$ -валентных колебаний винильных групп.

ИК-спектры состаренных смол обычно несколько отличаются от спектров свежих смол. Уменьшается интенсивность полосы валентных колебаний $C=O$ -групп карбоксилос при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, зато часто увеличивается интенсивность полосы $C=O$ -валентных колебаний эфиров, что свидетельствует о превращении части смоляных кислот в соответствующие эфиры. Спектры состаренных мастикса и даммары неотличимы друг от друга. ИК-спектр состаренного венецианского терпентина почти не отличается от спектра свежей смолы. Достаточно характерный ИК-спектр имеет янтарь. В некоторых случаях по ИК-спектрам удается идентифицировать твердые копалы — если спектры сходны со спектрами озиновой кислоты.

Для анализа растворимой в органических растворителях фракции компонентов лаковых покрытий используют тонкослойную хроматографию. Обычно в качестве носителя применяют силикагель, например пластинки «Silufol» (см. с. 208), а для разделения компонентов экстракта пользуются различными смесями растворителей, в частности смесью бензол—метанол (92:8), бензол—эфир (9:1) или бензол—этилацетат (82:12). Компоненты смол на хроматограммах чаще всего проявляют насыщенным раствором треххлористой сурьмы в хлороформе. После опрыскивания этим проявителем хроматограмму нагревают в течение 10 минут при 100°C . Компоненты смол выявляются в виде коричневых, фиолетовых или серых пятен. До и после опрыскивания рекомендуется рассматривать хроматограмму в ультрафиолетовом свете. При этом многие зоны на хроматограмме флуоресцируют, что в ряде случаев помогает различать разные смолы.

Наиболее современный метод идентификации смол — газовая хроматография. Летучие производные смоляных кислот получают таким же образом, как и в случае жирных кислот. Производные разделяют с помощью газожидкостного хроматографа. По набору производных можно определить, какой тип смолы был использован для приготовления лака, а также в смеси ли с маслом или без него.

IV. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ

Чтобы в результате технологического исследования получить максимально полную информацию об изучаемой живописи (будь то станковая картина или настенная роспись), его проводят в той последовательности, в которой создавалось произведение. Конечно, при исследовании, имеющем локальные задачи, отдельные структурные элементы или материалы, например авторский рисунок, грунт или состав пигментов, могут изучаться изолированно. Однако, если речь идет об атрибуции, изучении технологических особенностей живописи конкретного мастера или художественной школы, нужно стремиться не только к максимально полному, но и последовательному изучению всех частей произведения.

1. Исследование основы

Основы из дерева. Исследование предусматривает определение вида древесины, ее сохранности, характера обработки досок, конструктивных особенностей, а в ряде случаев — возраста.

Ствол дерева состоит из неоднородной массы, структура которой хорошо различима с помощью лупы даже при небольшом увеличении. Благодаря этому по характеру крупных сосудов и форме клеток нетрудно определить вид дерева из числа наиболее распространенных. В более сложных случаях прибегают к исследованию под микроскопом среза дерева.

Обычно при ботаническом определении дерева срезы делают в трех направлениях: поперечном (или торцовом), перпендикулярном к оси ствола, тангенциальном, проходящем вдоль волокон касательно к окружности годичных колец, и радиальном, проходящем вдоль волокон через центр ствола и перерезающем годичные кольца по радиусу. В зависимости от того, из какой части ствола вырезаны доски основы, их оборотные стороны представляют собой либо радиальный, либо чаще тангенциальный срез. Поэтому пробу для исследования дерева в этом направлении берут, срезая его слой с оборотной стороны доски. Взятая проба должна быть достаточной толщины, чтобы, перерезав ее в направлении, перпендикулярном волокнам, получить поперечный срез. Образец поперечного среза можно взять и с торца доски. Этих двух срезов практически бывает достаточно, и квалифицированный специалист может определить по ним вид дерева (рис. 55).

Большое значение при идентификации древесины имеет ее сохранность. Сильно разрушенное дерево, зараженное грибом, изъеденное насекомыми, обработанное каким-либо укрепляющим составом и утратившее в результате этого характерные признаки своего строения, почти не поддается определению. Поэтому при взятии образца необходимо выбирать наиболее целые и здоровые участки доски.

Значительно большую сложность представляет определение времени изготовления основы. Излишне говорить, насколько такие сведения важны для атрибуции произведения. За последние годы в археологии было предложено несколько методов датирования археологических объектов. Для выяснения возраста дерева применяются метод радиоактивного углерода (или метод C^{14}) и метод дендрохронологии.

Радиоуглеродный метод датирования основан на количественном определении радиоактивного изотопа углерода C^{14} , содержащегося в растениях в концентрации, находящейся в прямой связи с их возрастом, что позволяет определить период времени, когда в данном объекте прекратилась жизнь. Точность радиоуглеродных датировок зависит от количества

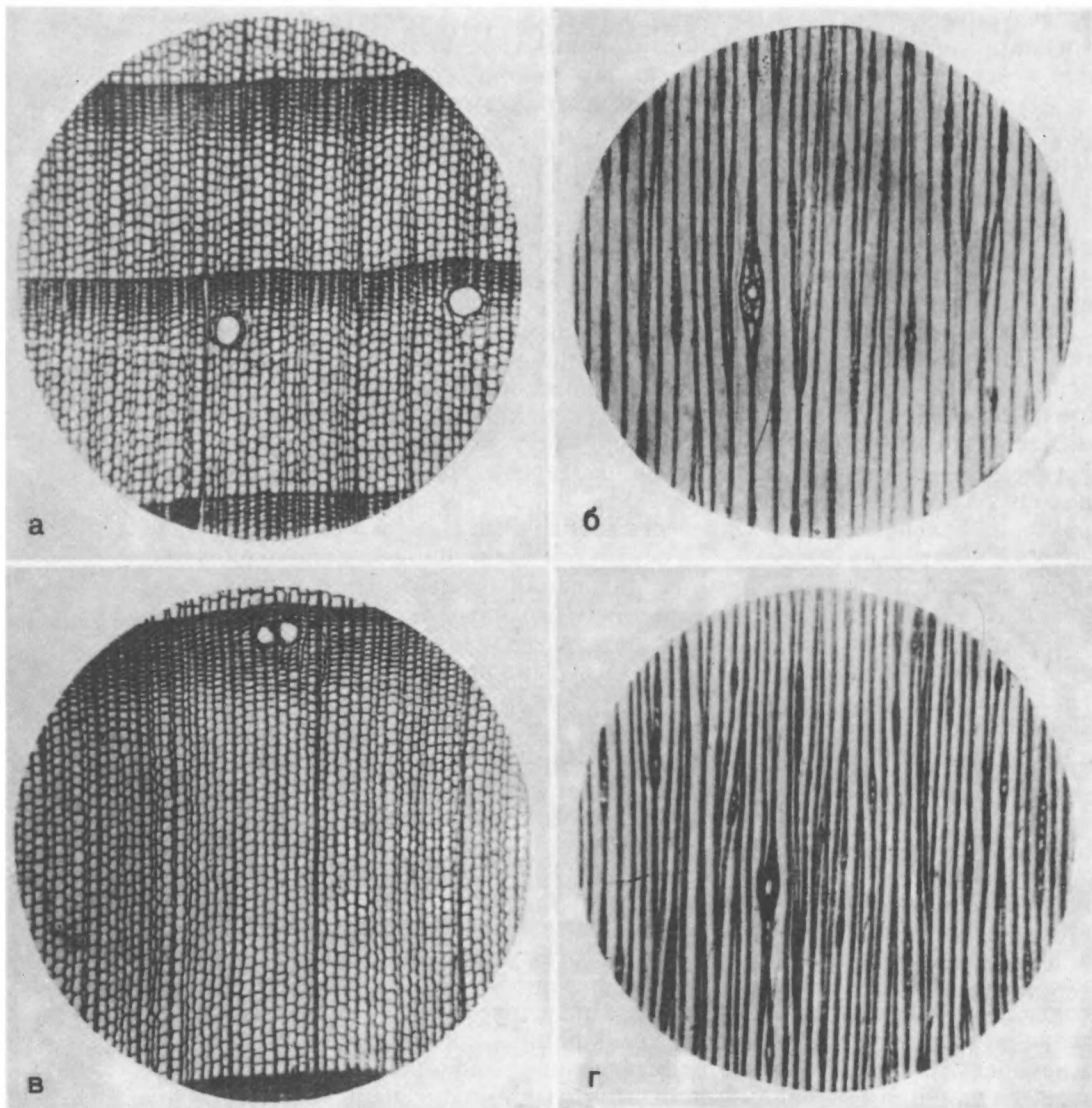
исследуемого вещества и времени, прошедшего с момента прекращения жизни организма. Этот метод исследования требует сложного оборудования и осуществим лишь в специальных лабораториях.

В основе дендрохронологии, или метода датирования древесины по годичным кольцам, лежит их изучение на поперечном срезе неизвестного дерева. Годичные кольца древесины отличаются неравномерностью, связанной определенной закономерностью с климатическими условиями: при благоприятных температурных и влажностных условиях вырастает широкое годичное кольцо, а при неблагоприятных — узкое. Сопоставляя годичные кольца исследуемого объекта с абсолютной хронологической шкалой, составленной для конкретного географического региона, можно с точностью до года датировать неизвестный срез дерева. Дендрохронология, широко применяемая в археологии и в других смежных областях, используется и для датирования деревянных основ живописи. Ограничение возможностей этого метода определяется в данном случае двумя моментами: тем, что на досках основы обычно отсутствуют самые молодые слои древесины — заболонь (рис. 8) — и видом дерева. Наиболее четко годичные кольца различимы у хвойных деревьев, а у лиственных, для которых характерна кольцесосудистая древесина, годичные кольца заметны несколько хуже; у деревьев с рассеяннососудистой древесиной они плохо различимы. Вместе с тем проведенные исследования основ живописи свидетельствуют о значительных возможностях этого метода.

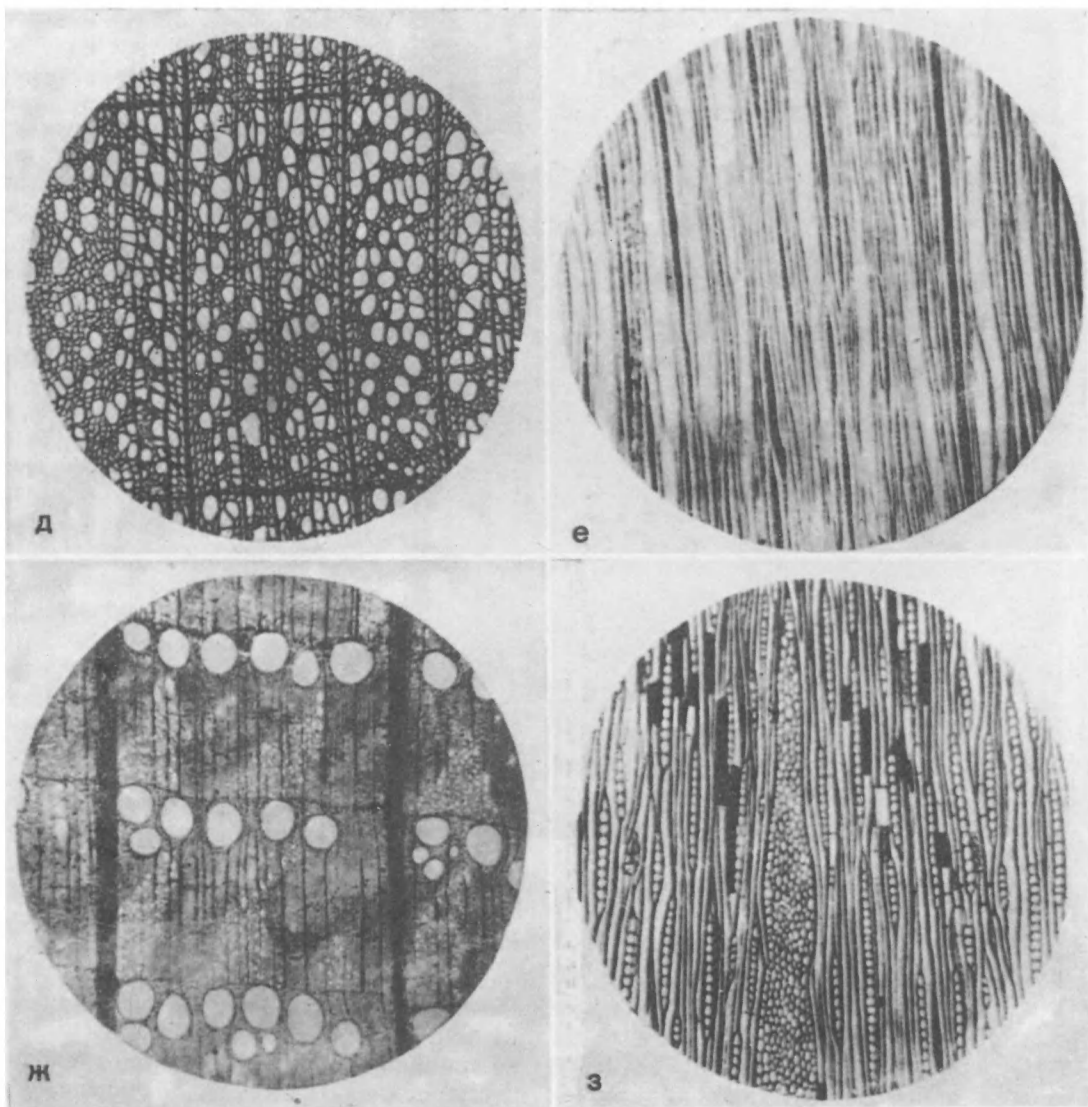
Часто в литературе можно встретить указания на то, что в прошлом прежде чем использовать дерево, его выдерживали в течение двадцати-двадцати пяти лет. В действительности, как показало изучение древесины европейских картин, период между валкой леса, выделкой досок для живописи и временем написания картины был значительно короче и вряд ли составлял больше пяти лет.

Важным моментом в изучении основы является определение ее сохранности, способное также пролить свет на историю произведения. Часто в руки историка искусства или реставратора попадают картины на дереве, сильно пораженном древоточцем. Основы итальянских картин, выполненные из мягких пород дерева, почти без исключения сильно пострадали от личинок этого насекомого. Поэтому одни картины итальянских мастеров в XVIII—XIX веках были переведены с дерева на холст, а доски других были значительно утоньшены. Последнее обстоятельство объясняет незначительную толщину многих досок ранних произведений итальянской живописи. Напротив, основы произведений, выполненные из дуба, содержащего танин, и из хвойных пород, богатых смолой, меньше подвержены действию насекомых и сохраняются обычно без изменений. Поэтому, прежде чем высказать предположение о происхождении картины, пораженной насекомыми, следует внимательно изучить характер повреждений. Пораженная личинками древоточца, но не подвергавшаяся последующей механической обработке доска имеет на поверхности круглые или овальные отверстия, через которые насекомые выходят наружу после завершения ими цикла биологического развития внутри доски. В том случае, если на доске кроме таких отверстий видны продольные сечения ходов насекомых, не может быть сомнения в том, что перед нами обработанная доска. Если следы такой обработки видны с оборота доски, это говорит о том, что ее сделали тоньше (рис. 56), если по краям — размер картины уменьшен.

Кроме того, нужно помнить, что использование старых, изъеденных досок — один из наиболее давних приемов фальсификации. Не трогая тыльной стороны, на которой сохранились естественные летные отверстия насекомых, старые печати, инвентарные номера галерей и прочие атрибуты, подтверждающие древность произведения, доску, убрав с нее остатки

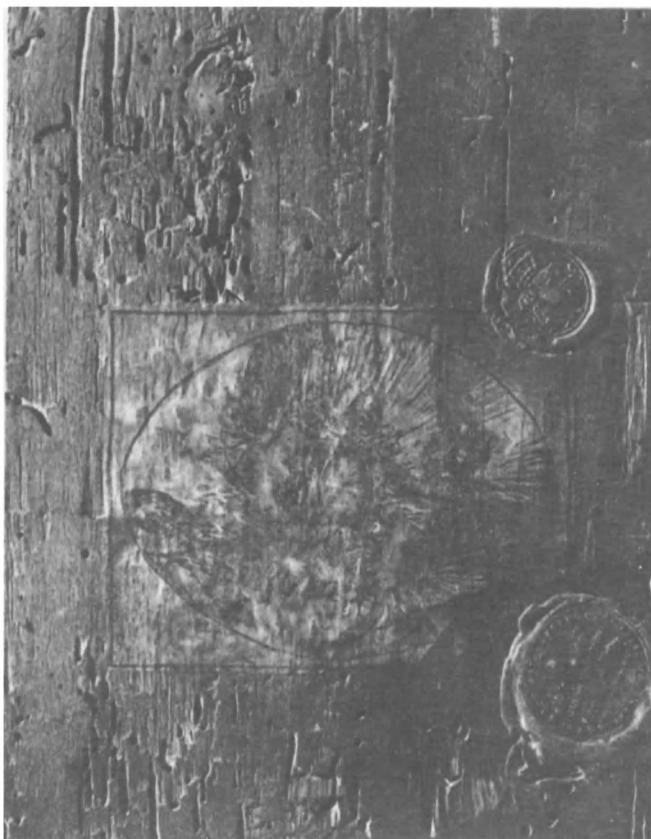


55. Микрофотографии срезов некоторых видов древесины, использовавшейся в качестве основы для живописи: сосна обыкновенная (а — поперечный срез, $70\times$; б — тангенциальный, $90\times$); ель обыкновенная (в — поперечный срез, $70\times$; г — тангенциальный, $90\times$); липа мелколистная (д — поперечный срез, $70\times$; е — тангенциальный, $70\times$); дуб (ж — поперечный срез, $25\times$, з — тангенциальный, $90\times$).



старой живописи, с лицевой стороны покрывали грунтом, а затем писали новое произведение, выдаваемое за старую живопись. Такого рода манипуляции распознаются средствами рентгенологического исследования. В местах, где на поверхности доски имеются ходы личинок, масса грунта заполняет пустоты; грунт в этих местах становится толще, сильнее поглощает рентгеновское излучение и дает четкое изображение ходов личинок на рентгенограмме в виде светлых линий с закругленными краями и кружочков, соответствующих по ширине (или диаметру) ходу личинки и четко вырисовывающихся на более темном фоне дерева. Аналогичным образом выглядят на рентгенограмме восстановленные участки живописи на местах выпадов красочного слоя и грунта у подлинных произведений (рис. 57). Отличить такие произведения от подделок помогает выявление записей на местах утрат красочного слоя.

Рентгенография основы проводится также для определения поражения ее насекомыми. В местах, где личинки проделали ходы и, разрушив



56 Основа, пораженная древоточцем и подвергнутая механической обработке.

дерево, образовали в нем пустоты, рентгеновское излучение сильнее засвечивает рентгеновскую пленку, благодаря чему ходы личинок передаются на ней более темными на общем фоне основы. Сами же личинки, благодаря концентрации в их ткани минеральных солей, извлекаемых ими из древесины, сильнее поглощают рентгеновское излучение, имеют на рентгенограмме четкие границы и хорошо видны на темном фоне проделанных ими ходов; погибшие организмы не имеют на рентгенограмме четких контуров. Если на рентгенограмме обнаружены живые личинки древоточца, через один-два месяца делают новую рентгенограмму и сравнивают полученные результаты. Если положение личинок или проделанных ими ходов изменилось, значит процесс их жизнедеятельности продолжается и идет активное разрушение основы. В этом случае необходимо принять меры по дезинсекции производства.

С помощью рентгенографии могут быть получены также важные сведения о структуре древесины и конструкции основы. Поскольку древесина не однородна по составу и имеет определенную структуру, последняя обычно хорошо видна на рентгенограмме. Поэтому при двусторонней живописи на доске, окрашенной с оборота, заклеенной холстом или дублированной на другую доску, анатомическое строение древесины основы может быть выявлено рентгенографически. При этом четкость изображения помимо ряда побочных факторов (плотности красочного слоя и грунта, наличия паволоки) зависит от вида дерева и характера разделки ствола. Доски тангенциального распила дают на снимке более сложную картину, чем радиального, когда годовичные кольца находятся в плоскости, перпендикулярной рентгенограмме (рис. 58 и 59). Сучки благодаря более плотной древесине выглядят на рентгенограмме более светлыми. Если же на месте выпада сучка или удаленной смолы положена шпаклевка, она видна на рентгенограмме как светлое пятно, в случае если в ее состав входит большое количество мела или свинцовые белила, или как темное пятно, если она приготовлена на основе опилок.

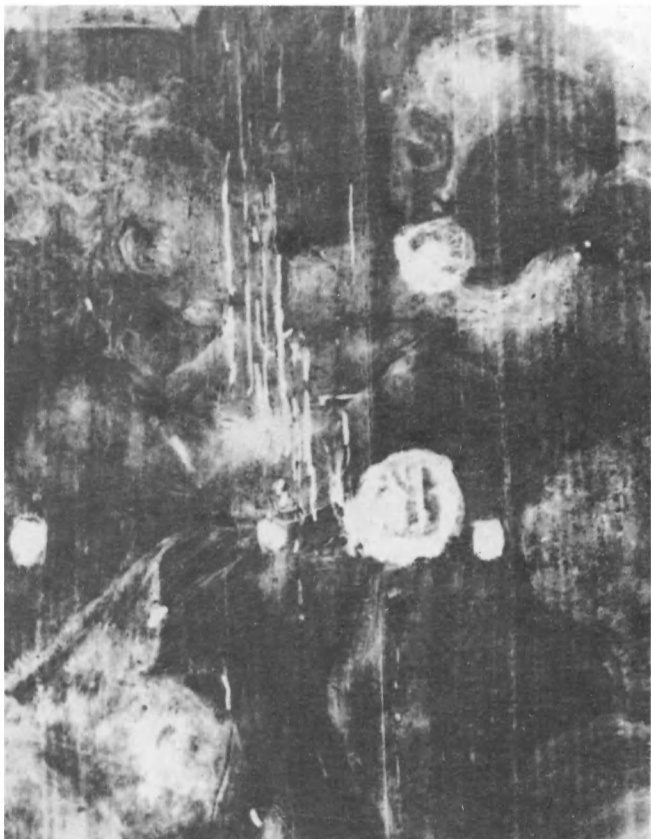
Как уже говорилось, для соединения досок в щит использовались врезные шипы, бабочки и другие добавочные элементы, не всегда различные с оборотной стороны или с торца доски. В ряде случаев ослабевшие стыки таких досок позже усиливали накладными планками или врезными шпонками, которые легко принять за первоначальные; известны случаи,

когда поврежденную основу состругивали и дублировали на другую доску (рис. 60, 61).

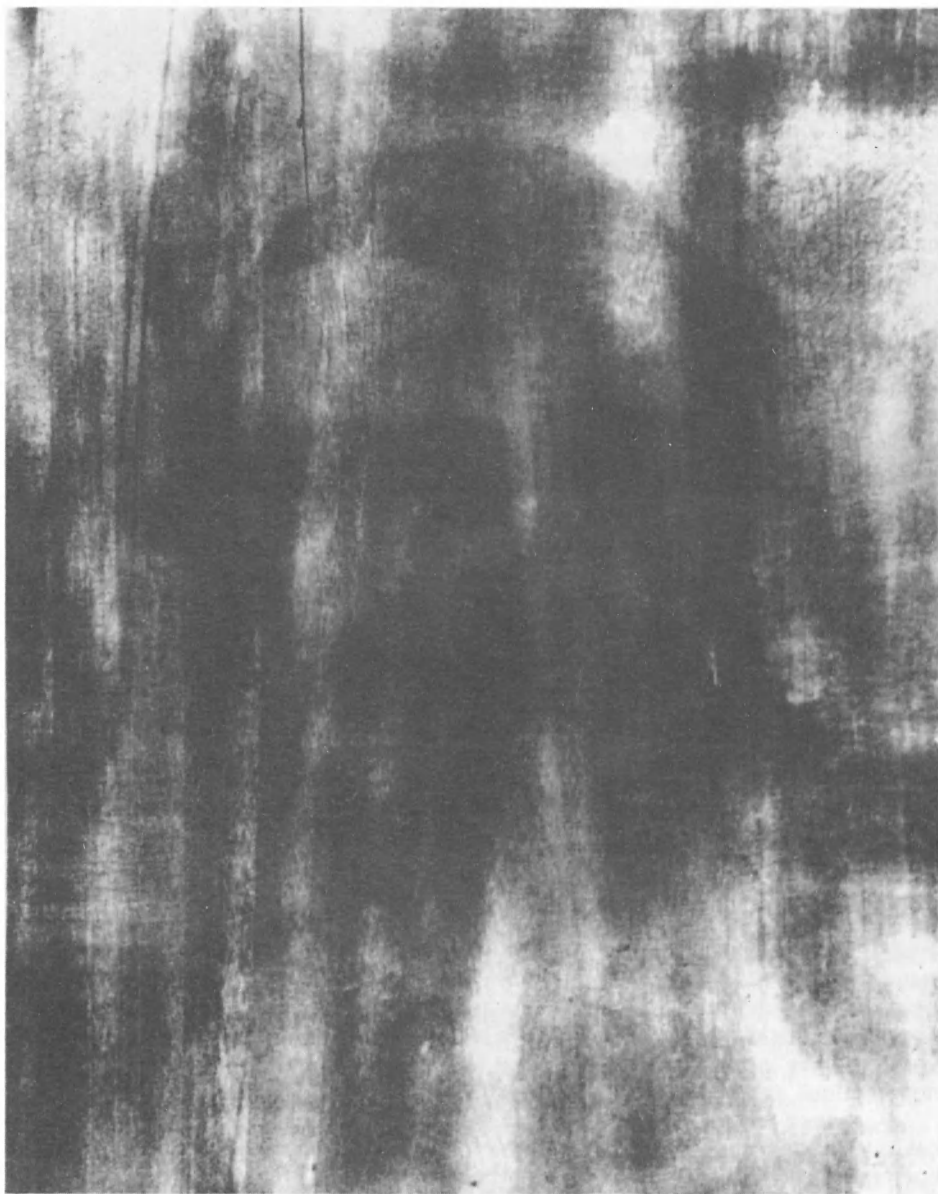
Трудно судить о конструкции основы и при двухсторонней живописи, особенно когда такие произведения помещены в специальные рамы, скрывающие торцы и боковые стороны доски. Большую помощь во всех этих случаях оказывает рентгенография (рис. 38). С ее помощью можно обнаружить и другие конструктивные особенности основы — клеевые соединения досок, вставки из дерева, надставку досок, что очень важно для определения первоначального размера картины, пустоты от старых шипов, старых вставок, способ крепления обрамления основной доски и прочие элементы, существенные для выяснения истории создания картины и ее реставрации. Хорошо виден на рентгенограмме благодаря контрастирующим свойствам грунта характер обработки древесины. В зависимости от применявшегося инструмента, которым обрабатывалась доска, на ее лицевой стороне остаются характерные следы в виде различной формы неровностей, заполненных грунтом, дающим на рентгенограмме их довольно четкое изображение; на гладко обработанной доске грунт лежит ровным слоем, создавая однородную по плотности почернения картину.

Следует также обращать внимание на изображение остатков гвоздей, которыми крепился оклад на иконах, а также на различные металлические крепления основы или их следы (гвозди, шурупы, скобы — рис. 62). Под воздействием влаги металл со временем корродирует, и элементы коррозии, проникая в древесину, начинают разрушать ее. Эти очаги поражения видны на рентгенограмме в виде светлых пятен и полос, расходящихся по сторонам от металлического предмета. Часто по этим следам можно судить о способе крепления досок, когда металлические детали не сохранились.

Что касается перевода живописи с одной деревянной основы на другую, рентгенографически это не всегда удается установить. Вместе с тем перевод с деревянной основы на холст обычно оставляет достаточно следов. В этом случае на рентгенограмме могут обнаружиться остатки древесины, следы крепления деревянной основы, разрывы красочного слоя и авторского грунта в местах стыка досок, а главное — характер кракелюра, типичного для произведений, написанных на деревянной основе (рис. 63).



57. Фрагмент рентгенограммы картины Б. Пассароти (см. рис. 33).



58. Леонардо да Винчи. Джоконда. 1503 г. Рентгенограмма картины, написанной на тополевой доске.

При исследовании основы следует обращать особое внимание на сохранившиеся на ней различные надписи, печати галерей и наклейки, проливающие свет на историю создания и последующую жизнь произведения. Если надписи плохо читаются, следует прибегнуть к специальным видам исследования с помощью ультрафиолетового и инфракрасного излучений.

Основы из ткани. Исследование предполагает определение природы волокна, способа плетения нитей, сохранности полотна, первоначального размера произведения и прочих данных. Помимо атрибуционных и истори-



59 Рембрандт. Портрет Корнелии Пронк. 1639 г. Рентгенограмма картины, написанной на дубовой доске.

ко-технологических целей изучение природы волокна и структуры ткани позволяет объяснить причины разрушения основы, вызываемые физико-химическими изменениями волокна, что помогает выбрать наиболее эффективные способы ее защиты и обеспечить долговечность произведения.

Как уже говорилось, для изготовления ткани, применявшейся в качестве основы для живописи, использовали волокно льна, конопли (пенька), реже хлопок и джут, а в исключительных случаях шелк.

Существует несколько способов идентификации прядильных волокон. Основными среди них являются микроскопическое исследование внешнего



60. Г. Мульчер. Голова монаха. XV в. Лицевая и оборотная стороны. Картина сдублирована на новую основу.

вида и структуры волокна и микрохимический метод, основанный на микроскопическом наблюдении за поведением волокон под действием различных реагентов. Для определения природы волокна обычно используют оба метода. С этой целью с краев холста берут две нити, идущие во взаимно перпендикулярном направлении. Нити должны иметь достаточную длину, быть без словов, эластичными, освобожденными от клея, жира, воска и других пропитывающих составов. Затем отдельно из каждой нити, расщепляя ее под микроскопом, готовят препараты, представляющие собой одну удлинненную клетку, имеющую в зависимости от природы волокна острые, закругленные или расщепленные концы. Эта операция не представляет большой сложности. Поперечный срез волокна обычно получают с помощью пластинки с отверстием, куда вводится такое количество волокна, которое бы плотно сидело в нем. После этого выступающие концы срезают острой бритвой на уровне поверхности пластины с обеих ее сторон. Слабые и хрупкие волокна обычно не выдерживают такой операции. В этом случае прибегают к изготовлению поперечного среза, предварительно помещая волокно в одну из наиболее подходящих в данном случае синтетических смол, применяемых на практике. Подготовленные к исследованию препараты изучают под микроскопом, пользуясь последовательно 150-, 300- и 400-кратным увеличением. Большие возможности при идентификации растительных волокон дает исследование препаратов в поляризованном свете.

Для ботанического определения необходимо знать отличительные признаки, присущие элементарному волокну. Так элементарное волокно льна имеет веретенообразную форму, его длина 4—70 мм, ширина 10—30 мкм. Стенки волокна являются почти чистой клетчаткой. В поперечном сечении волокно имеет вид остроконечного пяти-шестигранника с круглым, очень узким каналом, с зернистыми остатками протоплазмы. Конец во-



61. Рентгенограмма, показывающая надставку авторской основы в правой и левой частях картины Г. Мультчера и произведение после реставрации.

локна льна средней части стебля острый, в нижней части волокно имеет ширикий канал с остатками протоплазмы, стенки тонкие.

Элементарное волокно пеньки напоминает волокно комлевой части волокна льна, но гораздо грубее. Концы его расщеплены надвое, иногда тупые, закругленные. На поперечном сечении пеньки виден канал с разветвлениями. Длина элементарного волокна 5—55 мм, ширина 15—30 мкм.

Хлопковое волокно имеет под микроскопом вид плоской ленты длиной 10—50 мм при ширине 12—45 мкм. Один конец волокна тупой, другой оборван около семени. Волокно обычно скручено относительно своей продольной оси, в поперечнике имеет вид сплюснутого эллипса. Стенки — почти чистая клетчатка.

Определение волокна по внешнему виду не всегда дает положительный результат. Поэтому дополнительно прибегают к микрохимическому анализу, когда определение проводят под микроскопом при помощи цветных реакций (колористический метод). Для этого волокно обрабатывают реактивом или красителем, под действием которого каждый вид волокна приобретает специфическую окраску, облегчающую суждение о его природе. Наиболее распространен йодный метод. Под действием хлор-цинк-йода — реактива на клетчатку (основную часть растительного волокна) волокно хлопка окрашивается в зависимости от концентрации раствора в красно-фиолетовый или голубовато-фиолетовый цвет, волокно пеньки — в красно-коричневый, а волокно льна — в фиолетовый. Если концентрацию раствора уменьшить, то окраска волокна льна бледнеет и исчезает*.

* Для приготовления реактива 1,5—3 г йодистого калия растворяют в 100 мл дистиллированной воды и добавляют несколько кристаллов йода до получения темно-коричневого цвета: В раствор добавляют химически чистый хлористый цинк в количестве, необходимом для получения перенасыщенного раствора. Так как реактив разлагается на свету, предварительно приготовленный, просушенный препарат сразу же рассматривают под микроскопом.



62. На рентгенограмме фрагмента выносной иконы «Знамение» XII в хорошо видны паволока, сетка кракелюра, остатки гвоздей, крепящих оклад, и гвозди крепления древка.

Существуют и другие методы, например метод двойного окрашивания, когда волокно последовательно окрашивают малахитовой зеленью, а затем красным конго. В результате такой обработки стенки волокна хлопка и льна приобретают розовый, а протоплазма зеленый цвет; волокна пеньки получают пеструю грязно-фиолетовую окраску, а протоплазма местами сохраняет зеленый цвет. Чтобы отличить хлопок, его волокна в течение нескольких минут окрашивают горячим водным раствором сафранина. После тщательной промывки в дистиллированной воде волокна приобретают красный цвет.



63. Рентгенограмма картины, переведенной с дерева на холст; о первоначальной основе свидетельствуют текстура дерева и скрепляющий элемент в виде «ласточкиного хвоста» (над головой Мадонны), отпечатавшиеся в слое авторского грунта.

Помимо колористического существует метод, основанный на различной растворимости волокон в аммиачном растворе гидрата окиси меди — реактив Швейцера. Если в этот реактив поместить волокно хлопка, оно быстро раскручивается, набухает и наконец растворяется, оставляя лишь обрывки кутикулы (надкожицы). Волокна льна в этом реактиве, набухая, резко укорачиваются, наружный слой быстро растворяется; внутренняя часть растворяется медленнее. Волокна пеньки ведут себя примерно так же, как волокна льна, но этот процесс протекает значительно медленнее.

Если для определения природы волокна необходимо брать пробу для анализа, то, чтобы изучить структуру ткани, достаточно внимательного осмотра оборотной стороны холста с помощью лупы небольшого увеличения. Структура ткани определяется тремя основными моментами: видом переплетения нитей, их толщиной и плотностью тканья.

Всякая ткань состоит из нитей основы, идущих вдоль полотна и переплетающихся с нитями утка, идущими поперек полотна. Хотя число вариантов такого переплетения не ограничено, все они могут быть сведены к трем основным видам. Простейшим является полотняное переплетение, при котором перекрещивание нитей повторяется после двух уточных прокидок. В саржевом (или диагональном) переплетении каждая нить основы перекрывается минимум двумя уточными нитями сверху и одной снизу, вследствие чего и возникают косые (диагональные) линии саржи. При атласном переплетении получается ткань, на лицевой стороне которой преобладает либо уток, либо основа.

Рисунок переплетения фиксируют на фотографии вместе с линейкой или схематически зарисовывают на миллиметровой бумаге. Плотность ткани определяется подсчетом числа нитей в основе и в утке на 1 см².

Со временем в результате естественного старения, неблагоприятных условий хранения, механических и биологических повреждений ткань основы ветшает, красочный слой разрушается и картину приходится реставрировать. Один из реставрационных методов укрепления тканой основы — дублирование холста, то есть наклейка его на дополнительную основу — обычно из холста, а иногда из картона, дерева или меди. В особо тяжелых случаях, когда обветшавшая основа не могла быть укреплена дублированием, ее удаляли, а красочный слой переводили на новую основу — на холст или режу на дерево.

Существует два вида дублировки, хорошо различимых рентгенографически: когда ветхие кромки авторского холста срезают, и когда их сохраняют. В последнем случае на рентгенограмме хорошо видны отверстия от гвоздей, характерные для холста, натянутого на подрамник. Если же авторский холст грунтовался на подрамнике, то об этом можно судить по разнице в передаче на рентгенограмме плотности грунтованного холста и незагрунтованных кромок.

Определить специфику авторского холста на дублированной картине, а также установить наличие и особенность паволоки в живописи на доске можно с помощью рентгенографии. Рентгеновское излучение, используемое при исследовании живописи, беспрепятственно проходит сквозь основу и дублировочный холст, частично поглощаясь слоем грунта. При этом в местах переплетения нитей, где образуются углубления и слой грунта толще, оно поглощается сильнее, а на выпуклости холста, где слой грунта тоньше — слабее. Так как контактная рентгенограмма (рентгеновская пленка лежит непосредственно на красочном слое или на оборотной стороне картины) дает изображение предмета практически в натуральную величину, получают полное представление о характере плетения, плотности и зернистости авторского холста. Не только холст, но и основа из дерева не является препятствием для рентгенографии. Поэтому, даже если картина дублирована на дерево, структура холста все равно будет отчетливо видна на рентгенограмме. Именно поэтому на рентгеновском снимке легко получить и изображение паволоки, определить ее размеры, характер, место, где она положена.

Подобно тому как при боковом освещении красочного слоя удастся иногда увидеть места стыков досок на картине, переведенной с дерева на холст, в тех же условиях можно увидеть рисунок авторского холста на картинах, переведенных на дерево или на другой холст. Если же при пере-

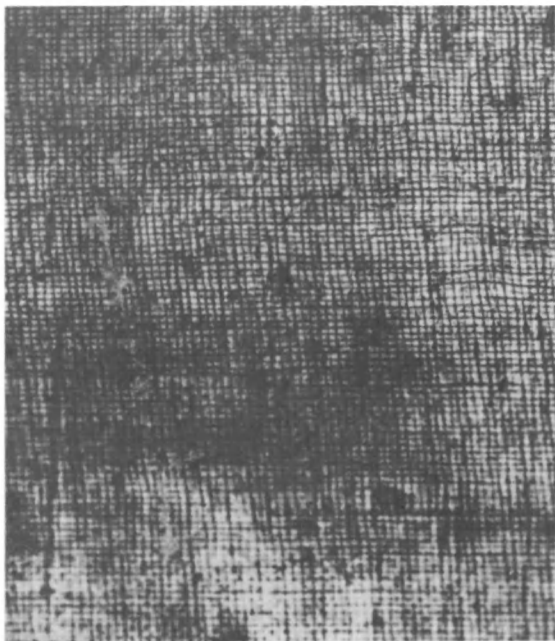
воде живописи на новую основу авторский грунт не был удален, на рентгенограмме в ряде случаев удается получить изображение рисунка авторского холста. Причем он может быть выявлен как при переводе на дерево, так и на новый холст. В последнем случае об этом судят по разнице в рисунке холста, видимом на обороте картины, и на рентгенограмме.

Нередко при переводе картин на новое основание добиться таких результатов не удается. Это объясняется тем, что в процессе перевода между красочным слоем и новым холстом наносили плотный слой грунта, в состав которого входили свинцовые белила, сильно поглощающие рентгеновское излучение и нивелирующие на рентгенограмме светотеневую градацию не только от авторского грунта, но и от красочного слоя. В то же время рентгенография позволяет установить сам факт перевода живописи, если о нем нельзя судить по другим признакам (характеру основы, не соответствующей по времени живописи, по кромкам и прочее). В этом случае на рентгенограмме обычно бывает видно изображение тонкой, очень редкой ткани, использовавшейся, как правило, при переводе красочного слоя (рис. 64).

По рентгенограмме часто удается определить, в каком виде холст натягивался на подрамник. Если его натягивали незагрунтованным, то на рентгенограмме хорошо видна равномерная волнообразная деформация нитей по периметру холста; на холсте, натянутом в загрунтованном виде, эта деформация выражена слабее.

Важное место в изучении основы из холста занимает определение ее сохранности. Сюда, помимо выяснения физической целостности ткани, которое определяется визуально, а в случае дублировки произведения — по рентгенограмме, входит и определение ее первоначальных размеров.

В отличие от живописи на дереве, где в один щит соединялись, как правило, доски одного вида дерева, при наращивании холста этот принцип соблюдался не всегда. Несколько полотнищ сшивались в один холст прежде всего при выполнении крупноформатных произведений, поскольку ширина холста ограничивалась размером ткацкого станка. Иногда размеры картины увеличивались в процессе ее создания в связи с изменением замысла мастера. В этом случае надставленная часть могла отличаться от взятой первоначально. Такие добавления, являющиеся составной частью оригинала, следует отличать от наращивания холста, сделанного в последующее время с целью изменения формата произведения. Нужно также помнить, что формат картин нередко не только увеличивали, но и уменьшали. В XVIII веке с распространением в живописи декоративизма возникает своеобразная эстетика развески картин в интерьере. Пишутся (или подготавливаются) под специально отведенные им места в интерьере парные портре-



64. Фрагмент рентгенограммы картины, переведенной на новую основу с использованием промежуточного слоя ткани редкого плетения.



65. Обратная сторона картины и фрагмент (внизу) с надписью, выявленной в инфракрасных лучах.

ты, пейзажи, натюрморты, исторические картины. Получает распространение так называемая шпалерная развеска картин, при которой плотно пригнанные друг к другу произведения сплошным ковром покрывают стены. Естественно, что подобную экспозицию не всегда можно было осуществить из-за разных размеров картин. Поэтому зачастую по желанию владельца картины подрезали или наращивали. Небольшая картина дописывалась, фрагменту, вырезанному из сложной композиции, придавали вид самостоятельного произведения (рис. 2).

О наращивании холста можно судить по оборотной стороне произведения, а на дублированной картине — по лицевой стороне или по рентгенограмме. В последнем случае следует иметь в виду следующее. Если характер плетения и плотность нитей надставки отличаются от основного холста, надставка тем не менее может иметь авторское происхождение. Однако если это сочетается с иной плотностью грунта, можно с большой долей вероятности предположить ее более позднее

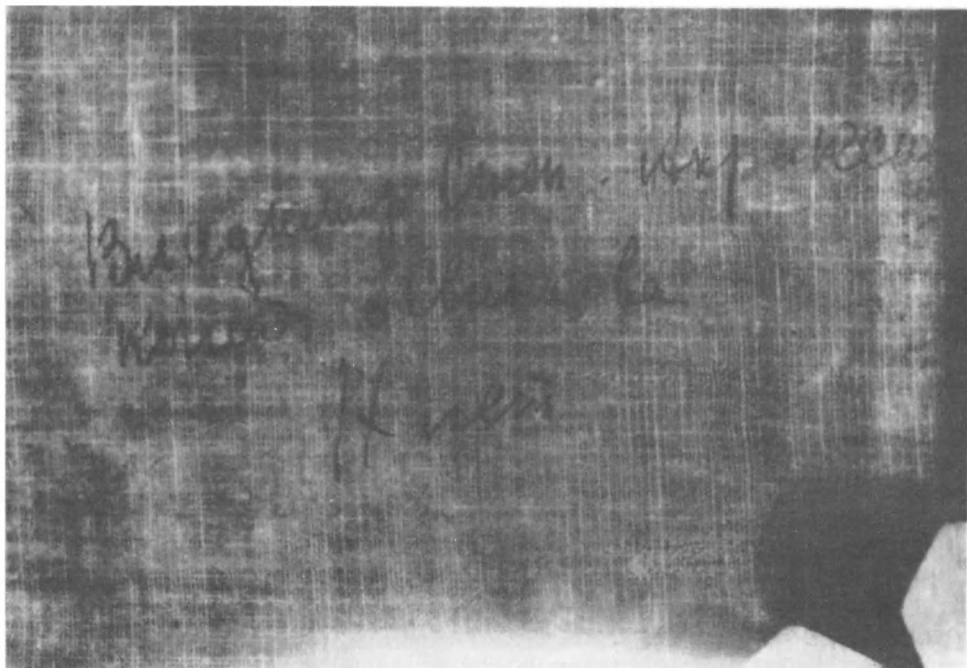


происхождение. В последнем случае надо быть особенно внимательным при исследовании красочного слоя основного полотна и надставки.

При определении первоначального формата картины важное значение имеют следы от гвоздей по краям холста и возникающая при его натяжке на подрамник вытяжка нитей, так называемые гирлянды напряжения — волнистые линии нитей, сильные по периметру картины и уменьшающиеся по направлению к центру. Отсутствие деформации нитей с какой-либо из сторон может дать основание предполагать, что с этой стороны картина обрезана. Определив величину деформации на целом участке, можно приблизительно установить величину срезанной части. Гирлянды напряжения на сдублированном полотне или на участке, скрытом подрамником, хорошо видны на рентгенограмме. Если гирляндам напряжения соответствует деформация изображения, значит они появились при перетяжке произведения и, следовательно, не могут служить признаком сохранения ее первоначального формата.



66. Обратная сторона картины и фрагмент (внизу) с надписью, выявленной в свете видимой люминесценции.



Возраст текстильной основы определяется пока лишь весьма относительно по структуре ткани, способу плетения (ручному или машинному) и прочим вторичным признакам. Трудность такого определения объясняется прежде всего отсутствием систематизированных данных. Накопление исторических сведений: изучение ткацкого производства прошлого, технологических особенностей изготовления холста (материал, характер переплетения, узор и т. д.) — в разных странах и в разные эпохи, несомненно, облегчило бы датирование основы.

Поскольку холст представляет собой материал органического происхождения, для определения его возраста можно было бы применить метод радиоуглеродного датирования. Однако, несмотря на то, что такие попытки имели место при определении возраста коптских тканей, датированных X—XIII веками, и дали в отдельных случаях интересные результаты, метод этот не может пока считаться достаточно разработанным в интересующем нас аспекте.

Так же как и при изучении основ из других материалов, в процессе исследования картин на холсте необходимо тщательно фиксировать все надписи на обороте картины или на подрамнике. Часто такие тексты оказываются трудночитаемыми — полустертыми или сознательно искаженными. В этом случае необходимо прибегнуть к специальной фотографии в лучах различных участков спектра (рис. 65, 66).

Основы из металла. Исследование преследует те же цели, что и изучение основ из других материалов. Это определение состава металла, необходимое для правильного описания вещи и для целей реставрации произведения, а также выяснения других характерных признаков, способствующих правильной атрибуции произведения. Так, например, если окажется, что медная основа изготовлена из химически чистой меди (99,9 %), можно с уверенностью сказать, что написанная на ней картина сделана не раньше 1869 года, когда стали получать так называемую электролитическую медь.

Анализ металла без всякого ущерба для произведения может быть осуществлен с помощью стандартных методик, для чего с оборота картины берут небольшую пробу и проводят ее эмиссионный спектральный анализ. Например, при исследовании меди и ее сплавов, необходимая для анализа проба составляет всего 0,005 г.

Не менее важное значение имеет выяснение особенностей технологии изготовления основы. Выше говорилось о ручной выделке медных пластин, изготовлявшихся путемковки куска меди и доведения его до определенной толщины. На оборотной стороне основ, сделанных таким путем, видны следы молота. На медных основах, где таких следов нет, как правило, отчетливо видны продольные или поперечные полосы, расположенные с равными интервалами, что указывает на прокатку листов и свидетельствует об их более позднем происхождении. О способе получения медного листа можно судить не только визуально, но и на основе металлографического анализа. Поэтому, даже если медному листу, полученному прокатом, придать вид кованого, металлографический анализ может помочь обнаружить фальсификацию.

Основы из бумаги. Исследование прежде всего включает определение ее качественного состава, то есть природы волокна, из которого состоит бумага; может представлять интерес и процентное соотношение различного рода волокон, составляющих композицию бумаги, отчего зависит ее качество.

Поскольку до середины XIX века бумагу изготовляли из тряпичных отходов (льна, конопли, хлопка), определение ее состава осуществляется в основном теми же методами, что и при исследовании тканей: путем микроскопического определения волокна по внешнему виду, испытания на

растворимость в реактиве Швейцера и с помощью колористических реакций.

Целлюлоза, идущая на приготовление бумажной массы, имеет под микроскопом следующий вид. Целлюлоза, полученная из хвойных деревьев, представляет собой широкие лентообразные волокна, окаймленные порами, которые встречаются часто, но не на каждом волокне. Длина отдельного волокна 1—4,5 мм, концы слегка заострены, ширина — 3—4 мкм. Волокна целлюлозы, полученной из лиственных деревьев, имеют довольно заостренные концы; длина волокна обычно меньше 1 мм, ширина — 1,5—2 мкм, поры более мелкие и встречаются часто.

Так как входящий в состав бумажной массы, полученной из целлюлозы, лигнин окрашивается многими органическими красителями (малахитовой зеленью, метиленовой голубой и прочими), для определения древесного волокна в бумаге применяются цветные реакции. Цветные реакции на лигнин дают и другие реактивы (например, смесь равных объемов растворов железисто-синеродистого калия и хлорного железа, вызывающая синюю окраску). Кроме того, клетчатка древесины обладает способностью окрашиваться в яркие цвета под действием аминов ароматического ряда и фенолов в присутствии минеральных кислот.

Большое значение для датировки бумаги имеет расшифровка филиграней. Прочтение филигрны на чистом листе бумаги при рассмотрении его в проходящем свете не составляет труда. Иное дело, когда бумага покрыта текстом, рисунком или живописью. В этих случаях филигрань бывает различить довольно трудно. К наиболее эффективным методам, позволяющим получить строго фиксируемую документацию о структуре бумаги, будь то отпечаток дна формы (деревянной, тканой или проволоочной) или специально выложенные филигрны, относятся низковольтная рентгенография и электронография.

Рентгенография используется не только для исследования структуры бумаги. Иногда рентгенограмма картины, выполненной, как казалось, на холсте, не обнаруживает структуры ткани. Как правило, это бывает в тех случаях, когда написанное на бумаге произведение затем было наклеено на холст. Для рентгенограмм живописи, выполненной на бумаге, картоне или пергаменте, характерно отсутствие изображения основы.

2. Исследование грунта

Исследование грунта помимо выяснения его сохранности и прочих характерных признаков предполагает прежде всего определение входящих в его состав компонентов — наполнителя, связующего и, в случае цветного грунта, пигментов, а также выяснение специфики его структуры — последовательности нанесения и особенности каждого слоя.

За исключением тех случаев, когда по тем или иным причинам произведение живописи осталось незаконченным или когда в отдельных местах красочный слой оказался утраченным, грунт скрыт от глаз исследователя. Среди более близких к нам по времени произведений станковой живописи встречаются такие, по краям которых можно видеть участки грунта, не покрытые красочным слоем. На готовых грунтованных холстах, натягивавшихся на подрамник в мастерской художника, грунт можно видеть на загнутых на ребрах подрамника кромках. Однако независимо от того, где и каким образом можно увидеть на картине обнаженный грунт, полное его исследование возможно только при условии получения пробы. Такая проба обычно без ущерба для произведения может быть взята с кромок холста, с оставшихся не покрытыми краской участков картин, в местах осыпей красочного слоя, в трещинах или других доступных местах. В от-

дельных случаях берут пробы грунта, включающие красочный слой.

При исследовании произведений станковой живописи предварительные сведения о грунте — способе нанесения, сохранности и до некоторой степени составе — может дать рентгенограмма. Если поверхность грунта не отшлифована и хранит следы инструмента (ножа, шпателя, кисти), которым он наложен, на рентгенограмме это будет выявлено в виде полос неравномерной плотности почернения, являющихся следствием различной толщины грунта. Иногда в живописи на доске такие же полосы возникают из-за неровной поверхности основы (например, из-за следов пилы или скобеля); судить с достоверностью, какому именно слою принадлежит неровность — доске или грунту, — в этом случае можно только по стереорентгенограмме.

По поглощающей способности грунта можно высказать предположение и о его составе: меловые и гипсовые грунты даже при значительной толщине слабо поглощают рентгеновское излучение и дают более сильное почернение рентгеновской пленки, тогда как грунты, в состав которых входят свинцовые белила, поглощающие рентгеновские лучи значительно сильнее, выглядят на рентгенограмме более светлыми. При нанесении клеемеловых и клеегипсовых грунтов с помощью кисти они имеют тенденцию вспениваться. В результате этого в массе грунта остаются пузырьки воздуха, а на поверхности — кратеры. На рентгенограмме пустоты в грунте выглядят в виде круглых темных пятнышек, а углубления на поверхности из-за заполнения их краской дают светлые пятнышки. Масляные и эмульсионные грунты никогда не вспениваются и не дают на рентгенограммах этих характерных признаков клеевых грунтов.

По рентгенограмме часто можно судить о том, наносился ли грунт на холст, натянутый на подрамник, или же на подрамник был натянут уже загрунтованный холст. В первом случае, особенно если натяжка холста была не очень сильной, при грунтовке на местах соприкосновения холста с подрамником и его крестовиной, как правило, слой грунта бывает тоньше и эти места на рентгенограмме выглядят более темными.

С помощью рентгенограммы можно установить разнородность отдельных частей картины, если они отличаются составом грунта или его толщиной, а также определить границы утрат авторского грунта (рис. 77). Реставрационный грунт в зависимости от состава имеет на рентгенограмме вид светлых пятен, если в него входят свинцовые белила, или темных на более светлом фоне, если состоит из более «легкого» материала, чем основной грунт. Если меловой или гипсовый грунт покрывает обратную сторону доски, это не является препятствием для рентгенологического исследования. Нужно только учитывать, что для определения особенностей грунта каждой стороны доски нужно делать не обычную рентгенограмму, фиксирующую суммарную картину обоих слоев, а целесообразнее использовать стерео- или контактно-послойную рентгенографию (рис. 38). В тех случаях, когда произведение неоднократно реставрировалось, разновременные реставрационные вмешательства можно разграничить по их рентгенографической плотности с помощью рентгеновского клина, поскольку при каждой реставрации все утраты заделывались реставрационным грунтом одного состава. Границы утрат авторского грунта на рентгенограмме будут тем более четкими, чем точнее они заполнены реставрационным грунтом и чем больше плотность авторского грунта отличается от реставрационного. Трудности возникают тогда, когда плотность реставрационного грунта приближается к плотности авторского, а его распределение выходит за пределы утраты. В таких случаях определить истинные границы утраты подчас не удастся. Некоторую помощь в этих случаях может оказать исследование красочного слоя.

Обычно на рентгенограммах старой живописи хорошо видна сетка кракелюра, возникшего в грунте в результате старения или механического повреждения произведения. Такой кракелюр имеет вид четких темных линий, хорошо различимых на светлых участках рентгенограммы и плохо — на темных (рис. 77). Особенно характерен кракелюр старых картин на деревянной основе. Здесь он образует рисунок, напоминающий клетки, и резко отличается от кракелюра живописи, выполненной на холсте. Особенности этого кракелюра сохраняются и при переводе картины на новую основу, что может служить источником сведений о первоначальной основе произведения.

Хотя рентгенографическое исследование позволяет получить о грунте изучаемого произведения существенную информацию, она остается далеко не полной. Поэтому после обобщения данных рентгенографии приступают к лабораторному изучению, которое начинают с микроскопического анализа, выясняя прежде всего стратиграфию, то есть послойное строение грунта. Чтобы такое исследование было эффективно, отбираемая проба грунта должна включать всю его толщину и представлять собой не порошок, а монолит. Стратиграфическое исследование проводится либо непосредственно на взятой пробе, либо на приготовленном из ее части микрошлифе поперечного сечения. После того как выяснена особенность структуры грунта, переходят к идентификации его компонентов отдельно в каждом слое.

Важным моментом микроскопического исследования является изучение меловых грунтов. Мел, происходящий из морских отложений, состоит в основном из остатков одноклеточных микроорганизмов, называемых кокколитами. Кокколиты обычно имеют размер 3—8 мкм и овальную, дискоидальную или сферическую форму с различной перфорацией и рисунком поверхности. Часто они сопровождаются тонкими стержнеобразными фрагментами рабдолитов, астеролитов и других разновидностей кокколитов, отличающихся большим количеством видов.

Хотя очистка и растирание мела разрушают индивидуальные кокколиты, даже в наиболее тщательно приготовленных грунтах (особенно характерных для ранних произведений европейской живописи) можно увидеть как их фрагменты, так и сохранившиеся целиком мелкие разновидности. Они обычно хорошо видны в поляризованном свете при увеличении в пятьсот раз и выше.

Структурные детали частиц лучше всего различимы с помощью электронного микроскопа.

О химическом составе наполнителя грунта обычно судят по данным микрохимического анализа. Однако этот метод далеко не всегда дает однозначный и достаточно исчерпывающий ответ как о модификации, в которой определяемое вещество, например гипс, присутствует в грунте исследуемого произведения, так и о возможных смесях нескольких компонентов. Поэтому в ходе лабораторного исследования необходимо использовать физико-химические методы, например рентгеноструктурный анализ, инфракрасную спектроскопию и другие, позволяющие однозначно и с достаточной полнотой судить о составе изучаемого грунта и отметить именно те его особенности, которые могут объединить его с определенной группой произведений или отличить от нее. Последнее обстоятельство крайне важно не только в плане изучения истории технологии живописи, но и в целях атрибуции.

Несравненно большую сложность, нежели идентификация наполнителя грунта, представляет определение связующих, являющихся веществами органического происхождения. Сложность определения этих материалов объясняется как проходящими в некоторых из них процессами естественно-

го старения, так и потребностью в большем, чем это обычно бывает возможно получить, количестве вещества, необходимом для проведения исследования. При определении связующего прибегают к помощи весьма сложных по проведению и интерпретации методов физико-химического исследования, таких, как инфракрасная спектроскопия, тонкослойная, газовая и жидкостная хроматография.

