

art&cult

артикульт

Российский государственный гуманитарный университет / Факультет истории искусства

№2 (2-2011)

Т.А. Лукьянова

ПАМЯТНИКИ КУЛЬТУРЫ – УНИКАЛЬНЫЕ ПАМЯТНИКИ ДРЕВНЕЙ ТЕХНОЛОГИИ

Работа обобщает результаты многолетних физико-химических исследований древних штукатурных оснований монументальных росписей, архитектурного лепного декора. Излагаются возможные причины долговечности материалов на основе минеральных вяжущих, использующихся в настенной живописи и прикладном искусстве.

Ключевые слова: памятник культуры, древняя технология, технология вяжущих, органические добавки, техника фрески

The Work generalizes results of long-term physical and chemical researches of the ancient plaster bases of wall-painting and of the architectural modelled decor. It investigates possible reasons of durability of materials on the basis of mineral bonding material, used in wall painting and applied art.

Keywords: artifact, ancient technology, technology of bonding materials, organic additives, fresco technology.

История создания памятников культуры неразрывно связана с вяжущими материалами. За 2500-3000 лет до нашей эры, наряду с глиной, началось освоение технологии вяжущих, получаемых путем обжига известняка и гипсового камня. Применение извести и гипса привело к развитию технологии облицовочных материалов, изделий мелкой пластики, архитектурного декора, стеновых росписей. При сопоставлении с современными технологиями, использующими эти же материалы, творения древних мастеров удивляют своей долговечностью. Чтобы разобраться в вопросе о причинах устойчивости во времени материалов из извести и гипса необходимо обратиться к исследованию старинных рецептов приготовления известковых и гипсовых вяжущих.

Следует отметить, что физико-химические свойства извести и гипса не позволяют работать с этими материалами в чистом виде. Известковые растворы дают значительную усадку, приводящую к растрескиванию штукатурок и облицовок, а гипсовые вяжущие, расширяющиеся при схватывании, не обладают достаточной устойчивостью к влаге. Эти недостатки устранялись добавлением инертных наполнителей, гидравлических добавок, различных растительных волокон, органических природных клеев. Влияния инертных наполнителей, гидравлических добавок и растительных волокон на свойства известковых и гипсовых вяжущих подробно изучались.

Кусочки цемянки, встречающиеся повсеместно в образцах кладочных растворов и штукатурных оснований древнерусской живописи, играли роль цементирующей и гидравлической добавки, роль которых была известна еще в Древнем Риме ¹. Окислы металлов, входящие в состав обожженной глины, образовывали с известью сложные кальцийсодержащие гидраты, ускоряющие твердение известковых растворов. Добавление древесного угля, вместе с водой, в которой он был замочен, также ускоряло набор прочности известкового раствора из-за поташа, ускоряющего карбонизацию гидроокиси кальция.

Известное взаимодействие свежегашеной извести с кварцевым песком было использовано для экспериментальной датировки памятников Северного Кавказа. При этом проводилось измерение зоны взаимодействия известкового вяжущего с отдельно взятой песчинкой кварцевого песка. Используя полученные результаты, сотрудники университета во Владикавказе строили график, который отражал зависимость величины зоны взаимодействия извести и кварца от времени постройки памятника ².

В ряде исследований в составе штукатурных оснований древней живописи отмечались различные органические добавки на основе кровяного альбумина, казеина, природных смол, белков куриного яйца, отваров зерен злаков, растительных масел³. Роль органических добавок долгое время оставалась неясной, что было связано со сложностью определения их в гипсовых и известковых вяжущих существующими аналитическими методами. Практически до настоящего времени органические клеи рассматривались в качестве пластифицирующей и замедляющей схватывание вяжущих материалов добавки. Было изучено лишь влияние добавок клея на время схватывания гипсовых вяжущих.

Добавки на основе белковых соединений

Известно применение связующего на основе крови уже во времена палеолита. Исследования подтверждают, что в состав красок пещерных росписей наряду с пигментами входил кровяной альбумин и животные жиры.

