

Р.Х. ХРАМЧЕНКОВА

К.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института археологии им. А.Х. Халикова Академии наук Республики Татарстан
e-mail: rezidahram@mail.ru

П.Ю. КАПЛАН

Научный сотрудник Института археологии им. А.Х.Халикова Академии наук Республики Татарстан
e-mail: poljashka39@yandex.ru

А.Г. СИТДИКОВ

Д.и.н., директор Института археологии им. А.Х. Халикова Академии наук Республики Татарстан
e-mail: sitdikov_a@mail.ru

Б.И. ГАРЕЕВ

Младший научный сотрудник Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета
e-mail: bulat@gareev.net

Г.А. БАТАЛИН

Инженер-проектировщик Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета
e-mail: batalinga@yandex.ru

R.H. KHRAMCHENKOVA

PhD, senior researcher of the Institute of archaeology named after A.H. Khalikov of Tatarstan Academy of Sciences
e-mail: rezidahram@mail.ru

P.Y. KAPLAN

Researcher of the Institute of archaeology named after A.H. Khalikov of Tatarstan Academy of Sciences
e-mail: poljashka39@yandex.ru

A.G. SITDIKOV

Doctor of science, director of the Institute of archaeology named after A.H. Khalikov of Tatarstan Academy of Sciences
e-mail: sitdikov_a@mail.ru

B.I. GAREEV

*Junior researcher of the Institute of Geology and oil and gas technologies of Kazan Federal University
e-mail: bulat@gareev.net*

G.A. BATALIN

*Design engineer of the Institute of Geology and oil and gas technologies of Kazan Federal University
e-mail: batalinga@yandex.ru*

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФРЕСКОВОЙ РОСПИСИ КАК ИНСТРУМЕНТ МОНИТОРИНГА ПРОЦЕССОВ ДЕГРАДАЦИИ ЛЕВКАСА

NON-DESTRUCTIVE X-RAY FLUORESCENT METHOD FOR RESEARCHING OF MURAL PAINTING AS MONITORING INSTRUMENT OF PLASTER'S DEGRADATION PROCESSES

В статье показана возможность определения состояния фрескового левкаса неразрушающим методом посредством портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра на примере исследования стеновой живописи 16–17 веков Успенского собора острова-града Свияжск. Средневековый штукатурный раствор был изготовлен из доломитовой муки. Статистический анализ полученных данных выявил группы с различным содержанием кальция, магния и серы в поверхностных слоях левкаса, соотношение между которыми определилось как показатель степени деградационных процессов в фресковой основе. Главным катализатором разложения доломитовой структуры выступил яичный желток.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-06-00560.

The article shows the possibility of the determining of the plaster's state of wall painting, by non-destructive method using a portable XRF-spectrometer on the example of mural's study of the Assump-

tion Cathedral (16–17thc.) on the island-town of Sviyazhsk. The studies of fresco determined the main type of plaster mortar that was obtained from dolomite flour. Statistical analysis of the data revealed groups with different contents of calcium, magnesium and sulfur in the surface layers of gesso, the ratio between which was determined as an indicator of the degree of degradation processes in the fresco basis. The main catalyst for the decomposition of the dolomite structure was egg yolk.

This work was supported by the RFBR grant # 17-06-00560.

Ключевые слова: фрески, 16–17 век, портативный рентгенофлуоресцентный анализ, доломитовый левкас, желток, деградация.

Keywords: frescoes, 16–17 centuries, portable X-ray fluorescence analysis, dolomite gesso, yolk, degradation.