Столь же важное значение, что и изучение грунта станковой живописи, имеет и исследование грунта (штукатурки) живописи настенной. Это объясняется не только тем, что такое исследование составляет операцию, предваряющую реставрационные работы, но и тем, что оно помогает глубже понять еще недостаточно изученную технологию настенной живописи, а также может оказать важную помощь в определении аутентичности создания росписи в пределах одного памятника или свидетельствовать о разновременности создания ее отдельных частей.

До начала лабораторного исследования в ходе предварительного изучения живописи необходимо определить, нанесен ли грунт непосредственно на стены здания или на старую штукатурку, которую в таком случае следует рассматривать как элемент основы. Одним из признаков использования старой штукатурки служат насечки на ней, делаемые для лучшего соединения с новым грунтом.

Размер отбираемых проб определяется возможностью получить монолит, характеризующий всю толщину грунта. Кроме того, проба должна быть достаточно представительной, то есть ее состав должен максимально соответствовать исследуемому грунту в целом. Это обстоятельство особенно важно учитывать, поскольку штукатурки представляют собой многокомпонентные и неравномерные смеси. При этом представительность пробы во многом определяется величиной составляющих ее частиц; чем они крупнее и чем меньше проба, тем выше вероятность ошибки.

Часто еще проводимое определение и классификация штукатурок ограничиваются установлением прочностных характеристик (очень прочная, прочная, рассыпается при надавливании), визуальным определением количества слоев, цвета раствора и составляющих его компонентов (керамики, песка, угля, волокнистых добавок). Однако такие оценки могут рассматриваться лишь как предварительные. Данные о составе штукатурок могут расцениваться как объективные лишь в том случае, если они выполнены на современном уровне лабораторного исследования. Поэтому после визуального осмотра пробы необходимо перейти к ее микроскопическому исследованию, в ходе которого должны быть уточнены первоначальные наблюдения и составлено представление о количественном соотношении основных компонентов. Вслед за этим определяют химический состав каждого слоя штукатурки. Изучение штукатурки с учетом прошедших в ней физико-химических процессов, приведших исходный раствор в его твердое состояние и сопровождающихся образованием новых соединений, является задачей петрографического исследования. Последнее проводится на прозрачных и непрозрачных шлифах в поляризованном и отраженном свете.

Самостоятельным исследованием, предваряющим реставрационные работы, является определение содержащихся в штукатурке водорастворимых веществ, входящих в состав исходного сырья, либо мигрирующих из почвы. Выступая на поверхности стены, они разрушают живопись и укрепляющие ее материалы. Поэтому определение состава этих веществ является существенным моментом анализа штукатурок.

Помимо неорганических материалов и органических волокнистых добавок в разных регионах в отдельные эпохи для придания большей прочности штукатуркам использовались различные органические добавки —

казеин молока, белок яйца, отвар зерен злаковых растений. Поэтому для получения полной информации о составе грунта необходимо выявление и этих компонентов, исследование которых проводится по принятым методикам определения связующих грунтов и красочного слоя станковой живописи.

3. Исследование рисунка

Исследование и возможность выявления авторского рисунка определяются материалом, которым он выполнен, характером его нанесения, а также особенностями вышележащего красочного слоя и грунта, на который он нанесен.

В случае, когда рисунок сделан графьей, его легко обнаружить при боковом освещении произведения (рис. 17), а в станковой живописи и на рентгенограмме. Так как слой грунта в местах, где проведена графья, тоньше, чем на соседних участках, рентгеновские лучи поглощаются им слабее, а следовательно, сильнее засвечивают рентгеновскую пленку. Поэтому, если графья заполнена краской, поглощающая способность которой для рентгеновских лучей меньше, чем у грунта, графья будет видна в виде тонкой темной линии. В тех случаях, когда в графью попадают свинцовые белила или другая краска, поглощающая рентгеновские лучи сильнее, чем окружающий грунт, она, как это чаще встречается, видна на рентгенограмме в виде тонких светлых линий (рис. 67).

При исследовании рисунка могут встретиться случаи, когда линии графьи явно не согласуются с авторским красочным слоем, что можно иногда видеть на древнерусских стенописях и иконах. Такая графья, как правило, имеет более позднее происхождение и соответствует времени поновления живописи (рис. 68).

Рентгенограмма позволяет выявить и рисунок, сделанный киноварью. Киноварь принадлежит к числу «тяжелых» красок, сильно поглощающих рентгеновские лучи даже в очень тонком слое. Такой рисунок выглядит на рентгенограмме в виде четких светлых линий.

Рисунок произведений, выполненных на полупрозрачной основе (пергаменте или бумаге), может быть выявлен в проходящем видимом свете при визуальном осмотре или фотографировании на просвет (рис. 69).

Эффективное средство выявления рисунка — исследование живописи в инфракрасных лучах. Эмпирически установлено, что поверхностные загрязнения, потемневший лак, некоторые краски, непрозрачные для обычного, видимого света прозрачны для инфракрасных лучей. В то же время материалы грунта — гипс, мел, известь, различные белила обладают большим отражающим коэффициентом для этих лучей, а уголь, графит и сажа, содержащие практически чистый углерод и наиболее часто используемые как материал рисунка, их в сильной степени поглощают. Поэтому в тех случаях, когда инфракрасные лучи могут проникнуть сквозь красочный слой и дойти до грунта, который их в значительной степени отразит, а вещество, которым выполнен рисунок, их поглотит, возникают благоприятные условия для выявления рисунка.

На инфракрасной фотографии такой рисунок читается в виде четких черных линий на более светлом фоне. Наличие рисунка, выполненного (или усиленного) черным углеродосодержащим пигментом в сочетании с меловым или гипсовым грунтом и тонкослойной живописью, объясняет возможность его прочтения на многих произведениях западноевропейских (рис. 12—14) и древнерусских мастеров (рис. 15, 70).



67. Збраславская мадонна. Чешский мастер XIV в. Рентгенограмма фрагмента, показывающая рисунок, выполненный графьей.



68. Воскрешение Лазаря. XV в. Рентгенограмма фрагмента, показывающая изображение поздней графьи, сделанной при поновлении иконы.



69. Евангелист Иоанн. Византийская миниатюра XIII в. Фотография и схематическое изображение живописи XIII в. с выявленным первоначальным рисунком XII в.





70. Собор Богоматери XIV—начало XV в. Обычная и инфракрасная фотографии фрагмента иконы.

Сложнее выявить рисунок на произведениях масляной живописи начиная с XVII века. Не говоря уже о том, что рисунок, сделанный мелом, не может быть выявлен известными сегодня средствами, сквозь плотный слой масляных красок лишь в редких случаях удастся выявить и рисунок, сделанный материалом, содержащим углерод. Вместе с тем с помощью микрошлифов можно если и не видеть сам рисунок, то во всяком случае судить о его наличии и определять материал, которым он выполнен.

4. Исследование красочного слоя

Комплекс вопросов, непосредственно связанных с технологией создания произведения, с изучением метода построения красочного слоя, почерком мастера, изменениями, вносимыми в произведение в процессе его создания, а также его сохранности, решается с помощью неразрушающих методов исследования. Проблемы, связанные с изучением структуры красочного слоя и идентификацией входящих в его состав материалов, решаются исследованием лабораторным путем проб, взятых с произведения.

Исследование технологических особенностей *. Первые сведения о красочном слое дает внимательный осмотр живописи с помощью лупы небольшого увеличения при наиболее выгодном освещении, что позволяет увидеть характерные особенности живописи, невидимые невооруженным глазом. После предварительного осмотра живописи следует перейти к ее фотографическому исследованию. Монохромные изображения фактуры на таких фотографиях легко сравнивать между собой или с другими произведениями. Возможность варьировать фотографическое увеличение детали позволяет устранить еще один затрудняющий сравнение фактор — разномасштабность изображений. Большое значение при этом имеют макрофотография деталей и правильный выбор освещения. Несмотря на то что характер освещения и масштаб съемки значительно меняют привычное представление о произведении, они помогают в исследовании, заставляя более тщательно изучать незаметные при общем осмотре картины признаки (рис. 30 и 71).

Как уже указывалось, фактура произведения, особенно в классической картине, определяется в значительной мере живописью подмалевка. Поэтому существенным дополнением макрофотографии является рентгенография. Рентгенограмма, воспроизводя внутреннюю структуру произведения, позволяет выявить специфику индивидуальной манеры мастера не на оконченном произведении, а на отдельных промежуточных этапах, в частности на стадии подмалевка.

Несмотря на все разнообразие манер и технических приемов, впечатление объема в картине достигается, как мы видели, по сути дела, с помощью трех основных приемов: работой темной краской по белому грунту, белилами по темному грунту и смесью красок, приготовленных на палитре.

При работе по белому грунту светотень, с помощью которой строится объем, создается сочетанием кроющих и лессировочных красок. Света строятся благодаря просвечиванию белого грунта, а тени — перекрытием его непрозрачным слоем. Переход от света к тени обычно достигается штриховкой кистью мелкими сплавленными мазками, придающими моделировке известную мягкость. На белых грунтах кистью делался тонкий лессировочный «рисунок», назначением которого было распределение по

плоскости основных масс света и тени, что можно видеть на некоторых неоконченных картинах старых мастеров, а иногда на поперечном сечении частичек красочного слоя. Несмотря на, казалось бы, энергичную лепку формы и сильные света, рентгенограммы таких произведений обладают очень незначительным контрастом (рис. 26 и 58). Такой характер рентгенограмм объясняется тем, что форма (объем) создается на тонком слое белил органическими пигментами или слабо поглощающими, прозрачными для рентгеновского излучения, цветными землями. Яркость светов достигается здесь, как это хорошо видно из сравнения обычного изображения и рентгенограммы, за счет тонкого ровного слоя «телесной» краски, усиленной просвечиванием толстого слоя белого грунта.

Совершенно иначе выглядит на рентгенограмме подмалевки в живописи по темному грунту. Здесь все светотеневое построение — от самых ярких светов до глубоких теней — создается за счет оптического взаимодействия слоя свинцовых белил подмалевка и грунта. В самых светлых местах слой белил такого подмалевка пастозен, в полутенях постепенно сходит на нет, предоставляя грунту возможность организовать самые глубокие тени. Несмотря на то что фактура такого подмалевка видна в обычных условиях освещения, наиболее полно о всем комплексе пластического построения формы можно судить лишь по рентгенограмме, на которой, как правило, наиболее сильным светам живописи соответствуют светлые участки на рентгенограмме; полутени передаются незначительной степенью почернения, а тени — темными участками. Рентгенограммы таких картин обладают большим контрастом, богатыми светотеневыми переходами и четко выявляют форму (рис. 59).

Своеобразны рентгенограммы картин, выполненных с помощью монокромного подмалевка. Когда предварительно вылепленную с помощью подцвеченных белил форму затем прописывают приготовленной на палитре смесью красок или последние наносят в чистом виде, а затем частично ступшевывают на самом холсте, рентгенограмма дает практически равномерное высветление как светов, так и теней, чем сильно отличается от рентгенограмм картин старых мастеров.

Полихромный (цветной) подмалевки выполняется как смесью красок с белилами, так и чистым цветом. Этот тип подмалевка в целом виден на рентгенограмме в меньшей мере, чем монокромный, за исключением участков, написанных красочными смесями с белилами (рис. 72).

Светотеневой характер рентгенограмм картин, написанных без подмалевка, зависит от состава красочных смесей, от толщины красочного слоя и от манеры наложения краски и очень сильно разнится в своих вариантах. Если картина исполнена с соблюдением светотеневой разработки объема, это хорошо выявляется на рентгенограмме, если же построение основано на согласовании красочных пятен, положенных отдельно, крупными мазками, на рентгенограмме образуются резкие перепады светотеневых градаций. Изображение, построенное на тоновом варьировании цвета и сплавленной манере нанесения красочного слоя, имеет на рентгенограмме характер слабо выраженных световых переходов.

Для старой темперной живописи характерны два вида письма в построении инкарната: письмо по белому грунту и по темной прокладке. В первом случае, когда непосредственно на белый грунт наносится подмалевки телесного цвета на основе свинцовых белил, а затем форма моделируется более темной краской, рентгенограмма выглядит светлой и имеет достаточно равномерную светотеневую градацию по всему изображению (рис. 39). Во втором случае, когда моделировка формы ведется по темной подложке несколькими последовательно положенными слоями более светлой краски (охры) и завершается пробелами свинцовыми белилами,

соответствующими наиболее светлым участкам изображения, рентгенограммы выглядят темными и имеют более контрастный характер (рис. 38).

Существует необоснованная точка зрения, согласно которой рентгенологическое исследование наиболее эффективно по отношению к старой живописи и мало что дает для исследования живописной манеры современного мастера. Действительно, так как почти всегда в этих случаях мы имеем дело с однослойной живописью, фактура красочного слоя которой явно выражена, изображения на рентгенограммах, как правило, оказываются аналогичными видимым. Тем не менее рентгенограмма, позволяя, как и макрофотография, абстрагироваться от цвета, делает гораздо более очевидной ритм работы кистью, который не всегда можно уловить простым глазом или на фотографии. Именно здесь рентгенография оказывает большую помощь, выявляя скрытые особенности индивидуального почерка мастера. Это имеет особенно большое значение при определении подлинности картин: чем ближе к нам по времени изучаемая живопись, тем труднее обнаружить фальсификацию с помощью стилистического анализа и исследования материала, поскольку последний оказывается идентичен как для подлинных, так и фальшивых произведений.

Давая обширную информацию о технологических особенностях построения красочного слоя, рентгенография не только позволяет выяснить специфические черты живописи определенных эпох или мастеров, но и помогает проследить эволюцию технических приемов отдельного живописца на протяжении его творчества. В этой связи приобретает большое значение серийная рентгенография, то есть исследование больших групп произведений одного мастера, что между прочим дает очень важный материал для последующей атрибуции неизвестных или приписываемых данному мастеру работ.

При многослойной технике письма окончательный цветовой эффект достигается за счет фильтрации света, прошедшего сквозь верхние слои краски и отразившегося от непрозрачного слоя кроющей краски или грунта. Воспринимая этот сложный по цвету свет, часто бывает трудно определить, что это: свет, отраженный от непрозрачной поверхности, или свет, частично отфильтрованный в слое лессировок. В ряде случаев это можно выяснить, прибегнув к просмотру картины в свете видимой люминесценции, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением. Например, если на фоне крапала проложен легкий слой белил, не видимых глазом, но придающих изображению синий тон, ультрафиолетовые лучи сделают белила хорошо видимыми. Аналогичный эффект может быть получен и в случае присутствия других лессировочных красок. Хорошо различимы лессировки, сделанные крапалом на киновари, желтые лессировки по красному фону (например, индийской желтой по киновари) и т. д.

Оптически отделить основной красочный слой от завершающих лессировок можно в определенных случаях и с помощью фотографирования картины в отраженных инфракрасных лучах. Пройдя сквозь тонкие верхние прописки, инфракрасные лучи, снимая их вуаль, позволяют увидеть картину как бы в процессе ее создания, без завершающего красочного слоя (рис. 73).

При художественном и технологическом анализах произведений старых мастеров необходимо учитывать происходящую со временем постепенную потерю кроющей способности масляных красок, приводящую ко все большей прозрачности красочных слоев *. В процессе естественного старе-

* Это явление связано с постепенным изменением показателя преломления масляного связующего. Показатель (или коэффициент) преломления — постоянная величина, характеризующая оптическую плотность вещества. Показатель преломления пигментов стабилен, для



71. П. Кончаловский. Автопортрет. 1911 г. Фотография картины и фрагмента, выявляющая особенности фактуры.

ния это приводит не только к изменению тональности, но и общего колорита живописи; сквозь верхний красочный слой начинают просвечивать нижележащие изображения, детали измененной автором композиции. Этим же объясняется потемнение многих картин, написанных на темных грунтах, тогда как произведения, выполненные масляными красками на светлых грунтах, сохраняют первоначальную тональность и яркость красок. Если мы и говорим об изменении колорита таких картин, последнее чаще объясняется потемнением и потерей прозрачности покровных лаков. С точки зрения реставрации живописи это обстоятельство очень важно: если потемнение красочного слоя, вызванное изменением оптических свойств покровного лака, устранимо путем его полного или частичного удаления, то потемнение, вызванное просвечиванием грунта, является процессом необратимым.

В процессе создания произведения художник часто исправляет отдельные детали или существенно меняет композицию. При этом не всегда первые варианты удаляются (счищаются). В масляной живописи такие переделки (их обозначают итальянским термином «пентименти») со временем обычно сами себя обнаруживают из-за постепенно возрастающей прозрачности живописи (рис. 74). В подавляющем же большинстве много-

приготовленной на их основе краски он определяется разницей в показателях преломления пигмента и связующего. Это легко понять на следующем примере. Порошок мелко толченого стекла, насыпанный тонким слоем, является хорошо кроющим веществом, так как разница показателей преломления стекла и воздуха, который находится между его частицами, велика ($1,52 - 1,00 = 0,52$). Если смешать толченное стекло с водой, образуется масса, которая из-за уменьшения разницы в показателях преломления ($1,52 - 1,33 = 0,19$) кроет значительно хуже. Толченное стекло в смеси с льняным маслом вообще не кроет ($1,52 - 1,48 = 0,04$), а смесь его с канадским бальзамом дает абсолютно прозрачную массу ($1,52 - 1,52 = 0,00$). Как показали специальные исследования масляных красок, их показатель преломления по мере высыхания льняного масла значительно меняется. У свежего масла он составляет 1,48, а на произведениях шестисотлетнего возраста — 1,60.



72. О. Ренуар. Обнаженная. 1876 г. Фрагмент картины и его рентгенограмма (справа).

численные случаи авторских переделок могут быть выявлены только с помощью различных аналитических методов.

При беглом взгляде на произведение живописи, переделки, если таковые имеют место, не всегда бросаются в глаза. Однако внимательный осмотр красочной поверхности в наиболее выгодном освещении или ее фотография в скользящем свете, выявляя путаность фактуры законченной



вещи, позволяет обнаружить переписанные места, дает возможность судить о творческих исканиях живописца (рис. 31).

Эффективным средством выявления авторских переделок является рентгенография. Не случайно именно с этим методом связаны наиболее впечатляющие открытия в области истории создания отдельных произведений. Рентгеновское излучение, пройдя сквозь верхние слои живописи и поглотившись частично в более плотных красочных слоях подмалевка, фиксирует на рентгенограмме не только отдельные этапы в создании произведения, но позволяет обнаружить поиск живописцем наиболее вырази-



73. Неизвестный художник XVIII в. Мужской портрет. Обычная и инфракрасная (справа) фотографии.

тельного положения детали, ракурса фигуры и т. п. Подобные изменения могут быть незначительными, касающимися только отдельных деталей изображения (рис. 75) или же более серьезными, определяющими полное переосмысление первоначального замысла. Нередки случаи, когда под верхним изображением на рентгенограмме видно изображение, не связанное с ним сюжетно (рис. 76). Анализируя нижележащее изображение, важно определить, сделано оно одним автором или же представляет собой работу, не относящуюся к данному автору. В этом может помочь детальное изучение характера мазка, системы построения объема и т. д. Следует, однако, отметить, что такой анализ не всегда возможен из-за плохой видимости нижнего красочного слоя или его плохой сохранности.

Выявление авторских изменений живописи в процессе работы над произведением, а также нижележащих изображений, помимо чисто искусствоведческого интереса, оказывает важную помощь при расчистке живописи и удалении с нее записей, так как дает ясное представление об их границах и истинном состоянии сохранности авторской живописи (рис. 77).

Неправильно, однако, думать, что рентгенография — единственное средство исследования красочного слоя. Толстый слой грунта из свинцовых белил, свинцовые белила, использованные при переводе красочного слоя на новое основание, основа из металла и другие технологические особенности нивелируют рентгенологическую картину красочного слоя. Рентгенограмма в подобных случаях оказывается мало контрастной, бедной деталями. Поэтому одновременно с рентгенографией необходимо исследовать изучаемое произведение с помощью ультрафиолетового и инфракрасного излучений.

Ультрафиолетовые лучи применяют главным образом для исследования поверхности живописи, но в ряде случаев они позволяют судить о деталях изображения, скрытых верхним красочным слоем. В процессе старения живописи наблюдается явление диффузии, при котором пигмент нижних красочных слоев имеет тенденцию (особенно в масляной живопи-

си), пока красочные слои не просохли окончательно, перемещаться в верхние слои. В результате на поверхности красочного слоя может оказаться множество частиц, не видимых в обычных условиях, но хорошо различимых в ультрафиолетовых лучах. Эти частицы цветом своей люминесценции могут отличаться от люминесценции остальной поверхности или оказывать на нее гасящее действие, что и помогает обнаружить нижележащее изображение (рис. 78).

Исследование в ультрафиолетовых лучах — один из важнейших моментов и в изучении настенной живописи, где тот или иной прием живописца раскрывается в этих условиях с особенной полнотой (рис. 34).

В отличие от ультрафиолетовых, инфракрасные лучи благодаря их меньшему рассеиванию в среде, обладают способностью проникать через некоторые краски, которые для этого вида излучения оказываются прозрачными. Поэтому с их помощью также удастся обнаружить изменения в красочном слое или восстановить утраченные со временем детали (рис. 79).

Изменения, вносимые в красочный слой, не всегда являются авторскими переделками, результатом проведенной реставрации или поновления живописи. Нередко с помощью дописок, подчисток или записей отдельных участков картины создавались и создаются разного рода подделки и фальсификации. Не всегда выявляемые рентгенографически, эти манипуляции часто обнаруживаются с помощью инфракрасных лучей (рис. 80).

Частным случаем изучения красочного слоя является исследование подписей на картинах. Так как подпись художника обычно служит, хотя и не всегда заслуженно, аргументом при атрибуции, необходимо несколько остановиться на специфике ее анализа.

Творчество средневекового мастера не должно было нести печати индивидуальности. Со временем, когда произведения зачастую стали ценить не сами по себе, а в связи с именем их творца, мастера начали ставить на картину свое имя, монограмму, символ. Вместе с тем, когда подпись, стоящая на картине, стала не только признаком принадлежности, но и своеобразной гарантией качества, психологическим фактором, определяющим цену произведения, возникла фальсификация подписей, их подделка.

Стоящая на картине подпись далеко не всегда свидетельствует о том, что картина действительно написана данным мастером. Известно, что из мастерских Кранаха, Тициана, Рубенса и других живописцев выходили произведения, к которым эти мастера едва лишь прикоснулись кистью. И тем не менее эти картины считались их произведениями, снабжались их подписью. В то же время признание подписи на картине фальшивой вовсе еще не означает неподлинности самого произведения. Часто подлинные картины снабжались фальшивой подписью мастера для вящей убедитель-



74. Ф. Хальс. Евангелист Лука. XVII в. Фрагмент. Со временем на картине стали видны измененные автором детали.

ности, нередко мастер подписывал свою картину много лет спустя после ее создания, когда почерк и характер подписи могли измениться, а картина уже сильно состариться. Известны случаи, когда, желая скрыть подлинную ценность произведения, владелец ставил на ней подпись малоизвестного живописца и т. д. и т. п. Учитывая все это, уже многие знатоки прошлого столетия отводили подписи весьма скромную роль при атрибуции картин. И тем не менее (или именно благодаря этому) подпись всегда должна быть объектом исследования изучаемого произведения.

Очень большое, а во многих случаях решающее значение имеет при определении аутентичности подписи ее исследование под бинокулярным микроскопом с различным увеличением и разным освещением. Характер написания букв, связь их с основным красочным слоем, движение кисти, микрокракелюр в месте подписи и прочие детали, присущие данному участку произведения, должны стать объектом самого тщательного наблюдения и сопоставления. Во многих случаях целесообразно проведение макро- и микрофотографирования подписи или отдельных ее участков (рис. 81). Подобно тому как для выявления различных надписей и подписей на оборотных сторонах досок, холста или на подрамниках применяются ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, используются они и для выявления и изучения подписей на красочном слое. Благодаря высокой чувствительности люминесцентного анализа, он используется и для выявления плохо различимых, стершихся или разрушенных подписей (рис. 82). Известное, хотя и не решающее, как иногда полагают, значение имеет расположение подписи: лежит ли она под лаком, или нанесена поверх него, то есть, сколь тесно связана она с авторской живописью.

Закрашенные, находящиеся под слоем старого лака подписи и надписи иногда можно обнаружить с помощью инфракрасных лучей или с помощью света натриевой лампы. Нужно, однако, еще раз подчеркнуть, что выявление старой подписи, даже находящейся под записью или под другой подписью, отнюдь не всегда свидетельствует о ее подлинности. Преднамеренное легкое закрашивание фальшивой подписи — хорошо известный прием фальсификаторов, рассчитанный на то, что подпись будет «случайно» найдена при промывке живописи и подтвердит «подлинность» картины.

Немаловажным моментом в процессе изучения красочного слоя является определение его сохранности. С чем имеет дело исследователь — с авторской живописью или всего лишь с ее подобием, воссозданным рукой реставратора; какие участки живописи сохранились нетронутыми, а какие переписаны? Излишне говорить, насколько важно получить правильный ответ на подобные вопросы в ходе, например, атрибуции картины.

Определение сохранности красочного слоя целесообразнее всего начать с его просмотра в свете видимой люминесценции, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением. Если картина в свете люминесценции излучает равномерный молочно-голубоватый свет, при котором изображение кажется как бы прикрытым прозрачной папиросной бумагой, можно прийти к выводу, что живопись хорошо сохранилась. Отдельные темные места на фоне люминесценции лаковой поверхности могут свидетельствовать о частичной потертости или утрате лака, о небольших ретушах на местах осыпей и сломов красочного слоя. Участки красочного слоя, подвергшиеся реставрационным записям и тонировкам поверх лака, хорошо видны в свете люминесценции при визуальном осмотре картины и на фотографии в виде темных пятен, показывающих места и площадь записей. Иногда можно различить тонировки и под слоем лака. Если последний не очень толст и не слишком разложился, тонировки становятся заметны из-за разницы свечения между ними и авторским красочным слоем. Такие тонировки выглядят значительно бледнее, чем сделанные по лаку (рис. 33).



75. Т. Ромбоутс. Пять чувств. Фотография картины и рентгенограмма фрагмента (внизу), выявляющая авторское изменение композиции.





76. П. Пикассо. Старый нищий с мальчиком. 1903 г. Фотография картины и рентгенограмма, показывающая нижележащее изображение в правой верхней четверти полотна.

Значительно полнее о сохранности красочного слоя можно судить по люминесценции поверхности живописи, не покрытой лаком или покрытой пленкой несостарившегося или подвергнутого регенерации лака. В этом случае хорошо видны не только тонировки и различие в составе красок, которыми они выполнены, но и потертости и смытости живописи, обычно не различимые под толстым слоем сильно люминесцирующего лака (рис. 83).

Особенно эффективно определение сохранности с помощью люминесцентного анализа при исследовании настенной живописи (рис. 84 и 85).

Исследование в свете люминесценции целесообразно дополнить фотографией в отраженных ультрафиолетовых лучах. На первый взгляд фотография, сделанная в этих условиях, может показаться негативом по отношению к первой, так как темные участки на одной часто выглядят светлыми на другой. Однако внимательное сопоставление обоих изображений покажет, что в ряде случаев они взаимно дополняют друг друга, обогащая наше представление о сохранности живописи (рис. 34).

Потемневший, сильно разложившийся лак, грязь часто не дают возможности рассмотреть в деталях многие произведения старой живописи, скрывают следы старых реставраций, не различимых даже с помощью ультрафиолетовых лучей. Поэтому вслед за исследованием в ультрафиолетовых лучах живопись должна быть подвергнута изучению с помощью инфракрасного излучения. Как правило, это дает желаемый результат: освобожденное от пелены поверхностных загрязнений и старого лака

изображение просматривается в деталях на самых темных участках (рис. 86), становятся видны реставрационные записи и ретуши.

Информацию о сохранности красочного слоя может дать просмотр картины в монохроматическом свете видимого участка спектра, то есть в свете, воспринимаемом глазом как излучение одного цвета. Особенно эффективным является использование с этой целью натриевой лампы. В желтом свете паров натрия большинство красок теряет первоначальную видимую окраску, в результате чего одинаковые по цвету, но разные по составу краски участки живописи выглядят по-разному. При этом значительно увеличивается общая контрастность изображения; резче обозначаются записи, ретуши; мазок приобретает большую рельефность. Особенно эффективно исследование в свете натриевой лампы настенной живописи.

Эффективным средством определения сохранности красочного слоя является рентгенография. Различная поглощающая способность рентгеновских лучей материалом красочного слоя авторской живописи и записей обычно позволяет их дифференцировать на рентгенограмме по степени интенсивности почернения или высветления.

Реставрационные записи обычно находятся на участках разрушенной или утраченной живописи. Если запись перекрывает авторское изображение, нарушая линию рисунка, то такую запись легко определить, видя это различие. Труднее определить запись, если ее контуры совпадают с рисунком автор-



77. Трехчастная икона XV—XVI вв. Обычная фотография и рентгенограмма (внизу), показывающая сохранившуюся часть первоначальной живописи.





78. Никола. XVI в. Икона в процессе пробной расчистки; фотография в свете видимой люминесценции (вверху справа) и в процессе расчистки выявленного изображения клеем (внизу).

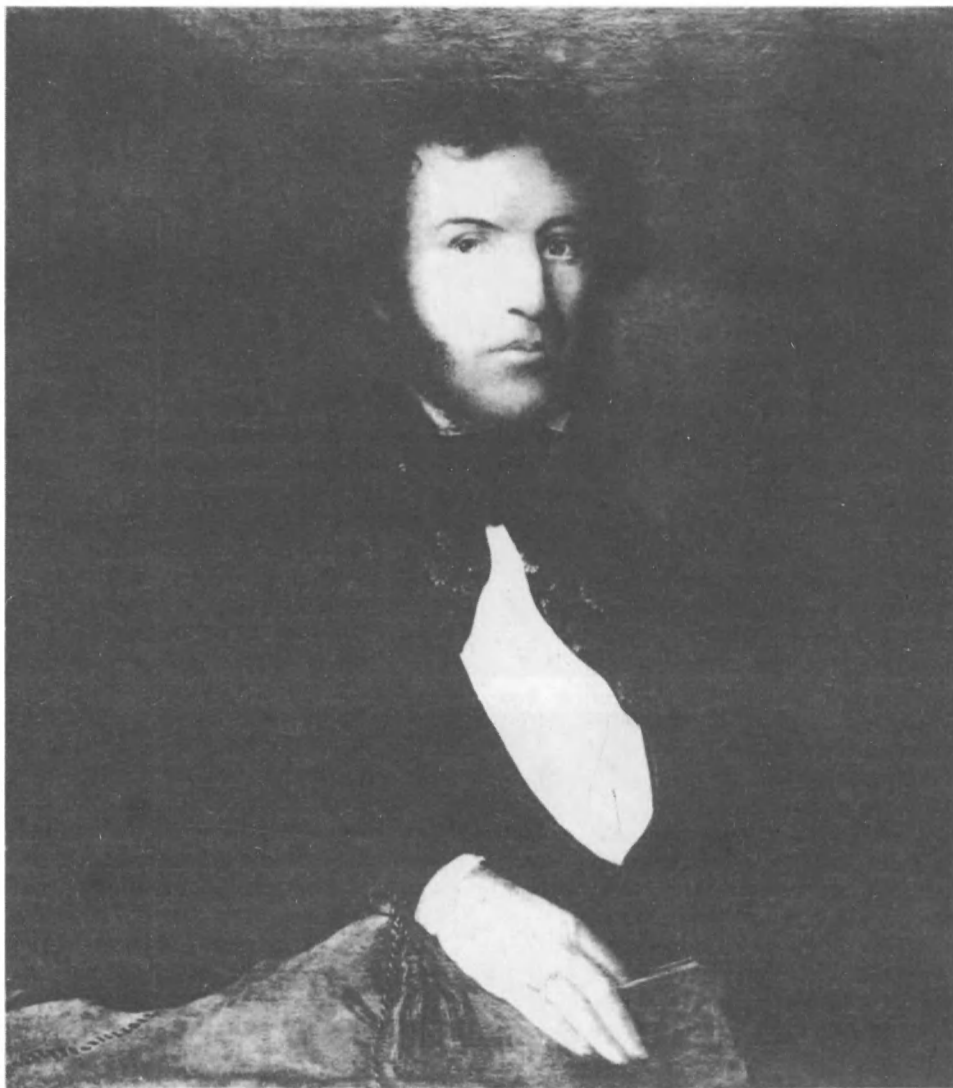
ской живописи. Если реставрационная запись не фиксируется на рентгенограмме, такую запись приходится выявлять другими средствами исследования. Дополнительные данные по определению границ записей может дать тщательное изучение на рентгенограммах характера кракелюра.

Особое внимание при определении сохранности красочного слоя следует обратить на участок подписи. Хотя сама подпись, выполняемая часто темной краской малой плотности, обычно не видна на рентгенограмме, следы реставрационных вмешательств (записи, сделанные по утратам) в красочный слой на таких участках часто можно обнаружить.

В заключение следует сказать о кракелюре красочного слоя. Со временем красочный слой почти каждой картины покрывается более или менее заметными трещинами. Инородные включения (частицы грязи, пыль) заполняют эти трещины, благодаря чему они становятся хорошо видны особенно на светлых участках живописи. Пересекаясь, трещины образуют характерную сетку, называемую кракелюром. Кракелюр образуется обычно в результате линей-



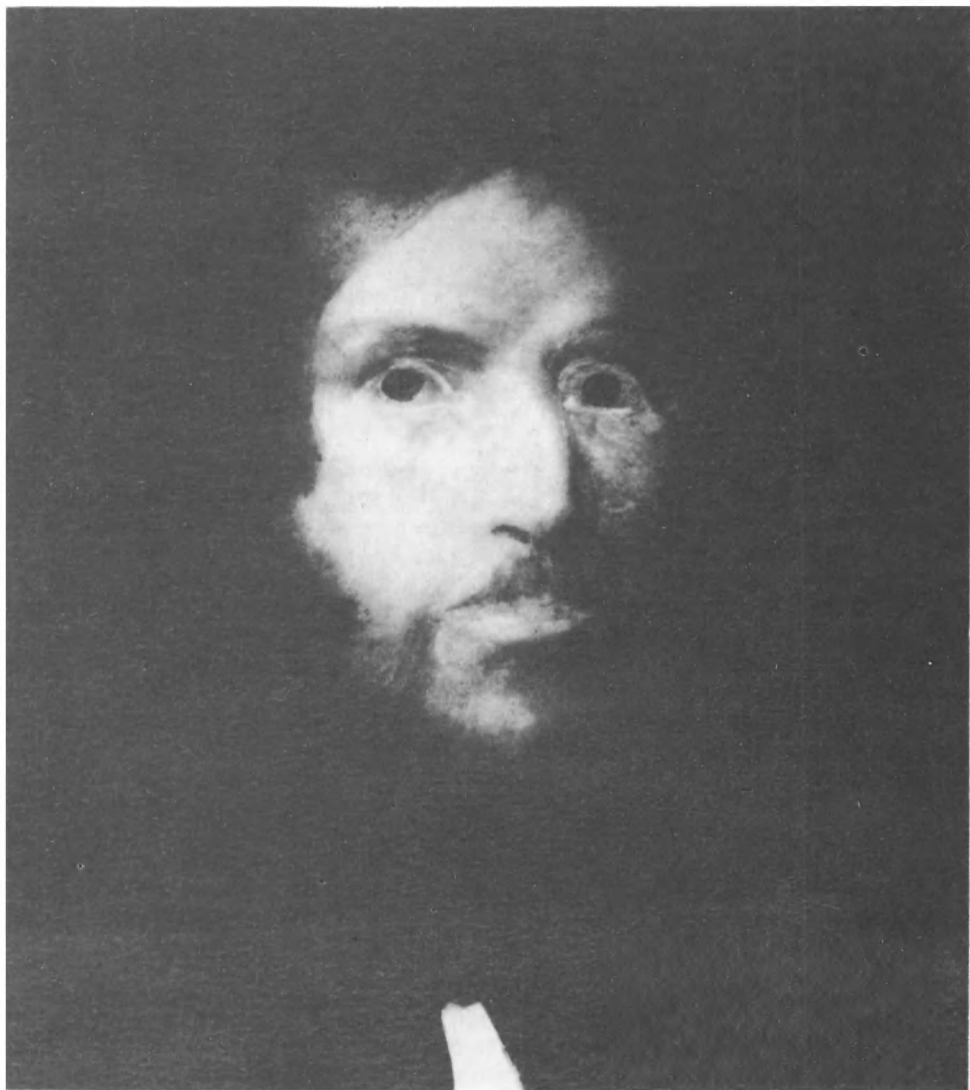
79. Фрагмент росписи в барабане ц. Федора Стратилата в Новгороде. XIV в. Обычная и инфракрасная фотографии (внизу), выявляющая исчезнувшую надпись.



80. Портрет, выдаваемый за прижизненное изображение А. С. Пушкина, и инфракрасная фотография (справа), отличающая подделку.

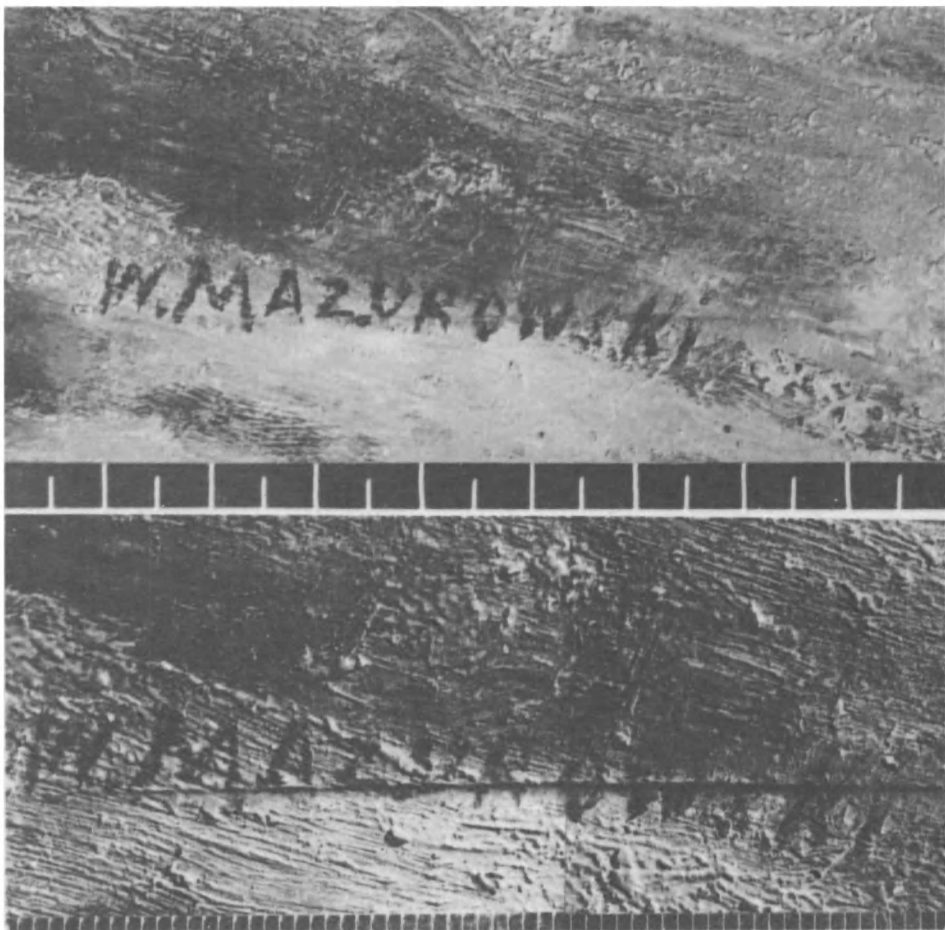
ной деформации основы, неправильно приготовленного грунта, непрочного соединения красочного слоя с грунтом, из-за переизбытка масла в красочном слое и по ряду других причин. Некоторые виды кракелюра вызываются применением определенных красок (например, асфальта). Возникает кракелюр и в результате механического воздействия на картину (удары, неправильная натяжка холста, накатка на вал и т. п.).

Например, на картинах XIII—XV веков, написанных на древесине мягких пород по толстому слою грунта, кракелюр бывает широкий, неправильного рисунка, а на картинах, написанных на дереве твердых пород по более тонкому грунту тонким слоем красок, кракелюр приобретает вид клеткообразной сетки. Встречается на картинах и ложный — нарисован-



ный или процарапанный — кракелюр, цель которого придать произведению вид старой вещи. Обычно такой фальсифицированный кракелюр покрывают толстым слоем лака, который затрудняет определение его происхождения. Однако микроскопическое исследование и последующая фотография при определенных условиях освещения, макрофотография позволяют отличить искусственно созданные трещины от естественно возникших. Часто уже сам характер кракелюра изобличает подделку.

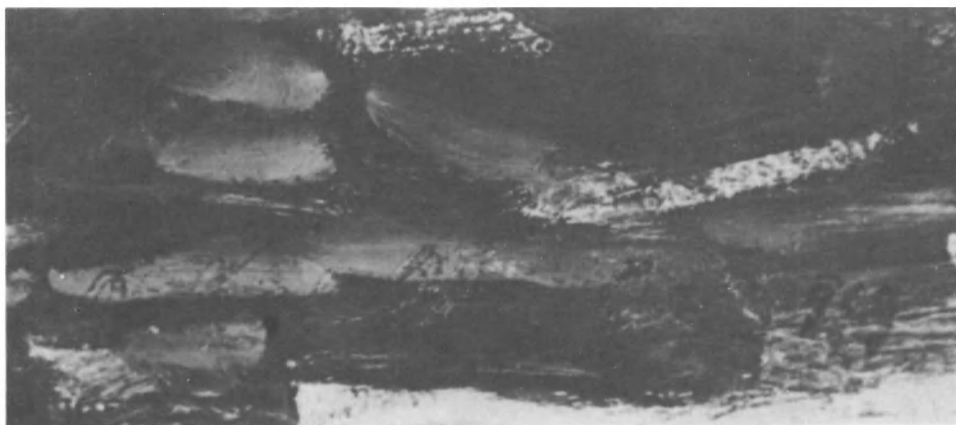
Очень хорошо сетка кракелюра обнаруживается на фотографиях видимой люминесценции и на фотографиях в отраженных ультрафиолетовых лучах, четко видна сетка кракелюра на рентгенограмме. Иногда на рентгенограмме обнаруживаются трещины, не различимые при самом тщательном исследовании поверхности картины. В этом случае можно прийти к выводу, что данный участок живописи является поздней записью, сделанной по старому красочному слою уже потрескавшейся живописи. Обычно кракелюр передается на рентгенограмме тонкими черными линиями, поскольку в местах трещин рентгеновские лучи свободно проходят



81. Фрагмент картины В. Мазуровского «1812 год. Кто кого?» с подписью, сфотографированной при рассеянном и боковом освещении и разным увеличении.

сквозь живопись. Этим объясняется, что на темных участках рентгенограммы кракелюр плохо различим. Встречается и обратная картина: на темных участках живописи видна сетка «белого» кракелюра. Это объясняется тем, что уже состарившаяся картина, имеющая кракелюр в грунте, была переписана, подверглась записям или реставрации, в результате чего в старые трещины попала краска, сильно поглощающая рентгеновские лучи. Картины, на которых обнаружен «белый» кракелюр, должны быть особенно тщательно исследованы.

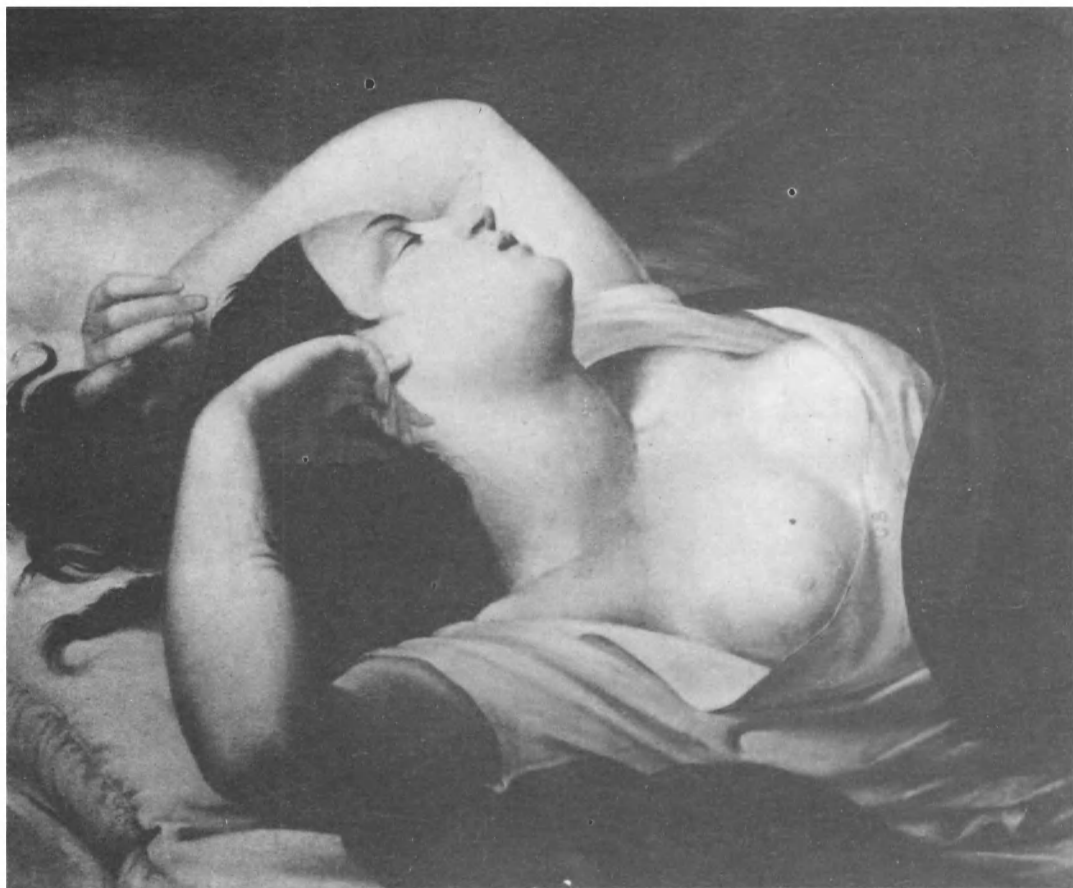
Идентификация материалов. Единственно достоверные данные о материале красочного слоя могут быть получены только путем лабораторного анализа микрочастиц вещества, взятых с произведения. Чтобы сделать число таких проб минимальным, к лабораторному исследованию приступают лишь после того, как завершён комплекс рассмотренных выше неразрушающих исследований. Это обусловлено тем, что уже в ходе оптического изучения произведения удастся получить некоторое представление о характере использованных пигментов и их распределении по плоскости произведения.



82. Подпись на картине, приписываемой К. Коровину: микрофотография в обычных условиях освещения и в свете видимой люминесценции (внизу).

Под действием ультрафиолетовых лучей многие вещества, в том числе и некоторые пигменты, начинают люминесцировать (светиться) в темноте. Так как цвет свечения является постоянным свойством вещества, не зависящим от его видимой окраски, по цвету люминесценции можно определить некоторые пигменты без изъятия проб. Например, одинаковые по цвету свинцовые, цинковые, известковые и титановые белила под действием ультрафиолетовых лучей светятся по-разному. В зависимости от состава свинцовые белила излучают свет от белого до коричневатого, цинковые — глухой или яркий желто-зеленый, известковые — холодный бело-голубой, а титановые — фиолетовый. Поскольку белые краски в той или иной степени непременно присутствуют в каждом произведении, по характеру люминесценции можно определить их примерный состав, а значит, и отнести произведение к определенному времени (рис. 87). То же самое можно сказать и относительно некоторых других пигментов. Существенным является не только цвет свечения, но и его отсутствие. Например, охра вообще не обладает свойством люминесцировать и выглядит под ультрафиолетовыми лучами черной, что позволяет отличить ее от других желтых пигментов.

Подобно ультрафиолетовому, инфракрасное излучение также избирательно реагирует на химический состав красок. Это различие на черно-белой фотографии передается градацией ахроматических тонов. Если краска сильно отражает инфракрасное излучение, она выглядит на фотографии светлой, а если сильно поглощает его — темной. Например, синий кобальт, прозрачный для инфракрасных лучей, на инфракрасной



83. В. Думитрашко. Копия с картины К. Брюллова (?). 1913 г.
Фотография картины, покрытой тонким слоем лака, при обычном освещении и в свете видимой люминесценции (справа).

фотографии передается светлым, почти белым тоном (если, конечно, он лежит на сильно отражающем белом грунте), индиго — черным, а ультрамарин — серым, изумрудная зеленая (окись хрома) имеет различную градацию серого, а зеленая земля выглядит черной и т. д.

Дополнительные сведения для определения пигментов могут быть получены в результате просмотра произведения в свете инфракрасной люминесценции. Невидимое глазом, но фиксируемое фотографически свечение, лежащее в инфракрасной области спектра, позволяет, например, среди всех желтых и красных красок выделить кадмиевые пигменты, отличающиеся сильным свечением.

Из-за разницы в степени поглощения рентгеновского излучения веществами различной плотности последние по-разному передаются на рентгеновской пленке. Так, краски, пигментом которых являются соединения железа (желтые, красные и зеленые земли), в основном прозрачны для рентгеновских лучей; на рентгенограмме они передаются различными градациями темного. Пигменты, приготовленные на основе соединений тяжелых металлов (свинца, ртути, кадмия), сильно поглощают рентгеновские лучи, которые, пройдя сквозь них, оказываются довольно слабыми; не засвечивая или слабо засвечивая рентгеновскую пленку, они образуют на



ней светлые участки. Пигменты органического происхождения абсолютно прозрачны для этого вида излучения, поэтому на рентгенограмме они передаются как наиболее темные участки. Таким образом, по плотности рентгенограммы можно судить о характере пигмента. Например, если желтые участки живописи передаются на рентгенограмме светлыми, можно предполагать в пигменте наличие свинца; если тон приближается к темному, можно думать о присутствии в пигменте железа; темный участок свидетельствует о наличии органического пигмента. Теми же признаками характеризуются и другие пигменты, например красные: сурик, киноварь, красные земли, органические красные.

Обобщив полученные данные о возможном составе пигментов, приступают к микроскопическому исследованию красочного слоя *in situ* без отбора пробы. Основная цель такого исследования — определение однородных по составу красочного слоя участков живописи и уточнение мест, с которых должны быть взяты пробы для анализа. В ходе микроскопического исследования обычно удается получить и дополнительную информацию о составе пигментов.

Музейных работников, впервые сталкивающихся с лабораторным исследованием живописи, обычно пугает необходимость взятия пробы с произведения, особенно когда речь заходит о красочном слое. Нужно, однако, сказать, что проба, необходимая для исследования пигментов, как



84. Фрагмент росписи Троицкого придела ц. Успения Богоматери в с. Арбанаси (Болгария). 1704 г. Фотография в обычных условиях освещения и в свете видимой люминесценции (справа).

правило, настолько мала, что ее почти или совсем не видно глазом. Конечно, в ряде случаев, особенно при реставрации произведений, на краях утрат или с осыпающегося красочного слоя, с неответственных участков живописи, может быть взята и более значительная по размерам частица краски.

Отбираемая проба может быть относительно чистой, то есть содержащей в основном интересующее вещество, или многокомпонентной. Так, например, связующее может преобладать во взятой пробе или содержаться в ней в незначительном количестве; пигмент может быть гомогенным, то есть однородным по своему составу, или гетерогенным, состоящим из смеси двух или нескольких пигментов; может включать различные примеси, как составляющие его неотъемлемую часть, так и посторонние. Иногда удается взять пробу лишь интересующего красочного слоя; однако в большинстве случаев красочный слой бывает настолько тонок, что его не удастся отделить от нанесенных поверх него лессировок, лака, нижележащего слоя краски или грунта.

Отбор пробы допустим только под бинокулярным микроскопом при небольшом (обычно до $30\times$) увеличении. Наметив место пробы и взяв частицу краски, ее фиксируют на предметном стекле или помещают в капсулу для последующего исследования. Если величина пробы позволяет, ее можно разделить на две или большее количество частей для различных видов исследования.

Так как количество пигментов, применяемых в живописи, сравнительно невелико, а для классических эпох число возможных вариантов в пределах одного цвета редко составляет больше трех-четырех, по внешнему виду частицы, рассматриваемой под микроскопом, при наличии достаточного



85. Ярус архангелов в барабане ц. Федора Стратилата в Новгороде. XIV в. Фотография в свете видимой люминесценции (внизу) показывает, что все контуры и некоторые детали изображения прописаны при реставрации живописи свинцовыми белилами.





86. Неизвестный художник XVIII в. Портрет Петра I. Фотография в обычных условиях освещения и в инфракрасных лучах (внизу), позволяющая увидеть истинное состояние живописи.



опыта можно сделать предварительное заключение о составе пигмента. В ходе микроскопического исследования можно установить гомогенность или гетерогенность пигмента, форму и характер частиц, их величину, особенность излома, определить показатель преломления и другие оптические характеристики пигмента, позволяющие идентифицировать его с определенным веществом.

Поскольку полученных таким путем данных не всегда бывает достаточно, для идентификации пигмента можно прибегнуть к таким средствам, как прокаливание отдельных микрочастиц в муфельной печи. Например, визуально специалист может отличить друг от друга такие синие пигменты, как ультрамарин, азурит и синюю смальту (кобальтовое стекло). Однако если возникают сомнения, частицу пробы (одно или несколько зерен пигмента в зависимости от величины пробы) помещают на несколько минут в печь, нагретую до 1000°C и снова рассматривают под микроскопом. После такой операции частицы ультрамарина не меняют ни цвета, ни своей формы; азурит превращается в окись меди черного цвета, а частицы синего кобальтового стекла, слегка изменяясь в цвете, оплавливаются, принимая округлую форму. Кристаллы киновари при прокаливании возгоняются, а красный сурик переходит в желтую окись свинца; желтеют и свинцовые белила. Таким образом, зная, как реагирует тот или иной пигмент на повышение температуры, можно прийти к выводу о его природе.

К методам предварительного определения пигмента относится просмотр пробы под микроскопом в свете видимой люминесценции,



87. Фрагмент картины В. Думитрашко (см. рис. 83) в свете видимой люминесценции.

возбуждаемой ультрафиолетовым излучением. Зная характерные признаки свечения пигмента в указанных условиях, по ним также можно судить о природе вещества.

Сказанное не означает, что описанными операциями исследование пигмента может быть ограничено. Эти приемы лишь облегчают путь дальнейшего изучения, помогают выбрать наиболее эффективный метод анализа, который однозначно подтвердит или опровергнет сделанные предположения. Без такого подтверждения суждение о составе пигмента может рассматриваться лишь как предположительное.

Важное место в процессе идентификации пигментов занимает микрохимический анализ. И хотя порой с его помощью не удается получить однозначного ответа, этот метод вполне оправдывает себя в целом ряде случаев.

Значительное место в комплексе методов, используемых при изучении пигментов, занимает эмиссионный микроспектральный анализ. Этот метод не дает прямого ответа на вопрос о структуре соединения, то есть позволяет судить лишь об его элементном составе. Однако, обладая большой чувствительностью, он дает возможность на небольшом количестве вещества получить полную характеристику его элементного состава.

Известно, что одни и те же элементы могут образовывать различные химические соединения, поэтому сведений, получаемых при микрохимическом и эмиссионном спектральном анализе, порой бывает недостаточно для идентификации пробы. В ряде случаев только определение структуры молекулы позволяет судить о том, с каким пигментом мы имеем дело. Например, отличить изумрудную зеленую — гидроокись хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, от безводной окиси хрома Cr_2O_3 , или свинцовые белила — основной угле-

кислый свинец $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, от церуссита PbCO_3 с помощью этих методов невозможно. В этом случае на помощь приходят методы структурного анализа: для определения неорганических пигментов кристаллического характера с успехом используют рентгенофазовый анализ, а для изучения веществ со слабо выраженной кристаллической структурой (к числу которых относятся, в частности, цветные земли), аморфных веществ и пигментов органического происхождения — метод инфракрасной спектроскопии.

Проба, взятая с произведения живописи, как правило, содержит пигменты нескольких слоев. Поэтому получить точный ответ о характере используемых пигментов описанными выше методами часто бывает невозможно. Если, например, образец синей краски с одежды в картине нидерландского мастера подвергнуть химическому анализу на ультрамарин и получить при этом положительный ответ, можно прийти к выводу, что одежда написана этим пигментом. Однако, если провести реакцию на медь, можно также получить положительный ответ и прийти к выводу, что мы имеем дело с азуриком. Каждый из этих ответов будет правильным, так как одежда могла быть написана с использованием этих пигментов, находящихся в различных красочных слоях. Но каждый отдельный ответ может ввести в заблуждение относительно действительного использования пигментов. С аналогичным положением приходится сталкиваться и при обычном эмиссионном спектральном анализе, дающем правильное представление о составе пигмента лишь в том случае, если проба содержит частицы одной краски. В противном случае спектрограмма зарегистрирует все элементы, входящие в состав пробы.