¹Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. Академия наук СССР, М.Л.1963 г., с.282-293

² Наглер А.О., Плиев Т.П., Егерев О.И. Физико-химический метод датировки средневековых сооружений Северной Осетии. // Тезисы докладов к конференции по итогам научно-исследовательской работы Северо-Осетинского Госуниверситета за 1980 г., Орджоникидзе, 1981. с.31-33

³ Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. Академия наук СССР, М.Л.1963. С.147-148

Сохранность пещерных росписей может быть связана с взаимодействием кровяного альбумина с ионами кальция из раствора бикарбоната кальция, стекавшего по стенам пещер. В результате такого взаимодействия краска фиксировалась и становилась нерастворимой в воде, а поверхность живописи, к тому же, покрывалась прочной защитной корочкой карбоната.

Анализ гипсового картонажа египетских погребальных масок I-IV в. н. э. из коллекции ГМИИ имени А.С. Пушкина, проведенный в отделе физико-химических исследований института «Спецпроектреставрация», лишь подтвердил преимущество некоторых древних технологических приемов, используемых и до сих пор при приготовлении известковых и гипсовых вяжущих.

Известно, что картонаж египетских мумий состоит из повивальника, приклеиваемого смолой, на который наносился слой гипса. Поверхность гипса золотилась и раскрашивалась. Аналитическими исследованиями, проведенными авторами, было установлено, что органическая добавка к гипсовому слою, а так же основа под позолоту, представляла собой компоненты крови. Вяжущие египетских масок были затворены водой с добавкой цельной крови.

Надо заметить, что если бы египетские маски украшались красками на яичном связующем, то это лишний раз подтвердило бы связь между иконой и погребальной маской. Об этом писал крупный исследователь иконописи священник Павел Флоренский. Яичное связующее, с точки зрения П. Флоренского, несет в себе глубоко философский смысл⁴. Однако, в Древнем Египте как видно из исследований, использовалась кровь, которая, конечно, несет не менее глубокий трансцендентный смысл.

В 1985-1986 годах в Институте «Спецпроектреставрация» авторами были также выполнены аналитические исследования гипсовых погребальных масок таптыкской культуры II – III в. н. э. (Фото 1,2) из коллекции Государственного Исторического музея. Заранее было известно, что маски выполнены из гипса, но удивительна была их сохранность на протяжении почти 2 тысяч лет в земле на глубине 50 см. Исследования, проведенные авторами в отделе физико-химических исследований института позволили утверждать, что маски, выполненные из гипсового вяжущего, включали добавки органических связующих.

Идентификационный анализ органических добавок к гипсовому вяжущему позволил установить, что в одних случаях гипсовое вяжущее затворялось казеином – белком молока, а в других – смоляными мылами.

⁴ Флоренский П.А. Иконостас. М.: Искусство, 1994. С.149



Фото 1.

Фото 2.

Фрагменты гипсовых погребальных масок таштыкской культуры II – III в. н. э. из коллекции Государственного Исторического музея, в составе которых обнаружены органические добавки – казеин и смоляные мыла.

Так в чем же состоит основная роль органических добавок к вяжущим материалам?

При добавлении **казеина** к известковым и гипсовым вяжущим образуется казеинат кальция, за счет взаимодействия ионов кальция с карбоксильными и серинфосфатными группами казеина. Образующийся казеинат кальция приводит к снижению растворимости вяжущего и повышению долговечности вяжущих в условиях переменной влажности.

Известно, что ион кальция может реагировать с одной или двумя COOH и OH-группами серина. В первом случае кальций имеет свободную связь и может образовывать кальциевый мостик между расположенными друг против друга серинфосфатными группами двух молекул казеина.

Кровяной альбумин прекрасно взаимодействует с известью и гипсом, образуя нерастворимые альбуминаты кальция, аналогичные казеинатам кальция, что

приводит к созданию не только водостойких вяжущих, но и прекрасно эксплуатируемых фасадных и интерьерных красок.