Фресковая роспись собора Успения Пресвятой Богородицы острова-града Свияжск, включенного в список Юнеско в 2017 году, является уникальным образцом стеновой живописи 16–17 веков, дошедшей до наших дней практически в первоизданном виде. Необыкновенное расположение острова в тридцати километрах от столицы Казанского ханства в месте слияния трех рек — Волги, Свияги и Шуки — явилось побуждающим моментом для создания форпоста для войск Ивана IV (Грозного), с организацией на нем в 1555 году Успенского монастыря и строительством одноименного собора. Роль храма как центра продвижения христианской веры в мусульманские и языческие земли нашла отражение в программе фресковых композиций, являющихся примером особого направления развития христианского искусства. Художественные традиции новгородской и московской школ монументальной живописи на основе византийского классического наследия и греко-православного искусства под влиянием принципов европейской живописи выявились в виде настенных картин площадью 1080 м². Фрески выполнены в классической технике «по-мокрому», т.е. краски наносились на сырую штукатурку, о чем свидетельствуют «дневные» швы, разделяющие области работ по сырой штукатурке до момента ее высыхания [3].

Исследование состава левкасной основы и пигментов Успенского собора различными методами было задачей предыдущих исследо-

ваний [10]. Необходимо отметить тот факт, что в нашей стране этот опыт достаточно редок, в отличие от зарубежной практики, применяющей разнообразный спектр современных аналитических технологий, начиная с широко распространенных методов рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, заканчивая комплексными мульти-аналитическими методами, включающими пиролиз, газовую хроматографию, масс-спектрометрию и инфракрасную Фурье и поляризационную спектроскопию. Широкое распространение у исследователей фресковой живописи нашла практика применения неразрушающих (неинвазивных) методов: мультиспектральный анализ, рамановская спектроскопия и рентгенофлуоресцентный анализ.

Последний был использован в качестве основного аналитического метода изучения фресок Успенского собора острова Свяяжск, позволяющий получить химический состав материала *in-situ*. Исследования проводились рентгенофлуоресцентным спектрометром S1-TURBO фирмы Bruker. На каждой фресковом сюжете выбирались аналитические точки различного цвета и оттенка (от 8 до 20 точек), которые затем сканировались спектрометром с предварительной фотофиксацией исследуемой области. В число определяемых вошли девятнадцать элементов: кальций, магний, кремний, железо, марганец, алюминий, сера, калий, фосфор, титан, хром, никель, кобальт, медь, цинк, мышьяк, свинец, олово, сурьма.

Поскольку в задачу исследований входило изучение каждого цвета для 100 художественных композиций, результатом анализа явилась база, содержащая более 20 000 цифровых показателей концентрации элементов. Все данные, полученные в ходе научных работ, были подвергнуты компьютерной статистической обработке. Для удобства обработки каждый фресковый сюжет был обозначен своим номером. Поскольку такие элементы как хром, никель, цирконий и др. являются компонентами современных красок и определились в небольшом количестве аналитических точек, они не были включены в статистическую компьютерную обработку. Аналитические данные для каждого цвета систематизировались посредством статистических программ «Кластер 30» и «Статистика».

Как известно, краски на фресках представляют собой одно целое с левкасной основой, поскольку водные растворы пигментов проникают в мокрую штукатурку. Проведенные ранее исследования [7]

показали, что фресковая основа всех композиций Успенского собора представляет собой штукатурный раствор, полученный из доломитовой муки. Лишь на незначительной части фресковой росписи зафиксирована кальцитовая известь — исследования выявили точки, содержание магния в которых очень низкое (меньше 1%). Эти участки в большей своей части соответствуют отреставрированным структурам.

Соотношение концентраций в оксидной форме магния (MgO) и кальция (CaO) на большинстве исследованных участков выражается примерными величинами 2:3, что соответствует формуле доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Доломитовую муку, как и строительные камни, получали с известного Печищинского месторождения, располагавшегося на правом берегу Волги [6]. Использование доломита в качестве штукатурки под соборную живопись до сих пор нигде не выявлялось, и такой состав фресковой основы является необычным и нетрадиционным для техники этого вида живописи. Во всех источниках по фресковой росписи речь идет о кальцитовой извести [1, 4, 11]. Согласно литературе по реставрации фресок, присутствие магниевой компоненты не позволяет получить качественную штукатурку [5]. Однако в строительной практике доломитовая известь известна и считается более прочной и особенно подходящей для внутренних покрытий [8]. Сохранность фресок Успенского собора полностью согласуется с этим утверждением, доказывая факт того, что старые живописцы обладали глубоким знанием строительных материалов и технологий.