Значительно более полные данные о составе пигментов дают локальные методы анализа, осуществляемые на приготовленных специальным образом микропрепаратах — микрошлифах или микросрезах поперечного сечения красочного слоя. Большими возможностями в этом отношении обладает лазерный микроанализатор, позволяющий исследовать состав пигментов в очень тонких слоях живописи. Дополнительные возможности исследования поперечного сечения красочного слоя открывают рентгено-спектральный анализ и электронная микроскопия.

Исследование поперечного сечения красочного слоя имеет большое значение не только как метод более точной идентификации материалов живописи. Оно является единственным средством, позволяющим судить о технологических особенностях построения живописного слоя отдельными мастерами и о приемах живописи, типичных для определенной эпохи или художественной школы. Именно послойное, или, как его принято называть, стратиграфическое, изучение живописи на препаратах поперечного сечения красочного слоя позволило получить те неизвестные ранее сведения о живописи прошлого, о которых говорилось в разделе, посвященном истории технологии живописи.

Красочный слой помимо неорганических материалов — основной массы пигментов — включает разнообразные вещества органического (растительного и животного) происхождения: частицы пигментов и различные по составу связующие. Сравнительно до недавнего времени некоторые результаты в их определении достигались с помощью химических реакций, пробы на растворимость, окрашивание или сжигание. Самое большое, на что при этом можно было рассчитывать, это ориентировочное определение основных групп масляного, темперного и воскового связующих. Ни об идентификации отдельных масел или смол, ни об определении характера белка различных видов связующего с помощью этих средств не могло быть и речи. Что касается пигментов органического происхождения, то еще недавно аналитически из них поддавался определению один лишь краплак.

Прогресс в этой области был достигнут лишь с применением методов физико-химического анализа: тонкослойной, газовой и жидкостной хроматографии, инфракрасной спектроскопии и некоторых других. Эти методы позволяют получить положительный ответ при идентификации некоторых натуральных смол, входящих в состав связующего, а также при определении масел и различных видов темперы. Положительных результатов с помощью этих методов удастся добиться и при расшифровке некоторых органических пигментов и красителей.

5. Исследование защитного слоя

Исследование защитного слоя сводится к определению его состава, сохранности, качеству и до некоторой степени времени нанесения.

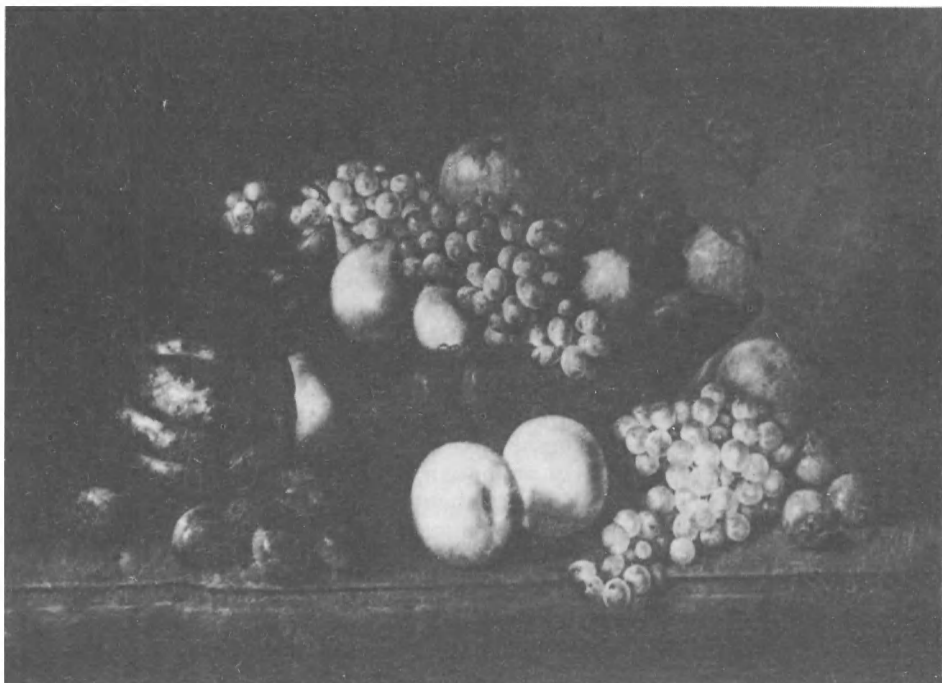
Состав защитного слоя, как и других органических компонентов живописи, определяют различными методами физико-химического анализа, о которых шла речь в разделе о красочном слое. Однако при анализе лаков еще очень многое нельзя определить точно. Иногда удается констатировать лишь наличие масла и смолы, иногда можно высказать предположение, какие именно были использованы масла и смолы. Реже удается получить указание на конкретное вещество.

Считается, что некоторые смолы можно определить в процессе удаления старого лака. Например, часто встречающийся на русских иконах лак с канифолью имеет многочисленные трещины, хрупок, быстро становится мягким под действием спирта. Напротив, янтарные лаки обладают большой твердостью и прочностью и при обычной температуре никакими растворителями не размягчаются. Однако целиком полагаться на подобный способ определения смол не следует. Его можно рассматривать лишь как отправной. Более точное суждение о составе лака может быть получено только путем лабораторного анализа.

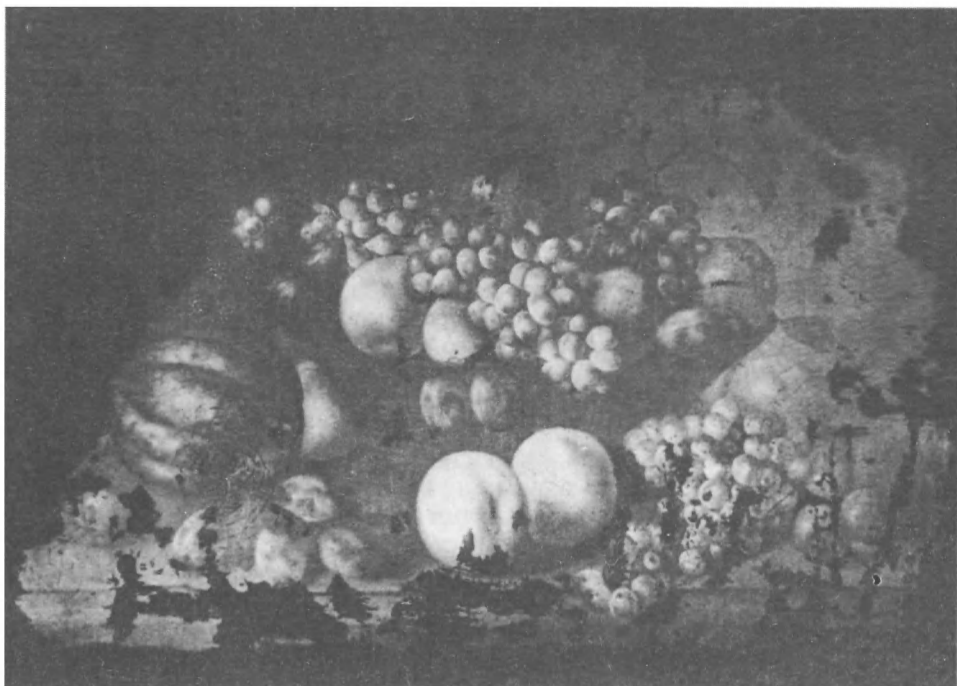
Что касается воска, используемого в некоторых случаях для покрытия красочного слоя станковой и настенной живописи, он аналитически определяется с помощью тех же методов, что и при определении его как связующего.

Определение состава защитного слоя помимо чисто исторического интереса и накопления данных по истории техники живописи является важным моментом в процессе реставрации живописи. Известно, что в процессе старения лак темнеет. Сквозь пленку такого лака цветковые отношения живописи воспринимаются искаженно, иногда отдельные детали изображения оказываются вовсе не различимы. Особенно быстро желтеют и даже становятся коричневыми первоначально светлые лаковые пленки на основе мастикса, что особенно хорошо видно на фоне белых и синих тонов. Масляные лаки на основе янтаря и копала медленнее, но тоже желтеют, причем создают более трудноудаляемую пленку. Все это выдвигает вопрос об удалении лака со старой живописи в число важнейших проблем реставрационной практики. Понятно поэтому, что до начала расчистки картины очень важно знать состав лака. Это позволяет подобрать необходимый реактив, который не только окажется наиболее эффективным для растворения или размягчения лаковой пленки, но и будет безопасен для красочного слоя. Очень важна подобная информация и при решении самого вопроса об удалении защитного покрытия. Зная состав лака, можно сказать, имеем ли мы дело с авторским слоем, или он не совместим по времени с авторской живописью, а является позднейшим и должен быть удален.

О количестве слоев лака, нанесенных на красочную поверхность, можно судить по микропрепаратам поперечного сечения живописи, наблюдаемым под микроскопом. Нужно помнить, что иногда при исследовании



88. И. Хруцкий. Натюрморт. Обычная фотография и фотография видимой люминесценции (внизу), показывающая, что старый лак сохранился только в центральной части картины (серый на фотографии).



89. Неизвестный фламандский мастер XVII в. Фрагмент картины «Деяния св. Елизаветы». Сравнение обычного снимка с фотографией видимой люминесценции (внизу) дает истинное представление о степени и качестве удаления старого лака.

бывает целесообразно использовать отраженный свет, а иногда изучать поперечное сечение на прозрачных шлифах или срезах в проходящем свете. В ряде случаев эффективным является изучение поперечных слоев лаковых пленок с помощью люминесцентного микроскопа.

Помимо состава очень важно знать состояние сохранности защитного покрытия и его качество: сохранился лак на всей поверхности произведения или местами он отсутствует; одновременно он нанесен или есть участки, покрытые старым и новым лаком; равномерно распределен лак по поверхности произведения или нет.

Наиболее простым средством, позволяющим ответить на многие из этих вопросов, является исследование поверхности произведения с помощью ультрафиолетового излучения. С этой целью прибегают к визуальному наблюдению или фотографированию возбуждаемой в этих условиях люминесценции и к фотографированию в отраженных ультрафиолетовых лучах. Так как старые лаковые пленки обладают сильной люминесценцией, по характеру свечения можно сразу же сказать, на каких участках картины лак сохранился, где он утрачен полностью или частично, где заменен более свежим, где покрыт записью, сетью собственного кракелюра и т. д.

Люминесценция высушенного лакового слоя зависит от вида лака и определяется общим помутнением поверхности, которое с течением времени постепенно или резко усиливается. Особенно сильной люминесценцией отличаются масляные лаки, обладающие интенсивным свечением даже в очень тонком слое, оставшемся после удаления основной толщины старого лака. Нужно, правда, учитывать, что сильное све-





90. Неизвестный художник первой половины XIX в. Портрет А. И. Загряжского. Фотография в обычном свете, фотография в свете видимой люминесценции (справа), показывающая записи и неравномерность покрытия лаком; фотография, сделанная в тех же условиях, после полной расчистки живописи (внизу).

чение красочного слоя может быть обусловлено окисленным слоем линоксина, образующимся на поверхности масляной живописи, чем, в частности, объясняется сильное свечение поверхности живописи, которая никогда не покрывалась лаком.

Масляные лаки в зависимости от возраста излучают свет от бледно-молочно-голубоватого до ярко-опалового, тогда как свежие лаки вообще не дают никакой люминесценции, и участки, на которых старый лак заменен новым, выглядят темными или во всяком случае отличающимися по цвету (рис. 88); также ведет себя лаковая поверхность, подвергнутая регенерации. Большую помощь ультрафиолетовые лучи оказывают контролю за расчисткой живописи от лака. Визуально при обычном освещении невозможно определить, полностью удален лак с расчищаемой поверхности или оставлена его пленка, отделяющая инструмент реставратора от красочного слоя. Ультрафиолетовые лучи во многих случаях делают это вполне очевидным (рис. 89). Особенно эффективным в этом отношении является исследование в отраженных ультрафиолетовых лучах. В зависимости от толщины оставшейся на картине лаковой пленки последняя

передается на фотографии соответствующей степени почернения. Ультрафиолетовые лучи позволяют не только контролировать удаление, но и судить о качестве (равномерности) нанесенного лакового покрова (рис. 90).

Если при исследовании в свете люминесценции старая картина кажется не затронутой реставрацией, это должно послужить достаточным основанием для особенно внимательного последующего исследования. Объясняется это тем, что равномерное свечение поверхности может быть результатом специально положенного толстого слоя лака, скрывающего нижележащие исправления, тонировки и дополнения. Известны случаи, когда для придания «правдоподобности» по такому слою лака в неотчетливых местах картины делаются незначительные ретуши.

Как уже говорилось, потемневшие лаковые пленки в целом ряде случаев скрывают изображения в тенях. Поэтому перед удалением лака, чтобы не испортить живопись, необходимо делать инфракрасные фотографии, позволяющие увидеть изображение под слоем лака.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

К разделам «История развития технологического исследования живописи» и «Комплексное исследование произведений»

Гренберг Ю. И. Очерки истории развития технико-технологических исследований живописи.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1970—1975, т. 26—29.

Гренберг Ю. И. Техничко-технологическое исследование и атрибуция произведений живописи: Обзорная информация. М., 1975.

Гренберг Ю. И. Современные аналитические методы на службе технико-технологического исследования произведений искусства (Методы анализа и проблемы идентификации пигментов): Обзорная информация. М., 1975.

К разделу «Неразрушающие методы исследования»

Башмакова Л. И. Рентгенографическое исследование произведений живописи.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1971, т. 27, с. 2—26.

Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., 1953.

Буров С. А., Мецкеркин В. И. Микрорентгенография биологических объектов. Саратов, 1977.

Вавилов С. И. О «теплом» и «холодном» свете. М., 1956.

Виктурина М. П. Рентгенографическое исследование экспонатов на аппарате РУМ-7.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1969, т. 24—25, с. 58—64.

Гагман Н. А. Фотосъемка произведений искусства. М., 1963.

Гренберг Ю. И. Физико-оптические методы исследования.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1973, т. 28, с. 3—100.

Гренберг Ю. И. Рентгенологическое исследование.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1975, т. 29, с. 22—62.

Дерибере М. Практические применения инфракрасных лучей. М.—Л., 1959.

Дуб А. Л., Глассон Г. А. Фотографическая документация музейных объектов.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1966, т. 16.

Косолапов А. И. Физические методы изучения произведений искусства. М., 1985.

Лазарев Д. Н., Эрстов Д. П. Инфракрасная люминесценция в репродукционной технике.— Доклады/АН СССР, 1954, т. 16, № 2, с. 281.

Левшин В. Л. Люминесценция и ее техническое применение. М., 1956.

Леконт Ж. Инфракрасное излучение. М., 1958.

Неблит К. Б. Фотография, ее материалы и процессы. М., 1958.

Рентгеновские лучи/Под. ред. М. А. Блохина. М., 1960.

Рентгентехника: Справочник/Под. ред. В. В. Клюева. М., 1980.

Римская-Корсакова С. В. Контроль за снятием лака с произведений живописи с помощью отраженных ультрафиолетовых лучей.— Художественное наследие/ВНИИР. М., 1977, т. 2 (32), с. 96—99.

Сильченко Т. Н. Исследование картин рентгеновскими и ультрафиолетовыми лучами.— В кн.: Реставрация и исследование художественных памятников. М., 1955, с. 6—21.

Соловьев С. М. Инфракрасная фотография. М., 1960.

Справочник по радиационным методам неразрушающего контроля/Румянцев С. В. и др. М., 1982.

- Шиллабер Ч.-П. Микрофотография. М., 1951.
- Эйсман А. А., Николайчик В. М. Физические методы выявления невидимых текстов. М., 1961.
- Эрастов Д. П. Основные методы фотографического выявления угасших текстов. М.—Л., 1958.
- Эрастов Д. П. Контроль технологических режимов в репродукционной технике выявления угасших изображений.— В кн.: Новые методы реставрации и консервации документов и книг. М.—Л., 1960, с. 131—138.
- Эрастов Д. П. Электронно-оптический преобразователь как прибор для предварительного исследования документов.— В кн.: Проблема долговечности документов и бумаги. М.—Л., 1964.

К разделу «Исследования, требующие отбора проб»

- Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., 1961.
- Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М., 1962.
- Алимова Е. К., Аствацатурьян А. Т. Исследование жирных кислот и липидов методом хроматографии. М., 1967.
- Аракелян Ф. Б., Гренберг Ю. И. Технологическое исследование росписи «Константин и Елена» Софийского собора в Новгороде.— Художественное наследие/ВНИИР. М., 1981, т. 7 (37), с. 9—13.
- Безбородов М. А. Химическое и спектроскопическое изучение древних и средневековых стекол.— В кн.: Новые методы археологических исследований. М.—Л., 1963, с. 100—115.
- Бейли Дж. Методы химии белков. М., 1965.
- Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., 1974.
- Белецкая Е. П., Бириштейн В. Я. Идентификация связующих с помощью капельных реакций.— Художественное наследие/ВНИИР. М., 1979, т. 5(35), с. 31—42.
- Бириштейн В. Я. Современные аналитические методы на службе технико-технологического исследования произведений искусства: Методы анализа и проблема идентификации связующих. М., 1974.
- Бириштейн В. Я., Голиков В. П. Применение гистохимических красителей для анализа связующих живописи на срезах.— Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей/Гос. 6—ка СССР им. В. И. Ленина. Информ. центр по пробл. культуры и искусства. М., 1977, вып. 1, с. 27—29.
- Бириштейн В. Я., Кузнецова Л. В. Определение связующих многослойной станковой живописи на срезах.— Художественное наследие/ВНИИР. М., 1977, т. 3(33), с. 12—19.
- Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976.
- Вейс А. Макромолекулярная химия желатины. М., 1971.
- Верещакин А. Г. Биохимия триглицеридов. М., 1972.
- Виннер А. В. Лаки и их применение в живописи. М., 1934.
- Винчелл А., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967.
- Гауровиц Ф. Химия и функция белков. М., 1965.
- Голиков В. П., Захарова Н. Ю., Мальцева М. А. Возможности применения активных красителей для группового определения белковых связующих в грунтах темперной живописи.— Художественное наследие/ВНИИР. М., 1984, т. 9(39), с. 76—87.
- Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., 1970.
- Гренберг Ю. И. От химического анализа до физико-химического исследования.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1971, т. 27, с. 43—95.
- Девис Д., Джованелли Дж., Рис Т. Биохимия растений. М., 1966.
- Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. М., 1976.
- Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск, 1972.
- Желнинская З. М. Химический качественный анализ минеральных пигментов, используемых в масляной, темперной и фресковой живописи.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1966, т. 17—18, с. 37—71.
- Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло (химия и технология). М., 1964.
- Захарова И. Я., Косенко Л. В. Методы изучения микробных полисахаридов. Киев, 1982.
- Значко-Яворский И. М., Белик Я. Г., Иллиминская В. Г. Экспериментальные исследования древних строительных растворов и вяжущих веществ.— Советская археология, 1959, № 4, с. 141—152.
- Иванов В. Б. Активные красители в биологии. М., 1982.
- Индищенко Л. Н. Спектральный анализ минеральных веществ. М., 1960.
- Каганович Р. И. К методике анализа пигментов живописи.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1965, т. 17—18, с. 37—71.
- Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М., 1950.
- Колесников Ч. М. Палеобиохимические и микроструктурные исследования в палеолимнологии. Л., 1974.

- Комишилов Н. Ф. Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот. М., 1965.
- Кононский А. И. Гистохимия. Киев, 1976.
- Круг О. Ю., Четвериков С. Д. Опыт применения петрографических методов к изучению керамики Боспорского царства.— Советская археология, 1961, № 3, с. 34—44.
- Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М., 1965.
- Ленинджер А. Биохимия. М., 1976.
- Лилли Р. Патогистохимическая техника и практическая гистохимия. М., 1969.
- Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород. М., 1975.
- Майо де П. Терпеноиды. М., 1963.
- Маляров К. Л. Качественный микрохимический анализ. М., 1951.
- Марфунин А. С. Введение в физику минералов. М., 1974.
- Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный спектральный анализ. М., 1968.
- Методы химии углеводов/Под ред. Н. Н. Кочеткова. М., 1967.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957, т. 1.
- Нашиванко Е. М., Борисова Н. Г. Определение состава штукатурных слоев методом микропетрографии.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1971, т. 27, с. 37—43.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
- Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. М., 1951.
- Русанов А. Е. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., 1977.
- Сергеева Н. Е. Введение в электронную микроскопию минералов. М., 1977.
- Степаненко Б. Н. Химия и биохимия углеводов (полисахариды). М., 1978.
- Столяров К. П. Руководство по микрохимическим методам анализа. Л., 1981.
- Суворов А. Л. Микроскопия в науке и технике. М., 1981.
- Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод. М., 1965.
- Фекличев В. Г. Диагностические спектры минералов. М., 1977. Хроматография в тонких слоях/Под ред. Э. Шталя. М., 1965.
- Чиргадзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М., 1965.
- Элиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., 1972.
- Энерглин У., Брилли Л. Аналитическая геохимия. Л., 1975.
- Юнг В. Н. Основа технологии вяжущих веществ. М., 1951.
- Юрист И. М., Короткова О. И. Ускоренные методы анализа глины, каолина и талька.— Заводская лаборатория, 1961, № 3, с. 274—277.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ЖИВОПИСИ И МЕТОДЫ ИХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ

Проблема биоповреждений различных материалов затрагивает и область изобразительного искусства, причем причиняемый здесь ущерб не поддается экономическому учету, так как нередко имеет следствием значительные повреждения, а иногда и утрату произведений высокой художественной ценности.

Систематическое изучение проблемы биоповреждений музейных объектов ведется по трем основным направлениям — это изучение вредящих организмов, разработка мер борьбы с ними и профилактика заражения. К настоящему времени в этой области накоплен значительный материал. В частности, работами советских биологов, занятых в области хранения и реставрации художественных ценностей, доказана большая роль разнообразных видов сапротрофных мицелиальных грибов (микромикетов) в повреждении произведений настенной и станковой живописи различных техник. Другими группами микроорганизмов, разрушающих произведения живописи, в первую очередь настенной, являются бактерии и водоросли. Существенный вред произведениям станковой живописи причиняют насекомые.

I. БАКТЕРИИ

Общая характеристика бактерий. Бактерии — наиболее обширная и широко распространенная в природе группа микроскопических организмов, относящаяся к прокариотам. Характерной особенностью прокариотов является отсутствие оформленного ядра. Это в основном одноклеточные микроорганизмы, но встречаются также нитевидные мицелиальные и колониальные формы.

Бактерии — вездесущие обитатели влажных мест. Особенно много их в почве, где всегда имеются необходимые для их жизнедеятельности питательные вещества и влага и где они могут длительное время сохранять жизнеспособность. Имеются бактерии и в воздухе, где из-за недостатка питательных веществ и влаги, а также действия ультрафиолетовых лучей они практически не размножаются, а попадают в него с пылью, атмосферными осадками, а также переносятся насекомыми.

Бактерии занимают ведущее место среди микроорганизмов по численности и разнообразию осуществляемых химических превращений. Одни виды превращают сложнейшие органические вещества в простые минеральные соединения, другие могут получать энергию путем окисления различных неорганических соединений или элементов, многие группы бактерий способны расти при отсутствии воздуха (в анаэробных условиях), а некоторые — фиксировать молекулярный азот.

Морфология клеток бактерий. В микробиологической практике для изучения клеток бактерий обычно используют световой микроскоп, предел

разрешения которого приближается к 0,2 мкм. Однако многие бактерии, размеры которых лежат в пределах разрешающей способности микроскопа, мало отличаются по плотности от окружающей среды. Чтобы сделать объект более контрастным, прибегают к окрашиванию клеток либо применяют фазово-контрастное устройство. Окрашивание препарата дает хорошие результаты, но в большинстве случаев приводит к гибели бактерий или может изменить внешний вид клеток и нарушить их структуру. Фазово-контрастное устройство не изменяет разрешающей способности микроскопа, но, повышая контрастность рассматриваемых объектов, позволяет наблюдать бактерии в живом состоянии.

Значительный эффект для изучения бактерий дает использование электронных микроскопов, современные конструкции которых позволяют видеть структуру объектов размером всего лишь в несколько десятков ангстрем.

Линейные размеры бактерий в среднем лежат в пределах 0,5—3,0 мкм, хотя крупные бактерии (например, отдельные виды родов *Spirillum*, *Thiospirillum*, *Beggiatoa*) иногда достигают в длину 40—60 мкм, а длина клетки спирохеты может доходить до 500 мкм. Самые мелкие из известных бактериальных клеток — организмы, принадлежащие к группе микоплазм (диаметр клеток 0,12—0,15 мкм), сопоставимы по своим размерам с наиболее крупными вирусами.

Малые размеры бактерий определяют некоторые особенности их обмена веществ. У бактерий очень велико отношение поверхности к объему, что создает благоприятные условия для активного обмена между клеткой и окружающей средой. Скорость их роста намного выше, чем у большинства эукариотных микроорганизмов (грибов и водорослей), что создает бактериям решающее биологическое преимущество во многих ситуациях, когда они конкурируют за питательные вещества с микроскопическими эукариотами. Малые размеры бактериальных клеток имеют также экологическое значение: бактерии легко переносятся с потоками воздуха, проникают в трещины, щели, поры, а разнообразие физиологических свойств обеспечивает им возможность существования практически в любых местобитаниях. Бактерии относятся к космополитам — одни и те же виды можно найти повсеместно.

Большинство бактерий — одноклеточные организмы, размножение которых осуществляется путем их роста и деления (обычно пополам, но иногда на неравные части) или почкования. Многие виды бактерий обладают жгутиками, что позволяет им активно передвигаться в разных средах. За немногими исключениями, клетки бактерий находятся внутри жесткой или полужесткой клеточной стенки, обеспечивающей постоянство формы. Клетки подавляющего большинства бактерий имеют форму сферы, цилиндра или спирали. Они бывают одиночными, образуют пары или цепочки. Бактерии сферической формы, называемые кокками, после деления могут не расходиться. При этом в зависимости от направления плоскости деления и от числа делений возникают различные формы (рис. 91 а—е). Бактерии, имеющие форму цилиндра (палочковидные), значительно различаются по величине отношения длины клетки к ее диаметру (рис. 91 ж). У коротких палочек длина лишь ненамного превышает диаметр клетки, из-за чего иногда довольно трудно отличить их от кокков. Клетки спиральной формы — спирали — различаются числом витков (рис. 91 з). Изогнутые палочки называют вибрионами (рис. 91 и).

Среди бактерий есть организмы, отличающиеся от описанных выше основных форм. Бактерии рода *Micrococcus*, представляющие собой изогнутые палочки, перед делением образуют кольца с внешним диаметром 1,5—10,0 мкм, замкнутые или разомкнутые в зависимости от стадии роста

(рис. 91 к). Такие клетки называют тороидами. У бактерий, в основном размножающихся почкованием (рис. 91 л), описано образование клеточных выростов (простек). Из природных субстратов выделены бактерии, напоминающие по виду шестиугольную звезду (рис. 91 м), а также клетки, имеющие форму многогранников. Описаны бактерии с квадратной формой клеток (рис. 91 н). Для некоторых групп характерно слабое (пропионовые бактерии, микобактерии) или хорошо выраженное (актиномицеты) ветвление.

Бактериям свойственна морфологическая изменчивость. Например, клетки бактерий рода *Arthrobacter* в зависимости от условий на протяжении роста могут претерпевать заметные изменения; они могут иметь форму кокков и палочек (прямых, изогнутых, искривленных, клиновидных и булавовидных); часть палочек может быть расположена под углом друг к другу, образуя V-образные фигуры, часто встречаются и более сложные сочетания.

Многие бактерии способны образовывать покоящиеся формы (эндоспоры, артросторы, цисты), помогающие им в течение длительного времени переживать неблагоприятные изменения окружающей среды и переходить в активные вегетативные формы при попадании в подходящие для этого условия. Эндоспоры, образуемые бактериями родов *Bacillus*, *Clostridium*, *Sporosarcina* и некоторых других, являются наиболее устойчивыми к высокой температуре, ультрафиолетовому излучению, ионизирующей радиации, воздействию различных токсических веществ и другим неблагоприятным факторам. В сухом состоянии споры некоторых бацилл погибают лишь после их прогревания при 165 °С в течение 2 часов. Длительное время бактериальные эндоспоры могут находиться в сухом состоянии, сохраняя способность к прорастанию: жизнеспособные споры были выделены из трупов мамонтов, египетских мумий, возраст которых исчисляется тысячами.

Классификация бактерий. Сравнительно слабо выраженная морфология бактерий, а также большая вариабельность морфологических признаков в пределах одной культуры бактерий не позволяет установить вид бактерии на основании наиболее легко определяемых морфологических признаков. Для идентификации бактерий используют совокупность признаков — морфологических (форма клеток, размеры, наличие или отсутствие жгутиков, капсулы, способность к спорообразованию, особенности внутриклеточных структур, окрашивание по Граму и др.), культуральных (характер роста на искусственных питательных средах разного состава), физиолого-биохимических (способы получения энергии, потребности в питательных веществах, образование некоторых биологически активных веществ, например антибиотиков, токсинов, ферментов, отношение к факторам внешней среды, нуклеотидный состав и последовательность нуклеотидов в молекуле ДНК, последовательность аминокислот в функционально сходных ферментных белках).

Главным пособием для идентификации бактерий является определитель Берги, в котором объединены и систематизированы мнения ведущих специалистов по отдельным группам бактерий*.

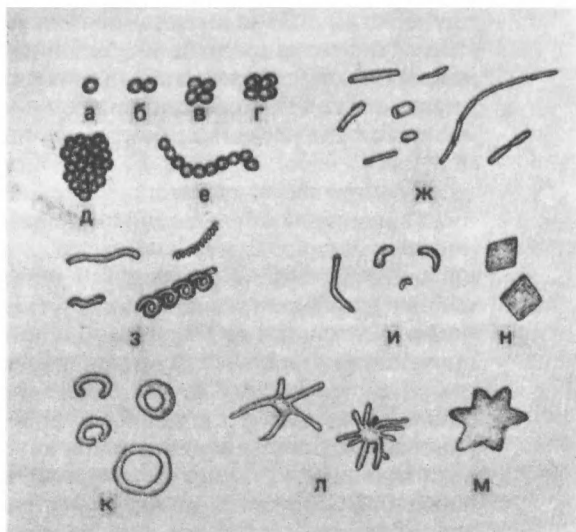
Физиология бактерий. Физиология бактерий изучает процессы роста, размножения и питания бактерий и способы получения энергии для осуществления этих процессов. Рост бактериальной клетки ограничен определенной величиной, достигнув которой, она приступает к размножению. Скорость размножения бактерий чрезвычайно велика (в благоприятных условиях клетка делится каждые 20—30 минут).

Основу жизнедеятельности бактерий, как и всех живых существ, составляет обмен веществ (метаболизм) — совокупность химических превращений веществ в клетке, который можно рассматривать как два основных процесса. Процесс, обеспечивающий синтез сложных органических веществ микробной клетки из более простых соединений, поступающих извне, называют конструктивным метаболизмом, или анаболизмом. Для осуществления реакций биосинтеза клеткам необходим постоянный приток энергии, которую они получают в результате распада поступающих в клетку питательных веществ — процесса, называемого энергетическим метаболизмом, или катаболизмом.

Конструктивный метаболизм. Для того чтобы расти, организм должен получать из окружающей среды вещества, которые необходимы ему для синтеза структурных компонентов клетки и для получения энергии. Физиология бактерий разнообразна; столь же разнообразны их специфические потребности в питательных веществах, которые определяются в основном элементарным составом клеток бактерий. Основные химические элементы, входящие в состав клеток бактерий, — это углерод, кислород, водород, азот, сера, фосфор, калий, кальций, магний, железо, необходимые в относительно высоких концентрациях. Многие микроорганизмы нуждаются в очень малых количествах (микроэлементах) марганца, кобальта, меди, молибдена, цинка.

Источником водорода и кислорода в процессе метаболизма служит вода, составляющая около 80—90% общей массы клеток. По потребностям в углеводе микроорганизмы условно делятся на две группы: автотрофы, использующие для биосинтеза веществ клетки неорганический источник углерода — углекислоту (CO_2), и гетеротрофы, нуждающиеся в готовых органических углеродсодержащих соединениях. Потребности бактерий в азоте и сере удовлетворяются за счет органических (например, аминокислоты) и неорганических веществ, содержащих эти элементы (например, аммонийные соли). Однако многие бактерии способны использовать азот, а также серу в окисленном состоянии — в форме неорганических солей (нитратов и сульфатов). Некоторые бактерии способны усваивать молекулярный азот воздуха — самый обильный источник азота в природе.

Кроме основных питательных веществ многим гетеротрофным микроорганизмам необходимы так называемые дополнительные факторы роста — витамины, аминокислоты и ряд других органических соединений, которые не синтезируются в их клетках и необходимы им в очень малых дозах. Как уже указывалось, бактерии крайне разнообразны в отношении использования различных органических соединений в качестве источников углерода. При этом некоторые бактерии крайне многоядны, тогда как



91. Формы бактерий: а — кокк, б — диплококк, в — микрококк (тетрада), г — сарцина, д — стафилококк, е — стрептококк, ж — палочковидные бактерии, з — спирали, и — вибрионы, к — тороиды, л — бактерии, образующие выросты (простеки), м — бактериальная клетка в форме правильной шестиугольной звезды, н — бактерии квадратной формы.

другие отличаются высокой специализацией. Так, некоторые бактерии рода *Pseudomonas* способны использовать в качестве источника углерода и энергии более девяноста различных органических соединений. Примером высокоспециализированных по своей пищевой потребности организмов являются клетчатковые бактерии, способные утилизировать только целлюлозу.

Поступление питательных веществ в клетку. Для того чтобы питательные вещества могли подвергнуться соответствующим превращениям в клетке (метаболизму), они прежде всего должны в нее проникнуть через клеточную стенку и мембрану. Клеточная стенка бактерий проницаема для солей и других многочисленных низкомолекулярных соединений. В отличие от нее клеточная мембрана полупроницаема и регулирует избирательное поступление в клетку и выход из нее растворенных веществ.

У бактерий функционируют различные системы транспорта растворенных веществ через мембрану. Системы активного транспорта, протекающего при участии специфических белков-переносчиков, обнаруживают высокую эффективность и обеспечивают концентрацию вещества в клетке, в несколько сотен и даже тысяч раз большую по сравнению с внешней средой. Механизмы активного транспорта преобладают у бактерий, что дает им возможность заселять среды с низкой концентрацией субстрата.

Большая часть макромолекул, включая белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты, не может проходить через мембрану. Использование их в качестве питательных веществ возможно лишь после предварительной деградации с помощью экзоферментов (белки, синтезируемые внутри клетки и выделяемые в среду). Каждый ферментный белок характеризуется определенной субстратной специфичностью (то есть взаимодействует только с определенным субстратом) и специфичностью действия (то есть катализирует лишь одно из многих различных превращений, которым может подвергаться данный субстрат). Большинство внеклеточных ферментов ускоряют реакцию расщепления макромолекулярных субстратов до растворимых продуктов, которые поступают в клетку с помощью специфических транспортных механизмов и служат источниками углерода и энергии.

Энергетический метаболизм. Для переноса питательных веществ через мембрану и синтеза из них основных компонентов клетки, размножения и движения микроорганизмам необходима энергия. Способы получения энергии у бактерий различны, в противоположность высшим организмам, получающим энергию в результате дыхания, при котором происходит полное окисление до углекислоты и воды только органических веществ — белков, жиров, углеводов с обязательным участием молекулярного кислорода. Таким же способом получают энергию некоторые гетеротрофные микроорганизмы, развивающиеся при обилии кислорода в среде. Окисление микроорганизмами органических веществ в присутствии кислорода воздуха может быть неполным, то есть с образованием промежуточных недоокисленных продуктов.

Однако некоторым видам бактерий для окисления необязателен кислород воздуха. Они могут окислять органические вещества с помощью связанного кислорода — соединений, богатых этим элементом, например нитратов (процесс денитрификации) или сульфатов (процесс десульфатации). И, наконец, бактерии могут добывать энергию без участия кислорода, путем брожения, то есть могут существовать и без доступа воздуха.

Существуют бактерии, получающие энергию при окислении не только органических (хемогетеротрофы), но и минеральных веществ — хемоавтотрофы, а также использующие световую энергию — фотоавтотрофы. Несмотря на такое разнообразие в способах получения энергии у бактерий,

все они сводятся в основном к окислению различных веществ. В процессе биологического окисления протекают сопряженные окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых электроны переходят с одного энергетического уровня на другой и которые являются источником энергии для подавляющего большинства бактерий. Особенностью биологического окисления является трансформация химической энергии, выделяющейся при разрыве связей веществ, в энергию макроэргических (с высоким запасом энергии) связей аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ).

Протекание реакций, снабжающих клетки энергией, связано с деятельностью окислительно-восстановительных ферментов.

Энергетические процессы неразрывно связаны с конструктивным обменом. В бактериальной клетке находится около 40 млн. молекул органических соединений и громадное количество молекул воды и неорганических веществ. В клетках идет непрерывное преобразование различных соединений посредством многочисленных реакций распада и синтеза белков, нуклеиновых кислот, липидов, углеводов, регулируемых ферментами. Обмен веществ осуществляется в результате постоянного взаимодействия организма и среды. Субстраты естественной среды обитания полностью не соответствуют потребностям организма, поэтому в ходе конструктивного обмена происходит перестройка одних классов органических соединений в другие, что сопровождается затратой энергии.

Влияние факторов внешней среды на развитие бактерий. Жизнедеятельность бактерий тесно связана с окружающей средой. Даже если среда пригодна по составу питательных веществ, она может поддерживать развитие бактерий только при благоприятных дополнительных факторах — физических, химических и биологических. По отношению к каждому из них можно выделить три параметра, определяющих не только интенсивность роста бактерий, но и возможность их развития и существования: минимум, при котором жизнедеятельность едва проявляется; максимум, выше которого она практически прекращается; оптимум, при котором жизнедеятельность бактерий проявляется с наибольшей интенсивностью.

Физические факторы. Рост бактерий возможен лишь при наличии в среде достаточного количества воды, которая должна находиться в доступной для организма форме. По сравнению с плесневыми грибами бактерии более чувствительны к пониженному содержанию воды: для их роста требуется более 20 % воды в субстрате. В микробиологии часто доступность воды выражают количественно в виде значений относительной влажности (ОВ) воздуха или активности воды (a_w) в окружающей среде или субстрате, которые связаны между собой следующим соотношением: $a_w = \text{ОВ} / 100$. Величины a_w , лимитирующие рост, для большинства бактерий составляют 0,86—0,96. Отношение бактерий к высушиванию различно. Особенно хорошо переносят высушивание спорообразующие бактерии.

К температуре различные микроорганизмы относятся по-разному. Большинство бактерий — мезофилы: их температурный оптимум лежит в пределах от +20 до +45 °С. Велико разнообразие бактерий термофилов, лучше всего растущих при температуре выше +45 °С. Наиболее термофильными являющиеся бактерии, окисляющие восстановленные соединения серы; они способны к росту при температуре +90 °С. Верхний температурный предел роста некоторых видов рода *Bacillus* составляет +82—85 °С; при такой температуре бактерии обладают протеолитической активностью (способностью расщеплять белки). Предельная температура для прокариот-фотосинтетиков (цианобактерий и фотосинтезирующих бактерий) несколько ниже +70—73 °С, что, однако, выше верхних пределов, описанных для грибов и водорослей. Бактерии, для которых область температур роста лежит в пределах от 0 °С или ниже, а оптимальная температура составляет

+15 °С или меньше, называют психрофилами (бактерии родов *Vibrio*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Arthrobacter* и др.).

Температуры ниже минимальных не убивают микроорганизмы, а только приостанавливают их развитие. Даже после 10-часового пребывания при температуре —252 °С бактерии и споры сохраняют жизнеспособность.

Нормальная жизнедеятельность бактерий протекает лишь при оптимальных концентрациях растворенных веществ в среде. Большинство бактерий, обладая жесткой клеточной стенкой, способны противостоять значительному осмотическому давлению питательной среды. Бактерии сильно различаются по их осмотическим потребностям, но большинство способны расти на средах с содержанием солей от 0,1 до 10 %. Микроорганизмы, которые растут в средах с высокой концентрацией солей, особенно хлористого натрия, называют галофилами. Одни бактерии (умеренные галофилы) могут переносить высокие концентрации солей в питательной среде, но могут также развиваться и в средах, не содержащих NaCl. Другие (экстремальные галофилы) нуждаются для роста в NaCl, и даже насыщенные растворы солей не препятствуют их росту. Экстремальными галофильными микроорганизмами являются «красные галофилы», гало-бактерии и галококки, способные к росту в насыщенном растворе NaCl (около 32 % или 5,2 М).

Воздействие лучистой энергии на бактерии различно. Солнечный свет необходим фотоавтотрофным бактериям, на другие бактерии он может оказывать губительное влияние. Ультрафиолетовые лучи с длиной волны 250—260 нм (наиболее активная часть солнечного спектра) вызывают либо гибель, либо мутации бактерий в зависимости от вида микроорганизмов, дозы и продолжительности облучения. Для уничтожения спор энергии требуется в четыре-пять раз больше, чем для гибели вегетативных клеток. Рентгеновские лучи и радиоактивные излучения в малых дозах стимулируют рост клеток, в больших — вызывают их гибель. Очень устойчивы к ионизирующим излучениям некоторые микрококки и споры бацилл.

Ультразвуковые колебания ускоряют многие химические реакции, вызывают распад высокомолекулярных соединений, коагуляцию белков, инактивацию ферментов. Под их действием происходит разрыв оболочки клетки, а иногда и разрушение ее составных частей. Для микроорганизмов губительны ультразвуковые колебания только определенной мощности, ниже которой даже длительное воздействие не вызывает летального исхода.

Химические факторы. Важное значение для роста имеет концентрация водородных ионов (рН) среды. Большинство бактерий лучше растет, когда концентрация ионов H^+ и OH^+ примерно одинакова, что соответствует значению рН около 7. Однако многие бактерии (например, аммонифицирующие, уробактерии, разлагающие мочевины) предпочитают более щелочную среду. Наиболее характерный пример алкалофильных микроорганизмов, которые могут расти только в среде с высокими значениями рН, близкими к 11,— бактерии рода *Bacillus*. Из ферментируемых листьев индигоносных растений, которые служат источниками получения природной краски индиго, был выделен бациллярный организм, растущий наилучшим образом при рН 10—10,5 и не обнаруживающий роста при величинах рН ниже 7—8. На другом полюсе находятся кислотолюбивые (ацидофильные) бактерии, нуждающиеся для роста в чрезвычайно низких величинах рН (3 или менее). Наиболее изученные представители экстремальных ацидофилов — бактерии *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus ferrooxidans*. Первые растут при рН от 0,9 до 4,5 с оптимумом около 2,5, окисляя серу и сульфидные руды с образованием серной кислоты. Вторые,

близкородственные первым, кроме того, окисляют ионы двухвалентного железа в ионы трехвалентного. Значения рН, в пределах которых возможен рост этого организма, зависят от используемого субстрата. Оптимум для окисления элементарной серы лежит около рН 3, халькопирит окисляется при рН 2, пирит — при рН 2, борнит — при рН 3; в присутствии ионов Fe^{2+} оптимальный рост бактерии наблюдается при рН 2,5; рН оказывает большое влияние на активность ферментов клетки и ее проницаемость.

Молекулярный кислород является одним из важнейших факторов внешней среды, определяющим направление биохимических реакций, осуществляемых бактериями в энергетическом обмене. Бактерии, нуждающиеся в молекулярном кислороде, называют облигатными аэробами. Бактерии, для которых молекулярный кислород токсичен, называют строгими анаэробами. Среди бактерий есть также факультативные анаэробы, способные расти и в присутствии, и в отсутствие молекулярного кислорода.

Некоторые вещества, как неорганические (например, соли ртути, хлор, перекись водорода), так и органические (например, формальдегид), оказывают губительное действие на микроорганизмы, механизм которого определяется химической природой этих веществ. Однако в малых дозах некоторые ядовитые вещества часто стимулируют развитие микроорганизмов.

Биологические факторы. Микроорганизмы могут подвергаться действию разнообразных биологических факторов. Это в основном продукты жизнедеятельности животных, растений и микроорганизмов, которые могут оказывать как благоприятное (стимуляторы роста, например, витамины), так и губительное (ингибиторы роста, например, фитонциды) воздействие на клетки.

Губительное воздействие на бактерии могут оказывать бактериофаги (вирусы бактерий), а также бактерии-паразиты (бделловибрионы, микоплазмы), растворяющие (лизирующие) их клетки. Антагонистические взаимоотношения между организмами, часто связанные с выделением в окружающую среду специфических веществ — антибиотиков, также действуют губительно на многие микроорганизмы.

Повреждения бактериями произведений живописи. Исключительное значение бактерий в природе, их большое физиологическое разнообразие, высокая скорость метаболических процессов и широкое распространение заставляя со всей серьезностью оценить их долю участия в процессах биологического повреждения произведений искусства. Сведения о бактериях, участвующих в разрушении материалов живописи, весьма ограничены. Однако на основании имеющихся данных можно с уверенностью сказать, что бактерии в определенных условиях могут вызывать деструкцию практически всех материалов живописи.

Произведения живописи, столь разнообразные по своим материалам, в определенных условиях могут стать благоприятной средой для бактерий.

Произведения станковой живописи. Подвержены бактериальному разрушению в тех случаях, когда они находятся в благоприятных для развития бактерий условиях: в сырых местах, вблизи неплотно закрытых окон или около промерзших стен, в помещениях, где не созданы оптимальные условия хранения в результате нарушений влажностного режима.

Бактерии из группы актиномицетов, и прежде всего стрептомицеты (виды рода *Streptomyces*), являясь типичными представителями хемогетеротрофов, могут использовать в качестве источников углерода и энергии широкий диапазон веществ, входящих в состав произведений, включающий кроме простых органических соединений ряд биополимеров, которые гидролизуются внеклеточными ферментами. Стрептомицеты, менее требовательные к условиям влажности, способны повреждать в той или иной

степени практически все компоненты станковой живописи: холст, доски, грунт, защитный и красочный слои. В результате интенсивного развития актиномицетов изменяется внешний вид картины — ее лицевая сторона покрывается тонким белым налетом. Среди всех компонентов живописи наиболее доступный для актиномицетов субстрат — клей, содержащийся в грунте, что объясняет обильный рост бактерий по кракелюру красочного слоя. Относительно малую активность проявляют актиномицеты в разложении клетчатки холста, что связано с присутствием в среде легко доступных органических веществ в виде клеев.

Растительные масла, применяемые для приготовления красок и лаков, — также хорошие питательные субстраты для актиномицетов. Известно, что в результате гидролиза масел образуются глицерин и высшие одноосновные карбоновые кислоты. Глицерин используется бактериями чрезвычайно быстро, и после исчерпания его запасов начинается медленное разложение карбоновых кислот до полного окисления с образованием углекислоты и воды. Следует отметить, что бактериальное разрушение масел в красках и лаках зависит от степени полимеризации масла. При высыхании и старении масла в результате его полимеризации с кислородом образуется трехмерный полимер линоксин — вещество, более устойчивое к действию микроорганизмов. Но способность линоксина набухать в водной среде не исключает возможности использования его актиномицетами.

В условиях высокой влажности наряду с актиномицетами повреждать различные компоненты живописи могут и другие группы бактерий. Например, содержащие целлюлозу материалы (бумага, дерево, холст) могут использовать отдельные виды родов *Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus*. Наиболее активными аэробными бактериями, расщепляющими целлюлозу, являются определенные виды родов *Cytophaga* и *Sporocytophaga*. При росте на субстрате, содержащем целлюлозу, они полностью разрушают ее волокнистую структуру, образуя в местах поражения окрашенные слизистые пятна. При анализе красок и масляных пленок выявлены хемогетеротрофные бактерии родов *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Sarcina*.

Большинство пигментов красочного слоя оказывают положительное влияние на его биостойкость. Вместе с тем в таких медных пигментах, как азурит и малахит, обнаружены бактерии рода *Arthrobacter*. По-разному реагируют бактерии и на тяжелые металлы, входящие в состав пигмента: очень высокие концентрации таких элементов часто вредны для бактерий, а в низких концентрациях они могут стимулировать их рост; определенные группы бактерий способны использовать эти элементы в нетоксичных концентрациях в качестве источников энергии. Одни бактерии окисляют восстановленные формы тяжелых металлов и соединений мышьяка или сурьмы, в то время как другие восстанавливают их окисленные формы. При восстановлении окисленных соединений металлов ряд микробов осуществляет процесс, который является своеобразной формой дыхания. При окислении восстановленных соединений металлов некоторые бактерии (например, окисляющие серу) могут извлекать полезную энергию. Хемолитотрофные бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* способны окислять минералы, многие из которых входят в состав пигментов: арсенопирит ($\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$), борнит (Cu_5FeS_4), халькозин (Cu_2S), халькопирит (CuFeS_2), ковеллин (CuS), энаргит ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$), галенит (PbS), миллерит (NiS), аурипигмент (AsS_2), пирит, марказит (FeS_2), сфалерит (ZnS), сурьмяный блеск (SbS_3). Все эти минералы атакуются бактериями в нерастворимой форме. Указанный вид является крайне кислотофильным, поскольку способен расти при pH от 2 до 4 и окислять Fe^{2+} , когда закисное железо химически устойчиво.

Хемохетеротрофные бактерии рода *Bacillus* оказывают воздействие на минералы: бирнессит и пиролюзит (MnO_2), гётит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гематит (Fe_2O_3), тодорокит ($\text{Mn}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), где Mn^{2+} может быть замещен на Mg, Ca, Na, K, B, Zn и Ag. Кроме того, соединения, образующиеся в результате использования бактериями органических компонентов живописи, могут изменять окраску пигментов. Так, сероводород, выделяемый при гидролизе белка, вызывает потемнение пигментов, содержащих свинец (свинцовые белила, сурик, желтый хром).

Таким образом, повреждения бактериями пигментов могут быть связаны как с использованием последних в качестве источников энергии, так и химическим воздействием продуктов метаболизма. В благоприятных для роста бактерий условиях активное участие в разрушении материалов живописи принимают хемохетеротрофные бактерии. Роль хемолитотрофных бактерий в повреждении художественных ценностей, возможно, ограничивается только произведениями настенной живописи.

Живопись на пергаменте. Краски, которые использовали средневековые миниатюристы, состоящие из пигмента минерального или органического происхождения и связующего — камеди плодовых деревьев или яичного белка, могут в определенных условиях стать источником питательных веществ для разных физиологических групп бактерий. Вместе с тем повреждения живописи на пергаменте, чаще всего проявляющиеся в виде осыпей или шелушения красочного слоя, несомненно, связаны с изменениями основы произведения — пергамента.

Повреждения пергамента происходят в процессе естественного старения, которое значительно ускоряется при нарушении оптимальных условий хранения и в результате воздействия микроорганизмов.

Пергамент, изготовлявшийся из дермы шкур домашних животных, состоит из переплетения определенным образом ориентированных белковых молекул, главный компонент которых — фибриллярный белок — коллаген. Пергамент обладает щелочностью, что вызвано его золением — обработкой известью при обезволаживании шкуры.

В деградации белковых компонентов пергамента участвуют прежде всего аммонифицирующие бактерии, осуществляющие гидролиз белка и других органических азотсодержащих соединений. Выделяемые аммонификаторами протеолитические ферменты гидролизуют белок до аминокислот, которые далее разрушаются с образованием аммиака, сероводорода и разнообразных соединений в зависимости от природы аминокислот и окружающих условий среды. Коллаген денатурированный (то есть не измененный по своим свойствам и структуре) устойчив к действию большинства протеолитических ферментов, за исключением ферментов группы коллагеназы. Коллагеназы действуют на очень специфическую структуру белка, вызывая гидролиз определенных связей в молекуле коллагена. Из всех известных в настоящее время ферментов этой группы аэробные бактерии *Vibrio alginolyticus*, выделенные с поврежденных шкур животных, образуют самую активную и высокоспецифичную коллагеназу. Под действием ряда физико-химических факторов в процессе производства и хранения пергамента происходит частичный гидролиз коллагена. Денатурированный коллаген становится доступным для расщепления практически всеми протеолитическими ферментами.

В поврежденных пергаментов обнаружены бактерии родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Nocardia*, *Micrococcus*, *Sarcina*. Среди бактерий глубокое и энергичное разрушение пергамента осуществляется представителями рода *Bacillus*, преимущественно выделяемыми с пергаментов. Эти бактерии образуют споры и таким образом являются наиболее приспособленными к перенесению недостатка влаги и других экстремальных

факторов. Но самое важное свойство бактерий рода *Bacillus*, характеризующее их как одних из наиболее опасных разрушителей пергамента, состоит в том, что они продуцируют значительное количество высокоактивных протеолитических ферментов и некоторые виды обладают коллагеназной активностью. Ферментативный гидролиз коллагена бактериями в условиях, благоприятных для их развития,— причина глубокого разрушения (вплоть до растворения) пергамента.

Произведения настенной живописи. Наиболее часто подвергаются бактериальным повреждениям, что объясняется прежде всего условиями, в которых они находятся. В большинстве случаев настенная живопись расположена в зданиях с нерегулируемым температурно-влажностным режимом, что способствует широкому распространению бактерий и вызывает при определенных условиях глубокое разрушение живописи, проявляющееся в осыпании красок, в изменении первоначального цвета росписей. В некоторых случаях повреждения бактериями проявляются в виде кальцинированных гранулярных отложений по всему красочному слою, иногда в виде беловатого порошковидного налета.

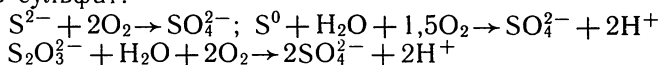
В повреждении настенной живописи принимают участие многие группы бактерий, широко распространенных в природе, среди которых преобладают хемогетеротрофные бактерии родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Arthrobacter*, *Sarcina*, *Micrococcus*. Наряду с ними за разрушение живописи ответственны также бактерии с фото- и хемолитотрофным типами питания, прежде всего цианобактерии и бактерии, осуществляющие окисление восстановленных неорганических соединений азота и серы. Бактериальное разрушение настенной живописи гетеротрофами связано в основном с их использованием в качестве субстратов органических соединений, входящих в состав материалов настенной живописи. Литотрофные бактерии являются наиболее активными при разрушении строительных материалов неорганической природы — основы настенной живописи.

Деградация камня и пористых строительных материалов в определенных условиях связана с развитием бактерий. Разрушение каменных строений обычно сопровождается появлением налетов солей, главным образом нитратов и сульфатов, как результат кислотного растворения минералов камня. Ведущая роль в этом процессе принадлежит высокоспециализированной по своей физиологии группе хемолитотрофных микроорганизмов — нитрифицирующим бактериям и бактериям, окисляющим серу.

В результате деятельности литотрофных бактерий происходит отшелушивание поверхности песчаника или известняка, имеющее характерный вид: сначала возникает вспучивание поверхности, определяемое при простукивании, затем происходит растрескивание и вслед за этим пластинка толщиной от нескольких миллиметров до сантиметра, представляющая собой по внешнему виду здоровый камень, отпадает и под ней открывается порошковидная зона потерявшего свою структуру камня; далее следует зона камня, находящегося в процессе изменения и, наконец, здоровый камень.

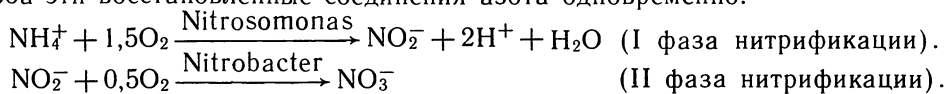
Основной особенностью такого типа разрушения является наличие сульфата кальция (в виде гипса) и большого количества бактерий, окисляющих серу. В порошковидной зоне наблюдается максимальное число бактерий — свыше 100 000 клеток на 1 г камня, то есть много больше, чем в других типах повреждений, но бактерии присутствуют и на большей глубине (иногда до 10 см) от поверхности камня. Если наличие соединений серы на поверхности камня обычно связывают с атмосферными загрязнениями (сернистый газ, сероводород), то образование серной кислоты внутри камня обусловлено деятельностью бактерий. Бактерии, окисляю-

щие серу, используют в качестве источника энергии сероводород H_2S , элементарную серу или ее частично восстановленные окислы, превращая их в сульфат:

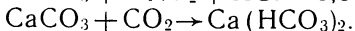
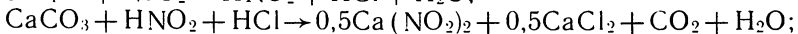
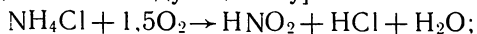


Восстанавливают серу содержащиеся в почве анаэробные бактерии *Desulfovibrio desulfuricans*. Восстановленные соединения серы вместе с влагой от сырых почв поднимаются на определенную высоту и таким образом в стенах разрушающихся памятников осуществляется круговорот серы. Высоко вверх здания восстановленная сера может быть образована путем бактериального разложения органических серосодержащих соединений, которые присутствуют в саже, пыли и птичьем помете.

Значительные повреждения, сходные по виду с описанными выше, возникают в камне в результате обильного роста нитрифицирующих бактерий, сопровождаемого накоплением нитритов и нитратов. Нитрифицирующие бактерии, использующие в качестве источника энергии восстановленные неорганические соединения азота, обладают очень высокой специфичностью в отношении субстратов. Входящие в эту группу бактерии либо окисляют аммоний до нитрита (например, *Nitrosomonas*), либо нитрит до нитрата (например, *Nitrobacter*), но ни одна бактерия не может окислять оба эти восстановленные соединения азота одновременно:



Процесс I фазы нитрификации и разрушения известняка может быть представлен следующими уравнениями:



Процесс этот был воспроизведен экспериментально и таким образом доказано, что разрушение камня связано с деятельностью нитрифицирующих бактерий. Восстановленные соединения азота, являющиеся субстратами для нитрификаторов, могут образовываться при разложении гетеротрофными бактериями органических веществ, а также в результате роста азотфиксирующих бактерий.