Так, известково-казеиновые краски были обнаружены в интерьерах купеческой усадьбы конца XIX века в Москве в Трубниковском переулке, 21⁵, кровяной альбумин - в известково-гипсовой штукатурке интерьера этого же дома (Фото 3,4) и в фасадной штукатурке «Дома Вернадского», относящегося к периоду допожарной Москвы⁶.

Кровяным альбумином затворено штукатурное основание живописи в храме Рождества Пресвятой Богородицы (Москва, ул.Солянка, 5/2), а также фреска 17 века на фасаде Спасской церкви в Иркутске с изображением Христа. Также кровяной альбумин идентифицирован в известковом штукатурном основании фрески Успенского собора в Звенигороде.

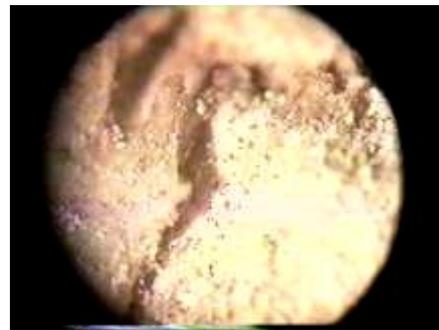


Фото 3,4. Микрофотография сгустков кровяного альбумина в составе известково-гипсовой штукатурки из интерьера особняка начала XX века по адресу Москва, Трубниковский пер, 21

Таким образом, можно утверждать, что уже в глубокой древности были хорошо известны свойства молока и творога, содержащих белок казеин, альбумина крови придавать гипсовым и известковым вяжущим водостойкость. Именно эти свойства могли объяснить сохранность палеолитической живописи на протяжении 10-15 тысяч лет, погребальных масок на протяжении почти 2000 лет, древнерусских фресок.

Добавки на основе жиров

Первые упоминания о технологии приготовления мыл относятся к эпохе Древнего Рима. Древнеримские патриции уже пользовались мылом в термах .

⁵ «Отчет по физико-химическим исследованиям строительных материалов усадьбы конца XIX века по адресу: Москва, Трубниковском переулке, 21». Москва, институт «Спецпроектреставрация», 1989 г.

⁶ «Отчет по физико-химическим исследованиям строительных материалов Дома-музея Вернадского по адресу: Москва, Зубовский бульвар, 15». Москва, институт «Спецпроектреставрация», 1989 г.

Технология получения мыла из жиров заключается в кипячении жировых продуктов в щелочных растворах (омыление) с последующим высаливанием получившегося мыла.

Химический процесс связан с взаимодействием жирных кислот со щелочами с образованием калийных или натриевых солей жирных кислот.⁷

Кроме использования обычных животных жиров для получения мыла в античное время был хорошо известен способ приготовления металлического воскового мыла или, так называемого, «пунического воска». Плиний Старший писал по этому поводу: «Лучший воск – пунический. Пунический воск готовят следующим образом: желтый воск подвергается на длительное время воздействию воздуха под открытым небом. Затем его варят в морской воде, почерпнутой из глубин с примесью соды или поташа. Ложкой берут верхнюю белую часть и наливают в сосуд с небольшим количеством воды. Ее снова варят в морской воде и затем остужают сосуд. Повторив это трижды, его сушат под открытым небом на плетеных ситах».⁸

Совершенно ясно, что это был способ получения восковых металлических мыл, которые успешно применялись в сочетании со смолами и маслами, для пропитки камня и стен, деревянных корпусов кораблей, получения связующего энкаустических лаков и красок.

Процесс получения восковых мыл мало чем отличается от получения обычных мыл из животных или растительных жиров. Нагревание пчелиного воска, состоящего из свободных жирных кислот, их эфиров и высокомолекулярных спиртов, в воде с добавлением соды или поташа приводит к взаимодействию церотиновой кислоты со щелочным металлом и образованию растворимых мыл, которые, в свою очередь, эмульгируют сложные эфиры.