Принимая во внимание то, что практически все исходные краски и пигменты не имели в своем составе высоких более 10% концентраций магния и кальция (за исключением мела или извести), концентрации магния и кальция при анализе точек различного цвета можно принять как показатели штукатурной основы. Элементное картирование исследованных фрагментов выявило интересную особенность распределения магния, кальция и серы. На участках с большой концентрацией серы концентрация кальция существенно ниже. В то же время магниевая компонента распределена по всему объему с заметным уменьшением ее концентрации на поверхности. Вероятнее всего, это объясняется процессами постепенной дегградации, происходящими во фресковой основе, что было зафиксировано в работе [9]. Исследования образцов левкаса методом SEM выявили процессы дегградации в доломитовой структуре, выраженные в пространственном разделении кальция и магния. Визу-

альное обследование фресковой живописи реставраторами регулярно определяет участки стен, покрытые белым пушистым налетом. Рентгеноструктурный анализ порошка этого образования показал, что на 99% он состоит из гексагидрита магния $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Под воздействием влаги образовались соединения магния с серой и молекулами воды в виде гексагидрита, кальций в свою очередь оформлялся в виде карбонатов и гипса, что в результате привело к их пространственному разделению.

Именно наличие существенных концентраций серы послужило катализатором деградационных процессов в фресковой основе. Согласно сведениям, полученным от реставраторов, в ходе работ, проведенных в 70-х годах прошлого столетия, некоторые участки стеновой живописи были покрыты желтком. Укрепление красочного слоя древней фреско-темперной живописи с помощью яичного желтка установилось в нашей стране как систематическая практика с 1950-х годов, и не всегда эта практика давала положительный результат [2]. Это вполне объяснимо, поскольку компоненты куриного яйца содержат значительные концентрации серы, и именно этот источник можно считать основным поставщиком разрушающего доломитовую основу реагента. Активизирование процессов деградации указывает на то, что использование яичного желтка для укрепления фресок Успенского собора острова Свяяжск явилось ошибкой, недопустимой при реставрации живописи, нанесенной на доломитовую штукатурку.

Исходя из этих сведений, особое значение при изучении поверхности фресок портативной рентгенофлуоресценцией имеют сведения о концентрациях магния, кальция и серы. Для определения участков с повышенной концентрацией серы была проведена статистическая обработка данных по этому элементу. При поновлении и реставрации некоторых участков живописи красного цвета был использован свинцовый сурик, имеющий в своем составе помимо свинца также и серу, поэтому красный цвет из обработки был исключен.

Портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр дает информацию о химическом составе поверхностных слоев исследуемых образцов. В нашем случае это несет существенную информацию о состоянии окрашенного штукатурного слоя, поскольку, как было сказано выше, в случае разложения доломитовой матрицы, гексагидрит магния выступает наружу в виде «пушистой» структуры. Это в свою очередь приводит к высоким значениям магния и серы. Для исключения

возможного присутствия серы в каком-либо красящем реагенте были исследованы корреляционные зависимости серы со всеми элементами для каждого цвета. Анализ данных показал, что зависимость концентрации серы от цвета краски отсутствует, поскольку для каждого цвета выявлены точки как с низкими, так и высокими содержаниями этого элемента, т.е. сера входит в состав самого левкаса.

На рис. 1 приведена диаграмма соотношения серы и магния. Очевидным является то, что в случае активных деграционных процессов мы имеем прямую корреляционную зависимость между магнием и серой, поэтому точки, находящиеся в выделенной красной зоне, можно считать индикаторами происходящего активного разложения левкасного слоя. Точки, находящиеся в зеленой зоне, можно отнести к потенциально опасным, так как они показывают высокие концентрации магния и серы. Это может привести к разделению доломитовой структуры в случае попадания достаточного количества влаги на стену и выведению магния наружу из доломитовой матрицы.