На поверхности влажных стен часто наблюдается разрастание фотоавтотрофных микроорганизмов (цианобактерий и водорослей), пищевые потребности которых минимальны. При наличии достаточного для фотосинтеза количества света им необходимы только углекислый газ и кислород, при этом преимущество получают цианобактерии, способные фиксировать азот. Рост цианобактерий и водорослей является причиной окрашенных пятен (зеленого, коричневого, сине-зеленого цветов), которые не только портят внешний вид штукатурки и настенной живописи, но и вызывают локальные отслоения и шелушения побелки и красочного слоя.

Хемогетеротрофные бактерии родов *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Pseudomonas* также нередко обнаруживают в поврежденном камне. Используя примеси органических соединений в камне, отмершие клетки цианобактерий и водорослей или летучие органические вещества атмосферы, гетеротрофные бактерии образуют органические кислоты, разлагающие труднорастворимые фосфаты кальция, силикаты, алюмосиликаты.

Выделение различных групп бактерий, повреждающих камень, осуществляют методом накопительных культур. С этой целью используют элективные среды и условия роста, соответствующие специфическим потребностям тех физиологических групп микроорганизмов, которые исследуют. В последние годы достаточно широкое применение при изучении

биоповреждений различных материалов находят биохимические методы. Изучение активности основных метаболических процессов, осуществляемых микроорганизмами, повреждающими различные материалы, вносит большой вклад в понимание механизмов биодеградации этих материалов. Интерес представляет исследование микробиологического повреждения камня методом определения в нем АТФ — универсального переносчика химической энергии в клетке. Этот метод, гарантирующий высокую чувствительность и специфичность, позволяет быстро оценить общее количество микроорганизмов в исследуемом материале. Однако по сравнению с микробиологическим методом его недостаток состоит в том, что он не позволяет установить группы микроорганизмов, участвующих в разрушении камня.

В настоящее время нет сомнения в том, что камень является областью биологической активности. Следует отметить также, что разрушение камня никогда не является следствием одной причины: даже, когда преобладает процесс физического или химического разрушения камня, микроорганизмы могут усиливать такие воздействия.

Основные проблемы изучения бактериальных повреждений и меры борьбы с бактериями. Изучение бактерий и их роли в повреждении музейных ценностей связано с рядом трудностей. Бактерии вследствие их малого размера не поддаются визуальному наблюдению непосредственно на поврежденных материалах, наглядны лишь результаты их разрушительной деятельности. Не всегда бывает успешным выделение бактерий: встречаются виды, которые не удастся культивировать на питательных средах, их можно наблюдать лишь при микроскопическом анализе. Одна из самых сложных проблем — идентификация бактерий. Не всегда возможно количественно оценить степень зараженности бактериями поврежденных произведений искусства, поскольку для этого необходимо взятие проб, содержащих исследуемые компоненты живописи. Сложно бывает отличить бактерии, действительно обладающие разрушающими свойствами, от безвредных, сопутствующих им. Серьезной оценки требует практически не исследованный вопрос о влиянии химической деятельности бактерий на деградацию пигментов. Мало изучены также условия, регулирующие рост и разрушительную деятельность бактерий на живопись в условиях музейного хранения.

Современное состояние проблемы бактериального повреждения произведений искусства убедительно свидетельствует о необходимости дальнейшего интенсивного накопления сведений, которые помогут воссоздать более или менее полную картину механизмов деградации бактериями материалов живописи. Мало исследованными остаются и многие аспекты проблемы защиты от повреждений бактериями художественных ценностей.

В методах борьбы с бактериальными повреждениями живописи первостепенное значение имеет создание условий, препятствующих развитию бактерий. В тех случаях, когда установлено, что бактериальное заражение представляет реальную опасность для произведений искусства, необходимо становится применение антибактериальных препаратов.

Среди методов борьбы с микроорганизмами, принимающими участие в разрушении материалов живописи, можно выделить два основных подхода: создание условий, препятствующих росту микроорганизмов, и применение антибактериальных физических и химических агентов.

Для создания условий, тормозящих рост бактерий, необходимо прежде всего обеспечить оптимальный влажностный режим хранения произведений. В музейных помещениях относительная влажность в пределах 55—65 % при условии ее стабильности предотвращает рост бактерий, а следовательно, и повреждение ими материалов живописи. Следует, одна-

ко, учитывать, что минимальное количество доступной воды в субстрате, при котором начинаются рост и размножение бактерий, зависит от ряда факторов, в том числе от вида микроорганизма и химической природы компонентов, составляющих произведение живописи. Например, при наличии бактериальных повреждений настенной живописи и ее основы — камня — в результате высокой влажности стен и пола памятника создание условий, при которых бактерии не могут размножаться и не могут происходить биохимические процессы, приводящие к разрушению живописи, возможно лишь тогда, когда приостановлена миграция грунтовой воды во внутренние слои камня. Поэтому для создания нормального влажностного режима в памятниках архитектуры часто становится необходимым проведение радикальных мероприятий, требующих сложных инженерно-строительных работ (дренажа, сооружения водостоков и др.). Если подобные мероприятия не могут быть быстро осуществлены, для предотвращения дальнейшего разрушения бактериями живописи наряду с нормализацией климата внутри здания применяются другие методы, подавляющие рост микроорганизмов.

При разработке мер, направленных на прекращение бактериального разрушения произведения искусства, необходимо учитывать прежде всего физиологические и биохимические особенности бактерий, непосредственно участвующих в разрушении, распространение и степень поражения. В соответствии с этим, а также с условиями последующего хранения составляют рекомендации, которые важно учитывать в процессе реставрации памятника. Например, если установлено, что разрушение вызвано нитрифицирующими бактериями, то одна из мер для прекращения их активности — полное исключение из реставрационных материалов аммиака и неорганических аммонийных соединений, основных субстратов нитрификации. Однако создание условий, останавливающих рост бактерий, особенно когда их потребности минимальны, как например при разрастании цианобактерий на внутренних стенах памятников, не всегда возможно. В этих случаях, а также когда имеет место активный процесс бактериального разрушения живописи, становится необходимым применение эффективных антибактериальных агентов.

Полное освобождение какого-нибудь материала от живых микроорганизмов или от их покоящихся форм (спор) называют стерилизацией. Для некоторых целей бывает достаточно частичной стерилизации — пастеризации, при которой уничтожаются вегетативные формы бактерий.

В целях борьбы с бактериями, вызывающими разрушение материалов, используют антисептики — химические вещества в растворенном и газообразном состоянии, обладающие противомикробным действием, которые в зависимости от условий применения (концентрации, длительности воздействия, чувствительности микроба к препарату и проч.) могут в одних случаях вызывать гибель бактерий (бактерицидное действие), а в других — задерживать их рост (бактериостатическое действие). Действие антисептиков на микроорганизмы обусловлено в основном тем, что, вступая во взаимодействие с белками, ферментными и другими системами микробной клетки, они в конечном итоге вызывают ее гибель. Критерием гибели микроорганизмов служит необратимая утрата способности к размножению.

Наряду с химическими веществами в тех же целях применяют физические средства, например ультрафиолет и радиоактивное излучение (применение термической обработки для материалов живописи недопустимо). Облучение ультрафиолетом находит применение для борьбы с фототрофными микроорганизмами (цианобактерии, зеленые водоросли), повреждающими внутренние стены памятников архитектуры. Однако использование

этого метода возможно лишь на стенах без живописи, так как эффективные дозы ультрафиолетового излучения оказывают влияние на состояние красочного слоя. Радиоактивное излучение (дозой 0,5 Мрад) применялось для обработки картин, пострадавших от наводнения во Флоренции. Как показали исследования, при этом не происходит существенных изменений красочного слоя. Следует отметить, что радиационный метод (гамма-излучение) в музейной практике использовался только для борьбы с мицелиальными грибами. Для ликвидации бактериального заражения, особенно вызванного устойчивыми к радиации спорообразующими бактериями, необходимы гораздо более высокие дозы гамма-излучения, использование которых возможно лишь в том случае, если не происходит изменения произведений живописи.

Для многих антимикробных агентов известен механизм повреждающего или летального действия. Например, поверхностно-активные вещества действуют на пограничные слои клеток и нарушают полупроницаемость клеточной мембраны, этанол в концентрации 70 % вызывает коагуляцию белков, некоторые тяжелые металлы уже в небольшой концентрации действуют как сильные яды, повреждающие ферменты. Подавление роста бактерий может происходить в результате блокирования специфическими ингибиторами той или иной стадии в процессе обмена веществ (например, цианид действует как дыхательный яд). Летальное действие радиационного излучения связано с повреждениями генетического материала клеток (разрывы в ДНК). Однако у микроорганизмов выработались различные механизмы защиты от повреждающего и летального действия антимикробных агентов. Среди бактерий есть организмы, не только устойчивые к действию того или иного антисептика, но даже способные использовать его в качестве источника углерода или энергии, что необходимо учитывать при разработке методов борьбы с бактериями.

Методы, которые могут быть рекомендованы для борьбы с бактериальными повреждениями, должны отвечать ряду требований, среди которых главные — эффективность и безвредность для художественных произведений. В настоящее время практическое применение в музейной и реставрационной практике получили препараты поверхностно-активных веществ, относящихся к группе четвертичных аммониевых соединений (ЧАС), которые обладают высокими бактериостатическими свойствами и обеспечивают сохранение физико-механических и физико-химических свойств материалов живописи. Однако широкое использование препаратов ЧАС в качестве антисептиков не исключает возможной адаптации бактерий к этим соединениям, как это имело место с другими препаратами (например, с пентахлорофенолятом натрия). Предупреждение бактериальных повреждений — сложная комплексная проблема, которая должна быть непосредственно связана с различными аспектами хранения, консервации и реставрации художественных ценностей. Учитывая высокую адаптационную способность микроорганизмов к различным экстремальным условиям, можно ожидать, что эта проблема будет всегда актуальной. В связи с этим необходимы постоянные поиски новых эффективных средств борьбы с бактериями, повреждающими произведения искусства.

II. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ГРИБЫ

Общая характеристика микромицетов. Микроскопические грибы (микромицеты) — это разнородная в систематическом отношении группа организмов, насчитывающая большое количество видов. В группу микромицетов входят представители трех классов грибов — зигомицеты, аскоми-

цеты и дейтеромицеты. Они характеризуются разнообразными физиологическими потребностями, чувствительностью и адаптивными способностями к действию различных факторов внешней среды.

Главные признаки микроскопических грибов, колонии которых, видимые простым глазом, обычно называют плесенью (а сами грибы плесневыми), — отсутствие хлорофилла и зависимость от наличия в среде готового органического вещества.

Нуждаясь в постоянном притоке органических веществ, микромицеты в природе играют роль деструкторов органического материала. Они осуществляют минерализацию и гумификацию мертвых органических веществ (растительных и животных остатков), в том числе и недоступных другим организмам, — лигнина, кератина и других; могут развиваться на неорганических материалах — металлах, силикатных материалах, скульптуре из камня, используя при этом органические вещества частиц пыли, летучие соединения различного происхождения.

Вегетативное тело микромицетов, носящее название мицелия, состоит из ветвящихся тончайших нитей — гиф, которые разрастаются по поверхности предмета (представляющего для гриба питательный субстрат), а частично и внедряются в него. Такое строение имеет большое значение для питания гриба, обеспечивая большую поверхность соприкосновения гиф с питательным субстратом: мицелий, пронизывающий субстрат, всей поверхностью поглощает из него питательные вещества. Поверхностный мицелий образует бархатистые, войлочные, ватообразные или кожистые налеты различной окраски, определяемой плодоносящими гифами, на которых образуются споры, придающие в массе характерный цвет всему плесневому налету.

Грибы размножаются вегетативным, бесполом и половым путем.

При вегетативном размножении от мицелия отделяются его части, которые дают начало новому мицелию. Одной из форм вегетативного размножения при неблагоприятных условиях у некоторых грибов является образование на протяжении мицелия толстостенных клеток (хламидоспор). При изменении условий в благоприятную сторону из них снова образуется мицелий. Бесполое размножение происходит при помощи специализированных клеток (одноклеточных и многоклеточных структур) — спор. Споры у некоторых грибов развиваются эндогенно, внутри спорангиев, как, например, у муковых грибов, или экзогенно, на специализированных веточках мицелия — конидиеносцах (рис. 92). Споры в этом случае называют конидиями.

Образование спор полового размножения происходит в разных группах грибов различно, а сами споры очень разнообразны. У некоторых грибов в результате полового процесса образуется зигота, а у других — различные по форме плодовые тела. (На рис. 94 представлена зигота мукора, а на рис. 93 — плодовые тела *Aspergillus*, содержащие в себе споры полового происхождения.) Половое размножение отмечено у всех групп грибов, кроме дейтеромицетов, поэтому раньше их называли несовершенными грибами. Им свойствен парасексуальный процесс, сущность которого состоит в том, что гифы различных мицелиев могут переплетаться и сливаться друг с другом, причем ядра переходят из одного мицелия в другой, в результате чего в мицелии содержатся генетически различные ядра, между которыми возможна рекомбинация.

Названные выше генетические процессы способствуют реализации широких адаптивных возможностей, обеспечивающих высокую экологическую пластичность дейтеромицетов, представители которых многообразны по форме, колонизируют разнообразные субстраты и широко распространены.

Именно среди этого класса грибов больше всего представителей, вызывающих повреждения произведений искусства.

Класс дейтеромицетов — один из крупнейших классов грибов, насчитывающий около 30 % всех известных видов. Эти грибы принимают активное участие в разложении органических остатков в природе и созданных человеком синтетических материалов. Среди дейтеромицетов наиболее отчетливо выражена адаптивная специализация, обусловленная в большой степени физиолого-биохимическими особенностями.

Широкое распространение микроскопических грибов на произведениях живописи происходит благодаря наличию у них систем высокоактивных внеклеточных окислительных, гидролитических и других более или менее специфичных ферментов, осуществляющих разнообразные химические превращения сложных субстратов, часто труднодоступных или недоступных многим другим микроорганизмам в аэробных или частично анаэробных условиях. Успешному заселению неприродных материалов грибами класса дейтеромицетов способствует также их огромная энергия размножения. Виды аспергиллов, пенициллов, триходермы, скопуляриопсиса и другие размножаются сухоспоровыми, порошащими конидиями, образующимися в огромном количестве, исчисляемом сотнями тысяч и миллионами на малую поверхность субстрата. Благодаря малым размерам они способны распространяться током воздуха, оседать на частичках органической и минеральной пыли.

Кроме сухоспоровых видов несовершенных грибов повреждения произведений живописи вызываются темноцветными грибами, имеющими утолщенные оболочки конидий, инкрустированные меланиновыми и другими темными пигментами, обуславливающими высокую устойчивость к инсоляции, воздействию радиационных облучений и другим факторам. Это различные виды рода кладоспориума, стемфилиума, альтернария и других.

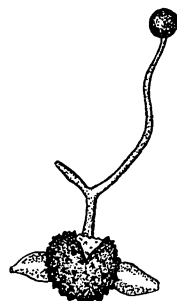
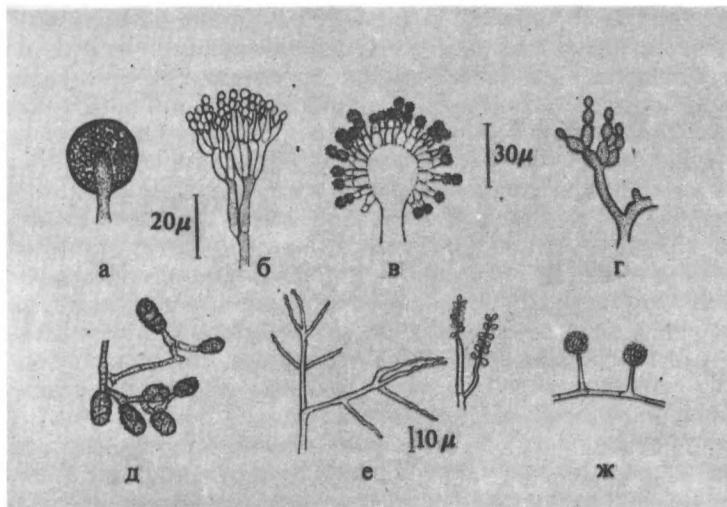
Однако роль спор грибов не исчерпывается только функциями размножения и распространения. Одна из их важнейших функций — обеспечение выживания при неблагоприятных условиях существования.

Грибы хорошо приспособлены к окружающей среде, но нередко возникают ситуации, когда их жизнедеятельность становится невозможной. Подобные условия могут складываться в результате изменения таких факторов, как влажность, температура, применение ядовитых веществ человеком и т. д. Среди многочисленных защитных реакций, при помощи которых грибы выживают в неблагоприятных условиях, главное место занимает временный переход в неактивное состояние — в стадию покоя, в которой организмы могут сохраняться долгое время, не теряя своей жизнеспособности. Одни из основных структур грибов, способных сохранять жизнеспособность в течение длительных отрезков времени, — споры.

Необходимо отметить очень высокую устойчивость спор ко всякого рода воздействиям. Они выдерживают экстремальные температуры (от -270 до $+100 - 150$ °C), действие высоких доз излучения, влияние многих ядовитых веществ и ряд других факторов. Их механическая прочность во много раз превышает таковую у вегетативных гиф.

При наличии подходящего субстрата и достаточной влажности оболочка споры раздувается и из нее выходит ростовая трубка, которая, удлиняясь, становится гифой. Гифы разрастаются, ветвятся, на них образуются органы спороношения и затем споры. Таким образом, жизненный цикл большинства грибов протекает от споры до споры.

Распространенные виды грибов жизнедеятельны в широком интервале действия таких экологических факторов, как влажность, температура, pH среды. Среди других групп микроорганизмов грибы наиболее устойчивы к низкой влажности. Вот почему хранители музеев и реставраторы более



92. Спорангий мукорового гриба (а) и конидиеносы с конидиями дейтеромицетов: б — *Penicillium*, в — *Aspergillus*, г — *Cladosporium*, д — *Stemphylium*, е — *Tritirachium*, ж — *Acremonium*.

93. Плодовые тела *Aspergillus* (справа вверх), содержащие половые споры.

94. Зрелая зигота мукора и ее прорастание (справа вниз).

знакомы с плесневыми грибами, чем с другими микроорганизмами, так как в условиях музеев, как правило, основной фактор, лимитирующий развитие микроорганизмов, — это низкий уровень влажности.

Питание и метаболизм микромицетов. Грибы нуждаются в готовых органических соединениях, служащих им источником энергии и углерода, необходимого для биосинтеза. Практически все типы органических веществ, встречающиеся в природе, и ряд органических веществ, созданных человеком, грибы могут использовать в качестве источника углерода и энергии. Однако не все грибы утилизируют любые органические субстраты, на наиболее сложных или наиболее устойчивых из них часто развиваются характерные и определенные виды.

Наиболее богатый источник энергии для грибов — углеводы растительного происхождения. Почти все грибы используют глюкозу и большинство утилизируют мальтозу, сахарозу, крахмал, а также другие сахара и такие производные сахаров, как уроновые кислоты и сахарные спирты. Значительно меньшее количество грибов образуют деполимеризующие ферменты, позволяющие им использовать жиры, белки и многие структурные полисахариды — целлюлозу и гемицеллюлозы. И лишь немногим видам грибов единственным источником углерода могут служить углеводороды, спирты, такие природные полимеры, как лигнин и кератин, некоторые типы пластмасс и детергентов.

Некоторые микромицеты из класса дейтеромицетов — олиготрофы — обладают способностью развиваться при очень низких концентрациях питательных веществ. Благодаря этой особенности они могут вызывать коррозию неорганических материалов со следами загрязнения органикой; многие олиготрофы среди темноокрашенных дейтеромицетов играют боль-

шую роль в разрушении настенной живописи, повреждая произведения, содержащие даже незначительное количество органических веществ.

При наличии подходящего энергетического и углеродного источника такие необходимые для питания элементы, как азот, фосфор, калий, сера, большинство грибов могут черпать из неорганических веществ, используя, например, минеральные соли.

Для быстрой и полной утилизации микромицетами субстрата большое значение имеет соотношение в нем углерода и азота. Оптимальное их отношение составляет 16—24:1; такого количества азота достаточно для полного использования углеродсодержащих компонентов. Поэтому, например, разрушение структурных полисахаридов, обедненных азотом (бумаги, холста, дерева, служащих основой для станковой живописи), целлюлозоразрушающими микромицетами происходит значительно интенсивнее при наличии различного рода загрязнений, содержащих азотные соединения, и клеев животного происхождения.

Способ усвоения питательных веществ грибами имеет ряд специфических черт. Простейшие органические соединения — моносахариды, аминокислоты, жирные кислоты и т. п. — попадают в клетку через клеточные мембраны; более сложные соединения, включая многие дисахариды, расщепляются вне клеток ферментами, высвобождающимися в окружающую среду через клеточную стенку мицелия. Поскольку переваривание в этом случае питательных веществ происходит в окружающей среде, продукты распада сложных полимеров оказываются, в свою очередь, благоприятной питательной средой для некоторых видов грибов, хорошо адаптированных к росту в зонах разрушения субстрата, созданных другими грибами. Поэтому процесс разрушения сложных субстратов часто осуществляется комплексом форм грибов, каждая из которых выполняет на определенном этапе свою деструктивную роль.

Подавляющее большинство грибов для нормального развития нуждается в присутствии кислорода, то есть это типичные аэробные организмы. В то же время многие грибы — микроаэробы — нуждаются в незначительных количествах кислорода и способны развиваться не только на поверхности, но и на некоторой глубине субстрата.

На основании того, что плесневые грибы — в основном аэробные организмы, разработан способ предупреждения развития микромицетов-биодеструкторов на музейных объектах: экспонаты помещают в герметически закрытые мешки из поливинилового пластика, и внутри мешка создают газовую среду с минимальным содержанием кислорода при относительной влажности 55—70 %.

Влияние внешней среды на развитие микромицетов. Среди многих факторов, определяющих жизнедеятельность грибов, одни из важнейших — влажность, температура, интенсивность света, химический состав, рН субстрата и состав атмосферы. Контроль за развитием микроорганизмов с помощью регуляции условий окружающей среды (особенно влажности и температуры) — один из самых важных способов предупреждения биодегradации материалов. Особое значение он приобретает по отношению к произведениям искусства, так как при защите последних от биоповреждений существуют строгие ограничения на использование химических методов. Для успешного решения проблемы предупреждения грибных повреждений произведений живописи необходимо знать как физико-химические свойства материалов, из которых они выполнены, так и степень воздействия факторов окружающей среды на развитие микромицетов — биодеструкторов, вызывающих повреждения.

Влажность. Оказывает решающее влияние на развитие микромицетов. Микромицетам влага необходима для диффузии субстратов внутри клетки,

для внутриклеточного метаболизма, вывода токсических продуктов и для других процессов, связанных с ростом и размножением. Хотя метаболизм микромицетов включает многие химические реакции, которые приводят к образованию воды, грибы лишены способности полностью удовлетворять потребность в воде за счет осуществления этих реакций.

Состояние оводненности среды обитания микромицетов может быть определено различными способами, простейший из них — определение влажности или содержания воды. Твердые субстраты разных типов могут иметь одну и ту же влажность, но совершенно различную доступность воды для микроорганизмов, обусловленную адсорбцией и растворением.

Необходимое количество воды для микроорганизмов можно количественно выразить в виде значений относительной влажности (ОВ) или активности воды (a_w), которые связаны зависимостью $a_w = \text{ОВ}/100$. Водная активность субстрата может изменяться двумя путями: матричным и осмотическим. Матричное изменение водного потенциала обусловлено адсорбцией молекул воды на поверхностях раздела фаз в твердых субстратах. Осмотическое изменение водного потенциала происходит в растворе в результате взаимодействия воды с растворенными веществами. Водный стресс матричной природы оказывает более повреждающее действие на микроорганизмы, чем осмотический стресс. Среди других микроорганизмов (бактерии, актиномицеты) грибы наиболее устойчивы к обезвоживанию (речь идет не о выживаемости микроорганизмов, а об их способности функционировать при пониженном водном потенциале).

Контроль за развитием микромицетов с помощью регулирования в субстрате активности воды наиболее эффективен, так как границы последней, внутри которых возможно развитие грибов, наиболее узки по сравнению с интервалами жизнедеятельности других факторов внешней среды. Так, например, *Aspergillus niger* может развиваться при температуре от $+6$ до $+45$ °C, в интервале pH от 1,5 до 9,8, тогда как его пределы a_w варьируют от 0,88 до 1,00. *Phizopus stolonifer* имеет температурный интервал от $+3$ до $+34$ °C, а интервал a_w от 0,92 до 1,00.

По возможности развития грибов при различных уровнях влажности их делят на четыре группы: ксеротолерантные (сухоустойчивые), развивающиеся при a_w ниже 0,80, и ксерофильные (сухотлюбивые), способные развиваться в интервале a_w от 0,65 до 0,75; мезофиллы, способные развиваться при средних значениях активности воды от 0,80 до 0,90; гидрофильные (влаготлюбивые), развивающиеся только при a_w выше 0,90.

Наименее требовательны к уровню активности воды некоторые виды сумчатых грибов и представители родов *Aspergillus* и *Penicillium*; большинство изученных ксерофилов — это виды рода *Aspergillus* (прежде всего виды группы *A. glaucus*). В процессе биоповреждения произведений в условиях музейного хранения представители этого рода могут служить предшественниками для грибов, требующих более высокого уровня a_w для своего развития. В результате биохимической деятельности ксерофилов вокруг них образуются (при неизменном уровне влажности) зоны с более высокой a_w и создаются предпосылки для развития мезофилов.

Изменения a_w могут влиять на скорость роста и метаболическую активность микромицетов. Особенно важна a_w для прорастания спор грибов. Конидии *A. echinulatus* прорастают при a_w 0,66 в течение года, конидии *A. guber* при a_w 0,71 в течение четырех месяцев, конидии *A. restrictus* при той же a_w в течение пятнадцати дней и конидии *A. versicolor* при a_w 0,78 — через тридцать дней. Конидии большинства видов *Penicillium* для прорастания нуждаются в a_w 0,79—0,90, в то время как конидии видов *Phizopus*, *Botrytis*, *Cladosporium* и *Trichothecium* способны прорасти только при a_w 0,90—1,00.

Активность воды не только лимитирует прорастание конидий, но и оказывает влияние на скорость мицелиального роста. Так, например, скорость роста мицелия *Trichothecium gosseum* при a_w 1,00 — 7,7 мкм в час, при a_w 0,94 — 1,0 мкм в час и при 0,91 только 0,3 мкм в час.

Хотя минимальные значения a_w , как было показано, изменяются от 0,65 до 0,95, интервал оптимальных значений a_w для роста грибов значительно уже — от 0,90 до 1,00. К приведенным данным следует добавить, что у грибов существуют внутривидовые вариации устойчивости к низкой a_w , связанные с адаптацией к специфическим условиям постоянного недостатка влаги.

В естественных условиях минимальные уровни a_w могут изменяться в зависимости от разнообразия и сочетания других факторов окружающей среды. Максимальная устойчивость у грибов к одному неблагоприятному фактору, например низкой a_w , наблюдается только при условии, что все другие факторы окружающей среды оптимальны для их роста.

Известно, что развитие грибов на разных материалах начинается при разных уровнях относительной влажности, что объяснялось различным влагосодержанием материалов при одинаковых уровнях относительной влажности воздуха. Однако было установлено, что главную роль играет не влагосодержание гигроскопических материалов само по себе, а наличие доступной микромицетам воды, появление которой при определенном для каждого органического материала уровне относительной влажности зависит от его способности связывать молекулы воды, присутствия в нем гидрофильных неорганических веществ и прочее. Доступность для грибов заселяемого субстрата также оказывает влияние на минимальные значения относительной влажности, необходимые для развития организмов.

Было установлено, что минимальные значения ОВ для развития грибов на станковой темперной живописи составляют 83%, на станковой масляной — 75% (в условиях сорбции влаги при температуре +18—20 °C). Однако исследования, в ходе которых эти данные получены, проведены с небольшим количеством грибов и с ограниченным набором материалов; не исключено, что в последующем они смогут быть уточнены и дополнены. Для этого необходимы дальнейшее изучение физиологии грибов, вызывающих повреждение живописи, и проведение испытаний с учетом структурных изменений природных полимерных материалов, входящих в состав произведений живописи.

Развивающиеся на произведениях искусства микромицеты подвержены воздействию многих физических и химических факторов, каждый из которых влияет на другие. Поэтому данные по водному режиму не могут быть отделены от других экологических факторов: температуры, pH, химического состава субстрата и прочее.

Температура. Имеет очень большое значение для жизнедеятельности микромицетов. В первую очередь ее воздействие отражается на скорости роста грибов. При одинаковой влажности субстрата, чем выше температура, тем меньше времени требуется для прорастания спор и тем больше скорость роста грибов. Эта зависимость нарушается только при приближении к максимальной температуре развития того или иного вида.

Большинство грибов — мезофилы, развивающиеся в интервале средних температур — от +10 до 40 °C, с оптимумами от +25 до 35 °C.

Немногие грибы растут при низких температурах (иногда ниже 0 °C), в зависимости от верхнего предела температуры их развития они называются психрофильными (холодолюбивыми) или психротолерантными (холодоустойчивыми). Так *Cladosporium herbarum* способен развиваться при —7 °C, *Penicillium expansum* при —3 °C. Вышеназванные грибы известны как биодеструкторы промышленных материалов и произведений искусства.

Особенно велика роль *Cladosporium herbarum* и других видов этого рода в повреждении настенной живописи, находящейся в помещениях с пониженной температурой.

Также немногочисленны термофильные, или теплолюбивые, грибы, развивающиеся при температурах от $+20$ до $+60$ — 62°C и имеющие оптимум выше $+40^{\circ}\text{C}$.

Приведенные интервалы температур ограничивают рост микромицетов, за пределами этих интервалов грибы могут существовать в виде покоящихся стадий. Интервалы температур, внутри которых сохраняется жизнеспособность микромицетов, значительно шире — от точки, близкой к абсолютному нулю до $+120$ — 140°C .

Из сказанного ясно, что для предупреждения биоповреждений живописи, особенно хранящейся в закрытых и полузакрытых помещениях, витринах и т. п., необходимо контролировать не только влажность, но и температуру, не допуская ее резких перепадов и неравномерного распределения. В том случае, когда это невозможно сделать, например при транспортировке, необходимы специальные меры — использование для упаковки гигроскопических материалов, применение силикагеля и прочее.

Концентрация водородных ионов (рН). Это — один из важнейших факторов, влияющих на рост и размножение микромицетов. Он воздействует на ионное состояние и, следовательно, на доступность для организма многих метаболитов и неорганических ионов, а также на проницаемость мембран грибов. Очень высокие (щелочная реакция) или очень низкие (кислая реакция) концентрации водородных ионов обычно токсичны для организмов.

Большинство грибов растут при рН от 4 до 9. И хотя многие микромицеты обладают способностью развиваться или выживать при значениях рН, лежащих за пределами этого интервала, истинный оптимум рН для их роста находится в диапазоне нормальных значений этого показателя.

Многие грибы характеризуются кислототолерантностью и способностью к росту в широких пределах рН. Некоторые виды *Aspergillus*, *Penicillium* и *Fusarium* могут расти при значениях рН, близких к 2, тогда как их верхние пределы роста близки к рН 10. В то же время показано, что *Penicillium variable*, *Fusarium oxysporum* растут при рН 11, а нижний предел рН для их роста приближается к 2. Для некоторых грибов, вызывающих повреждения произведений искусства, характерны следующие интервалы рН: *Aspergillus niger* (от 1,5 до 9,8), *A. repens* (от 1,8 до 8,5), *A. flavus* (от 2,5 до 9,0), *Cladosporium herbarum* (от 3,1 до 7,7), *Penicillium cyclopium* (от 2,0 до 10,0).

Грибы могут развиваться в широком интервале рН, но для споруляции и ферментативной активности, регулирующей метаболизм, требуются значительно более узкие интервалы рН.

Изучение развития грибов в естественных условиях показало, что грибы вследствие собственной биохимической активности могут изменять рН ближайшей окружающей среды и благодаря этому развиваются при условиях, отличающихся от условий, существующих на некотором расстоянии от колонии гриба. Это происходит обычно либо за счет селективного поглощения ионов из субстрата, либо в результате образования CO_2 , NH_3 или органических кислот.

Свет. Видимый свет не оказывает заметного влияния на вегетативный рост грибов, но воздействует на их размножение, вызывая образование репродуктивных структур и влияя на их ориентацию во время распространения спор. Ультрафиолетовое излучение с длиной волны короче 300 нм часто используется для борьбы с микроорганизмами. Однако дозы УФ-облучения, необходимые для достижения фунгицидного эффекта, вызывают

изменения физико-химических свойств многих материалов, из которых выполнены произведения искусства. Поэтому этот способ применяется только для обработки музейных помещений и музейного оборудования.

Повреждение грибами произведений живописи. На живописи могут развиваться различные грибы, но чаще всего встречаются полифаги, выделяемые со многих субстратов в условиях повышенной влажности и температуры. Со станковой живописи выделены виды родов: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Stemphylium*, *Sporotrichum*, *Acremonium*. Некоторые грибы образовали только неплодоносный мицелий — *Mycelia sterilia*.

Среди грибов, повреждающих настенную живопись, почти всегда присутствуют представители родов *Penicillium* и *Aspergillus*, а также грибы семейства *Dematiaceae* — темноокрашенные гифомицеты, такие, как *Cladosporium*, *Stemphylium*, *Alternaria*, и виды родов *Scopulariopsis*, *Chaetomium*, *Sporotrichum*, *Stachybotris* и некоторые другие. Особенно часто встречаются виды *Cladosporium*, *Stemphylium* и другие грибы семейства *Dematiaceae*, наносящие большой ущерб произведениям настенной живописи и представляющие поэтому особую опасность.

Источниками питания для грибов, развивающихся на произведениях живописи, служат связующие грунта и красок (белки, углеводы, липиды), основа станковой живописи (холст, дерево, бумага, пергамент), растительные компоненты штукатурки в настенных росписях, а также органические компоненты пыли, оседающей на поверхности красочного слоя. Разрушительное действие грибов имеет, с одной стороны, механический характер — повреждение за счет разрастания гиф внутри слоев живописи, а с другой, биохимический — ферментативное расщепление веществ, используемых в энергетическом и конструктивном метаболизме и одновременное выделение в субстрат продуктов обмена (метаболитов) — органических кислот, аммиака, пигментов, двуокиси углерода.

В разрушении материалов, входящих в состав произведений живописи, важную роль у грибов играют внеклеточные окислительно-восстановительные ферменты класса оксидоредуктаз (каталаза, пероксидаза, фенолоксидаза) и ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролитические реакции (амилазы, пектиназы, целлюлазы, протеазы и липазы). Грибы, выполняющие в природе роль деструкторов органических веществ, обладают мощными гидролитическими и окислительными ферментными системами, позволяющими им усваивать полимеры естественного и искусственного происхождения. Используя в качестве источника питания такие полимеры, как связующие вещества живописи, они вызывают разрыхление и разрушение красочного слоя.

Продукты метаболизма многих грибов класса дейтеромицетов — органические кислоты (лимонная, винная, шавелевая, глюконовая, кетоглюконовая и др.) также обладают сильными деструктурирующими свойствами, образуя водорастворимые комплексы с катионами, входящими в состав живописи. Они вызывают разрыхление, растрескивание и другие разрушения красочного слоя и грунта станковой живописи; при действии их на пигменты наблюдается изменение цвета некоторых из них. При развитии грибов на фресковой живописи образование органических кислот приводит к распылению красочного слоя.

Среди других факторов деструкции живописи важное место занимают внеклеточные и внутриклеточные пигменты грибов, вследствие образования которых на поверхности произведений появляются трудноустраняемые пятна.

В состав произведений станковой живописи входит много органических веществ, которые могут усваиваться грибами. Однако грибы чаще

развиваются на холсте и грунте, чем на красочном слое масляной живописи. Одна из причин этого заключена, по-видимому, в том, что пигменты многих красок содержат ядовитые для грибов соли тяжелых металлов, таких, как ртуть, кадмий, кобальт, свинец; известно также, что высокой грибостойкостью отличаются цинковые белила. Другая причина кроется в меньшей питательной ценности органических веществ, входящих в состав связующего красок по сравнению с клеевыми связующими животного и растительного происхождения, входящими в состав грунта.

Наибольшую угрозу для холста, применяемого в качестве основы для живописи и изготовленного из волокон льна, конопли, джута или хлопка, представляют целлюлозоразрушающие грибы, образующие комплекс целлюлозолитических ферментов. Целлюлозоразрушающие грибы резко снижают механическую прочность волокон, приводя холст в ветхое состояние. Скорость и глубина разрушения холста микромицетами увеличиваются из-за содержания в нем комплекса питательных веществ: крахмалопродуктов шлихты и белковых веществ клеев, применяемых для проклейки холстов перед грунтовкой. Иногда грибы, развиваясь со стороны холста, не затрагивают красочного слоя, но, разрушая основу, они губительно действуют на физическое состояние живописи — красочный слой теряет эластичность и связь с основой, шелушится и осыпается. При условиях, благоприятных для роста, грибы образуют на поверхности холста различно окрашенные налеты и пятна.

Строгой специализации видов грибов к разным техникам живописи (масляная, темперная) не наблюдается. Некоторые грибы, выделенные с одного вида живописи, способны развиваться и на живописи, выполненной в другой технике.

Анализ отечественных и зарубежных данных по биоповреждениям произведений живописи показывает, что микроскопические грибы чаще всего повреждают настенную живопись, причем в первую очередь вследствие условий, в которых она находится. Это, как правило, старые культовые здания без соответствующей вентиляции, что способствует поддержанию в них высокой ОВ. В некоторых случаях чрезмерная влажность отдельных участков стен связана с архитектурными особенностями зданий и отсутствием гидроизоляции фундамента, что приводит к их обильному заселению грибами.

В настенной живописи питательной средой для грибов могут служить органические вещества — связующие красочного слоя (за исключением техники фрески), растительные остатки в штукатурке, загрязнения на шероховатой поверхности красочного слоя, летучие соединения атмосферы, адсорбируемые живописью, а также вещества, приносимые вследствие капиллярного подсоса влаги из мест, загрязненных органикой. Необходимо отметить, что некоторые виды грибов рода *Cladosporium*, часто встречающиеся на настенной живописи, нуждаются лишь в незначительных количествах органического вещества. Это наряду с наличием у них меланиновых пигментов, обеспечивающих устойчивость клеток грибов к инсоляции, дает им определенные преимущества при заселении таких субстратов, как настенная живопись.

Быстрое и обильное развитие микромицетов может быть спровоцировано проведением реставрационных работ с использованием натуральных клеев животного и растительного происхождения, увеличивающих общее влагосодержание и, следовательно, активность воды в красочном слое, грунте и основе.

Микологическое обследование произведений живописи. Процесс исследования биоповреждений, вызываемых грибами, состоит из описания внешних признаков повреждений и изменений внешнего вида произведе-

ния, выявления степени распространения микромицетов, выделения микромицетов-биодеструкторов на искусственные среды, изучения физиолого-биохимических свойств выделенных культур, их идентификации, выявления роли специфических экологических условий в развитии микромицетов на живописи, поиска причин, способствующих биоповреждению.

Исследование повреждений живописи, предположительно вызываемых микроскопическими грибами, рекомендуется проводить следующим образом (схема 5). Если при обследовании произведений настенной или станковой живописи, на красочном слое, на грунте, на основе, на обороте картины или на подрамнике обнаружены окрашенные или белые налеты, пигментация, различные деструктивные изменения, то эти участки исследуют под биноклем, фотографируют и с них делают посевы на искусственные питательные среды и отбирают микропробы для микроскопирования, для количественного определения грибных зачатков, для определения биохимической активности грибов на месте роста.

Для выделения культур микромицетов-биодеструкторов используют посев микробиологической петлей, взятие мазка с поврежденного участка стерильными тампонами; делают кратные разведения суспензии из навески исследуемого материала с последующим подсчетом числа колоний на чашках (чашечный метод); в некоторых случаях исследуемый материал предварительно помещают на короткое время во влажную камеру.

Развиваясь на произведениях искусства, микромицеты часто находятся в экстремальных условиях, определяемых такими факторами окружающей среды, как низкая активность воды, низкая температура в неотапливаемых помещениях, присутствие соединений тяжелых металлов, входящих в состав пигментов, высокая концентрация водорастворимых солей, сопутствующая биоповреждению настенной живописи, в некоторых случаях малое количество органического вещества. Однако благодаря своей высокой приспособляемости, грибы адаптируются к таким условиям, что необходимо учитывать при выделении их на искусственные питательные среды. Традиционные плотные питательные среды для выделения и культивирования почвенных грибов и грибов-биодеструкторов — сусло-агар, агар Чапека — содержат доступные многим грибам углеводы, обладают высокой активностью воды (0,98—0,99), но иногда на них быстрорастущие виды группы так называемых сахарных грибов затрудняют развитие микромицетов, имеющих действительное значение в повреждении. Поэтому для выявления форм грибов, играющих активную роль в разрушении, в дополнение к стандартным средам необходимо использовать среды, состав которых соответствует пищевым потребностям микромицетов-биодеструкторов и условиям окружающей их среды (рН субстрата, низкая активность воды, недостаток органического вещества). Например, для исследования повреждений древнерусской настенной живописи можно рекомендовать давший положительные результаты при выделении грибов-биодеструкторов известковый агар (выщелаченный агар — 2%, измельченные кусочки штукатурки — 10%). Выявлению адаптированных форм грибов способствует также применение «голодного» агара (0,1% сахарозы + необходимые минеральные компоненты и 0,6 баллинового сусло-агара, сусло-агара с повышенной осмотической активностью и соответственно пониженной активностью воды до 0,95), а также сред, селективных по источнику углерода.

Выделение микромицетов на питательные среды дает возможность выявить набор видов, присутствующих в очаге повреждения, и его заспоренность. Но этот метод не всегда может дать представление о том, в каком состоянии находятся те или иные виды грибов — в состоянии спор или активно растущего мицелия. Микромицеты-биодеструкторы, как было

показано, устойчивы к воздействию многих неблагоприятных факторов внешней среды, а в условиях, когда жизнедеятельность грибов невозможна, они переходят в состояние покоя, длительное время сохраняя жизнеспособность. Состояние, в каком в данное время находятся микромицеты, в произведении можно определить, используя биохимические тесты, например по уровню активности ферментов гликолиза, биофизическими методами по включению радиоактивной метки или путем измерения дыхания микромицетов. Эти методы применяются в некоторых областях прикладной микробиологии, а в исследованиях биоповреждений произведений искусства делаются еще только первые шаги в этом направлении. Вышеперечисленные методы, за исключением радиоактивной метки, применимы лишь в том случае, когда количество клеток микроорганизмов на единицу субстрата достаточно велико.

Изучение физиолого-биохимических свойств грибов, выделенных с произведений живописи, должно быть направлено на выявление их способности оказывать деструктивное воздействие на те или иные материалы живописи. Для произведений живописи — это прежде всего наличие у исследуемых штаммов микромицетов гидролитических и окислительных ферментов, образование ими органических кислот, пигментообразование, ксерофильность и некоторые другие.

Иногда, развиваясь совместно или последовательно сменяясь, грибы, обладающие разными факторами деструкции материалов живописи, как бы дополняя друг друга, полностью разрушают материал. Так ксеротолерантные грибы из рода *Aspergillus* и *Penicillium* часто являются пионерами среди микромицетов-биодеструкторов. Развиваясь на произведениях живописи в условиях пониженной активности воды, они усваивают легкодоступные вещества и за счет увлажнения субстрата в результате их жизнедеятельности создают предпосылки для развития грибов мезофилов, обладающих ферментными системами, гидролизующими структурные природные полимеры, например целлюлозу, основной компонент деревянных и тканевых основ живописи.

Предупреждение развития микромицетов-биодеструкторов и меры борьбы с ними. В процессе повреждения живописи плесневыми грибами устранение или уменьшение источника заражения не имеет такого решающего значения, как, например, при повреждении музейных предметов насекомыми, поскольку споры сапротрофных грибов-биодеструкторов постоянно присутствуют в воздухе хранилищ, экспозиционных залов и в небольшом количестве на поверхности экспонатов. При создавшихся благоприятных условиях они могут прорасти и вызывать повреждение живописи. Тем не менее большая плотность спор грибов в воздухе, на музейном оборудовании и на самих произведениях повышает вероятность повреждения их микромицетами при прочих равных условиях, поэтому необходимо поддерживать общую чистоту помещения и экспонатов, так как большое количество спор содержится в пыли. С этой же целью произведения, предположительно поврежденные плесневыми грибами, должны помещаться в изолятор до установления окончательного диагноза.

Что касается активных методов борьбы с плесневыми грибами, повреждающими произведения, то их можно разделить на профилактические и истребительные (схема 6). При этом главное внимание должно быть обращено на профилактические мероприятия, направленные на создание условий, исключающих возможность развития грибов.

Важнейшее профилактическое мероприятие — поддержание температурно-влажностного режима, при котором рост микромицетов на произведениях живописи невозможен. Установленная норма ОВ для музейных

помещений, обеспечивающая безопасность хранения живописи, составляет 50—65 %. При этом недопустимы резкие колебания температуры, что приводит к конденсации влаги на экспонатах. Необходимо также следить за циркуляцией воздуха: при большой загруженности помещения в углах и около стеллажей влажность может быть значительно выше, чем в центре.

В неотапливаемых памятниках архитектуры с настенной живописью повреждение микроскопическими грибами происходит значительно чаще, чем в зданиях с регулируемым температурно-влажностным режимом, где колебания относительной влажности воздуха и температуры значительно меньше. Помимо того что в таких помещениях конденсационная влага осаждается на холодной поверхности стен, при резких изменениях температуры воздуха в толще штукатурки образуется капиллярная влага, также способствующая росту грибов.

Разные условия хранения живописи отражаются и на видовом составе микромицетов-биодеструкторов. На станковой темперной и масляной живописи развиваются обычно виды *Aspergillus* и *Penicillium*, многие из которых хорошо приспособлены к недостатку влаги, а на настенной живописи преобладают темноокрашенные гифомицеты, хорошо переносящие низкие температуры, недостаток органического вещества и инсоляцию. Особенно часто живопись в памятниках архитектуры повреждается грибами около дверных и оконных проемов, в нишах, апсидах, барабанах — там, где влажность особенно велика.

Другой достаточно эффективный способ профилактики, предупреждающий развитие грибов, — введение в реставрационные материалы консервантов, так как многие материалы, применяемые в реставрационной практике, особенно клеи животного и растительного происхождения, представляют собой хорошую питательную среду для микромицетов.

Защита от биоповреждений путем введения консервантов — неорганических и органических фунгицидов — имеет давние традиции. Известно большое количество веществ антигрибного действия (низкомолекулярные спирты и альдегиды, фенол и его производные, органические кислоты и эфиры органических кислот, антибиотики, соединения, содержащие медь, ртуть, олово, кадмий, бор, серу, фтор и др.), разработаны стандартные методы испытания биостойкости материалов. Вместе с тем к веществам, применяемым в качестве консервантов для произведений искусства, предъявляются особые требования, резко сужающие их круг. Такие вещества должны обладать высокой антигрибной активностью, не снижать адгезионную способность клеев, не менять эластичность и цвет их пленок, не изменять вязкость клеевых растворов, быть стабильными и не подвергаться окислению в течение длительного времени, не вызывать изменение pH и оставаться индифферентными к другим материалам живописи, иметь низкую токсичность для людей. Кроме того, подбор консервантов для небиостойких реставрационных материалов должен проводиться в первую очередь с учетом условий последующего хранения реставрируемых объектов (наличия или отсутствия вымывания, увлажнения за счет конденсационной влаги и т. п.).

В отечественной реставрационной практике начиная с 1957 года стали широко применять пентахлорфенолят (ПХФ) натрия. В последнее время для защиты рыбьего клея от микроорганизмов биологической лабораторией ВНИИР предложено четвертичное аммониевое соединение — катамин АБ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид). По своим достоинствам это соединение не уступает ПХФ натрия, а по некоторым качествам — превосходит его. Оно обладает хорошими антимикробными свойствами и менее токсично для людей, чем ПХФ натрия.

Катамин АБ добавляют в клей в количестве 0,2—0,5% *.

Испытание консервантов для реставрационных материалов проводится специализированными научно-исследовательскими лабораториями, и инструкции по применению новых препаратов утверждаются вышестоящими организациями. Исследования такого рода обычно проводят по следующей схеме.

1. Отбор культур микромицетов. Используют наиболее часто встречающиеся культуры микромицетов, выделенные с материала, для которого подбирают консервант, а также агрессивные по отношению к нему, активные продуценты ферментов и кислот или имеющие физиолого-экологические особенности, благодаря которым получают селективное преимущество при определенных режимах хранения (например, ксерофильные штаммы микромицетов). Определяют степень устойчивости микромицетов, выделенных с материала, к подбираемому консерванту. В набор тест-культур должны входить штаммы микромицетов, показавшие в результате экспериментов с сублетальными концентрациями биоцида максимальную устойчивость к испытываемому консерванту.

2. Определение минимальных концентраций консерванта, вызывающих подавление роста тест-культур на искусственных питательных средах (формула Аббота).

3. Определение действенных концентраций консерванта, обеспечивающих защиту клеевой пленки на нейтральной подложке и на образцах живописи со споровой нагрузкой и без нее в условиях влажной камеры.

4. Проверка совместимости консерванта с материалами, входящими в клеевые композиции, и с другими материалами, составляющими произведения живописи, а также проверка стабильности в процессе искусственного и естественного старения.

В том случае, когда на произведении установлено присутствие микромицетов в жизнедеятельном состоянии или обнаружено большое количество жизнеспособных спор, его необходимо подвергнуть дезинфекционной обработке. Существуют два близких понятия: дезинфекция и стерилизация, между которыми, однако, есть определенное различие. Стерилизация — это процесс, направленный на разрушение всех форм жизни, которые присутствуют на объекте, а дезинфекция — разрушение или полное удаление инфекционного агента или агентов, присутствующих на объекте.

В музейной и реставрационной практике под инфекционными агентами подразумевают микроорганизмы, вызвавшие «заболевание» или повреждение живописи, в отличие от микроорганизмов, имеющих на произведениях, но не вызывающих повреждений. Для достижения стерильности объекта необходимо использование сильнодействующих средств и жестких режимов обработки, которые вызывают деструктивные изменения материалов живописи. Стерильность обработанного предмета сохраняется в герметической упаковке.

В зарубежной и отечественной литературе для обработки музейных объектов рекомендуются дезинфицирующие концентрации химических веществ и дезинфицирующие дозы ионизирующего излучения, которые значительно меньше стерилизующих.

Делая выбор в пользу того или иного дезинфектанта, необходимо тщательно взвесить его эффективность и безвредность для материалов живописи. Например, в музейной и реставрационной практике не используются весьма эффективные, но обладающие окислительной активностью дезинфектанты. Весьма перспективно вообще отказаться от дезинфекционной обработки произведений и использовать материалы, содержащие

* Из других веществ, используемых для защиты реставрационных клеев, следует назвать рекомендуемые польскими микробиологами парахлорметакрезол, в меньшей степени — его натриевую соль, фенилртутный ацетат. Нипагин (метилловый эфир параоксибензойной кислоты) и фтористый натрий добавляют в мучной клей. Польские специалисты считают необходимым использование консервантов при укреплении настенной живописи не только естественными, но и синтетическими клеями, такими, как поливинилацетат, поливиниловый спирт, полибутилметакрилат, «Паралонд» и «Примал». Для лучшего закрепления консерванта обработку его растворами рекомендуется проводить до укрепления живописи.

антимикробные вещества, введенные в их состав или присоединенные к ним химической связью, которые могут находиться в длительном контакте с произведением, как например прокладки из натуральных тканей с привитыми биоцидами в иллюминированных рукописях.

Обязательной дезинфекционной обработке подлежат вновь поступающие вещи, находившиеся до поступления в музей в неблагоприятных условиях хранения и зараженные плесневыми грибами, и поврежденные произведения, выявленные в результате осмотров фондов. После дезинфекции для обработанных произведений необходимо создать условия, исключающие возможность повторного развития микромицетов. В противном случае необходима обработка, обеспечивающая защиту произведений, то есть консервация. В последнем случае после дезинфекционной обработки фунгитоксическое вещество должно остаться в составе живописного произведения. Для этой цели лучше всего подходят нелетучие вещества с длительным остаточным действием, не вызывающие изменений материалов живописи при длительном контакте.

Для дезинфекции используются различные методы уничтожения микроорганизмов — механические, физические и химические. Применение тех или иных способов и средств обуславливается соответствующими к тому показаниями — видом микроорганизмов, типом объекта, условиями окружающей среды и прочее.

Механические методы обычно совмещаются с химическими, например удаление налетов грибов тампонами, увлажненными раствором фунгицида, а также входят в состав профилактических мероприятий (вентиляция, уборка помещений и т. д.).

Из физических методов известно применение для дезинфекции живописи γ -лучей; фунгицидная доза ионизирующего излучения, равная 0,5 Мрад, не вызывает ни хроматических, ни каких-либо других изменений живописи. Летальные дозы радиации для спор плесневых грибов составляют 0,2—0,3 Мрад. Радиорезистентность грибов зависит от условий, в которых микромицеты подвергаются воздействию ионизирующего излучения (например, максимально сухие споры микроорганизмов наиболее устойчивы к облучению). Большое значение имеют и свойства субстрата, так как многие вещества обладают защитным действием, снижая чувствительность микроорганизмов к ионизирующему излучению. В связи с этим дозы γ -излучения, используемые для уничтожения грибов на живописи, в книгах, на коже, колеблются от 0,5 до 1,2 Мрад.

Для дезинфекции помещений и музейного оборудования используют, как уже говорилось, также и фунгицидное действие ультрафиолетовых лучей.

Одно из средств прекращения жизнедеятельности микромицетов — контакт с различными химическими веществами. Химические средства дезинфекции применяют в различных состояниях: в газообразном, жидком (растворы и эмульсии) и твердом.

В практике реставрационных и музейных организаций нашли применение такие газообразные дезинфектанты, как окись этилена, формальдегид, тимол и параклорметакрезол, обладающие фунгицидной активностью. Газообразные дезинфектанты используют главным образом для дезинфекции помещений и музейного оборудования и реже — самих произведений. Установлено, что пары и растворы формальдегида вызывают изменения белковых связующих и некоторых пигментов и не пригодны для дезинфекции живописи. Пары и растворы тимола (изопропилкрезол) в некоторых случаях повреждают лаки и краски, поэтому их использование для дезинфекции живописи также нежелательно; кроме того, растворы тимола обладают невысокой антигрибной активностью. Дезинфекцию окисью эти-

лена в смеси с углекислым газом или фреоном проводят в вакуумированных камерах. Среди недостатков окиси этилена, как показывает опыт ее применения в качестве дезинфицирующего и стерилизующего агента в смежных областях,—склонность к вступлению в химические реакции с некоторыми материалами. Использовать этот газ необходимо с предосторожностью и предварительной проверкой на материалах живописи *.

Дезинфекция музейных помещений формальдегидом проводится в случае плесневения стен или потолков. Если поражены небольшие участки стен, то их можно обработать 5 %-ным раствором формальдегида. Если плесневение носит массовый характер или очаги находятся на труднодоступных местах, необходимо дезинфицировать все помещения парами формальдегида. Все экспонаты переносят в другое помещение, а дезинфицируемое по возможности герметизируют, для чего форточки и окна плотно закрывают; щели в окнах, дверях и полу заклеивают бумагой, а вентиляционную систему отключают. На каждый кубический метр помещения берут 10 мл формалина (40 %-ный раствор формальдегида), наливают его в сосуды, обычно металлические противни, которые могут выдержать нагревание на электрических плитках. На дно сосуда предварительно насыпают тонкий слой песка и наливают формалин, ставят на электрические плитки, устанавливаемые в противопожарных целях на асбест или кирпич. После того как плитки включены в сеть, проводящий дезинфекцию покидает помещение, плотно закрыв за собой дверь. Процесс дезинфекции длится 24 часа, начиная с того момента, как будет выпарен формалин. Входить в помещение во время дезинфекции можно только в противогазе. Желательно, чтобы наблюдение за процессом выпаривания и за нагревательными приборами проводилось через смотровое оконце, которое можно сделать специально для этой цели. По окончании дезинфекции помещение тщательно проветривают, а для устранения оставшегося запаха формалина пол опрыскивают аммиаком. Дезинфекция не гарантирует помещение от повторного плесневения, так как формальдегид летуч. Для предупреждения рецидива плесневения в помещении нужно поддерживать постоянный температурно-влажностный режим.

В качестве жидких дезинфектантов для обработки произведений живописи предлагались растворы пентахлорфенола и его производных — пентахлорфенолята натрия или цинка, параклорметакрезола и параклорметакрезолата натрия, фенилртутного ацетата и четвертичных аммониевых соединений (ЧАС): квартолита — хлорида додециламиддиметилбензиламиноуксусной кислоты, катамина А — алкилбензилтриэтиламмоний хлорида, катамина АВ — алкалдиметилбензиламмоний хлорида; известны также попытки использования системных фунгицидов **.