При получении «пунического воска» по Плинию Старшему производится многократное кипячение воска в морской воде, содержащей соли кальция и магния. При этом происходит замещение ионов натрия и калия ионами кальция и магния с образованием нерастворимых в воде металлических мыл в смеси с неомыляемой частью воска.

Летом 1975 года столица древних синдов Анапа подарила археологам удивительную находку – склеп, расписанный сценами, иллюстрирующими подвиги Геракла. Датировка склепа указывала на 2-3 век н.э. При вскрытии склепа специалисты были поражены удивительной сохранностью фресок (Фото 5,6).

Реставрация стенной живописи античных склепов представляется специалистам делом рискованным. Болгарские археологи и реставраторы предпочитают лучше зарыть находку, чем потерять ее безвозвратно. Фрески рассыпаются в прах из-за изменения температуры и влажности. Но случай со «Склепом Геракла» был особым, т.к. его обнаружили при подготовке к строительству жилых домов. Было принято решение осторожно освободить его от мокрого песка,

⁷ Быков Г.В. История органической химии. М.: Наука, 1978 г., с. 67, 280

⁸ Хвостенко Т.В. Энкаустика. М.: Советский художник, 1985 г., с.52

разобрать на блоки, спилить живописный слой вместе с каменной основой, выполнить профилактическую заклею и отправить в Москву на реставрацию.

Когда в 1983 году начались исследования и предварительные работы по реставрации живописи «Склепа Геракла» надо было искать ответ на вопрос о долговечности древних причерноморских росписей.

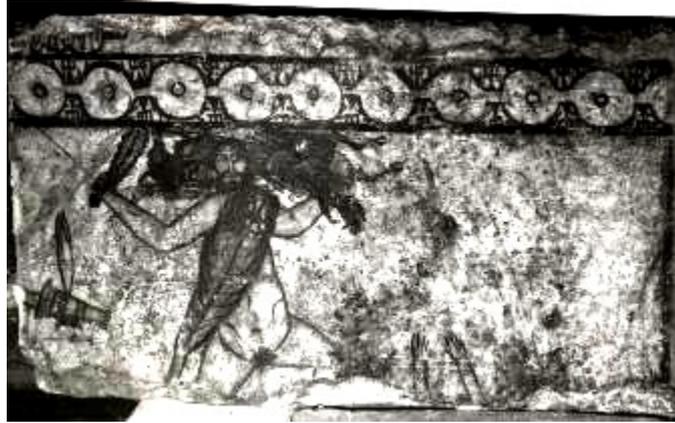


Фото 5,6. Фрагменты росписи склепа Геракла. Плита № 13 (левая часть).

Плита № 13 (правая часть). После раскрытия.

Раскрытие велось под руководством реставратора Г.С. Батхеля.

В 1983--84 годах в процессе исследований техники живописи авторами были получены результаты, подтверждавшие использование восковой мыльной эмульсии для затворения известкового штукатурного раствора в «Склепе Геракла»⁹.

Штукатурное основание склепа Геракла при низких прочностных характеристиках (5-10 кг\см²) имело высокую сохранность. Аналитические исследования с помощью ИК и УФ-спектрофотометрии позволили установить в составе известково-карбонатного вяжущего, наличие пчелиного воска, а также наличие сахаров меда, сопутствующих воску, сохранивших древнюю фреску.

Использование омыленных жиров и смол уходит в глубокую древность. Витрувий упоминает о древнем составе под названием «ганозис», состоящие из смеси льняного масла, смолы хвойных деревьев и пчелиного воска.