Более корректная информация получается при учете данных по содержанию кальция. На рис. 2 приведена диаграмма соотношения кальция и магния для участков, концентрация серы на которых выше 5%. Соотношение кальция с магнием в доломитовой структуре $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ выражается величинами 40:24. Точки, расположенные внутри красного круга можно считать участками активной деградации, поскольку более низкий кальций при высоком магнии является подтверждением уже произошедшего дрейфа магния на поверхность. К этим участкам можно отнести фреску «Отечество» на куполе, фрески с изображением Сера-

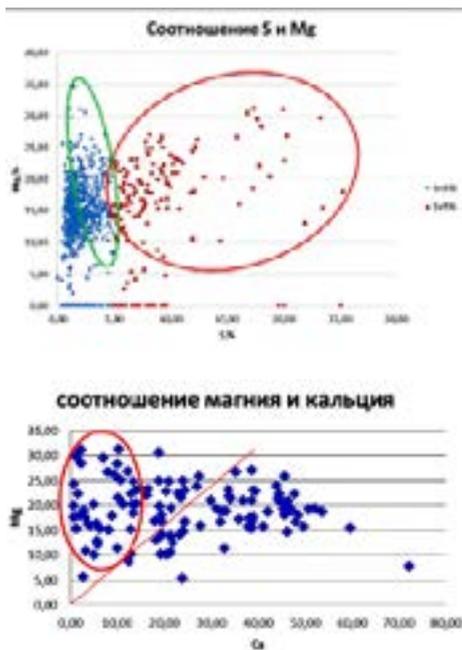


Рис. 1. Диаграмма соотношения магния и серы
Рис. 2. Диаграмма соотношения кальция и магния для точек с содержанием серы более 5%

фимов и Херувимов на поздних окнах и Архангелов в барабане, фреску «Почи Господь в год седьмой» и «Творение Солнца и луны» в люнетах верхних арок. В эту же группу вошли участки фресок восточных граней алтарного и юго-восточного столбов, восточных склонов северной арки, северные и южные столбы храмовой и алтарной части.

Точки, расположенные выше красной линии, соответствующей равному соотношению кальция и магния, можно считать потенциально опасными, процесс дегградации в которых имеет первичные признаки. К этой группе относятся точки на тех же фресках, которые вошли в предыдущую группу, за исключением купольной части. К потенциально опасным, с точки зрения возможной активизации дегградационных процессов, можно считать также северо-восточный парус свода и западную стену.

При проведении анализа данных по магнию, кальцию и сере необходимо было учитывать также тот факт, что на момент исследований все стены были уже очищены реставраторами от белого налета гексагидрита магния. Из этого следует, что эти участки должны иметь низкие концентрации магния в результате истощения первоначальной доломитовой матрицы. Поскольку по данным исследования левкаса и источникового сырья использованный в приготовлении штукатурного раствора материал представлял собой практически чистый доломит [6], в качестве критического коэффициента истощения было взято соотношение кальция и магния 5:1. Эта группа достаточно большая и составляет около 80 аналитических точек. К наиболее дегградированным структурам можно отнести фрески, находящиеся в восточной люнете, в поздних окнах барабана, на восточной грани юго-восточного столба и южном храмовом столбе.

Результаты, полученные по анализу соотношений серы, магния и кальция, хорошо согласуются с данными по «кальцитовым» точкам с очень низкой концентрацией магния меньше 1% (точки, расположенные непосредственно на оси X диаграммы рис. 1, соответствующим либо полностью обновленным участкам с нанесенным кальцитовым известковым раствором либо участкам с практически выщелочившимся магнием. Наибольшее количество таких точек выявлено на следующих фресках: «Грехопадение Адама и Евы» (южный склон западной подпружной арки), «Отечество» (купол), «Святой Феодор Тирон», «Святой Христофор» (северный храмовый столб), «Собор Пресвятой Богородицы» (западная стена), «Архангел Михаил» (западная стена), «Святой

Дмитрий Солунский», «Явление Ангела Симеону» (северная сторона южного храмового столба).