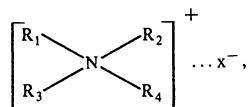
В музеях Советского Союза применять для дезинфекции живописи растворы пентахлорфенола и его производных категорически запрещено, так как они изменяют цвет пигментов, используемых в станковой и настенной живописи. Для уничтожения плесневых грибов на этих произведениях рекомендована влажная дезинфекционная обработка химическими соединениями, относящимися к группе ЧАС, представляющих собой твердые вещества или вязкие жидкости. ЧАС хорошо растворяются в большинстве применяемых в реставрационной практике растворителей (вода,

* Обработка окисью этилена (550 г/м³, экспозиция 6 часов, температура 20 °С) применялась в Италии для дезинфекции живописных произведений, пострадавших от наводнения. Изменений красочного слоя после обработки не наблюдалось.

** В Италии для дезинфекции фресок применялись беномил и карбендазим — производные бензимидазола

пинен, спирт и др.); растворы их бесцветны, имеют нейтральную или близкую к нейтральной реакцию. Будучи поверхностно-активными веществами, они хорошо смачивают обрабатываемую поверхность, глубоко проникая в трещины и поры. Эти вещества стабильны во времени как в твердом состоянии, так и в растворах. При этом они сохраняют химические, физические и антимикробные свойства.

При диссоциации в водных растворах ЧАС образуют катион, содержащий длинную углеводородную цепь, и анион. Поскольку гидрофобный остаток находится в катионе, их называют катионоактивными веществами. ЧАС являются высокомолекулярными соединениями азота и имеют следующее строение:



где x — чаще всего галоид, а R_1, R_2, R_3, R_4 — углеводородные радикалы, из которых один должен иметь несколько углеродных атомов.

Проведенные исследования показали, что ЧАС обладают эффективными антигрибными свойствами, причем обработка живописи растворами квартолита, катамина А и катамина АБ не сказывается отрицательно на материалах как старой, темперной, масляной и фресковой, так и современной живописи.

Совокупность перечисленных свойств ЧАС дает основание рекомендовать их в качестве дезинфектантов для пораженной плесневыми грибами живописи.

Дезинфекционную обработку ЧАС и все подготовительные к ней работы разрешается проводить только реставраторам и специально обученным лицам при консультации биолога. Следует помнить, что дезинфекция произведения должна предвлекать любые реставрационные работы. Это обусловлено тем, что, во-первых, нельзя допустить рассеивания спор с пораженного произведения при соприкосновении с ним, а во-вторых, применение при реставрации различных материалов затруднит или сделает невозможным доступ дезинфектанта к спорам и мицелию гриба, в результате чего не будет достигнут должный дезинфекционный эффект.

Если на живописи имеются плесневые налеты, их удаляют слегка увлажненным в дезрастворе флейцем или ватным тампоном, чтобы обеспечить дезинфектанту свободный доступ к пораженной поверхности.

Иногда видимые признаки повреждения живописи плесневыми грибами не отражают истинной картины поражения. Часто развитие грибов начинается в грунте и лишь спустя некоторое время грибница со спороспособными органами выходит на поверхность через трещины и поры в красочном слое. Поэтому, если обрабатывать только те участки, на которых образовались колонии гриба, можно не затронуть мицелий, находящийся в грунте на прилегающих участках. Исходя из этого, следует считать рациональной полную обработку поверхности произведения. Если же картина имеет очень большие размеры, можно ограничиться обработкой только пораженных мест и прилегающих к ним участков.

Если произведение написано на холсте, то независимо от того, где развивались грибы, дезобработку следует проводить со стороны холста. Дезраствор при этом хорошо проникает через все слои к поверхности красочного слоя. Если основой живописи является дерево или другой твердый материал, дезраствор наносится непосредственно на красочный слой.

Из рекомендованных для дезобработки живописи ЧАС в настоящее время отечественная промышленность выпускает только катамин АБ,

представляющий собой прозрачную жидкость от бесцветного до желтого цвета, с рН в пределах 6,0—7,0, содержание основного вещества от 48 до 50%.

Эти показатели имеются в паспорте соединения, выдаваемом при его покупке.

Для дезинфекции масляной живописи рекомендован раствор катамина АБ в пинене (этим раствором можно обрабатывать картины не моложе четырех лет), для темперной и фресковой живописи рекомендован раствор катамина АБ в спирте. При растворении катамина АБ в пинене получается эмульсия. Это не служит противопоказанием для его применения, но при этом необходимо перед каждым нанесением раствора тщательно взбалтывать его.

Минимальный объем дезраствора, которым можно равномерно увлажнить пораженную поверхность, в определенной степени зависит от физического состояния живописи. Чем разрыхленнее грунт и другие слои, тем большее количество раствора потребуется для обработки. Поэтому в каждом случае необходимо определить общий объем раствора, который пойдет на дезобработку. Для получения этих данных необходимо проделать следующее: отмерить на неответственном участке маленький квадрат и мерной пипеткой нанести на него минимальное количество растворителя (пинен для масляной живописи, спирт — для темперной), необходимое для полного и равномерного увлажнения всей поверхности участка, затем измерить площадь, которую необходимо продезинфицировать, и высчитать общий объем растворителя, необходимый для обработки.

Для получения должного эффекта дезинфекции необходимо соблюдение норм расхода дезинфектанта на единицу обрабатываемой поверхности. Опытным путем установлено, что оптимальное количество активного вещества, которое должно быть нанесено на пораженную поверхность с целью получения полного дезинфекционного эффекта, составляет 0,0375 г на 100 см² поверхности живописи. При обработке произведения со стороны красочного слоя для равномерного увлажнения поверхности достаточно 1,25 мл раствора на 100 см² поверхности, то есть надо приготовить 3 %-ный раствор. Зная содержание основного вещества в исходном растворе, можно приготовить раствор заданной концентрации. В тех случаях, когда обработка ведется со стороны холста, и особенно, когда слои живописи разрыхлены, дезраствор лучше готовить, исходя из вычисленного объема растворителя, как было указано выше, и подсчитанного количества катамина АБ. После подсчета надо отмерить тот объем раствора катамина АБ, который содержит вычисленное количество биоцида, растворить его сначала в небольшом количестве пинена или спирта в зависимости от техники живописи и затем добавить полученный раствор в оставшееся количество соответственно пинена или спирта.

Перед проведением дезинфекции следует сделать пробу на неответственном участке живописи, чтобы избежать погрешностей, возможных в случаях, когда художником были применены материалы, на которых в лабораторных условиях не испытывалось влияние катамина АБ. Убедившись в отсутствии отрицательных реакций со стороны живописи, можно приступать к дезинфекции всего произведения.

Дезраствор наносят на поврежденную поверхность одним из трех способов — из пульверизатора, флейцем, мерной пипеткой. Если произведение находится в сильно поврежденном состоянии, лучше применить обработку пульверизатором. Пользоваться мерной пипеткой целесообразно при обработке небольших площадей. Независимо от приема нанесения дезинфектанта обязательным остается требование его равномерного распределения по всей обрабатываемой поверхности. По окончании дезинфек-

ции произведение просушивают, и оно может быть помещено вместе со здоровыми экспонатами.

Благодаря стабильности катамин АБ обладает длительным остаточно-точным действием, поэтому, оставаясь в произведении, он при отсутствии конденсационной влаги и вымывания (миграции влаги в стенах и т. п.) служит одновременно и консервантом, защищая живопись на длительный срок от повторного повреждения плесневыми грибами даже в условиях повышенной влажности воздуха.

Катамин АБ, как и другие ЧАС, умеренно- или среднетоксичны для теплокровных. Необходимо избегать попадания ЧАС на кожу, а если это произошло, руки тщательно промыть водой. Распыленный в воздухе раствор ЧАС вызывает раздражение дыхательных путей, поэтому при работе способом пульверизации следует защищать органы дыхания, для чего лучше всего использовать противогаз, а за неимением такового — респиратор. Во время дезинфекции нельзя принимать пищу и курить. Катамин АБ и другие ЧАС следует хранить в стеклянных сосудах с притертой пробкой.

III. НАСЕКОМЫЕ

Кроме микроорганизмов существенный вред станковой живописи могут причинить насекомые. В основном это различные группы жуков, разрушающих старую древесину, в данном случае деревянную основу живописи. В ряде южных районов Советского Союза некоторую опасность для живописи на деревянной основе представляют термиты. Поверхность красочного слоя живописи могут повреждать мухи.

1. Жуки-древоточцы

Представителей отряда жуков, или жесткокрылых, легко отличить от остальных отрядов насекомых по жесткой верхней паре крыльев, называемых надкрыльями. В умеренном климате наибольший вред приносят представители семейства точильщиков. Очень опасны усачи, но они распространены более локально — на юге и юго-западе страны. Наименьшее значение имеют древоточцы.

Точильщики (семейство Anobiidae). Маленькие жучки темно-бурого, черного или красноватого цвета с более или менее цилиндрическим телом. Голова может втягиваться в первый грудной сегмент, спинная часть которого — переднеспинка — нависает над головой в виде капюшона, что создает очень характерный облик жуков (рис. 95).

Жуки точильщиков ничем не питаются. Они выполняют обычные для взрослой фазы функции — расселение и размножение. После спаривания самки откладывают в трещины, щели и на шероховатые поверхности дерева несколько десятков молочно-белых яиц, длина которых в среднем 0,5 мм. Яйца откладываются поодиночке или небольшими группами, невооруженным глазом заметить кладку практически невозможно. Эмбриональное развитие (развитие личинки в яйце) длится от нескольких дней до нескольких недель. Вылупившиеся из яиц молодые личинки так малы, что тоже трудно различимы невооруженным глазом. Они сразу или через короткое время вгрызаются в древесину и живут в ней до окукливания, не выходя на поверхность. Взрослые личинки точильщиков — белые, мясистые, С-образной формы червячки с утолщенными члениками груди и тремя

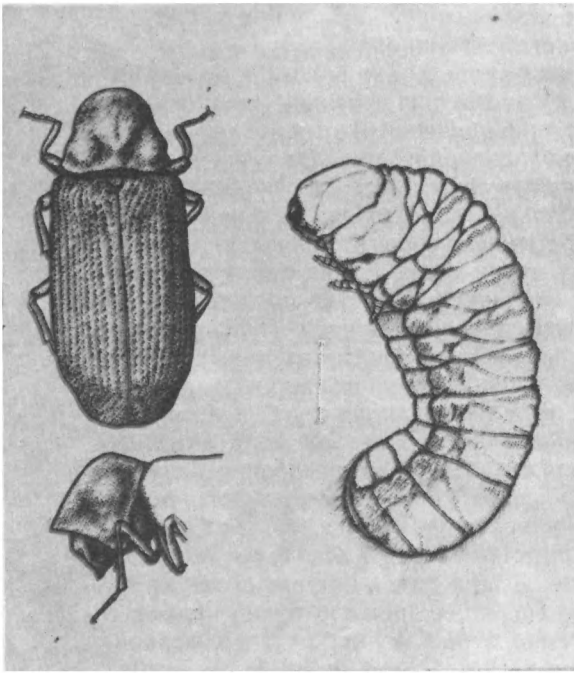
парами коротких грудных ножек, с поперечными рядами мелких крепких шипиков на спинной стороне большинства члеников.

Когда личинка закончила развитие, она подходит близко к поверхности дерева, немного расширяет ход и склеивает колыбельку-кокон из так называемой буровой муки (переработанной древесины), где превращается в неподвижную куколку, сначала белую, затем постепенно темнеющую до цвета жука. Фаза куколки длится две-три недели; затем из куколки отрождается жук, который лежит в «колыбельке» еще несколько дней. После этого жук прогрызает круглое отверстие, которое называется лётным, и выходит наружу, вытолкнув при этом кучку мелко изгрызенной древесины, называемой тоже буровой мукой. Новое отверстие отличается от старых острыми краями и свежим цветом древесины внутри — без пылевого кольца. Появление весной и летом в музейных предметах новых отверстий со свежими кучками или струйками буровой муки является признаком активного очага заражения. По такому типу развиваются почти все точильщики-древоточцы, исключение составляют представители рода *Ptilinus*.

У большинства дереворазрушающих точильщиков умеренного пояса СССР развитие длительное — несколько лет, за счет медленного роста личинок. Зимуют личинки и иногда жуки.

Мебельный точильщик (*Anobium punctatum* Deg.). Является космополитом, широко распространен в Европе. В 30-х годах нашего столетия он был завезен в Сибирь до Иркутска. В настоящее время этот вид наиболее распространен в музеях СССР. Это темно-бурый жучок 3—5 мм длиной, с переднеспинкой в виде острого горбика над головой, хорошо заметного в профиль, с надкрыльями в точечных бороздках (рис. 95).

Жуки появляются в помещениях обычно не раньше апреля, чаще в мае-июне. В холодных, медленно прогреваемых помещениях пик лёта сдвигается на июнь-июль. Последние жуки могут появляться в сентябре. С октября по февраль мебельный точильщик не вылетает. Жуки живут обычно недели две. Самка откладывает в среднем 20—30 яиц на затененные, непокрашенные шероховатые поверхности, на торцовые части предметов, особенно снизу, где как бы втыкает яйца между волокнами древесины, а также откладывает их в разные отверстия и щели. На гладкие поверхности самка яиц не откладывает, так как личинка этого точильщика не может без упора проникнуть в дерево. Таким образом гладкие поверхности, особенно покрытые лаком или масляной краской, являются препятствием для заражения дерева мебельным точильщиком. Но если заражение произошло, то взрослая личинка и жук легко прогрызают изнутри левкас, красочные слои и лаковые пленки. Через две-три недели после откладки из яйца вылупляется белая личинка, которая тотчас вгрызается в древесину. Развитие личинок в древесине длится не менее двух лет, а обычно — три-четыре года. За это время каждая личинка разрушает довольно большой участок древесины, делая спутанный ход до 40—50 см длиной. В хвойных породах ходы идут в основном вдоль волокон, в лиственных — более беспорядочно. Полностью развившаяся личинка достигает 4—5 мм длины, загнутый конец ее брюшка часто желтоватый (рис. 95). Окукливание и вылет жука обычны. Диаметр лётного отверстия мебельного точильщика — 1,5—2,0 мм. Лёт жуков происходит в сумерках и на рассвете, на свет они летят мало и неохотно. На день жуки, особенно самки, прячутся в щели, отверстия и другие укромные места и сидят там неподвижно — спят. (Жуки, летящие в массе на свет лампы или на окно на солнечный свет, как правило, не имеют отношения к вредителям древесины.) Личинки мебельного точильщика развиваются неравномерно даже в пределах одного поколения. Это приводит к тому, что всегда на следующий год остается какая-то часть личинок, еще не закончивших развитие.



95. Мебельный точильщик: жук, голова жука с переднеспинкой (вид сбоку) и личинка.

Мебельный точильщик заражает изделия из дерева хвойных и лиственных пород, бывшие в употреблении не менее четырех-шести лет. Кроме того, он часто селится в фанерных перегородках, может развиваться в изделиях из корней, в картоне, сухой штукатурке, а при плотном размещении книг и высокой влажности помещения — в блоках книг, то есть в бумажной массе. При борьбе с точильщиком следует учитывать возможность широкого распространения очага заражения.

Развитие мебельного точильщика происходит в определенных температурно-влажностных пределах. Критическими условиями для яиц являются относительная влажность воздуха 45%, ниже которой молодые личинки не могут прогрызть оболочку яйца, и температура $+30^{\circ}\text{C}$, выше которой эмбрион в яйце гибнет. При $+30^{\circ}\text{C}$ начинается тепловое опеченение жуков и через несколько дней самки становятся неспособными к откладке яиц. Эта чувстви-

тельность мебельного точильщика к высоким температурам лимитирует его распространение в жарких регионах. Вместе с тем благодаря физическим свойствам древесины находящиеся в ней личинки хорошо защищены от кратковременных неблагоприятных колебаний температуры и влажности воздуха. Температуру около 0°C личинки хорошо переносят в состоянии анабиоза. Старшие личинки переносят небольшое похолодание до -5°C , но длительные сильные морозы с температурой ниже -16 — -17°C губят личинок всех возрастов. Оптимальные условия для развития личинок — температура $+23$ — 23°C при относительной влажности воздуха 85%, чему соответствует 18%-ная влажность древесины. При уменьшении этих параметров сроки развития удлиняются, при увеличении возрастает смертность.

На большей части территории нашей страны мебельный точильщик не встречается в природе из-за суровых зим. Поэтому заражение фондов музея возможно только при заносе зараженных вещей. Но в некоторых местностях с нежарким летом и мягкой зимой (Прибалтика и некоторые районы Кавказа) возможно естественное заражение.

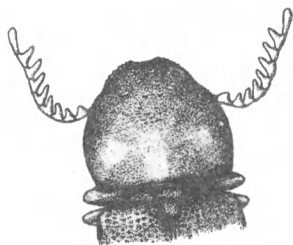
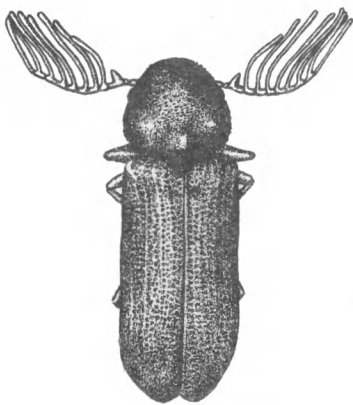
В южных районах наряду с мебельным точильщиком значительно вредят западный и гребнеусый точильщики.

Западный точильщик (*Oligomerus ptilinoides* Woll.). На территории нашей страны распространен на Украине, в Крыму, в Краснодарском крае, на Северном Кавказе и в Закавказье; хорошо известен в качестве вредителя изделий из дерева в южных районах Западной Европы. Этот жук заметно крупнее и светлее мебельного: 5—7 мм длиной, красновато-коричневый, капюшон над головой без горба, надкрылья с очень тонкими точечными бороздками.

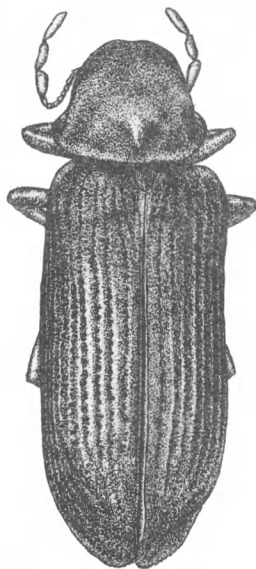
Первые жуки появляются во второй половине мая, но пик лёта — в июле. Диаметр лётных отверстий 2,0—2,8 мм. Самка откладывает до тридцати штук яиц, помещая каждое из них по отдельности в щели, на стенки старых ходов, на торцовые поверхности. Эмбриональное развитие длится десять-двенадцать дней. Зимуют личинки. Длительность развития одного поколения (генерация) — не менее двух лет. Западный точильщик заселяет разнообразные изделия из старой древесины лиственных пород, хвойные повреждает незначительно и лишь попутно. Для развития этому точильщику нужна более высокая температура, чем мебельному: его температурный оптимум лежит в пределах $+20—32^{\circ}\text{C}$, а ниже $+14^{\circ}\text{C}$ развитие останавливается. Зато этот точильщик менее чувствителен к влаге и поэтому заселяет более сухую древесину — с влажностью 11—16%, что соответствует относительной влажности воздуха 60—80% при температуре $+20—30^{\circ}\text{C}$. Поэтому в постройках на юге западный точильщик заселяет деревянные изделия в верхних этажах, более сухих и теплых, в то время как мебельный точильщик селится в подвалах и нижних этажах, более влажных и прохладных. Зимой личинки западного точильщика хорошо переносят понижение температуры до 0° . В южных районах распространения этого точильщика возможно заражение фондов при залете жуков из внешней среды, наряду с обычным путем — поступлением зараженных предметов.

Гребнеусый точильщик (*Ptilinus pectinicornis* L.). Распространен южнее западного, в качестве вредителя деревянной основы станковой живописи он найден и в Средней Азии. Жук размером с мебельного — 3,5—5,0 мм длиной, но значительно светлее — красно-бурый. Горбик над головой полностью отсутствует, переднеспинка с рашпелевидным краем; надкрылья без точечных бороздок, со слабо заметными ребрышками (рис. 96). Самцы легко отличаются от других точильщиков гребенчатыми усиками (признак рода *Ptilinus*), у самки усики пильчатые.

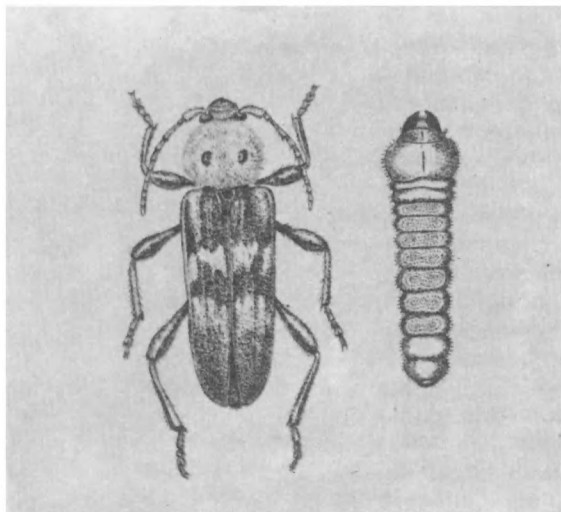
Биология представителей этого рода отличается от перечисленных выше видов точильщиков. Лёт жуков происходит в июне-июле. Диаметр лётных отверстий самцов примерно 1,5 мм, самок — около 2 мм. Самка для откладки яиц прогрызает глубокий ход до центра доски, перпендикулярно к поверхности, в конце хода откладывает яйца и остается в ходе, закрывая его. Из яиц через несколько часов вылупляются личинки и сразу же вгрызаются в стенки сделанного хода. Таким образом разрушение деревянного изделия начинается с внутренних частей дерева. Закончив развитие, личинка подходит к поверхности дерева и окукливается. Весь цикл развития длится не менее одного года.



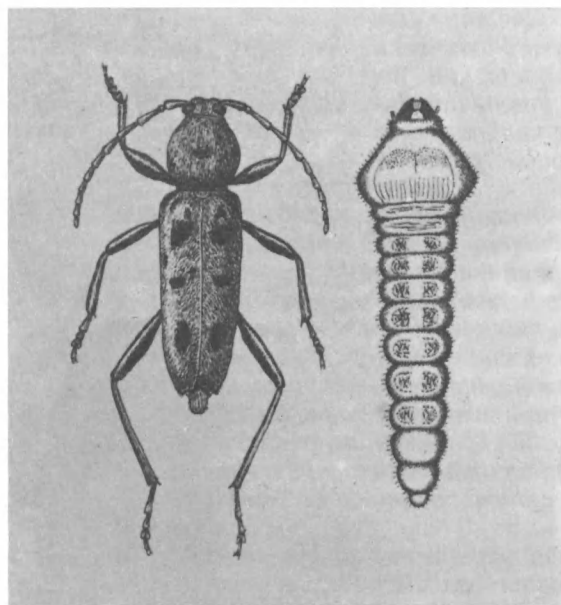
96. Гребнеусый точильщик: жук-самец и передняя часть тела самки.



97. Красноногий точильщик: жук.



98. Черный домовый усач (по Плавильщикову): жук и личинка.



99. Усач Фальдермана (по Плавильщикову): жук и личинка.

Зимуют личинки.

Гребнеусый точильщик поражает изделия из древесины только лиственных пород. Поражение предмета этими точильщиками можно узнать по значительно большому количеству буровой муки, которая сыплется из отверстий, и более четкой разнице в величине летних отверстий самцов и самок, чем у других точильщиков.

Другие точильщики в значительно меньшей степени поражают изделия из дерева. Предметы интерьера в неотапливаемых постройках севера и средней полосы европейской части России могут повреждаться точильщиками, обычно разрушающими подсыхшую мертвую древесину в лесах. Жуки попадают в музейные помещения или из соседних зараженных построек, или с лесоматериалами, или разлетаясь из близкого сухостоя.

Из этих точильщиков в предметах интерьера чаще встречается *красноногий точильщик* (*Hemicoeleus rufipes* F. = *Anobium rufipes* F.). Жук в полтора раза крупнее мебельного — 5,5—8,0 мм длиной, красновато-бурый, почти до черного; переднеспинка с низким, плохо заметным горбиком над головой, надкрылья в точечных бороздках, концы надкрыльев несколько вытянуты (рис. 97).

Лёт жуков начинается в мае и длится до августа с пиком в июне. Диаметр летних отверстий 2,5—3,5 мм. Летают жуки вечером, на заходе солнца. Самка откладывает яйца по 2—6 штук, — всего немногим более десятка в щели, старые ходы, глубокие неровности на поверхности дерева. Яйца к поверхности приклеиваются, как у всех точильщиков. Для откладки самка выбирает наиболее влажный участок древесины. Эмбриональное развитие при относи-

тельной влажности воздуха 90% и температуре +20 °C длится две-две с половиной недели. Молодые личинки могут вгрызаться в древесину через гладкую поверхность. Вид является очень влаголюбивым: жуки заселяют разные предметы в холодных сырых помещениях, не пораженные грибными заболеваниями. Генерация не менее двух лет.

Два следующих вида точильщиков, по-видимому, для деревянной основы живописи значительно менее опасны, чем предыдущий. Один из них — *северный точильщик* (*Priobium confusum* Kr. = *Anobium confusum*

Кг.). Он чуть крупнее мебельного — 4,0—5,5 мм длиной, красно-бурый, без острого горбика над головой, с четкими точечными рядами на надкрыльях. Живет только в древесине хвойных пород. Второй — *домовый точильщик* (*P. pertinax* L. = *A. pertinax* L.). Это черный жук 5—7 мм длиной, с двумя золотисто-желтыми пятнышками в задних углах передне-спинки, с четкими точечными бороздками на надкрыльях. Домовый точильщик — широко известный вредитель неотопливаемых построек в лесной зоне страны. Поражает древесину с высокой влажностью, тронутую грибными заболеваниями. Предпочитает древесину хвойных пород, но встречается и в лиственных. Генерация трехлетняя.

Для нормального развития северному и домовому точильщикам необходимы зимние температуры ниже 0°. Оба точильщика сравнительно легко отличаются от красноногого как бы подрубленными на конце надкрыльями, что хорошо видно под лупой. К тому же северный точильщик значительно мельче и светлее — красноватого цвета, а домовый — с желтыми пятнышками на задних углах передне-спинки, заметными и без лупы.

На Черноморском побережье Крыма и Кавказа и западном побережье Каспия в музеях иногда вредит *крымский домовый точильщик* (*Nisobium schneideri* Rtt.), заселяющий древесину разнообразных пород, но более влажную, чем нужно западному точильщику, — с влажностью 14—20%. Это небольшой жучок 3,5—6 мм длиной, красновато-серый из-за светлых волосков, покрывающих верх. Встречается в разнообразных изделиях, в том числе в фанере.

Пестрый точильщик (*Xestobium rufovillosum* Deg.). Широко известный в Западной Европе в качестве вредителя разнообразных изделий большей частью из древесины дуба, встречается у нас на юго-западе европейской части СССР и в Закавказье. Развивается в лиственных породах, предпочитая дубовую и буковую древесину. В качестве вредителя деревянной основы живописи у нас пока не встречен. Жук крупнее предыдущих — 5—9 мм длиной, бурый, со светлыми пятнами волосков, из-за чего назван пестрым.

Усачи (семейство Cerambycidae). Большой частью средней величины жуки разнообразной окраски, с удлинённым телом и с длинными усиками, способными загнаться назад, что характерно для жуков только этого семейства. Большинство представителей семейства селятся в живых или только что срубленных деревьях. И лишь немногие виды встречаются на подсохшей древесине (ниже приведено описание только этих видов).

Самки усачей откладывают белые продолговато-овальные яйца в трещины и щели древесины. Эмбриональное развитие длится десять-двадцать дней. Вышедшие из яиц личинки сразу вгрызаются в древесину и живут внутри, не выходя на поверхность, в течение длительного времени, иногда несколько лет. Взрослая личинка имеет характерный облик: белая, слегка уплощенная, с увеличенным и расширенным первым члеником груди, с маленькой темной головой, с особыми плоскими участками на члениках, называемых мозолями. Ходы личинок в сечении округло-овальные, по форме тела, и пронизывают древесину большей частью в продольном направлении. Личинка передвигается в ходах, опираясь о стенки мозолями. Деятельность взрослых личинок слышна как постоянный скрип внутри доски.

Закончившая развитие личинка расширяет конец хода и устраивает здесь «колыбельку», в которой окукливается. Фаза куколки длится в среднем десять-двенадцать дней. Молодой жук прогрызает наружу отверстие и вылетает. Лётные отверстия усачей обычно значительно крупнее отверстий точильщиков и другой формы — более или менее овальные.

Личинки усачей живут так же скрытно, как и личинки точильщиков: верхний слой древесины, если не считать лётных отверстий, даже при сильном поражении остается целым. В то же время процесс разрушения древесины, частью из-за крупных размеров личинок, идет значительно интенсивнее, чем при заражении точильщиками, и может привести к внезапному обвалу изъеденной древесины.

Заражение музея усачами может произойти разными путями: личинки могут быть занесены с лесоматериалами, с зараженной мебелью; жуки хорошо летают и могут проникнуть в помещение или из соседних зараженных построек, или из природной среды, обычно из сухостоя.

В наших музеях в качестве серьезных вредителей известны три вида усачей: черный и рыжий домовые и усач Фальдермана.

Черный домовый усач (*Hylotrupes bajulus* L.). В качестве вредителя в музеях этот усач встречен на юго-западе европейской части СССР: в Белоруссии, на Украине, в прилегающих к ним областях Российской Федерации (Смоленская, Ростовская области) и на Северном Кавказе. Широко известен в Западной Европе как серьезный вредитель разнообразных изделий и построек из древесины хвойных пород.

Черный домовый усач — средней величины жук, с плоским черным телом от 1,5 до 3,0 см длиной, покрытым нежными беловатыми волосками. Надкрылья с одной-двумя неясными светлыми перевязями, чаще прерванными. Усики короче тела. Переднеспинка в мохнатом покрове и с двумя блестящими голыми площадками (рис. 98). Массовый лёт жуков наблюдается с половины июля, но отдельные жуки появляются в июне. Самка откладывает до пятидесяти яиц величиной до 2 мм в длину. Эмбриональное развитие длится две-три недели. Молодая личинка начинает прогрызать ходы в основном вдоль волокон. Развитие личинок длится не менее двух лет, чаще три-четыре года. При неблагоприятных условиях развитие может затянуться до восьми лет и более. Взрослая личинка достигает 30 мм длины и 6,5 мм ширины, имеет три пары грудных ножек. Окукливание и вылет жука обычны. Лётные отверстия овальные, размеры их колеблются от 3×6 до 5×12 мм.

Этот усач селится только в древесине хвойных пород. Он способен заселять сравнительно сухую древесину с влажностью 11—12 % (относительная влажность воздуха при температуре +20 °С составляет соответственно 60—65 %). Личинки выносят и еще более низкую влажность, но при этом их развитие сильно замедляется. Однако районы деятельности черного домового усача ограничены потребностью в сравнительно высоких летних температурах для лёта жуков +29—35 °С.

Рыжий домовый усач (*Stromatium fulvum* Vill.) он же *одноцветный усач* (*S. unicolor* Ol.) повреждает в Крыму и в Закавказье изделия из разнообразных лиственных и хвойных пород. Жук немного крупнее предыдущего — 1,6—3,2 см длиной, одноцветный — от буровато-желтого до бледно-рыжего цвета. Взрослая личинка достигает в среднем 2,5—3,0 см в длину и 8 мм в ширину; имеет три пары грудных ножек. Ходы в древесине личинки проделявают большей частью вдоль волокон, причем ширина сплошь изъеденного участка достигает иногда 3 см. Развитие длится не менее трех лет. Жуки летают с мая по август, пик лёта в июле. Лётные отверстия очень крупные — 6×12 мм.

Усач Фальдермана (*Chlorophorus faldermanni* Fald.). Широко распространен на юге Казахстана и в Средней Азии. Жук стройнее и меньше предыдущих — 8—16 мм в длину. Верх красновато-серый, на этом фоне на надкрыльях обычно имеются три пары поперечных черных пятен и одна пара пятен на переднеспинке. Иногда пятна плохо выражены (рис. 99). Жуки летают с мая до начала сентября, их можно встретить днем на цве-

тах. Развиваются в хорошо высохшей древесине. Как и у предыдущих, личинка усача делает ходы вдоль волокон, причем общая длина хода достигает 1,5—2,0 м. Повреждают разнообразные изделия из арчи и других пород. Цикл развития двухлетний. Зараженную древесину можно узнать по наличию сравнительно мелких лётных отверстий, чаще слегка овальных, но иногда почти круглых, размерами от 3,0×3,8 до 4,0×5,0 мм.

Кроме перечисленных усачей в музеях встречается *фиолетовый усач* (*Callidium violaceum* L.). Это яркий, сине-фиолетового цвета жук 1,0—1,5 мм длиной, личинок которого часто заносят с неокоренным лесом хвойных пород, обычно сосны, во время реставрационных или строительных работ. С плохо просушенной строительной древесины могут быть занесены и другие усачи. Все они представляют опасность в том случае, если с зараженной древесиной соприкасаются доски произведений живописи.

Древогрызы (семейство *Lyctidae*). Еще более мелкие жуки, чем точильщики, обычно красновато-бурой окраски, без заметного капюшона, с узким уплощенным телом, 3—5 мм длиной. Древесина, поврежденная ими, внешне напоминает поврежденную точильщиками, но лётные отверстия жуков заметно мельче, 1,0—1,5 мм в диаметре, и более однородны по размерам.

Самки откладывают яйца по одному в поры и в проводящие сосуды древесины, а также в старые лётные отверстия и щели. Яйца белого цвета, цилиндрической формы, имеют на одном конце нитевидный отросток, с помощью которого прикрепляются к древесине. Эмбриональное развитие длится восемь-пятнадцать дней (при температуре +20—26 °С). Молодые личинки делают ходы сначала вдоль волокон, затем во всех направлениях. Личинки белые, мясистые, С-образной формы, с заметно вздутыми грудными члениками, с тремя парами грудных ножек, из которых первая утолщена. Тело без шипиков. Закончившие развитие личинки окукливаются, как и у точильщиков, под поверхностным слоем древесины, в «колыбельке». Фаза куколки длится от восьми-двенадцати дней до месяца.

Древогрызы селятся только в древесине лиственных пород. В ядровых породах (дуб, каштан, ясень и прочие) повреждается только заболонь. Генерация, как правило, одногодичная. Из всех древоточцев они наиболее сухоустойчивые — могут развиваться в древесине с влажностью всего 7 % (относительная влажность воздуха при температуре +20—30 °С соответственно 35—40 %), но требуют для развития более высоких температур, чем большинство точильщиков.

В качестве вредителя экспонатов у нас на юге европейской части известен *древогрыз опушенный* (*Lyctus pubescens* Panz.). Могут встретиться также *древогрыз одноцветный* (*L. brunneus* Steph.) и *древогрыз бороздчатый* (*L. linearis* Goeze), повреждающие различные изделия из дерева и деревянную скульптуру в музеях Западной Европы. При большом заселении древогрызами древесина под тонким нетронутым поверхностным слоем превращается в мелкую труху.

Профилактика заражения древоточцами произведений живописи. Главный путь заражения музейных фондов древоточцами — попадание в хранилища «больных» экспонатов, особенно вещей, привезенных из экспедиций. Поэтому при приобретении икон, живописных работ на основе из дерева, деревянной скульптуры и других подобного рода произведений нужно собирать сведения о месте, в котором они находились: в теплом или холодном помещении, не было ли рядом зараженных древоточцами мебели, стен, пола и других частей постройки. Приобретения вещей в зараженных домах лучше избегать, а в случае необходимости такого приобретения следует указывать в описи на возможную зараженность предмета даже при

отсутствии лётных отверстий. Вещи из экспедиций желательнее всего привозить осенью — в сентябре-октябре, когда в основном закончились сроки лёта древоточцев.

Начало деятельности большинства древоточцев простым глазом увидеть нельзя, а развитие точильщиков и усачей большей частью длится несколько лет, следовательно, зараженность может выявиться не сразу. Поэтому все приобретаемые вещи до размещения в общем хранилище должны пропускаться через изолятор. Для проверки на зараженность древоточцами деревянные предметы выдерживают в изоляторе не менее одного летнего сезона.

При наличии рентгеновской установки можно обнаружить зараженность древоточцами изделия, если толщина его не превышает 10 см. К сожалению, применение рентгеновских лучей для диагностики зараженности древесины не позволяет определить начальные стадии заражения, так как из-за малых размеров молодые личинки не видны. Наиболее надежный путь своевременного выявления зараженных предметов в музеях — регулярный их осмотр в весенне-летний период. В средней полосе СССР в отапливаемых помещениях с повышенной влажностью осмотр проводят с марта по октябрь, при нормальной влажности — с апреля по сентябрь, причем в мае-июне ежедневно, а в остальные месяцы — не реже одного раза в неделю. В южных районах осмотр проводят с марта по октябрь, особенно тщательно — со второй половины мая до конца июля. Осматривать нужно в первую очередь удаленные от света поверхности, задние стенки мебели, особенно снизу, в более влажных углах. Особенное внимание следует обращать на поступления последних двух-трех лет. При появлении на изделии свежих отверстий с кучками или струйками буровой муки его немедленно отправляют в изолятор для последующего обеззараживания.

При выполнении различных работ в музее или на его территории леса, стеллажи и т. п. следует ставить только из тщательно окоренных и высушенных досок. В противном случае под остатками коры развиваются фиолетовый усач и мягкий точильщик, а в плохо высушенной древесине могут остаться личинки усачей, рогохвостов и других древоточцев, которые при выходе из древесины (по окончании развития) могут сильно попортить экспонаты.

Как было сказано, молодые личинки мебельного точильщика не могут проникнуть в дерево через слой масляной краски, лаковую или восковую пленки; не могут проникнуть сквозь них и древогрызы. Заражение таких предметов происходит или через неокрашенные, незащищенные поверхности — чаще торцы, или через мелкие утраты защитного слоя. Заметно уменьшает возможность заражения мебельным точильщиком и шлифованная поверхность. Но если древесина сильно пористая или личинка имеет упор в виде близкой стенки или пола, то шлифовка не спасает от заражения. Поэтому места соприкосновения поверхностей и торцовые части нуждаются в дополнительной защите покровными лаками, масляной краской, воском со скипидаром. Хорошо защищает древесину пропитка мочевиноформальдегидной смолой. Одноразовое покрытие олифой защитой служить не может.

Борьба с жуками-древоточцами. Борьбу с древоточцами в настоящее время можно свести к трем видам: пропитке зараженной древесины растворами сильных инсектицидов с длительным остаточным действием; фумигации древесины, то есть обработке газами в специальных камерах; использованию биологических особенностей насекомых — созданию условий, при которых они погибают.

К растворам инсектицидов или газам предъявляют требование полной индифферентности по отношению к различным компонентам живописи, тканям, металлам.

Растворы инсектицидов при борьбе с древоточцами используют для уничтожения небольшого локального очага заражения или для обработки отдельных произведений. До недавнего времени с этой целью употребляли 10 %-ный раствор ДДТ в ацетоне. Его положительные качества: длительная защита при правильно проведенной одноразовой обработке; безопасность для различных компонентов живописи, тканей, металлов, древесины, за исключением лаковых пленок, растворяемых ацетоном; низкое давление паров при комнатной температуре — отсюда отсутствие испарений инсектицида в помещении. Вместо растворов ДДТ можно использовать препараты типа «Древотокс».

Обработка растворами инсектицидов проводится следующим образом: раствор вводят в дерево из шприца или детской спринцовки сначала через торцовые поверхности до насыщения, затем впрыскивают в имеющиеся различные отверстия, под конец обрабатывают кистью или из спринцовки всю остальную поверхность, где нет живописи. При работе необходимо строго соблюдать меры личной предосторожности. Работу выполняют обязательно в резиновых перчатках и спецодежде; нос и рот защищают респиратором или марлевой повязкой с ватной прокладкой, глаза — очками.

Все более широкое применение при борьбе с древоточцами находит фумигация, или обработка газами. Наиболее универсальный газ — бромистый метил. Это бесцветный газ тяжелее воздуха, в малых концентрациях без запаха, не воспламеняется, обладает большой проникающей способностью при обычном атмосферном давлении. В воде практически не растворяется. В жидком состоянии является сильным растворителем органических материалов. Очень ядовит для теплокровных: максимальная безопасная для человека концентрация в воздухе — 0,0017 %. Между отравлением и его проявлением проходит латентный период от нескольких часов до нескольких дней.

Для достижения положительных результатов по уничтожению насекомых требуется определенная дозировка газа при установленной температуре в течение определенного времени экспозиции. Это выражается понятием ПСКВ — произведение средней концентрации паров фумиганта в граммах на кубический метр и на время в часах ($\text{г/м}^3 \cdot \text{ч}$). Для уничтожения древоточцев бромметилом обычно берется $\text{ПСКВ} = 1300 \text{ г/м}^3 \cdot \text{ч}$, то есть примерно 60 г/м^3 при экспозиции в течение суток и температуре $+15$ — 20°C . При температуре выше $+20$ — 21°C ПСКВ можно уменьшить до 0,9—0,8 названного выше количества. (При температуре $+15$ — 21° расход бромметила заметно не изменяется. При температурах ниже $+15^\circ$ расход бромметила из-за сорбции его материалами и понижения активности насекомых сильно увеличивается. Поэтому при температуре ниже $+15^\circ$ этот газ не употребляют.)

Обычно для фумигации бромметилом вещи отправляют в специальные фумигационные камеры, имеющиеся в крупных городах. Но в исключительных случаях — при необходимости обеззараживания самих помещений музея, при наличии определенных условий (удаленности от жилых кварталов, возможности герметизации помещений и некоторых других) и обязательно с разрешения санитарных органов — фумигацию бромистым метилом проводят в самом музее.

Фумигацию проводят только лица со специальной подготовкой. Обычно это специалисты карантинных отрядов по защите растений. Проверку чистоты дегазации делают с помощью специальных индикаторов.

Проверка действия бромметила на произведения станковой живописи показала, что окуривание им не влияет на различные масла (льняное, подсолнечное, ореховое, маковое), лаки (даммарный, шеллачный, мастичный, акрилфисташковый, копаловый), на пигменты с разными связующими

(яичную темперу, казеино-масляную темперу, масляные краски) и на разных грунтах (эмульсионном и казеино-эмульсионном), а также на дерево с позолотой и серебрением. Исключением явились только что выполненные покрытия: свежий казеино-эмульсионный грунт желтеет при окуливании этим газом. Поэтому обрабатывать бромистым метилом можно произведения или до реставрации, или через два-три месяца после нее.

В настоящее время в баллоны с чистым бромметилом, не имеющим ни цвета, ни запаха, стали добавлять для индикации 2 % хлорпикрина. Хлорпикрин при повышенной влажности воздуха действует разрушающе на металлы, красители, понижает прочность хлопчатобумажных и шелковых тканей, ухудшает качество бумаги. Поэтому использование бромистого метила с добавкой хлорпикрина для обработки художественных произведений нужно признать недопустимым.

Действие бромистого метила можно значительно усилить добавлением к нему 2—6 % (по объему) углекислого газа. Это позволяет почти вдвое снизить количество бромметила, что делает обработку дешевле и ускоряет дегазацию.

Фуигация бромметилом является эффективным методом для обеззараживания произведений искусства от насекомых, но часто невыполнима из-за невозможности создать герметизацию. Поэтому для уничтожения мебельного точильщика стали применять менее опасный для человека фуигант — парадихлорбензол (ПДБ), выпускаемый промышленностью в виде таблеток под названием «Антимоль». Его можно использовать в любом музее в небольшой дезкамере. Чистый ПДБ — бесцветное кристаллическое вещество с характерным сладковатым запахом, по виду напоминает нафталин. В воде не растворяется. Пары его в пять раз тяжелее воздуха и легко проходят сквозь различные пленки, поэтому препарат размещают в верхней части камеры в полиэтиленовых пакетиках.

В отличие от бромистого метила, быстро проникающего сквозь древесину во всех направлениях, пары ПДБ сравнительно легко проходят вдоль волокон дерева, то есть через поперечный срез, и плохо (обычно в десять раз медленнее) — поперек волокон, что необходимо учитывать при обработке.

Уничтожение мебельного точильщика препаратом ПДБ проводят с апреля по сентябрь — в период его активной жизнедеятельности. Экспозиция при температуре +21—22 °С составляет четыре недели. При понижении температуры на 1—2° обработка сильно затягивается; при температуре ниже +16—17° не рекомендуется. Навеска вещества берется из расчета 1200 г/м³. При сильной источенности дерева возможна обработка изделий толщиной до 3 см. При начале развития очага, то есть при слабой источенности древесины, обрабатываются изделия толщиной не более 1,0—1,2 см. Не следует обрабатывать влажную древесину (с влажностью 20 % и выше), так как ПДБ не растворяется в воде и не сможет проникнуть сквозь древесину. В то же время обработку можно проводить при высокой влажности воздуха, поскольку ПДБ предохраняет материалы от плесневения (является фунгистатиком). Препятствием для обработки служат толстый слой масляной краски, шпаклевка, толстое восковое покрытие.

В том случае, когда точно установлена видовая принадлежность древоточца — мебельного точильщика (*Anobium punctatum* Deg.), с ним можно бороться, используя биологические особенности вида, то есть создавая такие условия, при которых популяция вымирает. К числу таких условий относится вымораживание, возможное, однако, лишь в местностях с суровыми зимами. Зараженные произведения живописи осенью, чтобы произошла их акклиматизация, выносят в неотапливаемое помещение; если температура зимой опустится на несколько дней до —20 °С, точильщик вымерзнет. Весной при выравнивании климатических условий помещений вещи переносят в чистое хранилище. Для надежности вещи лучше промораживать два зимних сезона.

2. Термиты

В Средней Азии, особенно в Туркмении, на юге Украины и во Владивостоке некоторую опасность для живописи на деревянной основе могут представлять термиты — отряд *Isoptera*. Это теплолюбивые общественные насекомые, по образу жизни несколько напоминающие муравьев, небольшие по величине и очень светлой окраски; часто их называют белыми муравьями.

Термиты живут большими семьями в земляных или древесных гнездах. На открытую поверхность выходят очень редко, а перемещаются или по многочисленным ходам в почве, или по галерейкам, слепленным из кусочков земли на поверхности предметов; могут прокладывать ходы в стенках из сырцовых кирпичей. Основной пищей термитов служат материалы, содержащие клетчатку: древесина, сухие растительные остатки; термиты охотно поедают бумагу, картон, фанеру, древесно-волоконистые плиты, хлопчатобумажные и льняные ткани и т. п.

Опасными для интерьера и, следовательно, для живописи термиты становятся в случае заражения ими здания.

У нас наиболее опасны два вида термитов: *большой закаспийский* (*Anacanthotermes ahngerianus* Jacobs.) и *туркестанский* (*A. turkestanicus* Jacobs.). Они наиболее многочисленны в Туркмении, встречаются также в Узбекистане, Таджикистане и на юге Казахстана. Термиты этих видов селятся в земляных гнездах. В поисках пищи могут уходить от гнезда на расстояние до 100 м. Корм добывают всегда под прикрытием наклепленных земляных корочек. Раз в год в гнезде образуются половозрелые крылатые особи, которые дружно вылетают наружу через небольшое отверстие в земле и расселяются парами для образования новых гнезд.

Скрытый образ жизни термитов очень затрудняет их выявление, а при заражении ими построек делает исключительно трудной борьбу с ними. Поэтому уже при возведении построек большое внимание уделяют профилактическим противотермитным мероприятиям — почву под фундаментом протравливают долгодействующими инсектицидами, здания строят на высоком каменном цоколе, с бетонным или асфальтовым отливом вокруг.

3. Мухи

Представителей отряда двукрылых (*Diptera*), куда относятся мухи, легко узнать по единственной паре крыльев.

Для живописи наиболее опасна *комнатная муха* (*Musca domestica* L.), которая оставляет пятна экскрементов — так называемые засиды — на поверхности красочного слоя. Едкие кислоты, которые присутствуют в экскрементах мух, прожигают красочный слой, поэтому смыть засиды без следа невозможно. За сутки муха оставляет до 50 пятен, то есть загрязняет площадь около 3 см².

Комнатную муху легко отличить от других видов по спокойному полету в помещении. Она откладывает яйца кучками чаще всего в разлагающиеся пищевые отходы. Яйцо белое, сигарообразное, в длину немного более 1 мм, поэтому кладку в виде пачки из нескольких десятков яиц можно заметить невооруженным глазом. В течение жизни (около месяца) муха откладывает яйца несколько раз.

Наиболее благоприятная температура для развития комнатной мухи +20—26°. Развитие мух при этой температуре проходит очень быстро. Через восемь-двадцать пять часов после откладки яйца из него вылупляется червеобразная белая личинка. Тело личинки сужено к переднему

концу и расширено к заднему, на переднем конце сквозь покровы тела просвечивают два темных продольных подвижных крючка ротового аппарата. Взрослая личинка достигает 7—9 мм длины. При благоприятном сочетании температуры, пищи и влажности личинка комнатной мухи развивается три-четыре дня, но при неблагоприятных условиях развитие может затянуться до трех недель. Развившиеся личинки обычно уходят с мест питания в менее влажные места, расползаясь иногда на несколько метров. При окукливании личинка принимает форму бочонка, покровы ее затвердевают и становятся коричневыми — это так называемый пупарий, внутри которого находится куколка. Пупарий лежит пять-семь дней, после чего из него вылупляется молодая муха. Таким образом, все развитие комнатной мухи может закончиться за десять-четырнадцать дней. В теплом помещении комнатные мухи могут размножаться круглый год.

В музейных помещениях встречаются и другие виды мух, особенно осенью, когда масса их залетает на зимовку. Наиболее часто скапливается *полления* (*Pollenia rudis* F.) — большая серая муха. Как правило, для живописи эти мухи опасности не представляют, но погибшие насекомые служат хорошей питательной средой для размножения других вредителей музейных предметов — моли, кожеедов, хлебного точильщика, притворяшек.

От залета мух в помещение спасают мелкие сетки, которые вставляют на теплый период года в открывающиеся окна и форточки. Против мух, летающих в помещениях, можно использовать препарат «Дихлофос». Мусорные ведра, в которых могут быть остатки пищи, необходимо полностью очищать не реже одного раза в сутки, а дно споласкивать горячим раствором кальцинированной (бельевой) соды — летом ежедневно, зимой через один-два суток, но не реже двух раз в неделю. Во дворах под контейнерами с мусором и на 0,5 м вокруг них почва должна быть залита 10 %-ным раствором креолина или другими специальными инсектицидными препаратами. Борьбой с мухами в городах занимаются городские дезинфекционные станции (гордезстанции) или санитарно-эпидемиологические станции (санэпидстанции, СЭС).

4. Изолятор и меры предосторожности при работе с ядохимикатами

Изолятор служит для проверки музейных предметов на зараженность биовредителями и в случае необходимости обработки этих предметов пестицидами (веществами, убивающими биологических вредителей). Изолятор должен быть отапливаемым, иметь отдельный вход и двойные двери с тамбуром. Окно в изоляторе на весенне-летний период (до наступления холодов) должно быть затянуто мелкой сеткой (диаметр отверстий не более 1 мм), предохраняющей от залета и разлета насекомых. Рамы не должны иметь щелей. Желательно, чтобы изолятор состоял из трех помещений. Первое помещение служит для приема и разбора экспонатов. Оно должно быть оборудовано рабочим столом и стеллажами для размещения экспонатов. В этом и следующем помещении не должно быть чистого, незащищенного дерева. Все щели между деревянными деталями или деревом и другими материалами должны быть тщательно зашпаклеваны, поверхность деревянных деталей — покрыта толстым слоем масляной краски. Стеллажи могут быть металлическими, со специальной окраской или из древесно-стружечных плит на металлических стойках. Древесно-стружечные плиты со связующими мочевиноформальдегидной или фенолформальдегидной смолами не поражаются древоточцами. Пол лучше

сделать бетонным. Стол и стулья должны быть из пластических материалов; если же мебель деревянная, то ее необходимо раз в год, в начале весны, обрабатывать препаратом типа «Древотокс». Второе помещение предназначается для наблюдения за экспонатами, подозреваемыми в зараженности, и для обработки зараженных экспонатов. Здесь должны располагаться стеллажи, весы, дезкамеры и вытяжной шкаф, открывающийся и в третье помещение. Дно и боковые стенки вытяжного шкафа следует облицевать кафелем. Удобно иметь несколько дезкамер для разных целей (обработки фунгицидами или инсектицидами) и для экспонатов разного объема (например, длинную и узкую дезкамеру для ковров и т. п.). Третье помещение — чистое, сюда экспонаты поступают после обработки и выдерживаются, если необходимо, определенное время для проветривания, а затем отправляются в экспозицию, хранилище или на реставрацию. Это помещение, как и первое, должно быть оборудовано стеллажами и рабочим столом, но здесь нет необходимости в специальной защите мебели от древо-точцев и исключения деревянных деталей.

Почти все пестициды, употребляемые для уничтожения грибов или насекомых, в той или иной степени опасны для человека. Поэтому при работе с инсектицидами и фунгицидами необходимо соблюдать меры предосторожности: работать в спецодежде, резиновых перчатках, защищать рот и нос респиратором или марлевой повязкой с ватной прокладкой, глаза — очками, а волосы закрывать платком.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

К разделу «Бактерии»

- Вербина Н. М. Гидромикробиология. М., 1980.
Готтшалк Г. Метаболизм бактерий. М., 1982.
Гусев М. В., Минаева Л. А. Микробиология. М., 1978.
Практикум по микробиологии/Под ред. Н. С. Егорова. М., 1976.
Работнова И. Л. Общая микробиология. М., 1966.
Роуз Э. Химическая микробиология. М., 1971.
Стейнер Р., Эдельберг Э., Ингрэм Дж. Мир микробов. М., 1979.
Фробшер М. Основы микробиологии. М., 1965.
Шлегель Г. Общая микробиология. М., 1972.

К разделу «Микроскопические грибы»

- Андреюк Е. И., Билай В. И., Коваль Э. З., Козлова И. А. Микробная коррозия и ее возбудители. Киев, 1980.
Воронина Л. И. Некоторые сведения о грибах, разрушающих произведения живописи.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1966, т. 17—18, с. 117—124; 1969, т. 24—25, с. 103—104.
Воронина Л. И. Меры борьбы с плесневыми грибами на произведениях живописи.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1968, т. 20, с. 57.
Курицына Д. С. Плесневые грибы, разрушающие древнерусскую монументальную живопись, и борьба с ними.— Труды/НИИ культуры. М., 1971, т. 1, с. 11—132.
Курс низших растений/Под ред. М. В. Горленко. М., 1981.
Леликова Д. С. Плесневые грибы, разрушающие произведения изобразительного и прикладного искусства.— Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1971, т. 27, с. 124—140.
Микроорганизмы и иншие растения — разрушители материалов и изделий/Под ред. М. В. Горленко. М., 1979.

Ребрикова Н. Л., Петушкова Ю. П., Тоскина И. Н. Научные методы музейного хранения: Биоповреждения музейных экспонатов.— Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей: Обзорная информация/Гос. б-ка СССР им. В. И. Ленина, Информ. центр по пробл. культуры и искусства. М., 1978, с. 3—19.

К разделу «Насекомые»

Воронцов А. И. Насекомые — разрушители древесины. М., 1981.

Воронцов А. И. Лесная энтомология. М., 1982.

Жужиков Д. П. Термиты СССР. М., 1979.

Парфентьев В. Я. Новые данные о крымском домовом точильщике *Nicobium schneideri* Reitt. (Coleoptera, Anobiidae). — Энтомологическое обозрение, 1952, т. 32, с. 93—95.

Парфентьев В. Я. Жуки-точильщики рода *Oligomerus* (Coleoptera, Anobiidae) в Крыму.— Энтомологическое обозрение, 1953, т. 33, с. 90—94.

Плавильщиков Н. Н. Жуки-дровосеки. Ч. 2.— В кн.: Фауна СССР: Насекомые жесткокрылые. М.— Л., 1940, т. 22.

Рязанцев В. Ф. Борьба с бытовыми насекомыми. М., 1972.

Тоскина И. Н. Насекомые, разрушающие произведения искусства и памятники архитектуры. М., 1966.

ХРАНЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ СТАНКОВОЙ И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ

1. Причины повреждения произведений живописи

Музеи представляют собой учреждения, в чьи задачи входят приобретение, показ и изучение произведений искусства. Вместе с тем одна из важнейших форм деятельности музеев — хранение экспонатов. Где бы ни находилось произведение, в запаснике или в экспозиции, на временной выставке или в стадии транспортировки, ему везде должны быть обеспечены условия, гарантирующие его сохранность. Однако очень часто музейные работники еще слишком узко понимают задачи хранения, ограничивая их защитой экспонатов от хищений и механических повреждений. В то же время определение, данное И. Э. Грабарем понятию «музейное хранение», или «консервация», включает в себя более широкий смысл. И. Э. Грабарь определил консервацию как совокупность специальных мер, направленных к улучшению условий, в которых находятся музейные коллекции, как умение создавать, исходя из физико-химических и технологических особенностей материалов, такие условия, которые обеспечили бы долговременную сохранность музейных ценностей. Процесс естественного старения экспонатов всегда имеет место, так как вещества, входящие в состав станковой и настенной живописи, подвержены постоянному изменению. Остановить этот процесс нельзя, но можно его замедлить, свести до минимума, для этого и необходимо создать нормальные условия хранения.

Сохранность и долговечность любого музейного объекта определяются прежде всего свойствами материалов, из которых он состоит, и средой, в которой он находится.

Произведения живописи — это многокомпонентные системы, состоящие из самых различных материалов. Каждый из этих материалов обладает своими физико-механическими и физико-химическими свойствами, по своему реагирует на условия, в которых он находится. Таким образом, создание необходимых условий хранения, или «музейного климата», становится важнейшей проблемой деятельности каждого музея.

Понятие «музейный климат» включает такие факторы, как температура, влажность, подвижность воздуха, его газовый и аэрозольный состав, естественное и искусственное освещение. Правильное сочетание этих компонентов создает ту оптимальную среду, которая необходима для нормального существования музейных коллекций.

Температурно-влажный режим. Основные факторы, влияющие на сохранность живописи — температура и влажность воздуха. Влажность воздуха характеризуется различными величинами; в музейной практике важен прежде всего показатель относительной влажности.

Относительная влажность воздуха (ОВВ) — это процентное отношение фактической насыщенности воздуха водяным паром к максимально возможному насыщению при данной температуре. Количество влаги в виде водяного пара, которое способен удерживать воздух, прямо пропорционально температуре среды. Воздух считается насыщенным, когда при

неизменной температуре он не может больше впитывать водяной пар. Относительная влажность насыщенного до предела воздуха равняется 100 %. Температура, при которой достигается 100 %-ная относительная влажность воздуха, называется температурой насыщения, или точкой росы. С понижением температуры способность воздуха удерживать в себе водяные пары уменьшается, при этом изменяется его влагоемкость и излишки пара конденсируются. Таким образом, температура и относительная влажность воздуха тесно связаны — колебание температуры влечет за собой изменение относительной влажности.

Обычным нарушением температурно-влажностного режима в музеях являются повышенная температура и недостаточная влажность во время отопительного сезона; летом и осенью, до начала отопительного сезона, наоборот, наблюдается избыток влажности при температуре, близкой к уличной. Единого режима во всех помещениях музея обычно также не бывает. Температура и особенно относительная влажность воздуха различны не только на разных этажах, но и в разных залах одного этажа, в помещениях фондов. Кроме того, температура и относительная влажность изменяются в течение суток, что особенно характерно для экспозиционных помещений.

В неотапливаемых музейных зданиях (к ним в основном относятся памятники культовой архитектуры с настенными росписями и некоторые здания дворцового типа) изменение температуры в интерьере в общих чертах повторяет изменение наружной температуры, хотя и в несколько сглаженной форме, а характер изменения влажности в помещении воспроизводит колебания наружной относительной влажности, которая может иметь довольно высокие значения (60—95%).

Температурно-влажностный режим внутри здания формируется и изменяется под влиянием ряда факторов. Прежде всего к ним относятся климатические условия местности: температура и относительная влажность наружного воздуха, их сезонные и суточные изменения — существенная причина колебаний температуры и относительной влажности внутри здания. Направление ветра, солнечная радиация, осадки — все это оказывает воздействие на температурно-влажностный режим помещения. Во многом он определяется строительно-конструктивными приемами и архитектурно-планировочным решением внутреннего пространства здания, его ориентацией и местом расположения.

Древние здания имеют, как правило, массивные стены, часто окружены наросшим культурным слоем, имеют заглубленные слабо и медленно прогреваемые подклеты, верхняя же часть здания (особенно барабаны), с более тонкими стенами, часто с поясом окон, прогревается и охлаждается значительно быстрее, что не может не влиять на состояние воздуха в верхней зоне памятника. Специфическое влияние на характер воздухообмена в зданиях дворцового типа оказывает внутренняя планировка с длинными анфиладами комнат, большими размерами помещений, значительной площадью остекления, способствующей в жаркое время года повышению, а в зимнее — понижению температуры в залах.

Солнечная радиация воспринимается зданием в большей или меньшей степени в зависимости от его ориентации, окраски стен и крыш. От теплофизических свойств строительных материалов, составляющих ограждающие конструкции здания (стены), от их теплопоглощающей способности, температуры и влажности кладки зависят скорость и интенсивность проникновения наружного воздуха внутрь помещения, а также его сезонные и суточные температурно-влажностные колебания.

Температурно-влажностный режим помещения тем стабильнее, чем лучше состояние сохранности здания, чем меньше наружного воздуха

и атмосферной влаги проникает в него через кровлю, окна, двери, чем удовлетворительнее гидроизоляция, препятствующая поступлению грунтовой и атмосферной влаги в кладку стен.

Температурно-влажностный режим зависит от того, как и какими средствами создается и поддерживается определенный уровень температуры и относительной влажности, иными словами, существует в здании музея или памятника архитектуры нерегулируемый режим или он поддерживается необходимыми техническими средствами.

В отапливаемых и в неотапливаемых зданиях на состояние воздушной среды оказывают существенное влияние и такие факторы, как количество посетителей, побывавших в музее за день, и проветривание. Пребывание большого количества людей в помещении значительно меняет в нем влажность и состав воздуха, а проветривание может в значительной степени изменить температурно-влажностный режим.

Влияние температурно-влажностных условий на сохранность живописи. Постоянный влагообмен между воздушной средой и материалом произведений живописи — фактор, в значительной степени определяющий их сохранность. Каждый структурный элемент живописи наряду с прочими физико-химическими свойствами обладает в той или иной степени гигроскопичностью, то есть способностью поглощать из воздуха влагу при одних условиях и отдавать ее при других. Количество поглощаемой или отдаваемой материалом влаги определяется его свойствами, а также температурой и относительной влажностью воздуха. Определенному сочетанию температуры и влажности воздуха соответствует равновесная влажность материала, то есть влажность, которую приобретает материал, находясь продолжительное время в воздушной среде с постоянной относительной влажностью и температурой воздуха.

Степень старения материалов во многом зависит от их влагосодержания. Оно же определяет интенсивность биоповреждения, деформации и разрушения живописи.

Изменение влагосодержания вызывает изменение линейных и объемных размеров материалов, что приводит к возникновению внутренних напряжений. Особенно опасно это проявляется в пограничных участках разных по гигроскопичности материалов, соединенных в одном объекте, например на границах красочного слоя с грунтом и грунта с доской. Влажность, как правило, ускоряет также процессы разрушения материалов, ведет к выцветанию красителей, повышает газо- и паропроницаемость гидрофильных материалов, оказывая тем самым косвенное воздействие на скорость химических реакций. Высокая относительная влажность (превышающая 70 %) — основная причина биоповреждения материалов.

Изменение температуры также вызывает линейные и объемные деформации произведений живописи, ведущие к их разрушению. Повышение температуры кроме того приводит к ускорению химических и многих биохимических процессов, увеличивает скорость диффузионных процессов, газо- и влагообмена, влияет на влагоемкость материалов. К существенному повреждению и разрушению материалов приводит и резкое понижение температуры, особенно когда это происходит во влажной атмосфере.

Таким образом, изменения температурно-влажностных условий — одна из наиболее серьезных опасностей для живописи. Поэтому основное правило, которое должно неукоснительно соблюдаться в музее — это сведение до минимума процесса влагообмена, то есть достижение термодинамического равновесия материалов для сохранения присущего им количества влаги.

Теснейшим образом связано с окружающей средой поведение живописи на деревянной основе. Если температура и относительная влажность

в помещении постоянны, то в досках основы устанавливается некоторое влажностное равновесие, способствующее сохранности живописи. Когда же окружающая среда меняется, в основе начинаются изменения, поскольку определенному сочетанию температуры и влажности воздуха соответствует определенная гигроскопическая влажность древесины. Древесина обладает различной влагоемкостью в разных частях ствола и по разному меняет линейные размеры при усушке в тангенциальном и радиальном направлениях. Различен влагообмен досок с торцевой стороны, со стороны с живописью и с оборотной стороны. Серьезные повреждения деревянных основ связаны с сезонными колебаниями. Причем, поскольку древесина реагирует на изменение влажности атмосферы лишь по истечении некоторого времени, разрушение часто может стать очевидным тогда, когда причины, вызвавшие его, давно миновали. Живопись на досках очень чувствительна к изменению атмосферных условий, так как малоэластичный красочный слой не способен следовать движению (разбуханию и сжатию) дерева. Вследствие этого связь между отдельными элементами произведения нарушается, в нем возникают трещины, появляются вздутия грунта и красочного слоя, отслаивание грунта от основы и красочного слоя от грунта.

Картины на холсте также содержат влагу, количество которой определяется окружающей средой. Так как красочный слой масляной живописи представляет собой водонепроницаемый барьер, на колебание относительной влажности прежде всего реагирует оборотная сторона произведения, то есть основа. Наименьшие изменения равновесной влажности живописи на холсте наблюдаются при изменении относительной влажности воздуха в области от 30 до 70 %. При этом равновесная влажность разных холстов изменяется по-разному. Различия во влагосодержании холста зависят от природы волокна, его первичной обработки, характера плетения; не замечена лишь зависимость влагосодержания от возраста холста. Колебания температуры и относительной влажности воздуха приводят к повторяющимся изменениям в натяжении холста, в результате чего его нити подвергаются механическому воздействию — происходит их истирание, обветшание и наконец разрушение. Кроме того, содержащаяся в волокнах нитей целлюлоза, поглощая с водой кислород, быстро окисляется, ткань темнеет, теряет эластичность, становится хрупкой и, разрушаясь, теряет способность удерживать красочный слой.

В живописи на холсте использовались и применяются сейчас клеевые, масляные и эмульсионные грунты. Наибольшей гигроскопичностью обладают клеевые, меньшей — эмульсионные грунты; наиболее гидрофобен масляный грунт, который по влагосодержанию близок красочному слою, и в диапазоне от 10 до 70% ОВВ практически не поддается действию влаги.

Экспериментальные данные показывают, что холст, грунт и красочный слой при одних и тех же значениях относительной влажности обладают различным влагосодержанием, а следовательно, по-разному реагируют на климатические изменения. Особенно пагубно для картины на холсте повышение ОВВ более чем до 70—75 %. Длительное пребывание в такой атмосфере быстро приводит к истлеванию холста, набуханию и загниванию клея, содержащегося в грунте, к образованию плесени. Часто плесень, образуемая обычно со стороны основы, проникает сквозь трещины в красочный слой и становится заметной на лицевой стороне картины. В результате этих процессов клей теряет свою силу, связь между грунтом и основой нарушается, возникают изломы грунта, которые, в свою очередь, передаются красочному слою, приводя к растрескиванию и расслоению живописи. Под действием влаги происходит изменение и оптических свойств лака: в нем образуется сеть мельчайших трещин, он становится

мутным, синее, потом белеет и теряет прозрачность. Повышенная относительная влажность вредна и для дублированных картин: между холстами образуются пузыри, приводящие в конце концов к сплошному отставанию подклеенного холста.

Повышение температуры до $+25-30^{\circ}\text{C}$ и сухость воздуха (ОВВ ниже 50 %) приводят к пересыханию волокон холста, отчего холст становится менее эластичным и менее прочным. Грунт делается хрупким и ломким, вызывая повреждение красочного слоя.

Следствием неудовлетворительного температурно-влажностного режима в памятниках архитектуры, когда в интерьере и в стенах здания идут активные процессы водопоглощения и испарения, перехода влаги из одного состояния в другое, являются повреждения настенной живописи. Одна из основных причин изменения с течением времени механических свойств штукатурок — сезонные колебания температуры и влажности воздуха, во время которых штукатурка попеременно то увлажняется, то высыхает. В результате миграции влаги в стене происходят перенос солей, нарушение внутренних связей и разрушение структуры штукатурки, что в конечном счете и приводит к понижению ее механической прочности.

Живописный слой и находящаяся под ним штукатурка в период повышенной влажности воздуха и стены сильно насыщаются влагой, набухают, увеличиваясь в объеме. При этом происходит изменение их теплопроводности, уменьшается воздухопроницаемость, понижается механическая прочность, связующее живописи размягчается или растворяется, происходят шелушение и распыление красочного слоя. Органические связующие, применяемые в настенной живописи, представляют собой белковые продукты (желток яйца, животный клей, пшеничный отвар) или полисахариды (камеди). Под влиянием повышенной влажности воздуха они подвергаются физико-химическим и биологическим изменениям, теряют первоначальные качества, становясь в этих условиях хорошей питательной средой для микроорганизмов.

Разрушение настенных росписей (помимо поражения биологическими агентами) можно разделить на две группы. К первой относятся разрушения, обусловленные деструкцией и вымыванием минерального вяжущего — карбоната кальция во фреске и органического клеевого связующего в клеевой живописи, что в конечном счете приводит к разрыхлению красочного слоя, утрате его связи со штукатуркой и распылению пигментов. Ко второй группе относятся разрушения, вызываемые расклинивающим действием влаги, понижающей прочность связи между штукатуркой и красочным слоем, в результате чего происходят жесткое, деформированное шелушение и отставание крупных фрагментов красочного слоя (темперная живопись). Насыщение водой вызывает не только механическое разрушение живописи, но и более сложные физико-химические процессы. Если в почве или в стенах здания концентрируются растворимые соли, например сульфаты и нитраты, то при повышенной влажности стен они перемещаются и, пройдя через штукатурку, выступают на поверхность живописи, где кристаллизуются, вызывая механическое повреждение красочного слоя.

Как и в других случаях, особенно пагубное влияние на настенную живопись оказывают резкие колебания влажности. С уменьшением влажности воздуха и испарением влаги из стен штукатурка и живописный слой пересыхают, сокращаются в объеме. Особенно страдает при этом красочный слой, который начинает деформироваться, отходить от основы, осыпаться. Подобные разрушения можно наблюдать во многих памятниках самых различных климатических зон. Хорошо известно также пагубное влияние на живопись замораживания, действующего быстро и разрушительно: штукатурка слабеет, разлагается и отслаивается от стены под

распирающим действием воды, переходящей в твердое состояние. Большие колебания температуры — чередование замерзания стен ночью и нагревания солнцем днем — ведут к необратимому разрушению штукатурки.

Большое влияние на сохранность живописи оказывают не только температура и влажность воздуха, но и его движения в помещении. Большая подвижность воздуха разрушает живописный слой. При его малой подвижности могут образовываться неветилируемые зоны с застойным воздухом. При отсутствии или недостаточной вентиляции в верхних частях особенно церковных зданий у сводов и в барабанах скапливается воздух, насыщенный влагой, проникающей в помещение с инфильтрационным воздухом и вносимый посетителями.

Нормы температуры и относительной влажности. Рекомендуемые ниже параметры температуры и относительной влажности воздуха, обеспечивающие надежную сохранность живописи, выбраны на основе изучения процессов, сопровождающих высыхание гигроскопических материалов, а также исходя из учета условий, неблагоприятствующих развитию микроорганизмов (см. часть третью).

Для залов музеев и картинных галерей рекомендуется температура в пределах $+17—21^{\circ}\text{C}$. Учитывая особенности материалов живописи и возможность их биоповреждений, оптимальное значение относительной влажности воздуха целесообразно ограничить пределом 50—65 %, а для кондиционируемых помещений — более узкими значениями — 50—55 %.

Уровень температуры и относительной влажности должен быть одинаков для всех помещений музея, чтобы при перемещении экспонаты не испытывали изменений режима. Необходимо также свести к минимуму суточные колебания относительной влажности: их величина не должна превышать 5 %.

Оптимальные параметры температуры для настенной живописи составляют $+12—15^{\circ}\text{C}$ для зимы и $+18—22^{\circ}\text{C}$ для лета, относительной влажности — 50—65 % круглогодично. Основным критерием выбора этих величин является требование не допустить замерзания красочного слоя и уменьшить возможность конденсации влаги на нем.

Подвижность воздуха в непосредственной близости от произведений искусства не должна превышать 0,1—0,3 м/сек.

Свет и сохранность живописи. Свет — один из тех факторов, которые непосредственно влияют на сохранность картин. Без света в темном помещении покровные масляно-лаковые пленки и масло, на котором стерт краски, сильно желтеют, вызывая общее потемнение живописи. Краски, содержащие свинец, например свинцовые белила, темнеют под влиянием серосодержащих газов; особенно интенсивен этот процесс в темном помещении. Свет же восстанавливает цвет почерневших свинцовых красок. В темном помещении интенсивнее идет развитие микроорганизмов — биодеструкторов. Поэтому все помещения музея, в том числе и запасники, должны быть достаточно светлыми.

В то же время свет может играть и отрицательную роль в сохранности экспонатов, причем вызываемые им разрушения бывают столь значительны, что не учитывать его влияния было бы ошибочным.

Источниками освещения в помещениях, где экспонируются произведения живописи, служат естественный свет, лампы накаливания и люминесцентные лампы. Спектральный состав излучения этих источников включает три зоны: ближнюю ультрафиолетовую (УФ) — 315—400 нм, видимую — 400—760 нм и ближнюю инфракрасную (ИК) — 760—2000 нм. В пропорциональном отношении эти зоны излучения для каждого вида источников света различны, чем обусловлено и их различное воздействие на произведения живописи.

Отрицательное воздействие света на живопись складывается главным образом из двух моментов — фотохимических реакций, протекающих в веществе в результате перехода поглощенной им энергии света в химическую энергию, и нагрева, являющегося следствием перехода энергии света в тепловую энергию. Наибольшее разрушающее действие на материалы живописи оказывают богатые коротковолновым излучением естественный свет и люминесцентные лампы; наименьшее поражение вызывают лампы накаливания, в которых преобладает длинноволновое излучение. Разрушительная способность естественного света при его непосредственном действии в 13—14 раз, а при экранировании обычным стеклом в 5,5—6,5 раз выше, чем у ламп накаливания. Люминесцентные лампы различных типов в зависимости от излучаемой доли коротковолновой радиации обладают разрушительной способностью в 1,6—6 раз большей, чем лампы накаливания.

Отрицательное воздействие света на произведения живописи определяется не только его спектральным составом, но и интенсивностью облучения, а также во многом зависит от времени облучения, от температуры и относительной влажности воздуха помещения, от присутствия в воздухе химически активных газов.

Загрязнили воздуха. Большое влияние на сохранность музейных экспонатов оказывает состав воздуха. Воздух городов загрязнен газами, дымом и пылью, которые, проникая в музейные здания, отрицательно сказываются на сохранности экспонатов.

Сернистый газ SO_2 , образующийся преимущественно при сгорании угля и кокса и в меньшей степени бензина, разрушает бумагу, вызывает обесцвечивание некоторых пигментов. При соединении с водой он образует сернистую кислоту, которая, взаимодействуя с влагой атмосферы и кислородом воздуха, превращается в серную кислоту. Находящаяся в воздухе серная кислота, оседая на предметах, поражая химически нестойкие материалы, попадая в трещины красочного слоя, активно разрушает живопись.

Аммиак NH_3 — газ, легко растворимый в воде; раствор имеет щелочную реакцию. Реагируя с находящейся в атмосфере сернистой кислотой, аммиак превращается в сульфат аммония. Будучи гигроскопичным, сульфат аммония играет главную роль в посинении лака на картинах, а также в разрушении картона.

Сернистые и аммиачные соединения губительно действуют на многие краски: свинцовые белила, неаполитанскую желтую, желтый и красный хром, медные зеленые и другие. От сернистого аммония свинцовые белила становятся черными. Очень вредны серные газы для хлопка и льняного полотна.

Сернистый водород (сероводород) H_2S образуется в городе в результате деятельности промышленных предприятий, в сельской местности — в результате биологической активности болот, мелких озер и т. д. Значительное количество сероводорода может выделяться резиной и другими веществами, которые используются при изготовлении витрин. Сероводород поражает серебряные оклады, а реагируя с медью и свинцом, вызывает их потемнение. Свинцовые белила становятся от сероводорода красно-коричневыми, сурьмяные краски буреют.

Озон O_3 и двуокись азота NO_2 обесцвечивают краски, разрушают нестойкие лаки из натуральных смол.

Наличие поблизости от музея промышленных предприятий, выделяющих хлор или пары соляной кислоты, также вредно сказывается на музейных экспонатах.

Большой вред приносят аэрозоли — крошечные твердые частицы, остающиеся взвешенными в неподвижном воздухе. Соприкасаясь с поверхностью живописи, они пристают к ней, образуя слой грязи, который

невозможно стереть. В городах это главным образом дым, состоящий из сернистого газа, сульфата аммония и частиц угля, образующихся при неполном сгорании топлива и легко прилипающих к поверхности благодаря некоторому содержанию смолистого вещества.

Содержащаяся в воздушной среде пыль состоит главным образом из мелких частиц почвы и других веществ органического и неорганического происхождения, попадающих в помещение через двери, окна, отверстия вентиляторов и заносимых в музей на ногах посетителей. Пыль обладает способностью проникать сквозь незначительные щели в шкафы и витрины и благодаря своей тяжести оседать на горизонтальных и наклонных поверхностях. Более крупные частицы пыли, касаясь острыми краями живописной поверхности, вызывают мельчайшие, вначале незаметные царапины. Попадая на картину, пыль прилипает к ее поверхности, проникая в мельчайшие трещины лака и красочного слоя. Вредное действие пыли усиливается при наличии в ней копоти и перегоревших частиц самой пыли. Под действием тепла, излучаемого отопительными приборами, пыль становится клейкой и сильнее прилипает к картинам. Это затрудняет ее удаление простым смахиванием и заставляет прибегать к нежелательным промывкам. Значительным бывает скопление пыли с оборотной стороны картин, где она даже при нормальной влажности благоприятствует развитию и распространению спор плесневых грибов и бактерий.

В приморских районах с брызгами морской воды в воздух попадают хлористый натрий и небольшое количество других солей, которые в виде мельчайших частиц проникая в помещение, осаждаются на поверхности живописи. Из-за гигроскопичности соли это приводит к концентрации влаги на поверхности живописи.

Механические повреждения. Очень опасны для картин различного рода механические повреждения, являющиеся следствием неосторожного или неумелого обращения с ними. В музеях постоянно производятся переноска, перевеска, упаковка, перевозка и другие перемещения экспонатов. Если это делается неквалифицированными работниками, всегда возможны нанесения экспонатам различных травм. Наиболее подвержены механическим повреждениям картины на холсте. От толчков, грубых прикосновений, ударов на картине остаются вмятины, продавленности, иногда могут образоваться разрывы холста. Одним из обычных повреждений красочного слоя является сферический и паутинообразный кракелюр, образующийся на месте удара, осыпи и утраты красочного слоя и грунта. Распространенным повреждением живописи являются царапины на красочном слое. Аналогичные повреждения происходят и при неправильном размещении картин в запасниках, например при хранении на стеллажах без разделителей, когда картины составлены штабелями и т. д.

Сломы красочного слоя возникают и в результате неправильной накатки картин на вал и неквалифицированной натяжки на подрамник. Плохой, неверно сделанный подрамник также является одной из причин, влияющих на сохранность картин.

Описание сохранности произведений. Состояние сохранности музейных экспонатов необходимо точно и подробно фиксировать в различного рода музейной документации. В том случае, когда речь идет о вновь поступившем в музей произведении, первые документы, где фиксируются состояние и повреждения предмета, — это акт поступления и книга поступления. Более подробное и детальное описание сохранности заносится в инвентарную книгу в графу «сохранность».

Описание сохранности картины делает хранитель совместно с реставратором. Для картин, выполненных на холсте, описание делают в следующем порядке:

1. Подрамник. Указывают особенность конструкции: раздвижной подрамник или глухой, имеются ли или отсутствуют колки, скосы, перекладины, крестовины и т. д.

2. Холст. Указывают, дублирована ли картина и каковы состояние дублировки, состояние кромок; имеются ли прорывы холста, вмятины, каково натяжение холста на подрамник, нет ли деформации холста от неверной натяжки; если есть — указывают в каком месте. Отмечают наличие загрязнений холста (масляных пятен, грязи, пыли и прочее), надписей, наклеек, печатей.

3. Красочный слой и грунт. Указывают технику живописи (масляная, темперная), различные виды кракелюра, расслоение красочного слоя, осыпи, утраты, вздутия, отставание красочного слоя от грунта, царапины и потертости красочного слоя — места их расположения и размеры; загрязнение поверхности и следы реставраций.

4. Состояние защитного слоя.

Описание живописи на доске начинают с описания доски, включая определение древесины, указывают расположение, наличие или отсутствие шпонок и других конструктивных элементов, повреждения доски и состояние паволоки. Затем описывают сохранность грунта, красочного и защитного слоев.

Реставратор обязан регулярно проводить осмотр произведений, находящихся в экспозициях. Периодичность таких осмотров определяется условиями хранения в каждом музее, но проводятся они не реже одного раза в месяц. В музее должен быть заведен специальный журнал, в котором фиксируют все изменения состояния экспонатов с указанием даты осмотра и причин, приведших к ухудшению сохранности. Такие же журналы необходимо иметь и для регистрации осмотра экспонатов, хранящихся в запасниках. При выдаче картин на выставки или с другими целями составляют акты с подробным описанием сохранности произведений в момент их выдачи и после возвращения в музей.

Любое повреждение экспоната в музее должно сразу фиксироваться в дефектных актах; одновременно должны приниматься меры к ликвидации причин, вызывающих эти повреждения.

2. Создание оптимального режима хранения

Главную роль в создании необходимого режима хранения живописи играют само здание, в котором она находится, и его техническое оборудование. Следовательно, правильная эксплуатация здания — залог нормального хранения экспонатов.

Наибольший вред зданию приносит влага. Поэтому надо особенно следить за тем, чтобы в подвалах и вокруг здания не скапливались грунтовые воды, которые из-за неисправности гидроизоляционных систем могут подняться в стенах здания на высоту 2—2,5 м от уровня земли. Для этого необходимо вокруг здания устраивать наружный дренаж, а чтобы в здание не попадали атмосферные осадки, необходимо своевременно проводить ремонт кровли, желобов, карнизов, водосточных труб. Необходимо также ежемесячно проверять исправность водопроводной и канализационной систем.

В памятниках архитектуры, где экспонируется живопись (особенно в церковных зданиях), остекление лучше делать двойным, установив вторые рамы и предусмотрев возможность их открывания для проветривания. Входные двери лучше сделать с двойным тамбуром. Нужно также постоянно заботиться о том, чтобы в зимнее время как можно меньше тепла выходило из помещения наружу, чтобы в помещении была возможно более

равномерная температура в течение суток даже при прекращении отопления, для чего воздухообмен должен быть умеренным. Летом часто возникает перегрев воздуха в стеклянных перекрытиях музейных зданий. Чтобы избежать этого, желательна усиленная вентиляция перекрытий. Допустимо и естественное их проветривание путем открывания рам, но при этом надо следить, чтобы дождевая влага не попала внутрь перекрытия. В холодное время года необходимо следить, чтобы между стеклами перекрытия не образовалось скопления влаги от контакта теплого воздуха со стеклом. В дождливые дни и в зимний период неотапливаемые здания-памятники должны быть закрыты для посетителей.

Помещения, отводимые для хранения фондов, должны быть светлыми, сухими, хорошо вентилируемыми. Все подсобные помещения (столовые, буфеты, туалеты и прочее) должны быть хорошо изолированы от экспозиционных залов и запасников. Реставрационные и прочие мастерские, фотолабораторию необходимо размещать в отдельных и хорошо вентилируемых помещениях.

Отопление. Отопительно-вентиляционные системы играют первостепенную роль в создании нормального температурно-влажностного режима музейного здания, для чего оно должно быть оборудовано системами центрального отопления, приточно-вытяжной и механической вентиляцией с подогревом и увлажнением воздуха в приточных камерах или установками для кондиционирования воздуха.

Схема системы отопления зданий музеев выбирается в зависимости от архитектурно-планировочных решений сооружения и климатического района местности, в котором оно расположено. Для вновь строящихся музеев рекомендуется горизонтальная проточная система отопления с пофасадным автоматическим регулированием, не допускающим перегрева воздуха, и с нагревательными приборами, оборудованными устройствами для регулирования теплоотдачи. В случае отключения здания музея от ТЭЦ в переходные периоды года заданную температуру и относительную влажность должны обеспечить автономные электронагревательные приборы.

В зданиях с водяным отоплением следует применять чугунные или стальные штампованные или листотрубные радиаторы и конвекторы, а также греющие бетонные панели. Расположение нагревательных приборов должно быть удобным. В залах с боковым светом их устанавливают в нишах под окнами. Такая установка не занимает полезной площади стен и позволяет избежать непосредственной близости нагревательных приборов к экспонатам. Нагревательные приборы следует декорировать съемными или приставными решетками, на которых может быть установлен местный увлажнитель. В залах без оконных ниш (с верхним светом) устанавливать батареи у стен нельзя, так как на картины снизу будет действовать тепловое излучение. Наиболее простой способ размещения нагревательных приборов в этом случае — установка их в центре зала. Необходимо следить за чистотой батарей, протирая их влажными тряпками, так как пыль, смягчаясь от тепла, налипает на батареи.

При электрическом отоплении допускается применение высокотемпературных (температура поверхности свыше $+70^{\circ}\text{C}$) и низкотемпературных (до $+70^{\circ}\text{C}$) электронагревательных теплоемких приборов. Применение в зданиях музеев нетеплоемких приборов не допускается.

Большое значение для создания нормального температурно-влажностного режима имеет срок начала и окончания отопительного сезона. Начинать отопление помещений музея следует возможно раньше осенью и заканчивать возможно позже весной. Повышение температуры после начала отопительного сезона и ее снижение в конце сезона должны идти

постепенно, ежедневно увеличиваясь (или понижаясь) примерно на 1 °С, не нарушая при этом установленных норм.

Вентиляция. Обмен воздуха (подача и удаление) должен быть приспособлен к специфике музея и устроен так, чтобы обеспечить в нем оптимальные температурно-влажностные условия. Вентиляция в экспозиционных залах может проводиться по схемам «сверху—вниз», «сверху—вверх», «сверху—вниз и вверх» (однозональный приток, двухзональная вытяжка), «сверху—вниз и вбок» (при условии создания подпора в экспозиционном зале).

Приточные камеры должны быть оборудованы секциями подогрева, увлажнения и очистки воздуха. Воздух, подаваемый в помещения, должен быть определенной температуры и влажности, очищен от всех загрязнений (если в помещение будет поступать загрязненный воздух, вентиляция принесет не пользу, а вред). Для очистки воздуха в музеях нельзя применять масляные фильтры или фильтры из стеклоткани, рекомендуются фильтрующие материалы ФПП (фильтры Петрянова).

Музейная вентиляция должна быть активной, но безвредной для экспонатов, которые не должны испытывать механического воздействия от движения воздуха, что зависит от скорости и направления воздушных потоков. Скорость воздуха в приточных и вытяжных отверстиях не должна превышать 1 м/сек., а размещение приточных отверстий и способ подачи воздуха в экспозиционные залы должны быть таковы, чтобы подвижность воздушной среды в зоне расположения экспонатов не превышала 0,2 м/сек.

Воздуховодные каналы и вентиляционные отверстия должны быть расположены таким образом, чтобы поток воздуха, попадаемый в залы, рассеивался вдалеке от экспонатов. Продухи, расположенные в нижней части стены, следует снабдить козырьками. Открывая эти козырьки, можно регулировать количество подаваемого воздуха, при этом их верхняя крышка и выдвигающиеся боковые стенки направят поток воздуха к центру зала, что защитит картины от непосредственного обтекания воздухом. Наиболее безопасно во всех отношениях размещение воздуховодных каналов под полом с вытяжными отверстиями в центре зала выше уровня пола.

Оборудование приточных и вытяжных систем вентиляции, кондиционирования воздуха и воздушного отопления должно быть обеспечено устройствами для шумоглушения и звукоизоляции и должно размещаться в изолированных помещениях — в технических этажах или снаружи здания. Каждое ответвление воздуховодов, обеспечивающих вентиляцию отдельных экспозиционных залов, должно быть оборудовано огнезадерживающим клапаном.

В музеях, расположенных в районах с расчетной зимней температурой наружного воздуха до —20 °С, следует предусматривать в вестибюлях дополнительные нагревательные приборы для возмещения теплопотерь от проникновения холодного наружного воздуха при открывании наружных дверей, а в зданиях, расположенных в районах с расчетной зимней температурой воздуха ниже —20 °С, следует предусматривать воздушно-тепловые завесы в тамбурах входных дверей.

Определение количества тепла, влаги и углекислого газа, выделяемых посетителями музейных залов, ведется в соответствии с данными таблицы 26, а кратность воздухообмена в помещении музеев — согласно полученным расчетным данным по таблице 27.

При отсутствии приточно-вытяжной механической вентиляции для периодического проветривания помещения допускается установка оконных вентиляторов, работающих на приток и вытяжку. Для очистки поступающего снаружи воздуха применяют марлевые фильтры, которыми загораживают окна вентиляторов; марлю меняют по мере загрязнения.

Проветривание. При отсутствии в музее системы приточной вентиляции одним из основных средств, поддерживающих температурно-влажностный режим в помещении, является проветривание через окна, форточки, фрамуги.

Сотруднику музея, наблюдающему за режимом, всегда должно быть ясно, с какой целью проводить проветривание: необходимо ли понизить относительную влажность, или повысить, удержать ее на имеющемся уровне, или просто освежить воздух. Поэтому перед проветриванием необходимо измерить температуру, относительную и абсолютную влажность воздуха в помещении и снаружи * и, сопоставив их значения внутри и вне музея, определить возможный результат проветривания.

У наружного воздуха, попавшего в помещение, изменяется не только температура, но и относительная влажность. Он нагревается или охлаждается до температуры воздуха помещения, и его относительная влажность соответственно понижается или повышается. Если абсолютная влажность воздуха помещения выше абсолютной влажности наружного воздуха, проветривание понизит относительную влажность в помещении; если же абсолютная влажность внутри ниже абсолютной влажности воздуха снаружи, проветривание повысит влажность. Чем меньше разница между этими двумя величинами, тем дольше допустимо проветривание **. Если между абсолютной влажностью внутри и вне помещения большая разница, проветривать надо очень осторожно. Рекомендуется опустить шторы, что способствует более медленному поступлению наружного воздуха.

Длительность проветривания определяется состоянием режима, объемом помещения, количеством посетителей. Более интенсивное проветривание должно быть в залах, через которые проходит основной поток посетителей, где останавливаются экскурсанты.

Проветривать музейные помещения нужно весной, летом и осенью. Начинать проветривание надо в начале весны. В середине весны проветривают интенсивнее утром и несколько раз в течение дня. Если с прекращением отопления относительная влажность в музее повышается, следует, сообразуясь с состоянием наружного воздуха, интенсивнее проветривать помещение. Летом следует проветривать утром одновременно с сырой уборкой помещения и несколько раз в течение дня. С наступлением осени дневные проветривания постепенно сокращаются, с середины осени остаются только проветривания по утрам, а с наступлением зимы прекращаются вовсе. Зимой проветривать нельзя, так как холодный воздух, попав в помещение и нагреваясь до температуры воздуха внутри, понизит и без того низкую относительную влажность ***.

Зимой, когда относительная влажность в помещениях музея понижается, для увлажнения воздуха устраивают естественное испарение воды из открытых сосудов — ванночек из оцинкованного железа, устанавливаемых на приборы отопления. В ванночки наливают чистую воду, в которую для предупреждения распространения спор плесени добавляется марганцовокислый калий (до бледно-розового цвета). В ванночки помещают хлопчатобумажную ткань, один край которой свободно спускается на батарею. Ванночки следует регулярно мыть, а ткань стирать.

* Снаружи относительную влажность лучше всего определять аспирационным психрометром.

** Чтобы в процессе проветривания в какой-то мере затруднить проникновение в помещение пыли и сажки, находящихся в воздухе, надо установить в форточках марлевые экраны.

*** Условия и правила проветривания неотапливаемых зданий-памятников имеют некоторую специфику и изложены в методике, разработанной ВНИИР.

Нельзя проводить увлажнение путем распыления воды с помощью пылесоса или разбрызгивания ее по полу, это не дает положительного эффекта, а способствует кратковременному, часто резкому скачку относительной влажности.

Кондиционирование воздуха. Нормальный и стабильный климатический режим помещения может быть создан путем кондиционирования воздуха. Установка кондиционирования воздуха — это комплекс разнообразных устройств и приборов для обработки воздуха — очистки его от пыли и газов, нагревания и охлаждения, осушения и увлажнения. Эти установки бывают двух видов — централизованные, предназначенные для кондиционирования воздуха в одном крупном или в нескольких небольших помещениях, когда обработка воздуха происходит извне и доведенный до нужных кондиций воздух поступает в определенное помещение по специальным каналам, и местные, предназначенные для отдельных, сравнительно небольших залов, когда обработка воздуха осуществляется в компактном агрегате, находящемся непосредственно в обслуживаемом помещении.

Выпускаемые отечественной промышленностью местные кондиционеры рассчитаны на поддержание заданной температуры и не регулируют относительную влажность, которая в зависимости от изменения температуры может меняться в пределах от 30 до 60 %. Центральная система кондиционирования регулирует температуру, понижая ее летом и повышая зимой; регулирует влажность воздуха и очищает его.

При устройстве кондиционирования следует обращать внимание специалистов на особенности его назначения в музеях, где помимо всех прочих функций оно должно создавать и поддерживать единообразную температуру между потолком и полом и не допускать нежелательных температурных колебаний, обеспечивать вентиляцию и циркуляцию воздуха со скоростью, не вызывающей нежелательные воздушные потоки. Система кондиционирования должна работать круглые сутки, а воздух, вводимый в циркуляцию прибором для кондиционирования, должен быть предварительно хорошо отфильтрован. При соблюдении перечисленных условий система кондиционирования даст максимальные преимущества, обеспечит лучшую сохранность экспонатов, повысит чистоту помещения и эффективность работы обслуживающего персонала.

Измерительные приборы. Для создания оптимального режима хранения необходимо знать состояние температуры и влажности в помещениях музея. Наблюдения ведутся с помощью метеорологических приборов: психрометров, волосных гигрометров, гигрографов и термографов.

Гигрограф М-21 (с суточным или недельным заводом часового механизма) фиксирует изменение относительной влажности от 30 до 100 % при температуре воздуха от -30° до $+45^{\circ}$ °С. Термограф М-16 (суточный или недельный) фиксирует изменение температуры в пределах от -35° до $+45^{\circ}$ °С. Гигрографы и термографы удобны тем, что, фиксируя на графике колебания относительной влажности и температуры, они создают ясную картину изменения температурно-влажностного режима. Эти приборы требуют бережного обращения, нужно внимательно следить за их работой и один-два раза в год проверять на метеостанции, вовремя ремонтировать.

Следует помнить, что вышеназванные приборы не являются абсолютно точными. Доверять их показаниям можно лишь после того, как они будут сверены с показаниями аспирационного психрометра. Если аспирационный психрометр покажет большую или меньшую относительную влажность, чем гигрографы, разницу в показаниях следует принять как поправку и прибавлять или вычитать ее из показаний этих приборов. Выведенные с помощью аспирационного психрометра поправки к работе всех имеющихся

в музее приборов должны обязательно учитываться лицом, проводящим наблюдение.

Одним из наиболее употребимых и надежных способов измерения влажности воздуха является психрометрический способ, на основе которого работают бытовые и аспирационные психрометры. В результате испарения воды с влажной ткани, обернутой вокруг резервуара, входящего в состав психрометра жидкостного термометра, последний охлаждается и показывает температуру меньшую, чем расположенный рядом сухой термометр, показывающий фактическую температуру воздуха. Если разница в показаниях увлажненного и сухого термометров значительна, процесс испарения протекает интенсивно, что характерно при низкой относительной влажности. При высокой относительной влажности разница в показаниях термометров незначительна, а в насыщенной влагой атмосфере испарение не происходит, и поэтому показания обоих термометров будут одинаковы. Относительная влажность в таком случае равна 100 %, то есть наступила точка росы.

Для ежедневных наблюдений в музеях целесообразно использовать бытовые психрометры ПБУ-1М и другие. Нужно, однако, помнить, что недостатком этих приборов является зависимость их показаний от скорости, с которой воздушный поток обтекает резервуар смоченного термометра. Поэтому, чтобы получить максимально точные показания, при работе с этими приборами необходимо самым тщательным образом соблюдать ряд правил.

1. Необходимо правильно расположить психрометр в экспозиционном зале или помещении фондов. Удобнее всего поместить прибор в дверном проеме между двумя залами или вообще там, где идет нормальное движение воздуха. Вешать прибор в местах, где нет циркуляции воздуха, нельзя, так как застой воздуха вокруг влажного термометра создает атмосферу повышенной влажности, и термометр дает неверные показания. Следует избегать действия на прибор источников тепла, попадания прямых солнечных лучей. Психрометр подвешивают на такой высоте, чтобы ртутные шарики находились на уровне глаз наблюдателя, а не его рта и носа, когда дыхание может изменить температуру.

2. Сам прибор и батист, которым обернут шарик увлажненного термометра, должны всегда быть чистыми.

3. В трубку наливают только дистиллированную воду.

4. Батист для всех используемых в музее приборов должен быть одинакового размера. Шарики термометра обертывают батистом так, чтобы края батиста только на $1/4$ шарика заходили друг на друга. Перевязывают батист на 1 см выше ртутного шарика, нижнюю часть стягивают не очень туго, чтобы не мешать тяге воды.

Бытовые психрометры должны быть установлены в каждом зале, поскольку в разных помещениях одного и того же здания разница в климате бывает часто очень значительной. Контрольные наблюдения за режимом и проверку бытовых психрометров и гигрометров рекомендуется проводить раз в неделю.

Лучшим метеорологическим прибором, позволяющим с максимальной точностью определять температуру и относительную влажность воздуха, является аспирационный психрометр — переносный прибор, позволяющий производить контрольные измерения в любых помещениях. По нему контролируют работу всех остальных использующихся в музее приборов. Поэтому психрометр такого типа всегда должен быть в распоряжении музея.

Аспирационный психрометр снабжен вентилятором, который приводится в действие либо пружинным заводом (психрометр МВ-4М), либо электромотором (психрометр М-34). С помощью вентилятора создается равномерное движение воздуха с постоянной (2 м/сек.) скоростью около шариков термометров, находящихся внутри никелированных трубок. Перед тем как завести вентилятор, батист на термометре смачивают дистиллированной водой с помощью резиновой груши с пипеткой. Смачивание производят очень аккуратно, с тем чтобы вода лишь намочила батист и не пролилась на стенки трубки, что может вызвать ошибку в определении влажности.

При проведении нескольких измерений механизм вентилятора каждый раз заводят осторожно и равномерно до отказа, а батист смачивают через небольшие промежутки времени, так как в очень сухом воздухе через 10 минут вентиляции батист высыхает. Отсчет по термометрам производят через 4 минуты после смачивания батиста и полного завода вентилятора.

Прибор следует тщательно оберегать от порчи, хранить в футляре в сухом отапливаемом помещении, предохраняя от сильного нагревания; оси часового механизма необходимо чистить и смазывать два-три раза в год.

При проведении наблюдений по бытовым и аспирационным психрометрам снимают показания увлажненного и сухого термометров, высчитывают разность их показаний и по психрометрической таблице определяют относительную влажность. Точность измерения относительной влажности зависит от точности измерения температуры. Ошибка в чтении температуры сухого термометра на 1 °С приведет к неверному определению относительной влажности. Снятие показаний психрометров должно производиться строго в одно и то же время два раза в день — до открытия музея для посетителей и перед самым закрытием музея или после его закрытия. Лучше всего, чтобы все наблюдения вел один, специально проинструктированный работник музея.

Результаты наблюдений заносятся в специальную тетрадь или журнал, в которой помимо записи температуры и относительной влажности следует иметь графу, где записываются наружная температура и атмосферные условия (дождь, туман, снег), что дает возможность судить о степени чувствительности отдельных частей здания к переменам погоды (см. табл. 29).

Для измерения скорости движения воздушных потоков от 0,05 до 5 м/сек. используют термоэлектроанемометр типа ТА-ЛИОТ, крыльчатым анемометром АСД-3 можно измерять скорость воздуха у вытяжных решеток.

Определение допустимого количества посетителей. Для поддержания нормального режима в музеях, располагающих только естественной вентиляцией помещений, необходимо строго регулировать количество посетителей и время их пребывания в залах. При расчете количества посетителей следует исходить из того, что каждый человек выделяет в окружающую среду тепло и влагу.

Экспериментальные исследования показали, что температура в зале через небольшой промежуток времени (в зависимости от объема зала, количества и времени пребывания в нем посетителей) после того, как посетители покидают зал, приобретают значение, близкое к первоначальному, тогда как относительная влажность воздуха в зале увеличивается. Объясняется это тем, что тепло интенсивно поглощается стенами, влага же остается в воздухе помещения значительно дольше. Поэтому критерием в определении количества посетителей служит верхний допустимый предел относительной влажности воздуха в зале.

Расчет количества посетителей (n) производится по следующей формуле *:

$$n = \frac{v(d_b - d_n) \cdot k \cdot j \cdot 60}{z \cdot g \cdot 1000},$$

где v — объем зала в м^3 ;
 d_n, d_b — соответственно начальное и конечное влагосодержание воздуха в зале, г/кг ;
 k — кратность воздухообмена в зале, принимается равной 1 раз в час;
 j — объемный вес воздуха в кг/м^3 ;
 z — время пребывания посетителей в зале в минутах;
 g — количество влаги, выделяемое в час одним посетителем в г/час .

Величины n и z в этой формуле взаимосвязаны. В том случае, если известно, что для обозрения данного зала затрачивается z минут, то можно определить количество посетителей, которые могут одновременно находиться в зале данного объема.

Для одновременно находящихся в зале организованных экскурсантов определять время возможного пребывания без нарушения температурно-влажностного режима следует по формуле:

$$z = \frac{v(d_b - d_n) \cdot k \cdot j \cdot 60}{n \cdot g \cdot 1000}$$

Разработан и более простой табличный метод определения количества посетителей и времени их пребывания в экспозиции (см. табл. 28).

Для пользования таблицей необходимо выполнить следующие операции, позволяющие вычислить время пребывания заданного числа посетителей в экспозиции.

1. Определить начальные температуру (t_n) и относительную влажность (ϕ_n) воздуха перед входом посетителей в зал (по психрометру или другим измерительным приборам) и найти соответствующие им значения в таблице.

2. Найти в графе «объем экспозиционного зала» значение, соответствующее объему рассматриваемого зала.

3. В графе «количество посетителей» подобрать число, соответствующее конкретной ситуации.

4. На пересечении граф, соответствующих объему зала и количеству посетителей, определить время допустимого пребывания людей в экспозиционном зале.

П р и м е р. В экспозиционном зале объемом 300 м^3 начальная температура воздуха $+25^\circ\text{C}$, относительная влажность 40% . В зал вошли две экскурсионные группы по 25 человек. Требуется определить допустимое время пребывания посетителей в зале, в течение которого величина относительной влажности воздуха не превысит 60% .

Находим значение $t_n = +25^\circ\text{C}$, $\phi_n = 40\%$ и соответствующее этим значениям количество посетителей — 50 человек. На пересечении горизонтальной строки с числом посетителей и вертикальной графой, соответствующей заданному объему зала (300 м^3), читаем допустимое время пребывания данного количества посетителей в зале, равное 30 минутам.

При помощи таблицы легко решить и обратную задачу, то есть определить допустимое количество посетителей, если известно время, необходимое для осмотра экспозиции.

Эксперименты, проведенные в залах, показали, что между экскурсионными группами, находящимися в зале до 30 минут, следует делать интервал в 5—7 минут; при продолжительности экскурсии около часа — интервал должен составлять 15—20 минут, а при полуторачасовом сеансе — до 30 минут.

Освещение. Для освещения музеев, картинных галерей, выставочных залов используют различные источники света, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Освещение должно быть устроено таким

* Формулой следует пользоваться, когда отсутствует механическая приточно-вытяжная вентиляция, при работе которой можно создать необходимый воздухообмен для обеспечения заданных параметров воздуха в залах музея.

образом, чтобы колорит живописи, ее фактура воспринимались как можно ближе к замыслу автора, свет не должен мешать осмотру картины. В то же время спектральный состав света и уровень освещенности не должны вредно сказываться на сохранности произведений. Поэтому оптимальным считается такое освещение, которое обеспечивает максимальную сохранность экспонатов, создавая наиболее благоприятные условия их зрительного восприятия.

Выбор таких условий осложняется тем, что обычно улучшение одних факторов приводит к ухудшению других. Так, увеличение освещенности (до определенных пределов) приводит, с одной стороны, к улучшению качества восприятия, а с другой — к увеличению вероятности разрушения экспоната. Однако главная трудность в создании условий оптимального освещения заключается в разнообразии произведений, отличающихся друг от друга своими цветовыми характеристиками, физико-химическими свойствами, степенью сохранности и т. д. Кроме того, выбор источников света зависит от характера помещения.

Сотрудники музея (хранители, искусствоведы), светотехники, проектирующие освещение музейных интерьеров, должны соблюдать максимальную осторожность при выборе условий освещения, выборе уровней освещенности при замене одних источников другими.

Качество освещения как понятие эстетическое может быть оценено экспертным методом. Группе экспертов (искусствооведам, хранителям, реставраторам) предлагают различные варианты освещения, из которых предстоит выбрать обладающий минимальной вредностью и, по мнению экспертов, обеспечивающий приемлемое качество зрительного восприятия.

Выбирая оптимальные условия освещения, необходимо учитывать показатель вредности каждого из сопоставляемых вариантов. Так как ни УФ-, ни ИК-излучения не влияют на зрительное восприятие и вместе с тем потенциально опасны для живописи, их необходимо удалить из излучений как искусственных, так и естественных источников света. Из естественного света кроме того необходимо убрать и излишние световые потоки в видимой области.

Естественный свет проникает в здание через окна или стеклянные перекрытия, устраиваемые обычно для залов верхнего этажа. В обоих случаях экспонаты должны размещаться так, чтобы на них не попадал прямой солнечный свет. В принципе все световые проемы экспозиционных помещений и запасников должны быть экранированы светозащитными стеклами, поскольку обычное оконное стекло недостаточно для защиты от вредного воздействия света. Даже полное устранение УФ-лучей не делает естественный свет полностью безопасным, так как и видимая коротковолновая область спектра обладает фотохимической активностью. Поэтому в музеях должны применяться меры, ограничивающие время и интенсивность воздействия дневного света на экспонаты. Для этого целесообразно использовать шторы и занавески из белого шелкового полотна на окнах, жалюзи и т. д. В часы, когда музей закрыт для посетителей, все окна должны быть зашторены. Галереи с верхним естественным светом также должны быть оборудованы регулируемыми средствами защиты не только для устранения прямых солнечных лучей, но и для ограничения естественного освещения.

По сравнению с естественным светом, в спектре ламп накаливания преобладают желто-красные лучи, в силу чего при освещении произведений этими лампами колорит большинства картин несколько меняется. Тем не менее освещение лампами накаливания не только допустимо, но чаще и предпочтительнее, так как эти источники являются самыми безвредными среди современных источников света. Лампы накаливания, в особенности

когда их используют для местной подсветки, следует применять с фильтрами, поглощающими ИК-лучи.

Люминесцентные лампы имеют высокую световую отдачу, большой срок службы, различный спектральный состав. Но отечественные люминесцентные лампы имеют в своем спектральном составе значительную УФ-составляющую. Кроме того, спектральный состав излучения люминесцентных ламп также искажает колорит живописи, хотя его и можно варьировать путем подбора того или иного типа. Использование люминесцентных ламп может быть оправдано лишь в отдельных случаях, когда они дают особо значительное улучшение качества зрительного восприятия. Применение любых люминесцентных ламп без фильтров, поглощающих УФ-лучи, не рекомендуется.

По экспериментальным данным уровень освещенности, определяемый светостойкостью материалов, при экспонировании масляной живописи не должен превышать 150 люкс, а при экспонировании темперной — 50 люкс. Лампы всех типов применяются в соответствующей их типу armатуре, с которой они образуют осветительные приборы или светильники. Арматура перераспределяет в пространстве излучаемый лампой свет, защищая зрение от его слепящего действия, рассеивая или, наоборот, концентрируя его. Вместе с тем арматура — немаловажный элемент оформления интерьера.

В настоящее время в музеях многих стран применяют светозащитные материалы (фильтры), предохраняющие музейные коллекции от теплового и фотохимического воздействия естественного света и излучения ламп накаливания и люминесцентных ламп. В качестве таких фильтров используют специальные стекла, пленки, лаки и т. п. Отечественная стекольная промышленность выпускает светозащитные материалы, экранирующие ИК- и УФ-излучения, но поглощающие при этом и отдельные участки видимого диапазона спектра, что искажает цветовосприятие художественных произведений.

Таким образом, светозащитные материалы, применяемые в музеях, должны иметь свою специфику: они не должны искажать цвет излучения, проходящего через светофильтр, и в то же время должны быть достаточно эффективны для защиты экспонатов от содержащегося в спектре источника света излучения, опасного для материалов живописи.

Помимо фотохимического воздействия солнечный свет и лампы накаливания выделяют значительное количество тепла, влияющего на изменение температурного режима помещения. Это обстоятельство также необходимо учитывать при проектировании экспозиционного оборудования.

При устройстве освещения в витринах следует иметь в виду, что прямой свет близко расположенного источника света оказывает разрушающее действие на экспонаты; тепло, выделяемое лампой, сильно повышает внутреннюю температуру и изменяет относительную влажность воздуха в витрине*; температура также быстро понижается, а соответственно изменяется и относительная влажность при выключении лампы. Такие колебания, происходящие каждый день, отрицательно сказываются на экспонатах. Поэтому лампы должны быть изолированы от внутреннего объема витрины и устанавливаться в отдельном, хорошо вентилируемом отсеке.

Если в экспозиционных залах обычно приходится принимать меры против вредного влияния излишней освещенности, то в помещении за-

* Люминесцентная лампа мощностью 80 Вт за несколько часов работы повышает температуру в витрине небольшого объема почти на 11 °С.

пасников часто приходится встречаться с недостатком света. Для запасников нередко используют темные, без естественного света помещения; произведения живописи часто хранят в штабелях, не дающих доступа света к картинам. Все это вредно сказывается на их сохранности. Размещать фонды следует в светлых помещениях на специально устроенных стеллажах.

В настоящее время в музеях в широких масштабах ведут кино-, теле- и фотосъемки. Проводят их, как правило, с использованием мощных осветителей — кинопрожекторов и ламп накаливания, резко увеличивающих температуру окружающего воздуха и экспонатов. Повышение температуры влечет соответственно понижение относительной влажности воздуха, что вредно сказывается на произведениях искусства. Поэтому съемки могут быть разрешены только в больших помещениях и при условии, что осветительные приборы оборудованы термозащитными фильтрами. Источники света должны быть расположены на возможно далеком расстоянии от экспонатов (при кино- и телесъемках — не ближе 4 м), световая экспозиция не должна превышать 2—5 минут. При этом нужно строго следить за общей температурой воздуха в помещении и температурой рядом с экспонатом, разница между ними допускается не более 5 °С*.

3. Обращение с картинами

Большое значение для сохранности живописи имеет правильное обращение с экспонатами, принцип экспонирования и размещения в фондах. Иконы, например, как правило, не требуют дополнительного оформления ни для хранения, ни для показа (кроме приспособлений для подвески). Картины на холсте, напротив, нуждаются в технических приспособлениях, обеспечивающих их лучшую сохранность, в частности в изготовлении подрамника, натягивании на него холста, укреплении картины в раме и застеклении ее. Монтировка картины помимо сохранности должна способствовать и ее эстетическому восприятию.

Подрамник, рама, застекление и конвертирование. Одна из составных частей картины на холсте — подрамник, предназначенный для того, чтобы держать холст в растянутом виде. Плохо сделанный подрамник отрицательно влияет на сохранность картины. Основные дефекты подрамников — неподвижное соединение углов, не дающее возможности регулировать натяжение холста, отчего возникают его деформации и провисание; отсутствие крестовины; отсутствие скосов на внутренних сторонах планок, что влечет за собой сломы и осыпи красочного слоя; непрочный подрамник, который при натягивании на него холста дает перекося, неплотное соединение планок по углам и на крестовине. Подрамник любого произведения, независимо от того, находится оно в экспозиции или запаснике, должен соответствовать всем требованиям консервации: он должен быть сделан из сухого (без сучков) дерева, точно соответствовать размеру картины, быть прочным, раздвижным, иметь клинья, перекладину или крестовину, внутренние скосы на планках. Холст натягивают на подрамник сильно, равномерно, без перекосов, так, чтобы направление нитей холста соответствовало направлению планок подрамника.

Для экспонирования картину необходимо заключить в раму, которая выполняет как эстетические, так и защитные функции. Вставляя картину в раму, следует соблюдать максимум осторожности. Картина не должна

* См.: Временная инструкция по предотвращению перегрева произведений искусства во время кино-, теле- и фотосъемок. — Инструктивные материалы для работников реставрационных мастерских и музеев/ВЦНИЛКР. М., 1966.

входить в раму слишком плотно, так как под влиянием температурно-влажностных условий она может изменяться в объеме и давить на подрамник, отчего холст провиснет. Поэтому между картиной и пазами рамы необходимо оставлять свободное расстояние (1—3 см — в зависимости от размера картины). Это необходимо сделать и на тот случай, если в дальнейшем придется расклинить подрамник для регулирования натяжения холста.

Надо следить, чтобы различного рода мусор, грязь и пыль не попали между картиной и рамой и между холстом и подрамником, так как это может создать вздутие по краю картины, повлечь за собой прорывы холста, осыпание грунта и красок. Картину к раме не следует крепить гвоздями, так как это вызывает лишнее сотрясение. Для закрепления лучше использовать деревянные и металлические зажимы.