Совершенно очевидно, что подвергшиеся разрушению участки периодически подвергались реставрации, поэтому для определения истинной причины низких концентраций магния — полное истощение первоначального грунта или его замена на известковую штукатурку — необходимы дальнейшие исследования более тонкими методами.

Выводы

Проведенные исследования уникальной фресковой росписи 16–17 веков Успенского собора острова-града Свяжск неразрушающим портативным рентгенофлуоресцентным методом показали высокую результативность не только по определению красящих материалов, но также позволили выявить участки с различной степенью деградации. Катализатором разложения доломитовой структуры, составляющей основу штукатурного слоя стеновой живописи собора, послужили большие концентрации серы, наиболее вероятным источником которой явился яичный желток. По данным реставраторов, процедура обработки этим материалом проводилась в 70-х годах прошлого столетия, после чего на поверхности фресок стал выделяться белый пушистый налет. Помимо этого, голубой цвет на фресках потускнел и стал практически серым. Согласно проведенным ранее исследованиям, этот порошок представляет собой гексагидрит магния $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Статистическая обработка результатов по химическому составу выявили участки с различным соотношением магния, кальция и серы, что позволило определить степень деградации различных участков фресковой живописи.

Библиография:

1. Виннер А. Фресковая и темперная живопись. М.-Л.: Искусство, 1948. 68 с.
2. Бурый В.П. К реставрации произведений древнерусской монументальной живописи. Вопросы и проблемы укрепления фресок. // Декоративное искусство и предметно-пространственная среда. Вестник МГХПА. 2018. № 2. С. 121–128.
3. Коловрат Н. [Михайлова Н.В.] Техника фрески: левкас // Химия и жизнь. 1969. № 8. С. 42–47.
4. Лукьянова Т.А., Кукс Ю.М. История развития фрески // Перспективы науки и образования. 2015. № 1 (13).

5. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации: Справ. пособие. Л.: Химия, 1994. 304 с.

6. Храмченкова Р.Х., Каплан П.Ю., Кольчугин А.Н., Морозов В.П., Ситди-ков А.Г. Исследование строительных материалов: камни, раствор // Успенский собор. Изучение и сохранение. Т. 2. / под ред. Р.М.Валеева, А.Г.Ситдикова, Р.Р.Хайрутдинова. Казань: ООО «Главдизайн», 2016. С. 108–122.

7. Храмченкова Р. Х., Баталин Г. А., Гареев Б. И., Каплан П.Ю., Косушкин В.Ф., Нурждин Е.В., Сафина И.Р., Ситдииков А.Г. Исследование левкасного слоя фресковой живописи // Успенский собор: Изучение и сохранение. Т. 2 / под ред. Р.М.Валеева, А.Г.Ситдикова, Р.Р.Хайрутдинова. Казань: ООО «Главдизайн», 2016. С. 123–141.

8. Юнг Б. Н, Бутт Ю. М., Журавлев В. Ф., Огороков С. Д. Технология вяжущих средств. М.: Гос. изд-во по строит. мат., 1952. 608 с.

9. *Khramchenkova R., Biktagirova I., Gareev B., Kaplan P.* Horse-headed Saint Christopher fresco in the Sviyazhsk Assumption Cathedral (16th–17th century, Russia: history and archaeometry // *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*. 2018. Vol. 18. № 3. P. 197–209.

10. Rezida Khramchenkova, Corina Ionescu, Airat Sitdikov, Polina Kaplan, Ágnes Gál and Bulat Gareev. A pXRF In Situ Study of 16th–17th Century Fresco Paints from Sviyazhsk (Tatarstan Republic, Russian Federation) // *Minerals*. 2019. 9 (2), 114; doi:10.3390/min9020114.

11. Taft W.S., Mayer J.W. The science of paintings: Springer-Verlag, New York, 2000. 236 p.