Одним из средств защиты картин от воздействия среды является застекление и конвертирование. Стекло предохраняет красочный слой от загрязнения, от механических повреждений. Застекление проводят таким образом, чтобы живописная поверхность картины не касалась стекла. Для этого на кромки подрамника набивают тонкие рейки, выпуская их края над поверхностью живописи на 2—4 мм, или делают деревянные либо пробковые прокладки.

Закрывая оборотную сторону картины (конвертирование), защищают холст, а следовательно, и всю картину, от воздействия резких колебаний температуры и относительной влажности воздуха. Полное конвертирование надежно защищает от пыли и других загрязнений. Картина как бы помещается в конверт с определенным микроклиматом.

Перед конвертированием реставратору и хранителю нужно тщательно проверить состояние сохранности картины. Особенно важно убедиться в отсутствии следов плесени. Разрешается конвертировать только здоровые, чистые произведения. Непременным условием конвертирования является создание в помещении, где оно проводится, необходимого уровня температуры и относительной влажности воздуха. Весь материал, используемый для конвертирования, и сами произведения должны быть выдержаны в этих условиях в течение пяти-семи дней с целью их акклиматизации. Полное конвертирование желательно для всех экспонируемых произведений.

Номера и надписи на картинах. При инвентаризации на экспонатах ставят номера, шифры и прочее. Инвентарный номер ставят обычно краской на подрамнике, в левом нижнем или верхнем углу. На больших картинах инвентарный номер ставят в двух местах: снизу и сверху. В случае конвертирования картины, инвентарный номер повторяют на материале конвертирования. На картинах без подрамников шифр и номер ставят на кромке холста с оборотной стороны, в левом нижнем углу.

Нельзя приклеивать на холст как с лицевой, так и с оборотной стороны ярлыки, номера, ставить печати из сургуча, штампы.

На картинах на досках шифр и номер ставят белой или голубой краской на обороте доски в тех же местах, что и на подрамниках. На двусторонних иконах инвентарные номера и шифры следует ставить на боковой стороне доски.

Часто на старом подрамнике, а иногда и на холсте имеются старые номера, надписи различного характера, наклейки, печати, штампы. Реставратор должен бережно относиться к этим свидетельствам истории экспоната.

При замене старого подрамника имеющиеся на нем номера и надписи переносятся на новый подрамник. Старый подрамник не уничтожают, а хранят в музее. Если надписи имеются на холсте, а реставратору необхо-

димо провести дублирование, целесообразно в качестве дублировочного материала использовать стеклоткань. Во всех случаях все старые надписи фотографируют и хранят вместе с учетной и научной документацией.

Повеска картин в экспозиции. Повеска картин в экспозиционных залах должна быть надежной, удобной и не привлекать внимания зрителей. Для повески в залах делают специальные штанги, укрепленные сверху на некотором расстоянии от стен. Штанги дают возможность не портить стены гвоздями, легко перевешивать картины на любые места, плавно подтягивать или опускать картины на шнурах.

Картины подвешивают на прочных шнурах, мягкой проволоке или тонких стальных тросах в зависимости от размера и веса экспонируемого произведения. Шнур продевают через кольца, ввинчиваемые в раму, и завязывают либо у штанги, либо у картины специальным «музейным» узлом. Такой узел очень прочен, не может развязаться сам, но его легко развязать в случае надобности. При этом способе легко регулировать высоту повески; петли, свободно движущиеся по штанге, дают возможность передвинуть картину вправо или влево, внизу легко поправить перекосы. Время от времени следует проверять прочность шнура, на котором висит экспонат, во избежание его перетирания и разрыва. При повеске тяжелых картин и икон применяют металлический трос и устраивают специальные подставки, поддерживающие экспонаты снизу.

Чтобы придать картине наклон, кольца ввинчивают в боковые планки рамы на расстоянии, равном $\frac{1}{3}$ высоты картины от верхнего края. Рекомендуется также ввинчивать две пары колец в каждую раму: в таком случае верхняя пара регулирует наклон, а нижняя держит картину. Не следует делать большие наклоны, так как при этом, особенно у большемерных картин, холст провисает сильнее. Запрещается ввинчивать кольца или забивать гвозди в подрамник.

Ввинчивать кольца и вбивать гвозди в икону также категорически запрещается. Ранее ввинченные в икону кольца должны быть удалены реставратором, а отверстия заполнены мастикой. Иконы подвешивают с помощью специальных зажимов в виде изогнутой металлической планки с отверстием для шнура. Зажимы надевают на икону попарно, сверху и снизу, скрепляют шнуром или мягкой проволокой и подвешивают к штанге. Между иконой и зажимом делают мягкую прокладку из картона или ткани. Зажимы окрашивают в нейтральный цвет.

Двусторонние выносные иконы экспонируют на специально изготовленных подставках, внутрь которых опускают рукоять иконы. Небольшие по размеру иконы экспонируют в горизонтальных застекленных витринах.

Чтобы произведение не прикасалось к стене (особенно к внешней стене здания), во избежание охлаждения, отсыревания, а также для лучшей циркуляции воздуха между стеной и экспонатом и смягчения действия на картину вибраций стены, к нижней части рамы на обороте приделывают пророчные прокладки, что дает возможность отодвинуть нижний край рамы от стены на 2—4 см.

Следует помнить, что нельзя вешать картины вблизи радиаторов, печей, вентиляционных отверстий и форточек.

Повеску картин должны проводить опытные работники под наблюдением хранителя и реставратора, очень осторожно и умело, чтобы избежать излишних толчков и прочих возможных сотрясений экспонатов.

Размещение и хранение картин в запасниках, перемещение внутри музея. Каждый запасник должен быть приспособлен для хранения с точки зрения экономии места, удобства работы с произведениями и, что самое основное, хорошей сохранности экспонатов. Хранилища произведений

живописи необходимо размещать в сухих, хорошо проветриваемых помещениях, желательно с дневным освещением.

Для хранения живописи должны быть устроены стойки с натянутой между ними металлической сеткой, на которую с двух сторон вешают картины в рамах. К верхней или боковой планке рамы прикрепляют специальные крючки, которые цепляются за ячейки сетки. Если картина без рамы, следует обнести ее по краям планками; крючки в этом случае крепят сверху боковых сторон планок. Крепить крючки к подрамнику запрещается. При такой повеске картины касаются друг друга либо рамами, либо планками. Иконы подвешивают на сетку, как и в экспозиции, с помощью плоских зажимов. Между сетками оставляют расстояние, необходимое для подхода к картине.

Кроме стабильно установленных стоек с сетками практикуется развеса живописи на щитах, которые устанавливают или подвешивают в простенках и других свободных местах. Размер щитов определяется размером свободного места в хранилище. Принцип устройства щитов тот же: на деревянную раму натянута металлическая сетка. Щиты могут быть изготовлены и полностью из дерева. На раму (толщина брусков 4—5 см) набивают с обеих сторон через интервалы в 8—10 см горизонтальные планки сечением 2×2 см. Наружная сторона планки закругленная. В верхней части щита укрепляют кольца или крюки для штанг. В качестве штанги может быть использована и каждая планка. Щиты легки и удобны, могут устанавливаться стационарно и временно.

Целесообразно делать щиты выдвижными. Они двигаются на роликах по рельсам, проложенным под потолком или по полу. Внизу (или сверху) щиты свободны, но направляющие бруски не дают им касаться друг друга. При подвижных щитах расстояние между ними сокращается до 20—30 см, что позволяет при одной и той же площади, отведенной под запасник, разместить в нем значительно большее количество произведений при свободном доступе и рассмотрении каждого из них.

Распространено, хотя и менее удобно, хранение в стеллажах с ячейками для каждого произведения. Они делаются из гладкого, сухого, незараженного вредителями проолифленного дерева и должны быть подняты от пола не менее чем на 25 см, а основание их должно быть решетчатым для обеспечения циркуляции воздуха. Чтобы картины не прикасались друг к другу, на основание и вертикальную стену набивают рейки, образующие гнезда, в которые и вставляют картины. Гнезда стеллажей для икон делают шире — по 8—10 см, так как иконные доски толще, чем планки подрамников, и часто бывают покороблены. Так как хранить в стеллажах картины в рамах неудобно, рамы снимают и хранят отдельно, а чтобы не терлись и не портились кромки живописи, картину по краям следует обнести планками. Стеллажи можно делать и небольших размеров, устанавливая их в свободных местах.

Крайне нежелательно хранение произведений живописи в штабелях. При таком хранении всегда существует опасность нанесения травмы, особенно произведениям, выполненным на холсте. При таком хранении картины лишены доступа воздуха и света, а сотрудники музея испытывают огромные неудобства. Если необходимо достать нужный экспонат, придется передвигать и переставлять весь штабель.

Хранение в штабелях можно допускать лишь как временную меру с условием строгого соблюдения основных требований: картины на холсте подбирают по размерам, ставят в штабеле в рамках лицевой стороной друг к другу, между рамами кладут амортизационные подушки из холста и ваты, сшитые попарно лямками. Если в штабель ставят картины без рам (что бывает при снятии выставок, при отборе на выставку и т. д.), следует ста-

вить их по размеру лицом к лицу без прокладок, почти параллельно друг другу; наклон должен быть как можно меньше, что ослабит давление картин друг на друга, чтобы не вызвать вмятин, царапин, прорывов. Из подрамника предварительно следует извлечь гвозди, кольца и прочее.

Иконы в штабелях также ставят лицом друг к другу, чтобы шпонки, выступающие над тыльной поверхностью, не касались красочного слоя; между иконами помещают амортизационные подушки.

Картины и иконы в штабелях должны стоять не на полу, а на подставках высотой не менее 25 см. Нужно следить, чтобы подставки делались из сухого, гладкого, не зараженного вредителями дерева. Для хранения экспонатов небольших размеров используют витрины и шкафы с дверцами и выдвижными полками. Дверцы должны быть застеклены, чтобы не лишать экспонаты доступа света и иметь возможность наблюдать за их состоянием через стекло. Для уплотнения витрин целесообразно употреблять фильтры Петрянова ФПП-15—1,5, предохраняющие от проникновения атмосферной пыли внутрь витрин*.

Полотна больших размеров часто хранят в музеях накатанными на вал. Иногда накатанными на вал транспортируют большие картины. На вал накатывают картины, красочный слой которых не имеет повреждений. Поэтому перед накаткой состояние картин тщательно проверяют и фиксируют. При повреждении красочного слоя необходимо провести реставрацию или наложить профилактическую заклею на участки, имеющие разрушения. Раз в год валы раскатывают и проверяют сохранность картины**.

Хранить валы с накатанными на них картинами надо в горизонтальном положении, высоко от пола. Целесообразно для этой цели делать специальные стеллажи, позволяющие хранить на них одновременно несколько валов. Стеллаж с валами покрывают чехлами для защиты от пыли. Нельзя ставить валы вертикально, так как холсты могут сползти, образуя складки ткани и осыпи красочного слоя. Длительное хранение на валах не рекомендуется, так как живопись в этом случае абсолютно лишена света.

Перемещение экспонатов — довольно частое явление в музеях, связанное со сменой экспозиции, комплектованием выставок или осмотром фондов. Переноска картин должна производиться хорошо обученным персоналом при обязательном наблюдении хранителя или реставратора.

Картину на холсте следует брать осторожно, только за раму или планки подрамника, при этом пальцы рук не должны находиться между крестовиной или планками подрамника и холстом. Рука не должна прикасаться ни к холсту, ни к красочному слою, иначе возможны продавленности холста и травмирование грунта и красочного слоя. Нести картину надо равномерным шагом, очень плавно, стараясь, чтобы холст не вибрировал. Также нельзя двигать картину по полу: от трения разрушается рама, а если картина без рамы — перетираются кромки холста. Во избежание травм большие и тяжелые иконы и картины рекомендуется перевозить на тележках с резиновыми шинами с легким и плавным ходом.

Нельзя прислонять картины и иконы к неустойчивой опоре, закрытым дверям, батареям отопления и прочее. Ставить картины надо мягко, без стука, избегая малейшего сотрясения. Если произведения прислоняют друг к другу даже на короткое время, необходимо соблюдать все правила предосторожности, предусматривающие хранение картин в штабелях.

* См.: Инструктивные материалы для работников реставрационных мастерских и музеев/ВЦНИЛКР. М., 1969, вып. 3, с. 1—17.

** Подробно о процессе накатывания на вал см. в кн. «Реставрация произведений станковой масляной живописи» (М., 1977).

Уборка в музее. Чистота музейного помещения является непременным условием хорошей консервации экспонатов. Поэтому необходимо принимать все возможные меры, предупреждающие проникновение в залы музея грязи и пыли: содержать в чистоте улицу или двор перед музеем, следить, чтобы пыль, особенно в летнее время, не проникала в помещение музея через окна, форточки, вентиляционные отверстия, принимать меры к тому, чтобы загрязнения как можно меньше приносились в залы посетителями, посетители не должны входить в залы в верхней одежде, курить в музее. У дверей музея нужно иметь металлические скребки, щетки, половики для очистки обуви. В музеях, имеющих полы, представляющие художественную ценность, для предохранения их от загрязнения и повреждений посетители перед входом в залы должны надевать специальную обувь.

Однако даже при самом тщательном соблюдении всех мер предосторожности необходима систематическая уборка экспозиционных залов, запасников и прочих музейных помещений. Уборка залов производится ежедневно утром перед открытием музея. Если позволяет режим работы, уборку хорошо делать после ухода из музея посетителей, перед тем как залы будут опечатаны. Работники, убирающие залы, должны быть соответственно инструктированы и соблюдать необходимые правила.

Удалять пыль в музейных помещениях лучше всего пылесосом. Если его нет, рекомендуется влажный способ уборки. Полы (крашенные, покрытые линолеумом, мраморные, паркетные) подметаются влажной, хорошо отжатой тряпкой. При этом надо следить за чистотой воды и тряпки, пыль не разгонять по полу, а собирать ее. Натирают паркет только воском. Не следует добавлять в мастику краску и покрывать паркет лаком: краска оседает на картины, загрязняя их, а лак отрицательно влияет на состав атмосферы помещения и экспонаты. Окна, мебель, витрины, стеллажи, стекла вытирают чистыми мягкими увлажненными тряпками, рамы и полированные поверхности — сухими. Отопительные приборы, выходы вентиляционных и вытяжных каналов ежедневно протирают мокрой тряпкой.

Раз в месяц или по мере надобности в музее устраивается генеральная уборка и он закрывается на санитарный день. Во время уборок картины осторожно отводят от стены и протирают планки подрамников и шнуры так, чтобы не задевать холстов ни с лицевой, ни с оборотной стороны.

При смене экспозиции в музее, когда картины сняты со стен, следует использовать это для генеральной уборки, во время которой протирают влажной тряпкой стены, окрашенные масляной краской. Стены, окрашенные клеевой краской, осторожно обметают мягкой щеткой или фланелью, не надавливая на стены, чтобы не оставлять на них полосы. Так же обметают и потолки. Стекла окон и перекрытий моются по мере надобности.

Уборку фондовых помещений желательно производить реже во избежание возможности механического травмирования экспонатов. Поэтому необходимо как можно тщательнее герметизировать помещение запасников, затруднять проникновение в них пыли, не допускать проведения там работ по монтажу и упаковке.

Уборку в запаснике предпочтительно производить пылесосом, полы мыть, а не подметать, чтобы пыль, поднимаясь, не оседала на экспонаты. Ежедневный режим уборки согласовывается с состоянием влажности в помещении, так как мытье полов способствует резкому повышению влажности. Чтобы избежать этого, во время влажной уборки надо усилить вентиляцию помещения.

Очистка картин от пыли. Прежде чем удалить пыль с живописной поверхности картины, нужно определить состояние красочного слоя. Если имеются повреждения (отставание от грунта, слабая связь с основой, вздутия, шелушения), касаться красочного слоя не следует, чтобы не вы-

звать его утрат. В подобных случаях реставратор предварительно должен провести укрепление красочного слоя и грунта.

Удаляют пыль с лицевой стороны картин чистой подушечкой или рукавичкой из бархата или фланели — материала, вбирающего в себя пыль. Живописную поверхность обметают в одном направлении, нажим на поверхность картины должен быть самым минимальным. Не следует применять для этой цели щетки, перовки, флейцы, так как ими можно поцарапать красочную поверхность, а кроме того эти предметы не собирают пыль, а рассеивают ее в воздухе. Можно вызвать тяжелые повреждения живописи, если допускать протирание красочного слоя влажной тряпкой или удалять пыль пылесосом.

С обратной стороны картины пыль удаляют теми же подушечками и рукавичками из бархата и фланели, флейцем с короткой щетиной или пылесосом. Картина при этом придают небольшой наклон в сторону подрамника. Движения по холсту должны быть легкими, а щетка пылесоса совсем не должна касаться холста.

Трудно удаляется пыль, скопившаяся между холстом и планками подрамника. Удаляют ее с помощью длинной, тонкой металлической или пластмассовой пластины, заканчивающейся закругленным крючком

На иконах во время уборки мягкими тряпками вытирают торцы досок и выступающие части шпонок. Обратную сторону иконы очищают от пыли и грязи пылесосом и фланелевыми мягкими тряпками.

Работу по очистке экспонатов проводят только реставратор и хранитель. Несмотря на это, обращению с музейными вещами необходимо обучить весь штат сотрудников музея.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Бойко В. А., Зайченко Р. М., Девина Р. А., Илларионова И. В. Методика исследования температурно-влажностного режима в музее. — Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей: Научный реферативный сборник /Гос. б-ка СССР им. В. И. Ленина, Информ. центр по пробл. культуры и искусства. М., 1978, вып. 1, с. 7—8.

Бойко В. А., Зайченко Р. М., Девина Р. А., Илларионова И. В. Рекомендации по проектированию и совершенствованию отопительно-вентиляционных систем для музеев. — Там же, с. 9—14.

Бойко В. А., Зайченко Р. М., Девина Р. А., Илларионова И. В. Определение допустимого количества посетителей в музеях. — Там же, с. 25—33.

Бобкова В. Н., Девина Р. А., Илларионова И. В., Привалов В. Ф. Некоторые вопросы музейной климатологии и хранения произведений изобразительного и прикладного искусства. — Труды/ВНИИДАД. М., 1978, т. 7, ч. 2, с. 21—47.

Бредняков А. В., Енищина О. Д., Зайчикова С. Ю. Технические средства освещения музеев и реставрационных мастерских: Обзорная информация. М., 1984.

Ванд-Поляк С. В. Практика хранения коллекций в местных художественных музеях. М., 1970.

Девина Р. А. Некоторые вопросы музейного хранения. — Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1971, № 27, с. 219—225.

Инструкция по учету и хранению музейных ценностей в художественных музеях и художественных отделах музеев системы Министерства культуры СССР. М., 1971.

Инструктивные материалы для работников реставрационных мастерских и музеев/ВЦНИЛКР. М., 1969, вып. 3.

Кнорринг Г. М. Искусственное освещение музеев. М., 1969.

Кроллау Е. К. Температурно-влажностный режим музейных зданий. — Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей: Обзорная информация/Гос. б-ка им. В. И. Ленина, Информ. центр по пробл. культуры и искусства. М., 1977.

Кудрявцев Е. В., Лужецкая А. Н. Основы техники консервации картин. М.—Л., 1937.

Плендерлис Г. Дж. Консервация древностей и произведений искусства. — Сообщения/ВЦНИЛКР. М., 1963—1964, № 8—11.

Хранение музейных ценностей/С. П. Балаева, Н. И. Маленин и др. Л., 1940.

Юров С. Г., Зайчикова С. Ю., Девина Р. А., Горин И. П., Ершов Ю. А. Выбор оптимальных условий освещения музеев. — Художественное наследие/ВНИИР. М., 1978, т. 4 (34), с. 138—150.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Отечественные инфрахроматические фотоматериалы

Тип	Границы зоны спектральной чувствительности (сенсibilизации) в нм
Пластины	
Инфра 760*	600—850
Инфра 840	620—930
Инфра 880	660—950
Пленки	
И-810	750—850
И-920	750—1000
И-1030	850—1100
И-1070	850—1150

* Обозначение максимума сенсibilизации в нм.

Таблица 2

Коэффициенты отражения некоторых пигментов (по М. Дерибере)

Пигмент	Коэффициент отражения (в %)
Двуокись титана	80
Окись титана	17—85
Ультрамарин (синий)	55—60
Зеленая окись хрома	40—48
Синий кобальт	20—26
Прусская синяя	22
Кадмий желтый	74—80
Ламповая сажа	3—13
Графит	2—13
Порошок древесного угля	4
Гипс (в твердом состоянии)	40—65
Гипс мелко раздробленный	76

Таблица 3

Ориентировочные значения анодного напряжения при рентгенографировании живописи

Вид и толщина основы	Материал наполнителя и толщина грунта	Напряжение (кВ)
Древесина 1—2,5 см	Мел, гипс до 1,5 мм	25—30
Древесина 2,5 см		30—40
Холст		18—20
Холст	Мел, гипс, тонкий слой свинцовых белил	20—30
Холст	Свинцовые белила	35—40

Технические данные некоторых ИК телевизионных систем музейного использования

Характеристика	Телевизионная система на ИК-суперортиконе ЛП-203*	Телевизионная система на ИК-видиконе ЛП-405**	Телевизионная система на ИК-видиконе ЛП-431
Граница спектральной чувствительности λ_{max} , мкм	1,1—1,2	2,0—2,4	1,1—1,2
Отношение сигнал — шум	20	17—20	
Разрешение телевизионных линий в кадре	до 550—600	До 500 при $\lambda = 0,6$ мкм до 425 при $\lambda = 2,0$ мкм	Принципиально 600
Число передаваемых градаций серого по тесту 0249	8—9	7	
Величина освещенности картины при облучении лампами накаливания с температурой тела накала 2850° К, лк	70—100 за фильтром ИКС-1	500 за фильтром, пропускающим $\lambda \geq 1,6$ мкм	
Кроющая толщина слоя краски, маскирующего деталь, имеющую контраст 0,5.	700—800 за фильтром ИКС-3	2000 за фильтром, пропускающим $\lambda \geq 1,8$ мкм	
Средний размер зерна пигмента принят 3,0 мкм			
Для охры	50	125	ок. 50
Для свинцовых белил	10	25	ок. 10

* Суперортикон — передающая телевизионная трубка с переносом электронного изображения быстрыми электронами, двусторонней мишенью, коммутацией медленными электронами и внутренним усилением с помощью электронного множителя.

** Видикон — передающая телевизионная трубка с накоплением зарядов для преобразования световых сигналов в электрические изменением сопротивления фоточувствительного слоя под влиянием света (внутренний фотоэффект).

**Основные технологические типы органических пигментов
и способы их приготовления из природных красителей ***

Тип пигмента	Характеристика способа приготовления
Тип 1	<p>Этот тип характерен для красителей, химически инертных и не растворимых в связующих живописи, например индиго. Краситель извлекают из первичного красильного сырья ** в нейтральной форме, очищают от примесей и высушивают. Сухой краситель без дополнительной модификации может использоваться в живописи как обычный пигмент, если его смешать с раствором связующего и другими пигментами.</p>
Тип 2	<p>Этот тип применяется для красителей, хорошо растворимых в жидких связующих. Гидрофобные красители, такие, как кроцетин из шафрана, биксин из орлеана, алканнин из алканны, шиконин из токио-фиолета, растворяются в слабополярных и гидрофобных связующих (маслах, лаках, смолах), а красители, содержащие много полярных групп -ОН и -СООН (например, карминовая кислота из кошенили, кермесовая кислота из кермеса, орсеин из орсейля, бразиленин из красного дерева, гематеин из кампеша, таниды из галлов), хорошо растворяются в воде и водных растворах белковых и полисахаридных связующих. Иногда использовали смолы, окрашенные красителем в самом растении, например гуммигут, драконова кровь, лаккаевые кислоты из гумми-лака.</p> <p>Краситель извлекают из первичного или вторичного сырья в соответствующих растворителях. Раствор красителя со связующим равномерно перемешивается и в таком виде используется как цветной лак в живописи или прикладном искусстве. При высыхании лак дает прозрачную, однородную, равномерно окрашенную пленку. В таком лаке фактически нет пигмента, так как его окраска получается так же, как при крашении текстильных волокон прямым красителем, за счет межмолекулярных взаимодействий красителя со связующим. Лаки такого типа просты в приготовлении и сравнительно дешевы, но их окраска малоинтенсивна, а светостойкость довольно низкая.</p>
Тип 3	<p>Пригоден только для красителей, содержащих много полярных групп -ОН и -СООН (см. табл. 8) и поэтому хорошо растворимых в воде. Краситель экстрагируют только из первичного красильного сырья в нейтральной форме в виде концентрированных растворов. В экстракт добавляют соли комплексообразующих катионов Al^{3+} (обычно квасцы) или Sn^{2+} (обычно $SnCl_2$), а иногда также Pb^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}. В растворе при взаимодействии красителя и катиона образуются «лаки» *** — нерастворимые, интенсивно окрашенные и светопрочные комплексные соединения «краситель— катион металла». Осадок пигмента отделяют фильтрованием, тщательно промывают чистой водой, не содержащей катионов жесткости (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}), способных изменить цвет «лака», а затем сушат и используют как обычные пигменты. Данный технологический тип — наиболее дорогой, обладает наиболее интенсивной окраской и светостойкостью среди органических пигментов.</p>
Тип 4	<p>Пигменты этого типа в большинстве случаев — продукты утилизации малоконцентрированных водных растворов красителей — отходов красильного производства текстиля, остатков красильных растворов после получения пигментов по типу 3, а также экстрактов из вторичного сырья. В раствор красителя добавляют бесцветные, мелкодисперсные минералы, содержащие комплексообразующие катионы — мел, гипс, гипсбит, глинистые минералы (каолинит, галлузит). Суспензию тщательно перемешивают и кипятят до полного осаждения красителя из раствора. При взаимодействии красителя с комплексообразующими катионами на поверхности минеральных частиц осаждается тонкая, прочная и однородная пленка «лака» (как это описано для типа 3). После полного осаждения красителя суспензию пигмента промывают, осадок отделяют, высушивают и используют как обычный пигмент. Пигменты этого типа — прочные, светостойкие и дешевые, но малоинтенсивные.</p>

Тип пигмента	Характеристика способа приготовления
Тип 5	<p>Если первичное или вторичное сырье обрабатывать в горячем водном растворе слабых щелочей (соды или поташа), то все природные красители переходят в анионы за счет ионизации групп $-OH$ и $-COOH$. Такие анионы очень хорошо растворяются в воде, поэтому все красители, в том числе гидрофобные, обычно в воде не растворимые, легко экстрагируются из красильного сырья в водный раствор в присутствии щелочей.</p> <p>К такому экстракту добавляют раствор комплексообразующих солей. Красители дают с их катионами нерастворимые «лаки», интенсивно окрашенные, которые по своей природе могут отличаться от «лаков» типа 3. Комплексообразующие катионы дают с щелочами нерастворимые гидроксиды этих катионов: гибсит $Al(OH)_3$ или $Sn(OH)_2$. В результате совместного и практически одновременного образования «лаков» и гидроксидов на поверхности частиц гидроксидов осаждается толстая, рыхлая, часто неоднородная пленка «лака», что отличает данный тип от типа 4. Осадок тщательно промывают чистой водой, не содержащей катионов жесткости (см. тип 3) до нейтральных pH, сушат и используют как обычный пигмент.</p> <p>Если в процессе экстракции краситель длительно контактирует с щелочью, а готовый пигмент недостаточно отмыт от нее, то красители могут разрушаться, и поэтому пигменты данного типа отличаются низкой устойчивостью и светопрочностью. Тем не менее этот способ наиболее часто упоминается в рецептуре, так как он довольно простой и позволяет получать интенсивно окрашенные пигменты из любых красителей — как из водорастворимых, так и из гидрофобных.</p>
Тип 5а	<p>Этот вариант отличается от предыдущего тем, что вначале краситель экстрагируется из первичного сырья в растворе солей Al, а затем к экстракту добавляют вышеупомянутые щелочи. Этот способ, очевидно, годится только для красителей, дающих с Al^{3+} хорошо растворимые комплексы, например для ализарина из марены, карминовой кислоты из кошенили, кермесовой кислоты из кермеса, лаккаевых кислот из гумми-лака.</p> <p>При взаимодействии растворимых комплексов красителей, свободных красителей (экстрагированных из сырья наряду с комплексами красителей) и щелочей в растворе протекают приблизительно те же процессы и образуются те же продукты, что и для типа 5. Однако, возможно, что природа «лака» для типов 5 и 5а будет отличаться.</p> <p>Пигменты типа 5а более стойки, чем пигменты типа 5, так как в первом случае краситель не контактирует с щелочью в процессе экстракции, а в процессе осаждения щелочь взаимодействует не со свободным красителем, а с его более прочным алюминиевым комплексом.</p>
Тип 6	<p>Если в концентрированный водный раствор красителя после его экстракции из первичного сырья добавить белковое связующее (рыбий клей или желатину), а затем прибавить раствор соли комплексообразующих катионов Al или Sn, то вместо нерастворимого двойного комплекса «краситель—катион», как и для типа 3, образуются интенсивно окрашенные и растворимые тройные комплексные соединения «краситель—комплексообразующий катион—связующее».</p> <p>В этом случае связующее окрашивается так же, как текстильные волокна при протравном крашении. Такой способ применим только для водорастворимых красителей, а в качестве протравного комплексообразующего катиона используется только Al^{3+}, так как только этот катион дает растворимые тройные комплексы с красителем и связующим. При точном соблюдении рецептуры практически не образуются нерастворимые продукты, поэтому данный технологический тип широко применялся для приготовления высококачественных, интенсивно окрашенных, химически стойких и светопрочных цветных лаков.</p>
Тип 7	<p>Если в процессе получения пигмента типа 5 к щелочному экстракту вместо водного раствора солей комплексообразующих катионов добавить водный раствор желатины или рыбьего клея с этими же солями,</p>

Тип пигмента	Характеристика способа приготовления
Тип 7а	<p>то при взаимодействии ионизированных красителей (А), щелочей (Б), комплексообразующих катионов (В) и связующего (Г) одновременно образуются несколько продуктов:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. «Лак» красителя с комплексообразующими катионами, как для типа 3 или 5 (при избытке А и В) 2. Тройной комплекс «краситель—комплексообразующий катион—связующее» (при избытке А и Г). 3. Нерастворимые гидрооксиды комплексообразующих катионов (при избытке Б и В). 4. Нерастворимое денатурированное связующее (при избытке Б и Г). <p>Окрашенные продукты 1, 2 и денатурированное связующее осаждаются на поверхности частиц гидрооксидов в виде рыхлых, толстых, неоднородных пленок с неопределенным составом. Осадок тщательно промывается чистой водой до нейтральных рН, высушивается и используется как обычный пигмент. Пигменты данного типа окрашены довольно интенсивно и сравнительно дешево, но обладают низкой химической стойкостью и светостойкостью. Они часто использовались для фальсификации высококачественных органических пигментов типа 3.</p> <p>Если в процессе получения пигмента по типу 5а к экстракту красителя добавить желатину или рыбий клей, а затем раствор щелочи, то образуется приблизительно такой же набор продуктов, как и в предыдущем типе. Однако поскольку краситель в этом случае меньше контактирует с щелочью, то пигмент получается более стойким и светостойким, чем для типа 7. Данный способ применим только для красителей, дающих с катионом А1 хорошо растворимые комплексы.</p>

* Таблица составлена по данным рецептуры XVII—XIX вв. и по результатам ее моделирования в лаборатории физико-химических исследований ВНИИ реставрации.

** Первичное красильное сырье — высушенный, ферментированный и измельченный продукт растительного или животного происхождения, содержащий краситель или его гликозид. Вторичное красильное сырье — вышедший из употребления окрашенный текстиль.

*** Необходимо различать два значения термина «лак»: комплексное соединение органического красителя с катионом металла, бесцветное покрывное вещество типа даммары, шеллака, мастикса или цветной лак, в котором связующее окрашено красителем.

Методы исследования пигментов в микропробах красочного слоя или грунта

№ п/п	Метод	Минимальный размер микропробы	Возможность индивидуального определения монокомпонентного пигмента	Возможность определения нескольких пигментов одновременно	Возможность избирательного определения одного компонента в присут- ствии других
1	2	3	4	5	6
1	Предварительные методы				
2	Комплекс методов световой микроскопии, вклю- чая кристаллооптический и иммерсионный	×	×	Да	Да
3	Термический	×	×	×	Да
4	Микрохимический	×	Нет	Нет	×
5	Сорбционный	×	Нет	Нет	×
6	Структурные методы				
7	Рентенофазовый	×	×	×	×
8	ИК-спектроскопия	×	×	Да	×
9	Электронная микроскопия	×	×	×	×
10	Методы элементного анализа				
11	Эмиссионный спектральный:				
12	обычный дуговой	0,1—0,5 мг	×	Нет	Нет
13	лазерный микроанализ	×	×	Нет	Нет
14	Рентеновская флуоресценция	1,0—10 мг	×	Нет	Нет
15	Микрорентгеноспектральный (микронзондовый)	×	Да	Да	Да
16	Методы анализа красителей в органических пигментах				
17	Экстракция в органических растворителях	1—5 мг	×	×	×
18	Спектрофотометрия	1—5 мг	×	×	×
19	Спектрофлуориметрия	0,1—1,0 мг	Да	×	×
20	Тонкослойная хроматография	0,1—1,0 мг	Да	Да	Да

* × — определяется возможностями отбора микропробы, а не чувствительностью метода.

** ×× — зависит от класса или группы пигмента.

**Основные органические пигменты — производные природных органических красителей
растительного и животного происхождения**

Пигмент и его вероятный технологический тип *	Красители, из которых приготовлен пигмент, и их химический класс (в скобках)	Источник красильного сырья	Время применения в живописи (по данным письменных источников)
1	2	3	4
Индиго (1, 4)	Индиго (индигоид)	Синие пигменты Трава вайды красильной <i>Isatis tinctoria</i> (Европа), <i>Indigofera tinctoria</i> (Южная Азия), горца красильного <i>Poligonum tinctorium</i> (Кавказ, Ближний Восток) и др.	От античных времен до XIX в.
Античный (королевский, тирийский) пурпур (1,4)	Тирийский пурпур (индигоид)	Красные и фиолетовые пигменты Железы морских моллюсков родов <i>Murex</i> и <i>Purpura</i> : <i>M.brandaris</i> , <i>M.trunculus</i> , <i>P.haemostoma</i> (Восточное Средиземноморье); <i>P.aperta</i> (побережье Перу); <i>P.lapilis</i> (побережье Бретани, Уэльса, Норвегии)	От античных времен до XV—XVI вв.
Крапlak ** (гарансин) (2, 4, 5, 5а, 7, 7а)	Ализарин Пурпурин Псевдопурпурин, а также Рубиадин Луцидин (антрахиноны)	Крапп (гаранс) — корни марены красильной <i>Rubia tinctoria</i> и других видов марен рода <i>Rubia</i> (Южная Европа, Кавказ, Ближний Восток, Северная Африка, Южная и Восточная Азия). Возможно использование корней растений, содержащих те же красители: чей-корня <i>Olenandia umbellata</i> (Южная Азия), подмаренников из рода <i>Galium</i> (Европа), растений из рода <i>Relbunium</i> (Южная и Центральная Америка)	От античных времен до XIX в. С конца XIX в. готовится из чистого синтетического ализарина
Кармин (баканвенецский) (2, 3, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Карминовая кислота (антрахинон)	Кошениль (канцелярное семя) — высушенные самки насекомых <i>Dactylopius cacti</i> , паразитирующих на кактусах (Центральная Америка)	Сразу после открытия Америки от начала XVI в. до конца XIX в. С конца XIX в. готовится из синтетических аналогов
Кермес ** (червец) (2, 3, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Кермесовая кислота Карминовая кислота (антрахиноны)	Высушенные самки насекомых из рода <i>Coccus</i> : <i>Coccus ilici</i> (Южная Европа, Ближний Восток, Северная Африка); армянская кошениль (персидский кермес) <i>Porphyrophora hamelii</i> (Кавказ, Ближний Восток); палестинский кермес <i>Cerophlastes ruschi</i> (Ближний Восток); польский кермес («кровь св. Иоанна») <i>Margarodes polonicus</i> (Восточная Европа) и др.	От античных времен до конца XV в. В начале XVI в. кошениль полностью вытеснила кермес
Красный сандал (2, 3, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Санталин (антрахинон)	Красный сандал — древесина деревьев из рода <i>Pterocarpus</i> : <i>P.santalalinus</i> , <i>P.indicus</i> (Южная Азия). Часто в рецептуре красным сандалом ошибочно называли древесину красного	В Южной Азии — с глубокой древности. Упоминание в европейских

1	2	3	4
		дерева (см. ниже) из-за сходства цвета их древесины	источниках, вплоть до XIX в., возможно, относится к красному дереву
Сафлорный лак (сафлор-рот) (1, 2, 4)	Картамин (халь-кон)	Сафлор — цветы сафлора красильного <i>Carthamus tinctorius</i> (Ближний Восток, Кавказ, Южная, Средняя, Восточная Азия)	От античных времен до XIX — начала XX в.
Алканновый лак (1, 2, 5, 5а, 7, 7а)	Алканнин (наф-тохи-нон)	Корни алканны ложной <i>Anchusa (Alcapna) tinctoria</i> (Южная Европа)	В античные времена использовали для имитации тирийского пурпура. Упоминается в источниках XIX в.
Шикон (токио-фиолет) (1, 2, 5, 5а, 7, 7а)	Шиконин, оптический изомер алканнина (наф-тохи-нон)	Шикон — корни воробейника краснокорневого <i>Lithospermum erythrorizon</i> (Дальний Восток), а также в корнях растений из родов <i>Echium</i> , <i>Argemone</i> , <i>Macrotomia</i> (Азия, Европа)	В Китае и Японии — с глубокой древности до XIX—XX вв. В Европе практически не применялся.
Лак-дай (лак-лак) (2, 7, 7а)	Смесь лак-каевых кислот (антрахиноны)	Лак-дай — окрашенные выделения самок насекомых <i>Laccifer (Coccus) laccus</i> , паразитирующих на деревьях рода <i>Ficus</i> . Лак-дай наряду с шеллаком содержится в гумми-лаке — застывшем соке, вытекающем из листьев после укусов насекомых во время кладки яиц	В Южной и Восточной Азии — с глубокой древности до XIX—XX вв. В Европе — в XVIII—XIX вв., в основном в Англии
Орсейль (персидский, французский пурпур, кудбир) (2, 3, 5, 5а, 6, 7, 7а).	Орсеин (депсидный краситель)	Орсейль — продукт ферментативного гидролиза лишайников в присутствии аммиака и мочевины: в основном, <i>Lecanora tartara</i> , а также видов семейства <i>Parmella</i> , <i>Rosella</i> , <i>Variolaria</i> , обитающих на скалистых берегах Южной Европы, Англии, Шотландии, Канарских островов	В Европе — от античных времен до V—VII вв. Затем снова появляется в начале XIV в. в Италии, а от начала XVI до XIX в. — по всей Европе
Бразильский лак (фернамбук, бакан флорентийский) (2, 3, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Бразилеин (хро-ман)	Фернамбук — древесина красного фернамбукового дерева <i>Caesalpinia crista</i> и других деревьев рода <i>Caesalpinia</i> (Южная Америка); Саппан — древесина красного саппанового дерева <i>Caesalpinia sappan</i> (Южная Азия)	В Южной и Восточной Азии — с глубокой древности. В Европе — сразу после открытия Америки, от начала XVI до конца XIX в.
Синий сандал (кампеш) (1, 2, 3, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Гематеин (хро-ман)	Древесина кампешевого дерева <i>Haematoxylum campechianum</i> (Центральная, Южная Америка)	В Европе — сразу после открытия Америки, от XVI до XX в.

1	2	3	4
Драконова кровь (1, 2)	(химический состав точно не установлен)	Драконова кровь — окрашенная красителем смола драконова дерева <i>Draecena draco</i> (Канарские острова)	Точно неизвестно. Упоминается в средневековых источниках и в литературе XVIII—XIX вв.
Шафран и вонгши (1, 2)	Кроцетин (каротиноид)	Желтые и оранжевые пигменты Шафран — высушенные тычинки цветов крокуса <i>Stocus sativus</i> (Южная Европа, Кавказ, Ближний Восток). Тот же краситель содержится в вонгши — цветах деревьев из рода <i>Gagedenia</i> (Дальний Восток, Южная Азия)	Шафран — с глубокой древности до XX в. Вонгши — в Китае — с глубокой древности до XX в.
Орлеан (1, 2) (року)	Биксин (каротиноид)	Орлеан — красный восковой налет семян року-дерева <i>Bixa orellana</i> (Центральная и Южная Америка)	В Европе — после открытия Америки, от XVI—XVII вв. до XIX в.
Индийская желтая (1, 2)	Эйксантиновая кислота (ксантон)	Моча коров и слонов, питающихся листьями манго (Южная Азия)	В Индии — в средние века до XX в. В Европе — с XVIII до XX в.
Резедовой лак (церва, арцика) ** (1, 2, 3, 4, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Лютеолин (флавонол) Апигенин (изофлавонол)	Трава резеды красильной <i>Reseda luteola</i> (Европа)	От античных времен до XIX в.
Стиль де грэн ** (1, 2, 3, 4, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Рамнетин Рамназин (флавонолы)	Персидские, авиньонские ягоды (персидская, французская грушка) — плоды деревьев и кустарников рода <i>Rhamnus</i> (Южная Европа, Ближний Восток)	От античных времен до XIX в.
Кверцитрон ** (1, 2, 3, 4, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Кверцетин (флавонол) Кверцитрин (флавонол-гликозид)	Кора и древесина красильного дуба <i>Quercus tinctorius</i> (Северная Америка)	Сразу после открытия Америки от XVI до XIX в.
Фустет (старый фустик) ** (1, 2, 3, 4, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Морин (флавонол) Маклурин (танид)	Старый фустик — корни и древесина желтого красильного дерева (красильной шелковицы) <i>Chlorophora</i> (<i>Morus</i>) <i>tinctoria</i> (Южная Европа, Ближний Восток)	От античных времен до XIX в.
Молодой (новый) фустик ** (1, 2, 3, 4, 5, 5а, 6, 7, 7а)	Физетин (флавонол) Таниды	Молодой фустик — сердцевина деревьев <i>Rhus cotinus</i> , а также деревьев и кустарников рода <i>Rhus</i> (Южная Европа, Ближний Восток)	От античных времен до XIX в.

1	2	3	4
Гуммигут (камбодж) (1, 2)	Гарцино- ловые кислоты (хими- ческий класс точно не установ- лен)	Гуммигут — млечный сок деревьев <i>Garcinia togeella</i> (тропическая Азия)	В Южной Азии — с глубокой древности до XX в., в Евро- пе — от сред- них веков до XIX—XX вв.
Куркумовый лак (2, 3, 5, 5а)	Куркумин (аро- илме- тан)	Куркума (желтый имбирь) — порошок из корня <i>Curcuma longa</i> и других расте- ний рода <i>Curcuma</i> (Ближний Восток, Южная Азия)	В Азии — с глубо- кой древно- сти. В Европе начальные да- ты неизвест- ны, упомина- ется в источ- никах XVIII — XIX вв.
Сабур (алоэ эпатика) (1, 2)	Реин Эмодин Алоэ-эмо- дин Хризофано- вая ки- слота (антра- хино- ны)	Сабур — сгущенный сок из листьев раз- личных видов <i>Aloe</i> (Африка)	В Европе началь- ные даты не- известны. Упо- минается в ре- цептах XVII— XIX вв.

* Обозначения технологических типов приготовления пигментов из красителей см. в табл. 5.

** Соотношение красителей в пигменте зависит от источника красильного сырья и технологии приготовления пигмента.

Диагностические признаки органических пиг-

Технологический тип пигментов (см. табл. 5)	Основные компоненты пигмента и их структурные взаимоотношения			Оптические	
	Зерна органических пигментов	Минеральные частицы, связанные с пленками органического пигмента	Окраска связующего	Свето-*** прочность зерен органического пигмента	
1	2	3	4	5	
1	Интенсивно окрашенные зерна	Нет	Нет	Высокая	
2	Нет	Нет	Равномерная	Низкая	
3	Интенсивно окрашенные зерна	Нет	Возможно окрашивание	Высокая	
4	Нет	Есть минеральные частицы с тончайшей пленкой лака	Нет	Высокая	
5, 5а	Возможны отдельные частицы	Есть минеральные частицы гидроксидов с рыхлой, неоднородной, толстой пленкой органического пигмента	Нет	Различная	
6	Нет	Нет	Равномерно окрашенное связующее	Относительно высокая	
7, 7а	Возможны отдельные частицы	См. тип 5	Возможно окрашивание связующего вокруг зерен пигмента	Низкая	

Таблица 8

ментов различных технологических типов *

характеристики **			Кристалло-оптические константы		Наличие комплексобразующих катионов
Интенсивность окраски окрашенных зерен	Изменение окраски зерен пигмента по сравнению с цветом зерен свободных красителей	Наличие двулучепреломления в окрашенных зернах	Показатели преломления в окрашенных зернах		
6	7	8	9	10	
Высокая	Нет	Нет	Как у свободного красителя	Нет	
Низкая	Нет	Нет	Как у свободного связующего	Нет	
Высокая	Меняется, зависит от катиона	Нет	Выше, чем у свободного красителя, зависит от катиона	Да	
Низкая	Меняется, зависит от катиона	Как у минерала-сорбента	Как у минерала-сорбента	Как у минерала-сорбента	
Различная	Меняется, зависит от катиона	Как у гидроксидов комплексообразующих катионов	Как у гидроксидов комплексообразующих катионов	Да	
Низкая	Меняется, зависит от катиона	Нет	Как у связующего	Да	
Низкая	Меняется, зависит от катиона	См. тип 5, 5а	См. тип 5, 5а	Да	

* Получены по данным анализа в проходящем поляризованном свете и метода элементного анализа.

** По сравнению с другими технологическими типами органических пигментов.

*** Зависит от типа красителя и комплексообразующего катиона.

Таблица 9

Диагностические признаки для определения в органических пигментах синих, красных и фиолетовых красителей растительного и животного происхождения

Пигмент	Цвет раствора красителя			Температура плавления (в °С)	Положение максимумов в спектрах поглощения красителей в видимой и ультрафиолетовой областях (в см $-1/10^3$). Растворитель указан в скобках. *	Специфические диагностические признаки красителей
	в H ₂ SO ₄	в этаноле	в этаноле + КОН			
1	2	3	4	5	6	7
Индиго	Синий	Не растворим	Не растворим	180	16(1); 16,2(2)	Растворяется в диметилформамиде с образованием голубого раствора с голубой люминесценцией Обесцвечивается щелочным водным раствором восстановителя гидросульфита натрия
Античный (тирийский, королевский) пурпур	Грязный красно-фиолетовый	Не растворим	Не растворим	Точных сведений не найдено	28(пл) **, 24, 19,5, 18,3, 15,9(1); 16,2(2)	Растворяется в диметилформамиде с образованием голубого раствора с голубой люминесценцией Обесцвечивается в водном щелочном растворе восстановителя гидросульфита натрия
Кармин	Красный	Красный	Малиновый	250	49,5; 42; 35; 24(пл); 21(пл); 19,7; 18,4(1)	Малые величины R ₁ при ТСХ в гидрофобных растворителях на пластинках «Silufol» Раствор карминовой кислоты из кармина вращает плоскость поляризации света с удельным вращением $[\alpha]_{D20}^{20} = +51,6^\circ$ Карминовая кислота из кармина дает черные нерастворимые комплекты с катионами Fe и Ca

Кермес *** (червец)	Красный	Красный	Малиновый	250	49,6; 42 (пл); 35; 22,5 (пл); 21; 19,6; 18,4 (1)	Низкие величины R ₁ при ТСХ в гидрофобных растворителях на пластинках «Silufol» Возможно присутствие двух пятен (карминовой и кермесовой кислот) с различными R ₁ при ТСХ на ацетицеллюлозе ***
Крапlak ***	Свойства краплaka определяются наличием ализарина и пурпурина (см. ниже)					Если крапlak получен из природного сырья, в котором присутствуют ализарин и пурпурин, то при ТСХ в гидрофобных растворителях на пластинках «Silufol» видно два пятна с большими R ₁ . В искусственном краплake обычно применялся только ализарин
Ализарин	Красный	Красный	Фиолетовый	289—290	49,5; 37; 35; 25 (пл); 21,4 (пл); 19,9; 18,6 (пл); 16 (пл) (1)	Хорошо растворяется в гидрофобных растворителях Большие величины R ₁ при ТСХ в гидрофобных растворителях на пластинках «Silufol»
Пурпурин	Красный	Красный	Красный	253—254	50,5; 44; 36,6; 35 (пл); 20,3; 19,5; 18,3 (1)	В водных щелочных растворах дает оранжево-красную люминесценцию В тех же условиях величины R ₁ меньше, чем у ализарина

Продолжение табл. 9

1	2	3	4	5	6	7
Лак-дай ***	Красный	Красный	Малиновый	300 (для лакаевой кислоты D)	25,2(пл); 22(пл); 20,5; 19,1; 17,8(1)	При ТСХ на ацетицеллюлозе возможно присутствие нескольких пятен от различных лакаевых кислот из лак-дай
Орсейль (французский пурпур)	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый	Фиолетовый	176	48,9, 36,8, 31,2, 19,4, 17,3(1); 18,1(пл), 17,1(пл), 16,6(3); 17,5, 16,3(2)	Плохо растворим в гидрофобных растворителях (эфире, хлороформе). Дает красно-коричневые комплексы с ионами железа
Бразильский лак (фернамбук)	Коричневый	Красный	Красно-фиолетовый	Точных сведений не найдено	47, 39(пл), 19,5, 18,3, 15,9(1); 22, 19,2, 18,1(3)	Хорошо растворим в воде, плохо растворим в гидрофобных растворителях (хлороформе, эфире)
Сафлор	Коричневый	Красный	Желтый	228—230	18,6(2)	Хорошо растворяется в гидрофобных растворителях (эфире, хлороформе, перхлорэтилене) и диметилформамиде с образованием розовых растворов с интенсивной розовой люминесценцией Большие величины R _f при ТСХ в гидрофобных растворителях на пластинках «Silufol». Пятна на хроматограммах имеют яркую розовую люминесценцию

Алканновый лак	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый	Синий	143—147	45,2; 35; 24,5; 19,5; 18,2; 17,3(1)	Не растворим в воде, хорошо растворим в гидрофобных растворителях (эфире, хлороформе) Дает при ТСХ в гидрофобных растворителях на пластинках «Silufol» голубые пятна после обработки парами аммиака Раствор алканнина из пигмента вращает плоскость поляризации света с удельным вращением $[\alpha]_{D20}^{\circ}C = -157^{\circ}$
Токио-фиолет (шикон)	Красно-фиолетовый	Красно-фиолетовый	Синий	147—149	45,2; 35; 24,5; 19,5; 18,2; 17,3(1)	Пигмент содержит краситель шиконин, оптический изомер алканнина из алканнового лака. Поэтому признаки 1 и 2 у него такие же, как у алканнового лака Раствор вращает плоскость поляризации света с удельным вращением $[\alpha]_{D20}^{\circ}C = +135^{\circ}$
Синий сандал	Красно-фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый	Точных сведений не найдено	46—44; 35; 29; 22,3; 16(1) 18,3; 17(3)	Хорошо растворим в H_2O Дает черно-фиолетовые комплексы с катионами железа

* Обозначения растворителей: 1 — концентрированная серная кислота. 2 — диметилформамид. 3 — диметилформамид + КОН.

** Плечо (пл) — неразрешенный максимум в спектре поглощения, возникающий при наложении двух близко расположенных максимумов

*** Эти органические пигменты приготовлены из природного сырья, содержащего несколько красителей (см. табл. 7). Соотношение красителей зависит от источника сырья и технологии приготовления пигмента.

Таблица 10

Системы, применяемые для тонкослойной хроматографии природных красителей

Тип красителей	Тип сорбента	Система растворителей	Марка пластинок
Красные природные красители	Ацетицеллюлоза	Тетрагидрафуран: этилацетат: H ₂ O (36:6:45)	Cel 300 Ac 10
Желтые природные красители	Силикагель	Толуол: этилформиат: муравьиная кислота (5:4:1)	MN Kieselgel G-HR
Желтые природные красители	Кизельгур	0,3 М ацетат натрия в H ₂ O	MN Polygramm Sil G
Желтые флавоноиды и антрахиноны	Силикагель	Хлороформ: этилацетат: метилэтилкетон: муравьиная кислота (15:5:3:7)	MN Napoplate 60
Красные и желтые антрахиноны	Силикагель	Бензол: уксусная кислота (5:2)	Silufol

Состав, некоторые химические и термические свойства употребляемых пигментов

Название пигмента	Химический состав	Прокаливание при t° до 1000 °С		Взаимодействие с HNO ₃ или HCl	Начало использования
		t °С	тип превращения и изменение окраски		
1	2	3	4	5	6
Мел	CaCO ₃	800—1000	Белые пигменты CaCO ₃ →CaO не меняется	растворяется с бурным выделением CO ₂ , в растворе Ca ²⁺	Со времени Древнего Египта
Известковые белила	» »	» »	» »	» »	Издревле в настенной живописи
Свинцовые белила	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	600	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ →PbO желтеет	растворяется с бурным выделением CO ₂ , в растворе Pb ²⁺	Со времени античной классики
Церуссит	PbCO ₃	315	PbCO ₃ →PbO желтеет	» »	Встречается при исследовании живописи различного времени
Гипс дигидрат	CaSO ₄ ·2H ₂ O	370	CaSO ₄ ·2H ₂ O→CaSO ₄ не меняется	частично растворяется, в растворе Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻	Со времени Древнего Египта
Полуводный гипс	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	370	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O→CaSO ₄ не меняется	» »	Со времени Древнего Египта
Ангидрит	CaSO ₄	до 1000	не меняется	» »	Со времени Древнего Египта
Цинковые белила	ZnO	до 1000	не меняется	растворяется, в растворе Zn ²⁺	Были получены в 1850 г.

1	2	3	4	5	6
Титановые белила	TiO_2	до 1000	не меняется	не растворяется	Выпускаются с 1920 г., с 1959 г. готовятся по «хлорному методу»
Баритовые белила (бланфикс)	BaSO_4	до 1000	не меняется	не растворяется	Открыты в 1830 г.
Литопон	$\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$	до 1000	не меняется	растворяется с выделением H_2S , в растворе Zn^{2+}	Промышленное производство с 1874 г.
Каолин	основная составная часть — каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	930—1000	кристаллизация мультата не меняется	не растворяется	Встречается в грунтах голландских картин XVII в.
Ультрамарин	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$	до 1000	Синие пигменты не меняется	обесцвечивается с выделением H_2S	Со времени античной классики, искусственным путем получен в 1827 г.; промышленное производство с 1828 г.
Азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	300—500	азурит → тенорит CuO , чернеет	растворяется с бурным выделением CO_2 , в растворе Cu^{2+}	Со времени античной классики
Берлинская лазурь	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	280	берлинская лазурь → гематит Fe_2O_3 , краснеет	почти не растворяется	Открыта в 1704 г.; промышленное производство с 1724 г.
Александритовая лазурь	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	0—1000	не меняется	не растворяется	Со времени Древнего Египта
Смальта	$\text{CoO} \cdot n\text{K}_2\text{SiO}_3$	0—1000	не меняется	не растворяется	Использовалась как пигмент в живописи с середины XVI в.

Синий кобальт, или синяя Тенара	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0—1000	не меняется	частично растворяется, обесцвечиваясь, в растворе Co^{2+}	Открыта в 1804 г.
Церулеум	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	0—1000	не меняется	частично растворяется, обесцвечиваясь, в растворе Co^{2+}	Открыт в 1800 г.; широко применялся с 1860 г.
Индиго	$(\text{C}_8\text{H}_5\text{O})_2$	180	плавление, возгонка исчезает	становится коричневым	Со времени античной классики; синтезирована в 1880 г.
Красная земля	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{глинистые минералы}$	до 1000	Красные пигменты не меняется	частично растворяется, в растворе Fe^{3+}	Со времени пещерных росписей
Сурик свинцовый	Pb_3O_4	> 600	$\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$ (массикот), желтеет	растворяется, после окисления выпадает белый осадок PbCl_2	Со времени античной классики
Киноварь	HgS	659	возгоняется, исчезает	не растворяется	Со времени античности; с VIII в. получали искусственным путем
Реальгар	As_2S_2	534	возгоняется $\text{As}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$, исчезает	растворяется с выделением H_2S	Со времени античной классики
Сурьмяная красная	Sb_2S_3	> 600	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$, желтеет	плохо растворяется	Применялась с XIX в.
Красный кадмий	$\text{SdS} \cdot n\text{CdSe}$	980	$\text{CdS} \rightarrow \text{CdO}$ $\text{CdSe} \rightarrow \text{CdO}$, коричневеет	растворяется плохо, в растворе Cd^{2+} , S^{2-} , $\text{Se}(\text{II})$	Открыт в 1907 г., применяется в живописи с 1912 г.

1	2	3	4	5	6
Красный хром	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	> 600	разлагается до PbO и Cr_2O_3 , чернеет	растворяется в растворе Pb^{2+} , Cr(VI) , Cr(III)	Предложен в 1809 г., применялся в XIX в.
Глауконит	$\text{K} <_1 (\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3} \cdot [\text{Si}_3 (\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	780—800	Зеленые пигменты глауконит → гематит Fe_2O_3 , краснеет	растворяется частично, в растворе K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+}	Со времени античной классики
Ярь-медянка	$\text{Cu} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu} (\text{OH})_2$	240—250	ярь-медянка → тенорит CuO , чернеет	растворяется, в растворе Cu^{2+} , CH_3COO^-	Со времени античной классики
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu} (\text{OH})_2$	280—420	малахит → тенорит CuO , чернеет	растворяется с бурным выделением CO_2 , в растворе Cu^{2+}	Со времени античной классики
Зеленая Шееле	$\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$		$\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CuO}$, чернеет	растворяется, в растворе Cu^{2+} , As(III)	Открыта в 1778 г.
Швейфуртская зеленая	$\text{Cu} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu} (\text{AsO}_2)_2$	200—300	$\text{Cu} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu} (\text{AsO}_2)_2 \rightarrow \text{CuO}$, чернеет	растворяется в растворе Cu^{2+} , As(III) , CH_3COO^-	Открыта в 1814 г.
Зеленый кобальт (зеленая Ринмана)	$\text{ZnO} \cdot n\text{CoO}$	0—1000	не меняется	растворяется, в растворе Co^{2+} , Zn^{2+}	Открыт в 1870 г.
Хромовая зелень	Cr_2O_3	0—1000	не меняется	не растворяется	Открыта в 1797 г.; применяется с 1862 г.
Изумрудная зелень	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ почти не меняется	не растворяется	Открыта в 1797 г.; промышленное производство с 1859 г.

Цинковая желтая	$ZnCrO_4$	280—300	Желтые пигменты разлагается на $ZnO + Cr_2O_3$, чернеет	растворяется, в растворе Zn^{2+} , $Cr(III)$, $Cr(VI)$	Предложена в 1809 г.; широко применялась с середины XIX в.
Баритовая желтая	$BaCrO_4$	до 1000	не меняется	растворяется, в растворе Ba^{2+} , $Cr(III)$, $Cr(VI)$	Предложена в 1809 г.
Стронциановая желтая	$SrCrO_4$	до 1000	не меняется	растворяется, в растворе Sr^{2+} , $Cr(III)$, $Cr(VI)$	Получен в 1808 г., широко применяется с середины XIX в.
Желтый хром	$PbCrO_4$	160	$PbCrO_4 \rightarrow PbO \cdot Cr_2O_3 + PbO_2$, темнеет	растворяется, в растворе Pb^{2+} , $Cr(III)$, $Cr(VI)$	Предложена в 1809 г., широко применялась в XIX в.
Желтый ультрамарин	Смесь $BaCrO_4 + SrCrO_4$	см. баритовая желтая и стронциановая желтая			
Охра желтая	смесь минералов: $Fe_2O_3 \cdot nH_2O +$ глинистые минералы	250—300	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O \rightarrow$ становится красно-коричневой	растворяется, в растворе Fe^{3+}	Со времени пещерных росписей
Желтый кадмий	CdS	980	$CdS \rightarrow CdO$ коричневает	плохо растворяется, выделяя H_2S , в растворе Cd^{2+}	Открыт в 1817 г., широко использовался с середины XIX в.
Массикот	PbO	800—900	плавление не меняется	растворяется, после охлаждения выпадает осадок белого $PbCl_2$	Известен до нашей эры, но использовался только в позднее время
Свинцово-оловянистая желтая (тип I)	Pb_2SnO_4	900	$Pb_2SnO_4 \rightarrow SnO_2 + PbO$ не меняется	растворяется, в растворе Pb^{2+} , $Sn(IV)$	Встречается в живописи на рубеже XIII—XIV вв., широко применялась до начала XVIII в.

1	2	3	4	5	6
Свинцово-оловянистая желтая (тип II)	$PbSn_2SiO_7$	» »	» »	растворяется, в растворе Pb^{2+} , $Sn(IV)$, SiO_3^{2-}	Обнаружена на русской миниатюре XI в. и в западноевропейской живописи
Неаполитанская желтая	$Pb_ySb_{2-x}O_7$ ($2 < y < 3$; $0 < x < 1$)	до 1000	не меняется	плохо растворяется, образует белый осадок $PbCl_2$ в растворе $Sb(III)$	С начала XVIII в.
Умбра натуральная	смесь минералов: $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 20\% Mn^{4+}$ + глинистые минералы	400—600	Коричневые пигменты умбра натуральная → умбра жженая, коричневеет	растворяется в растворе Fe^{3+} и $Mn(II)$	Впервые упоминается в источниках середины XVI в.
Сиена жженая	смесь безводных оксидов Fe^{3+} , Mn^{4+} и др. примесей	до 1000	не меняется	частично растворяется, в растворе Fe^{3+} , $Mn(II)$	С древнейших времен
Умбра жженая	смесь безводных оксидов Fe^{3+} , Mn^{4+} глинистых веществ	до 1000	» »	» »	С древнейших времен
Коричневая Ван-Дейка (кассельская земля)	90 % органических веществ (гумусовая и гуминовая кислоты), оксиды железа, глина, песок	до 1000	стареют органические вещества, остаток красно-бурого цвета	частично растворяется, в растворе Fe^{3+}	Применялась с XVI в. (?)
Асфальт (битум, мумия)	смесь углеводородов с неорганическими примесями	300—700	стареет или без остатка или остается незначительный минеральный остаток	не растворяется	С эпохи Возрождения

Марганцовая коричневая (минеральный бистр)	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	100—200	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2$ чернеет	растворяется, в растворе $\text{Mn}(\text{II})$	Применялась с XIX в.
Темный кобальт	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	до 1000	Фиолетовые пигменты не меняется	растворяется, в растворе Co^{2+} , PO_4^{3-}	Описан Сальветатом в 1859 г.
Светлый кобальт	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ темнеет	растворяется, в растворе Co^{2+} , $\text{NH}_4\text{PO}_4^{2-}$	Известен с 1859 г.
Марганцовая постоянная	продукт сплавления MnO_2 и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	<300	разлагается до MnO_2 чернеет	растворяется, незначи- тельно	Известна с 1868 г.
Древесный уголь	Углерод	до 1000	Черные пигменты $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ сгорает без остатка	не растворяется	Со времен пещерных росписей
Ламповая копоть	Углерод	до 1000	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ сгорает без остатка	не растворяется	Со времени античной классики
Виноградная, персиковая черная и т. д.	Углерод + минеральные примеси	до 1000	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ основная часть сгорает, в остатке зола серого цвета	частично растворяется	Со времени античной классики
Слоновая кость	Смесь $\text{C} + \text{CaCO}_3 +$ $+ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 +$ $+ \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	до 1000	$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ остаток белого цвета	частично растворяется, в растворе Ca^{2+} , PO_4^{3-}	Со времени античной классики

**Волновые числа максимумов полос поглощения некоторых
минеральных и органических пигментов**

Пигмент	Название минерала	Химическая формула	Волновые числа, см ⁻¹
1	2	3	4
Мел, мрамор, известняк	Кальцит	CaCO ₃	3350сл *, 2550—2545сл, 1818—1790сл, 1435—1425с, 1160сл, 875с, 710—713ср
	Арагонит	CaCO ₃	3400сл, 2530сл, 1803—1780сл, 1499—1493сл, 1160сл, 880—860с, 712ср, 699сл
	Доломит	CaCO ₃ ·MgCO ₃	3390сл, 2530—2500сл, 1818сл, 1450—1420ср, 1020сл, 930с, 880с, 730ср
Белый пигмент египетских росписей	Гунтит	CaCO ₃ ·3MgCO ₃	3360сл, 2500сл, 1540—1410с, 1110сл, 893с, 865с, 844сл, 742ср
Свинцовые белила	Церуссит	PbCO ₃	1720сл, 1405с, 1052ср, 837—840с, 824сл, 676с
	Искусственно приготовленные	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	1720—1740сл, 1405с, 1370ср, 1042сл, 837сл, 704сл, 689ср, 680с
Гипс	Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	3540с, 3400с, 1695ср, 1620с, 1415сл, 1150с, 1115с, 1015сл, 780сл, 670с
	Искусственно приготовленный	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	3560ср, 3420ср, 1700сл, 1630сл, 1460ср, 1170с, 1130с, 890сл, 810сл, 790сл, 675ср, 635ср
Ангидрит	Ангидрит	CaSO ₄	3550сл, 2170сл, 1650сл, 1080с, 1040с, 730сл, 680с, 620с
Малахит	Малахит	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	3510с, 3420с, 1515с, 1430ср, 1395с, 1060с, 890—870ср, 825ср, 775сл, 750сл, 712сл, 590ср
Азурит	Азурит	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	3520с, 1852ср, 1509с, 1475сл, 1422с, 1093сл, 955с, 835с, 817с, 769сл, 743сл, 712сл
Компоненты земляных пигментов	Гематит	Fe ₂ O ₃	3470сл, 1670сл, 1400сл, 1300сл, 1170ср, 1090ср, 880сл, 650с, 545с, 470с, 410с
	Каолинит	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	3675с, 3660ср, 3630ср, 1650сл, 1470сл, 1110с, 1040с, 1010с, 940ср, 910ср, 790ср, 750ср, 700с, 510с, 470с
	Монтмориллонит	(Ca, Na) (Mg, Al, Fe) ₂ [(Si, Al) ₄ O ₁₀]·(OH) ₂ ·nH ₂ O	3620с, 1640ср, 1100ср, 1040с, 1020с, 915ср, 905ср, 795ср, 695ср, 545с, 474с
	Глауконит	(K, H ₂ O) (Fe, Mg, Al) ₂ [Al, Si] Si ₃ O ₁₀]·(OH) ₂	3630сл, 3470сл, 1640сл, 1200с, 1100сл, 810ср, 780ср, 695сл, 650сл, 590ср, 520с, 470с, 405ср

1	2	3	4
Ярь-медянка нейтральная	Искусственно приготовленная	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3510с, 3400с, 3270ср, 2950сл, 2980сл, 1600с, 1430с, 1370ср, 1045ср, 1030ср, 685с
Основная ярь-медянка		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3500с, 1560с, 1410с, 1340ср, 1170сл, 1000сл, 672с
Резинат меди	Приготовленный из яри-медянки и канифоли		3450ср, 2750с, 1760с, 1610с, 1440с, 1400с, 1380с, 1240с, 1130сл, 1025ср, 970ср, 955ср, 910ср, 870сл, 830сл, 672ср

* Интенсивность полос поглощения обозначена: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая.

Таблица 13

Аминокислотный состав белковых связующих (молярные %) *

Аминокислоты	Желатина	Казеин	Белки яйца	
			белок	желток
Лизин	2,12	6,34	7,13	6,53
Гистидин	0,49	1,83	2,20	1,97
Аргинин	4,45	2,11	4,92	2,30
Оксипролин	8,22	0	0	0
Аспарагиновая кислота	4,66	6,37	9,04	8,68
Треонин	1,97	4,48	5,90	4,95
Серин	3,74	7,10	11,35	8,08
Глутаминовая кислота	7,38	20,59	12,02	11,46
Пролин	11,57	12,64	5,10	6,34
Глицин	35,18	3,15	5,50	5,37
Аланин	10,31	4,36	7,68	8,47
Цистеиновая кислота	0	0,56	0,58	2,98
Валин	2,72	6,47	6,14	6,92
Метнонин	0,88	2,48	1,79	3,28
Изолейцин	1,30	4,32	4,92	4,75
Лейцин	2,90	9,45	9,10	8,52
Тирозин	0,78	3,90	3,21	2,72
Фенилаланин	1,33	3,84	3,42	4,68

* В таблице приведены средние величины из двух определений.

Таблица 14

Средний состав белка и желтка куриного яйца (в %)

Вещество	Белок	Желток
Вода	87,9	48,7
Белки	10,6	16,6
Липиды	0,0	32,6
Углеводы	0,9	1,0
Минеральные компоненты	0,6	1,1

Таблица 15

Состав камедей, используемых в качестве связующих

Камедь	Моносахариды, уоновые кислоты	Соотношение
Аравийская	L-арабиноза, D-галактоза, L-рамноза, D-глюкуроновая кислота	19:52:14:15
Трагакант	L-арабиноза, D-галактоза, D-ксилоза, L-фукоза, D-галактуроновая кислота	7,5:1,4:4,0:1,0:4,6; следы L-рамнозы
Вишневая	L-арабиноза, D-галактоза, D-ксилоза, L-рамноза, D-манноза, D-глюкуроновая кислота	6:5:1:0,5:0,5; D-глюкуроновая кислота
Сливовая	L-арабиноза, D-галактоза, D-ксилоза, D-глюкуроновая кислота	3:3:1; D-глюкуроновая кислота

Таблица 16

Состав жирных кислот некоторых растительных масел

Жирная кислота	Число атомов углерода	Число двойных связей	Льняное масло %	Ореховое масло %	Маковое масло %
Пальмитиновая	16	—	6,8—7,4	3,5—7,0	7,4—10,6
Стеариновая	18	—	4,0—5,7	0,9—1,9	1,2—4,2
Олеиновая	18	1	14,5—23,1	16,0—35,0	11,4—20,5
Линоленовая	18	2	14,9—18,6	57,0—72,0	69,7—72,6
Линолевая	18	3	48,9—55,9	3,0—4,0	

Таблица 17

Состав липидного комплекса желтка куриного яйца

Вещество	%
Жиры	62,3
Фосфолипиды (всего)	32,4
холинфосфоглицерид (лецитин)	22,2
этанолламинфосглицерид (кефалин)	8,1
сфингомиелин	0,7—1,0
Цереброзиды (френозин, керазин)	0,4
Стеро́лы (всего)	4,9
холестерин	1,6

**Буферные смеси для хроматографирования на пластинах
«Fixion 50×8»**

Вещество	Буферный раствор для уравновешивания (pH=3,28)	Буферный раствор для хроматографиро- вания (pH=3,30)
Лимонная кислота×H ₂ O (г)	1,4	84,00
NaOH (г)	0,8	16,00
37%-ная HCl (уд. в. 1,19) (мл)	1,2	5,90
Конечный объем (мл)	1000	1000

Таблица 19

Температура размягчения и плавления некоторых смол

Смола	Температура (в °C)	
	размягчения	плавления
Мягкие смолы		
Шеллак	55—65	115—120
Даммара	55—75	160—200
Мастикс	80—95	105—150
Канифоль	60—80	100—130
Сандарак		135—150
Манильский копал		
мягкий	50	110—120
твердый («ископаемый»)	80	190
Твердые смолы		
Янтарь	175—230	250—380
Копал конго	110—115	180—200
Копал мадагаскарский	130	300—350

Таблица 20

Химический состав канифолей (в %)

Вещество	Канифоль	
	сосновая	еловая
Смоляные кислоты	92	71,4
Жирные кислоты	1,6	5,6
Нейтральные соединения	6,4	23,0

Таблица 21

Состав смесей смоляных кислот живицы и канифоли (в %)

Кислота	Pinus silvestris		P.maritima	Picea excelsa	
	живица	канифоль	канифоль	живица	канифоль
Палюстровая	12	24		17	19
Декстрапимаровая	20	18	27	17	13
Абиетиновая	17	43	52	8	33
Левопимаровая	36	1	0	37	5
Неоабиетиновая	10	9	21	7	11
Дегидроабиетиновая	5	5		14	19

Таблица 22

Состав смесей смоляных кислот и их производных в страсбургском и венецианском терпентине и в канадском бальзаме (в %)

Соединение	Страсбургский терпентин (Abies alba)	Канадский бальзам (A. balsamea)	Венецианский терпентин (Larix decidua)
Левопимаровая и палюстровая кислоты	12,0	10,5	7,8
Неоабиетиновая кислота	17,0	20,0	3,6
Абиетиновая кислота	20,0	20,0	11,0
Дегидроабиетиновая кислота	0,6	0,7	4,0
Изопимаровая кислота	1,5	3,0	16,4
Сандаракопимаровая кислота	1,0	1,0	1,1
Абиенол	46,0	27,0	—
Манол	—	—	11,4
Лариксол	—	—	12,7
Лариксилацетат	—	—	22,0
Прочие	1,9	8,8	Следы

Таблица 23

Химический состав шеллака

Вещество	%
Кислоты	65—80
Воск	4—8
Водорастворимый краситель	0,6—3
Белки, углеводы, соли	2—6
Вода	1—4
Полимерные компоненты	7—18

Таблица 24

**Химический состав свежего, состаренного и ископаемого
каури-копала (в % от общего количества)**

Вещество	Свежая смола	Смола двух-четырех годичной давности	Ископаемая смола
Сандаракимаровая кислота	4	7	15
Сандаракимардиенол	5	15	10
Абиетиновая кислота	20	17	30
Коммуновая кислота	14	7	—
Коммунол	10	7	—
Агатовая кислота	10	5	—
Монометиловый эфир агатовой кислоты	20	10	15
Прочие соединения	10—15	10—20	7
% компонентов, растворимых в ацетоне	95	50	35

Таблица 25

**Положения полос валентных колебаний C=O-групп смоляных
кислот и COO-групп резинатов меди в ИК-спектрах смол**

Смола	(C=O), см ⁻¹	Резинат	(COO ⁻), см ⁻¹
Канифоль	1695	Медная соль кислот канифоли	1600 и 1555
Абиетиновая кислота *	1690	Абиетат меди	1600 и 1540—1565
Сандарак	1695	Медная соль	1620 и 1555
Копал	1695—1700	То же	1535—1545
Венецианский терпентин	1695	» »	1536
Даммара	1705	» »	
Мастикс	1703	» »	1515—1535
Элеми	1703	» »	1525—1540

* Основной компонент канифоли (см. табл. 21)

Таблица 26

**Количество влаги, тепла и углекислого газа,
выделяемых одним посетителем музея**

	Единица измерения	Температура окружающего воздуха (в °C)				
		15	20	25	30	35
Тепло (полное)	ккал/час	135	125	120	120	120
Влага	г/час	50	65	80	110	160
Углекислый газ	г/час.	40	40	40	45	45

Кратность воздухообмена в помещениях музеев

Помещение	Кратность воздухообмена	
	приток	вытяжка
Экспозиционные залы	По расчету *	По расчету
Фондохранилища	» »	1
Реставрационные мастерские	2	3
Химические лаборатории	2	3
Помещения для научных сотрудников	2	1,5
Библиотека	3	2

* При отсутствии приточно-вытяжной вентиляции с механическим побуждением в экспозиционных залах следует принимать 1,5-кратный воздухообмен.

Таблица 28

Определение допустимого количества посетителей и времени их пребывания в экспозиционном зале

t_n зала (в °C)	φ_n зала (в %)	Кол-во посетителей (чел.)	Объем экспозиционного зала (в м³)					
			100	200	300	400	500	600
			Допустимое время пребывания посетителей в зале (в мин)					
от +17 до 20	30	12	+	+	+	+	+	+
		25	22	43	+	+	+	+
		50	11	22	32	43	+	+
		12	28	+	+	+	+	+
		25	14	29	42	+	+	+
		50	7	14	21	28	34	40
	40	12	17	27	41	+	+	+
		25	8	14	20	27	35	41
		50	4	7	10	14	18	22
	50	12	+	+	+	+	+	+
		25	30	+	+	+	+	+
		50	16	31	47	+	+	+
от +21 до 25	40	12	42	+	+	+	+	+
		25	21	42	+	+	+	+
		50	10	21	30	40	+	+
		12	20	39	+	+	+	+
		25	10	19	31	39	+	+
		50	5	10	16	20	26	33

* + — продолжительность посещения более часа.

Форма журнала регистрации температурно-влажностного режима в помещениях музея

Дата	Наименование помещения	№ помещения на плане	Время измерения (в час)	Температура внутренняя (в °C)	Относительная влажность внутренняя (в %)	Температура наружная (в °C)	Относительная влажность наружная (в %)	Количество посетителей в день	Примечания
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 V	экспозиция	101	10 14 18	+ 16 + 18 + 19	45 50 55	+ 12 + 16 + 15	50 40 50	58	

Пояснения к форме:

1. К журналу следует приложить поэтажные планы здания музея с указанием места установки измерительных приборов. На плане каждое помещение должно иметь свой номер: в подвале — 01, 02 и т. д.; на 1-м этаже — 101, 102 и т. д.; на 2-м этаже — 201, 202 и т. д.
2. Наружную температуру и относительную влажность (графы 7-я и 8-я) при положительных температурах следует фиксировать обычными психрометрами, при температурах наружного воздуха ниже 0° — гигрографами и термографами. Данные о наружной температуре и относительной влажности можно получать от местных метеослужб.

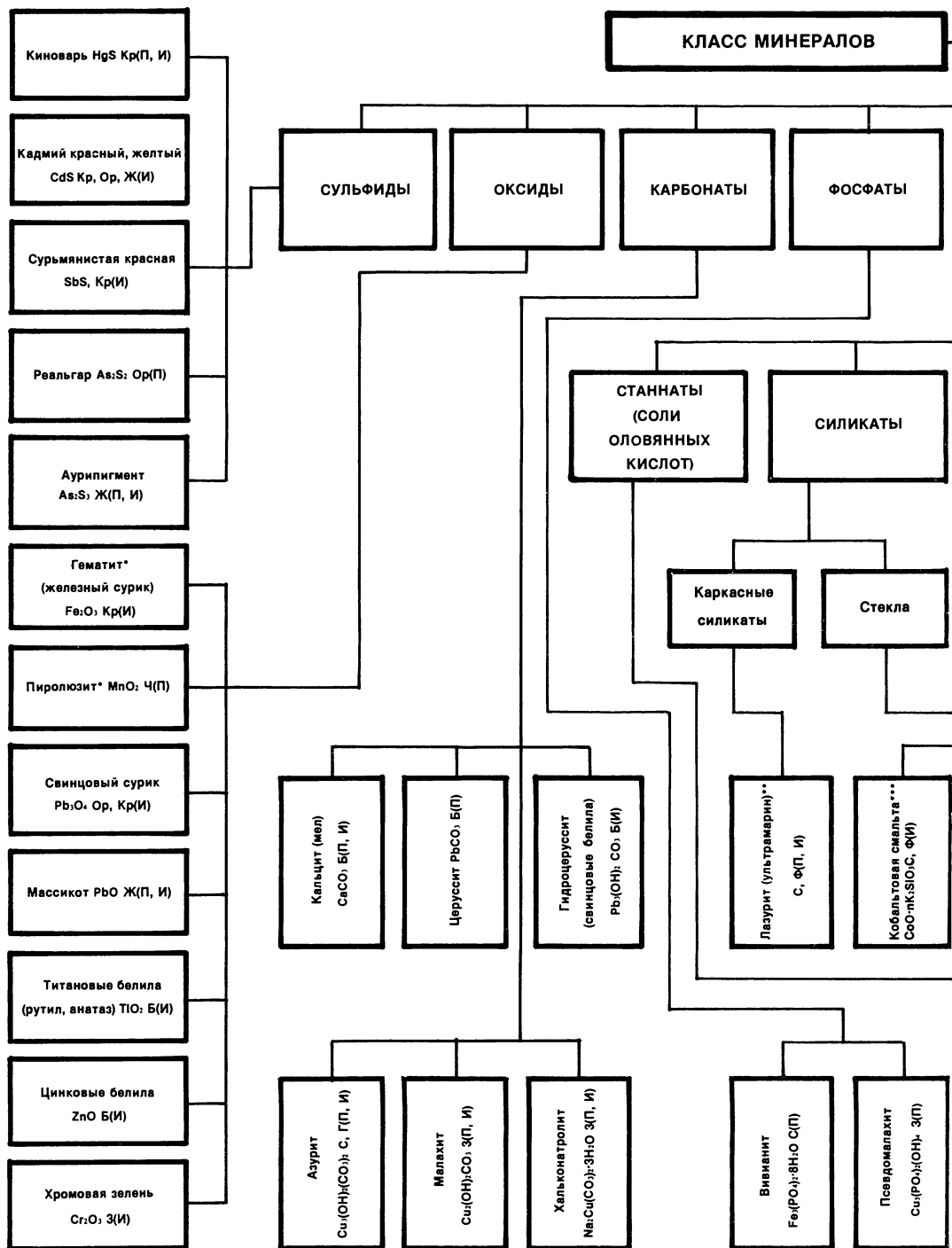
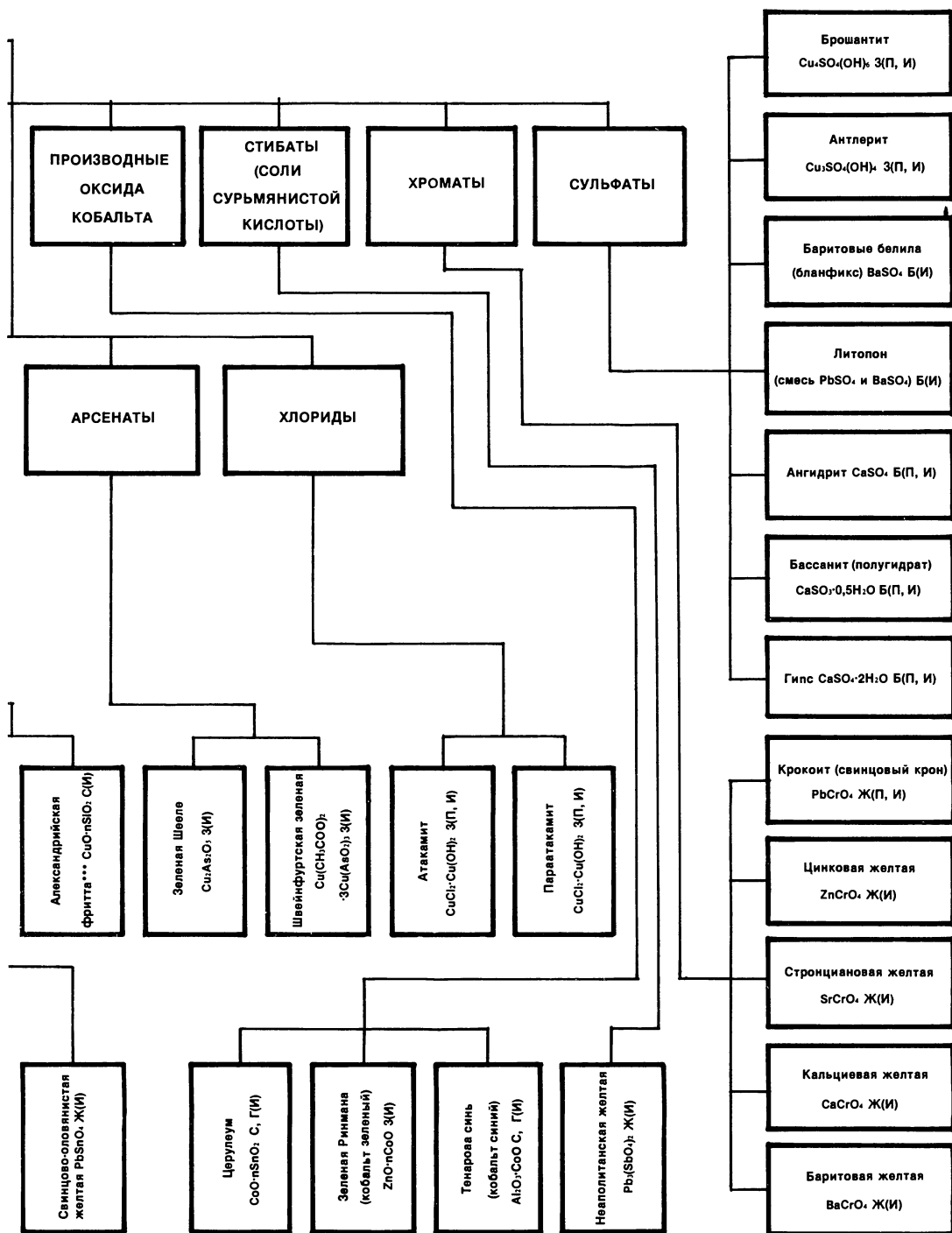


Схема 1 Классификация мономинеральных неорганических пигментов по минералогической системе Дэна



Сокращения:

Цвет пигмента:

Б — белый, бесцветный, Ч — черный, Кр — красный,
С — синий, Г — голубой, Ф — фиолетовый

Ор — оранжевый, З — зеленый, Ж — желтый

Происхождение пигмента (в скобках):

П — природное, И — искусственное

* Обычно входят в состав полиминеральных земляных пигментов (см. схему 3).

** Точные формулы см. в руководствах, прилагаемых в конце раздела.

*** Точная формула неизвестна.

		ЖЕЛТЫЕ			СВЕТЛО-КОРИЧНЕВЫЕ, КОРИЧНЕВЫЕ			КРАСНО- КОРИЧНЕВЫЕ	
<div>Основные окрашенные компоненты (хромофоры)*</div> <div>Бесцветные минералы*</div>		Гидроксиды Fe		Ярозит	Гидроксиды Mn Гидроксиды Fe****		Органические хромофоры: Гуматы Лигниты Фульваты	Гематит Гидроксиды Fe**** Магнетит	
		Слоистые силикаты с катионами Fe3+ в кристаллической решетке			Слоистые силикаты с катионами Fe3+ и Mn(4-2)+ в кристаллической решетке			Слоистые силикаты с катионами Fe3+ в кристаллической решетке	
		Количество Fe*** (в %)			Количество Mn*** (в %)				
		до 10	до 20	до 85	1—5	до 15	свыше 15		
<div>ГЛИНИСТЫЕ</div> <div>Основные компоненты: Слоистые силикаты (глинистые минералы)</div> <div>Примеси: Оксиды Si Карбонаты</div>		Натуральные	Глинистая желтая натуральная	Охра глинистая натуральная	Охра железистохристая натуральная	Ярозитовая желтая (ярозитовая охра)**	Сиена натуральная	Умбра натуральная	Марганцовая коричневая
		Жженые					Сиена жженая	Умбра жженая	Кассельская земля Опонецкая земля Коричневая Ван-Дейка (Ван-Дик)
									Марс, коричневый, натуральный
									Марс, коричневый, жженный
<div>БОКСИТНЫЕ</div> <div>Основные компоненты: Оксиды и гидроксиды Al Оксиды Si</div> <div>Примеси: Слоистые силикаты (глинистые минералы) Оксиды Ti</div>		Натуральные		Бокситная охра натуральная					
		Жженые							
<div>КАРБОНАТНЫЕ</div> <div>Основные компоненты: Карбонаты Ca и Mg</div> <div>Примеси: Слоистые силикаты (глинистые минералы) Оксиды Si</div>		Натуральные		Карбонатная охра натуральная					

Схема 2
Технологическая классификация земляных пигментов, построенная на номенклатуре современных пигментов, выпускаемых промышленностью

* Типы минеральных и органических компонентов даны в схеме 3.

КРАСНЫЕ, ФИОЛЕТОВЫЕ				ЧЕРНЫЕ		ЗЕЛЕНЫЕ			
Гематит Гидрооксиды Fe ^{***} Слоистые силикаты с катионами Fe ³⁺ в кристаллической решетке				Угlistые продукты		Пиролюзит	Слоистые силикаты с катионами Fe ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ в кристаллической решетке		
Количество Fe ^{***} (в %)				Количество угlistых продуктов (в %)					
до 20	до 40	до 70	до 85	до 50	свыше 50				
Глинистая красная, натуральная	Мумия глинистая, натуральная	Мумия железокислая, натуральная	Сурик железокислый, натуральный	Глинистая черная**	Угlistая черная**	Пиролюзитовая черная**	Глауконитовая зеленая	Волконскитовая зеленая**	Гарниеритовая зеленая**
Глинистая красная, жженая Глинистая желтая, жженая Охра глинистая, жженая	Мумия глинистая, жженая Охра железокислая, жженая	Мумия железокислая, жженая Охра железокислая, натуральная	Сурик железокислый, жженный Охра железокислая, жженая Капут-мартуум						
Бокситная мумия, натуральная									
Бокситная мумия, жженая									
Карбонатная мумия, натуральная									

** Современные пигменты. До настоящего времени нет надежных экспериментальных доказательств их использования в живописи до середины XIX в.

*** Содержание Fe и Mn в Fe- и Mn-содержащих минералах соответственно дается в пересчете на оксиды — Fe₂O₃ и MnO₂.

**** Гидрооксиды Fe отсутствуют в пигментах, прогретых при температурах свыше 400—500 °C

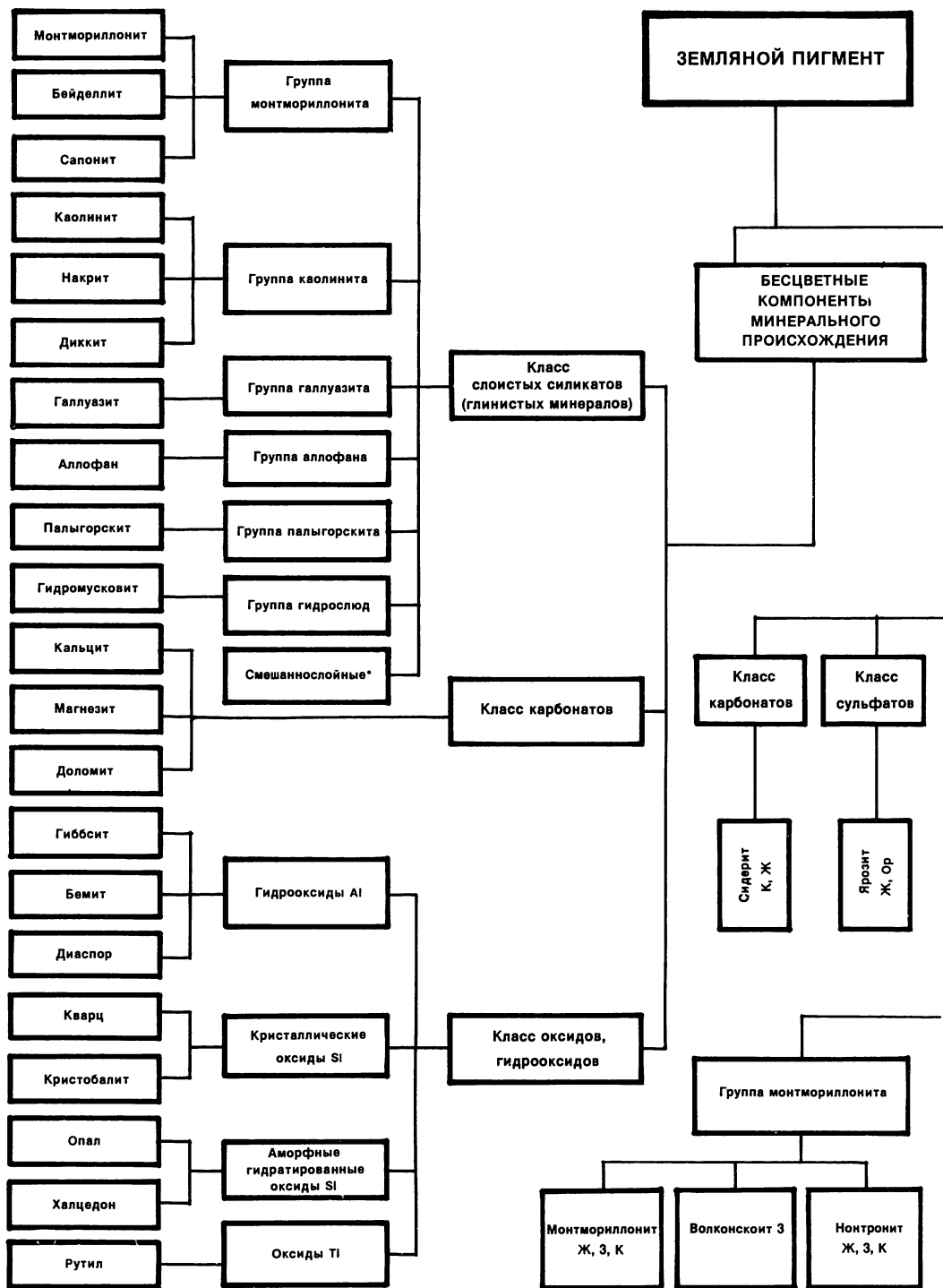
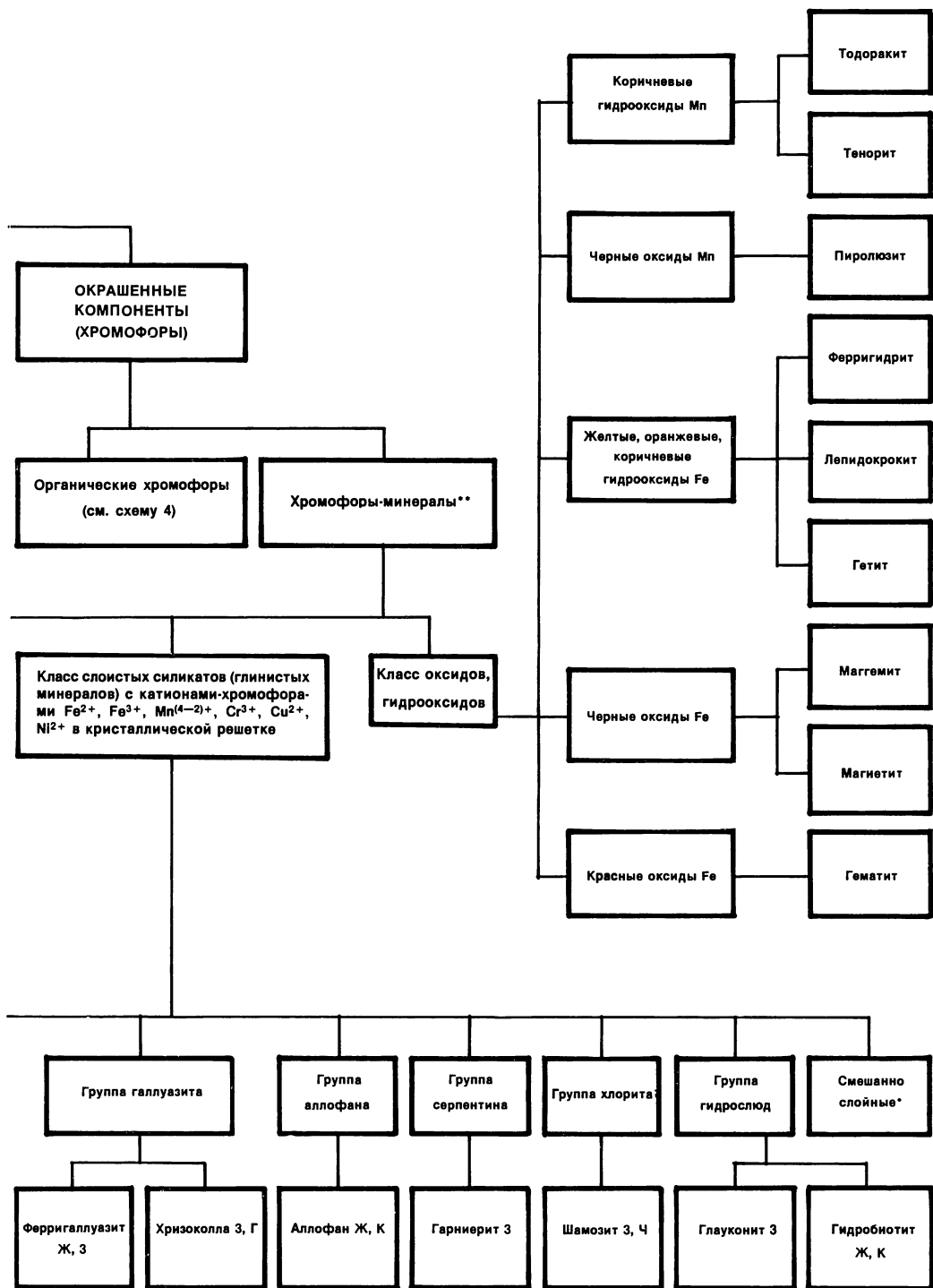


Схема 3 Классификация основных компонентов поликомпонентных земляных пигментов по минералогической системе Дана

Сокращения:
 Цвет минералов:
 Ч — черный; К — коричневый, бурый;
 Ж — желтый; Г — голубой; Ор — оранжевый;
 З — зеленый; Кр — красный.



* В этих минералах в кристаллической решетке чередуются слоистые силикаты различных групп.

** Формулы минеральных компонентов земных пигментов можно найти в руководствах, приведенных в «Рекомендуемой литературе» (с. 274—275).

ТИП ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ — ПРОИЗВОДНЫЕ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ Al, Sn, Cu, Ca, Mg, Zn, Pb, Fe и др.

ИСКУССТВЕННЫЕ СИНИЕ, КРАСНЫЕ, ФИОЛЕТОВЫЕ, ЯРКО-ЖЕЛТЫЕ, ОРАНЖЕВЫЕ ПИГМЕНТЫ, КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С КАТИОНАМИ Al и Sn, ИНОГДА Pb, Fe, Zn*.

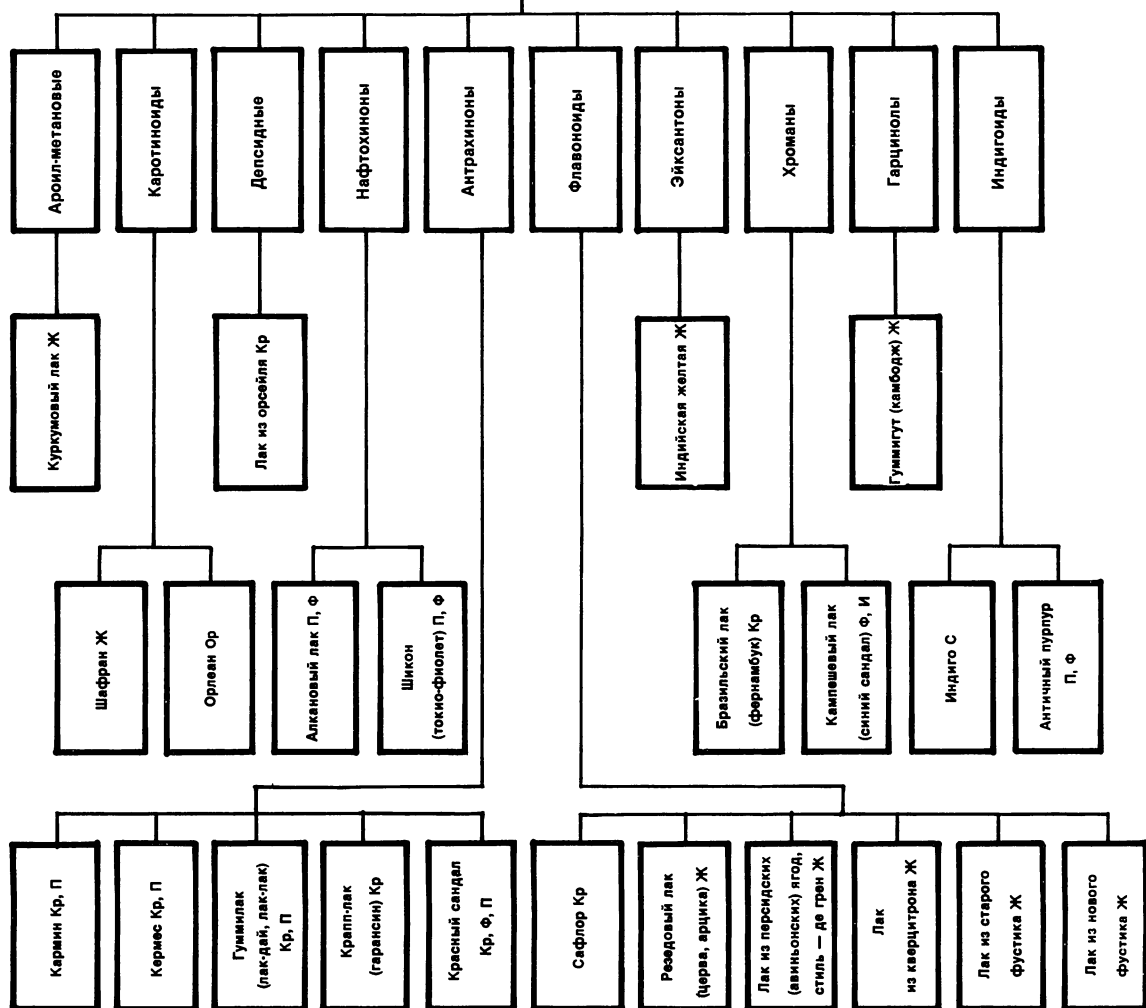
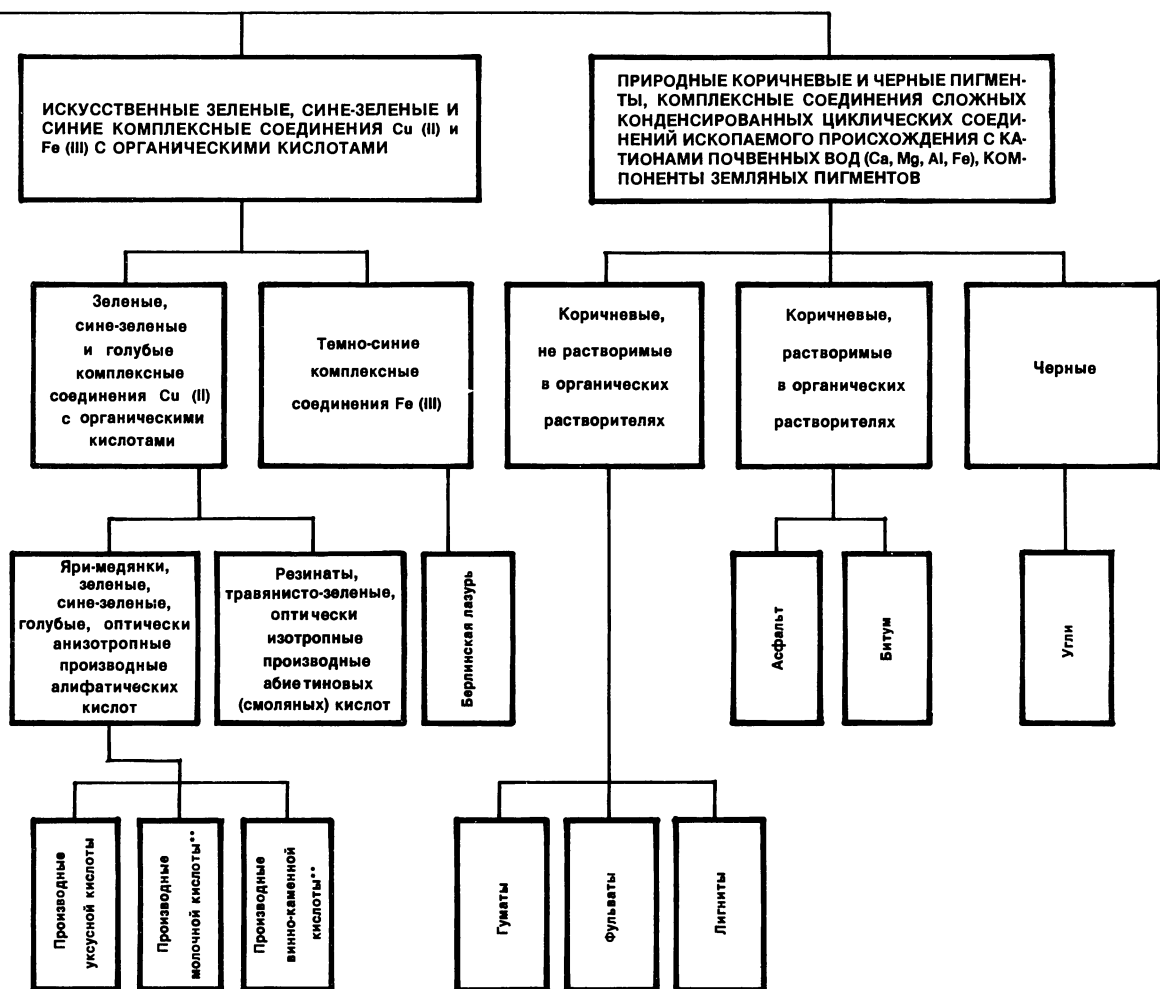


Схема 4 Классификация органических пигментов по химическому строению



* Сведения о красителях, источниках красильного сырья и способах приготовления пигментов из красителей см. в табл. 7. Методы определения красителей в пигментах в табл. 9.

** Упомянуется в рецептуре. В произведениях живописи экспериментально пока не обнаружены.

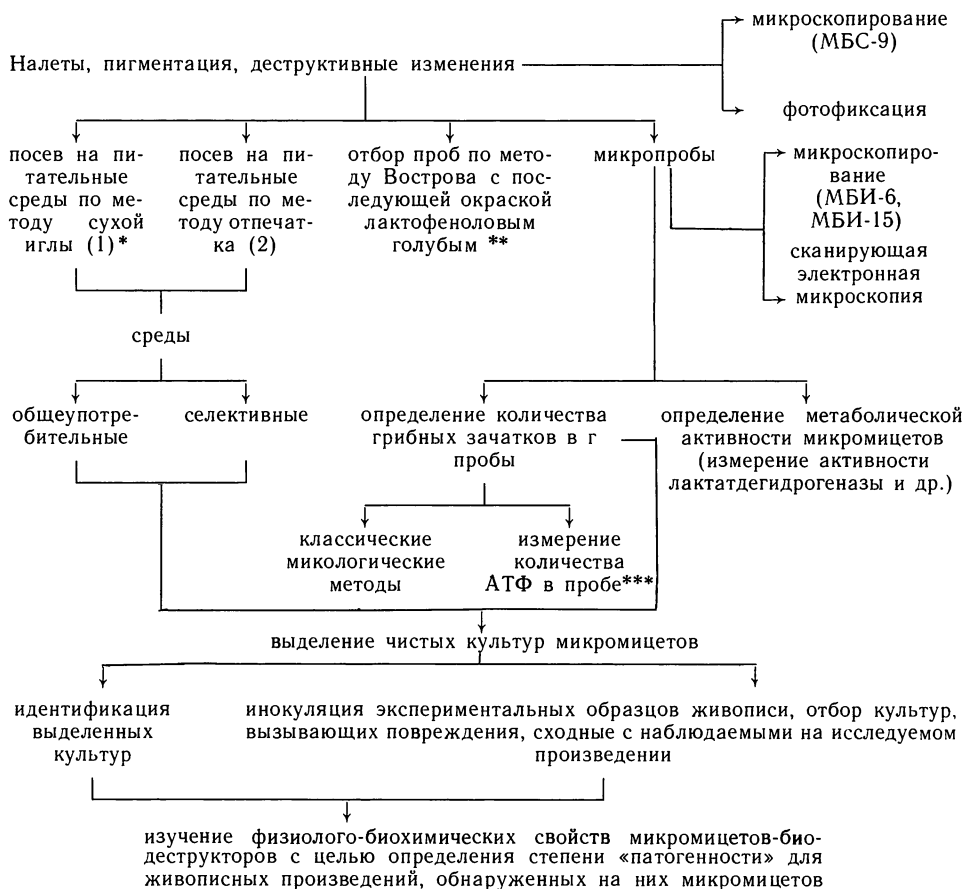
Сокращения:

Цвет пигментов:

С — синий, голубой; П — пурпурный; Ф — фиолетовый;

Кр — красный; Ж — желтый; Ор — оранжевый.

Микологический анализ произведений живописи

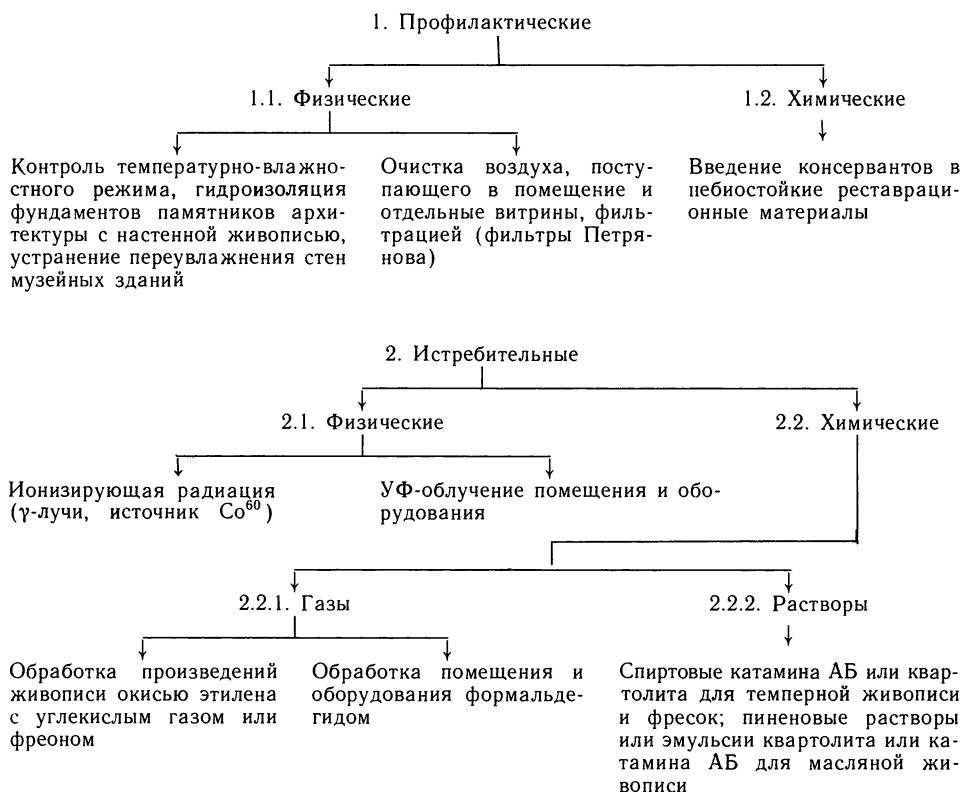


* 1 или 2 применяется в зависимости от степени развития микромицетов.

** Проводится, если позволяет состояние живописи, состав красителя: фенол — 2 г, молочная кислота — 2 мл, глицерин — 1 мл, вода — 2 мл, краситель хлопчатобумажный синий 4 В или У 4В — 0,2—1,0%, время окрашивания 1—10 мин.

*** Метод основан на отсутствии АТФ (аденозинтрифосфата) в субстрате, применим, если количество грибных зачатков больше, чем 10^4 в г пробы.

Методы борьбы с микромицетами-биодеструкторами произведений живописи



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Часть первая	
ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТАНКОВОЙ И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ	8
I. Введение	8
II. Основные этапы развития технологии живописи	16
1. Основа	16
2. Грунт	25
3. Рисунок	34
4. Красочный слой	40
5. Защитный слой	71
Часть вторая	
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИВОПИСИ	75
I. История развития технологического исследования живописи	75
1. Основные этапы	75
2. Методические основы исследования	85
II. Неразрушающие методы исследования	89
1. Исследование в видимой области спектра	89
2. Исследование в ультрафиолетовом излучении	98
3. Исследование в инфракрасном излучении	106
4. Рентгенографическое исследование	117
III. Исследования, требующие отбора проб	127
1. Исследование пигментов и минеральных наполнителей грунтов	127
2. Световая микроскопия	142
3. Микрохимический анализ неорганических материалов живописи	157
4. Исследование штукатурок	168
5. Физико-химические методы исследования пигментов	173
6. Состав и исследование органических связующих	187
7. Химический состав и идентификация смол и лаков	212
IV. Комплексное исследование произведений	220
1. Исследование основы	220
2. Исследование грунта	237
3. Исследование рисунка	241
4. Исследование красочного слоя	244
5. Исследование защитного слоя	269
Часть третья	
БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ЖИВОПИСИ И МЕТОДЫ ИХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ	276
I. Бактерии	276
II. Микроскопические грибы	290
III. Насекомые	308
1. Жуки-древоточцы	308
2. Термиты	319
3. Мухи	319
4. Изолятор и меры предосторожности при работе с ядохимикатами	320

Часть четвертая	
ХРАНЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЙ СТАНКОВОЙ И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ	323
1 Причины повреждения произведений живописи	323
2. Создание оптимального режима хранения	331
3. Обращение с картинами	341
Приложения	348

Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи: Учеб. пособие/В. Я. Бирштейн, В. П. Голиков, Ю. И. Гренберг и др.; Под. ред. Ю. И. Гренберга.— М.: Изобраз. искусство, 1987.— 392 с.: ил.

(В пер.): 2 р., 12 500 экз.

Пособие, подготовленное сотрудниками ВНИИ реставрации, охватывает широкий круг вопросов, связанных с технологией, исследованием и обеспечением сохранности произведений. В нем приводится история технологии живописи, рассматриваются различные методы ее изучения и хранения. Специальный раздел посвящен проблемам борьбы с биологическими вредителями. В книге свыше 100 тоновых иллюстраций, схем и таблиц.

Для студентов художественных и искусствоведческих факультетов высших учебных заведений, учащихся художественных училищ.

Т 4903020000-139
024(01)-87 16-86

ББК 85.144
75

Учебное пособие
**ТЕХНОЛОГИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ
ПРОИЗВЕДЕНИЙ СТАНКОВОЙ
И НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ**

Вадим Яковлевич Бирштейн, Валерий Платонович Голиков,
Юрий Израилевич Гренберг и др.

Заведующая редакцией *И. И. Березина*

Редактор *А. А. Трофимов*

Художественный редактор *Л. Е. Коростелев*

Художник *И. С. Клейнард*

Технические редакторы *И. А. Клыкова, А. М. Винокур*

Корректоры *Л. П. Егорова, Л. И. Гордеева, С. В. Козлова*

ИБ № 891

Сдано в набор 14.01.86. Подписано в печать 13.07.87. А08573. Изд. № 20-234. Формат 70 × 100¹/₁₆.
Бумага офсетная 120 г. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 31,85. Уч.-изд. л. 31,92.
Усл. кр.-отт. 31,85. Тираж 12 500. Заказ 193. Цена 2 р.

Издательство «Изобразительное искусство»
129272, Москва, Сушеvский вал, 64

Ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
197136, Ленинград, П-136, Чкаловский пр., 15