«Если кто отнесется к делу более старательно,— сообщает, например, Витрувий,— и пожелает, чтобы киноварное покрытие стены сохранило свой цвет, пусть он, после того как стена будет выглажена и высохнет, покроет ее с помощью щетинной кисти пуническим воском, который растоплен над огнем и смешан с некоторым количеством масла. Затем пусть он держит угли в железном тагане возле стены и пусть заставит нагреванием воск вспотеть так, чтобы поверхность стала равномерно гладкой. Пусть обрабатывает он ее затем восковой свечой и чистыми льняными полотнищами, подобно тому, как обрабатывают статуи обнаженных фигур. По-гречески это называется «ганозис». Так возникает защитная броня из пунического воска, которая ни блеску луны, ни солнечным лучам, по ним скользящим, не позволяет извлечь красок из покрытия стены».¹⁰

Повторное открытие этого состава делает В.Хвостенко в 1953 году.

Таким же образом металлические мыла могут быть получены из таких смол, как канифоль за счет взаимодействия смоляных кислот со щелочными металлами и перевод их в нерастворимое состояние при замещении ионами щелочноземельных металлов.

Реакция образования нерастворимых в воде мыл может происходить не только при кипячении с морской водой, но и при добавлении восковой эмульсии или канифольного водорастворимого мыла к известковому или гипсовому тесту. Это приводят к получению штукатурок с необычными физическими параметрами - высокой степенью гидрофобности с сохранением паропроницаемости. Эти вновь приобретенные физические свойства, объясняющие долговечность декора, живописи, штукатурок, по-видимому, были хорошо известны в древности.

Исследования показали, что кроме устойчивости к влаге, гипс с добавкой смоляных мыл приобретает интересные пластические свойства, сравнимые со свойствами скульптурной глины, которые позволяют проводить лепку и моделировку формы. Надо отметить, что таптыкские погребальные маски, о которых говорилось выше, являются именно лепной работой, но не отливкой.

⁹ «Отчет по физико-химическим исследованиям материалов живописи «Склепа Геракла». Москва, институт «Спецпроектреставрация», 1984 г.

¹⁰ Витрувий . Десять книг об архитектуре. 3-е издание. Издательство: УРСС, 2005 г.

Особый интерес вызывали результаты исследований штукатурных оснований древнерусской живописи. Так, известковые штукатурные основы живописи церквей Рождества Богородицы Ферапонтова¹¹ и Снеогогорского монастырей¹², Успенской церкви в Свяжске отличаются особой твердостью. Исследования авторов позволяют предположить, что кроме гидравлических добавок, сильно влияющих на прочностные характеристики, в качестве органической добавки здесь были использованы льняной клей, казеин молока. Во многих случаях повсеместно в качестве органической добавки к известковым штукатуркам, левкасам и кладочным растворам добавлялись растительные клеи на основе отвара из зерен злаков.

Процеженный отвар семян льна, пшеницы, ячменя, овса, ржи представляет собой густую клейкую жидкость, состоящую из смеси полисахаридов, белка клейковины гидролизированных жирных кислот и глицерина. Взаимодействие такой клеевой композиции с известью идет по сложной схеме взаимодействия каждого компонента клея с известковым субстратом. Гидролизующийся под действием щелочной извести крахмал зерен приводит к иницированию карбонизации извести и ее ускоренному набору прочности. Это происходит по известной реакции взаимодействия глюкозы и гидроокиси кальция, используемой в сахарном производстве. В свою очередь, клейковина, являющаяся нерастворимым в воде белком, приводит к пластифицированию известковых растворов и их высокой последующей твердости. Липидный комплекс зерен, которым особенно богаты семена льна, омыляется известковой щелочью до образования металлических мыл, тем самым, придавая штукатуркам высокие водоотталкивающие свойства. Глицерин же образует водонерастворимые глицераты кальция.

Таким образом, все компоненты белково-липидно-углеводного комплекса, выделенного из зерен, как и казеин молока, альбумин крови, смоляные или восковые мыла прекрасно взаимодействуют с известью с образованием нерастворимых кальциевых соединений.

Часто использовались смеси – эмульсии белковых клеев и мыльных растворов. Так, казеино-мыльная добавка была обнаружена в известково-гипсовом вяжущем, из которого была сделана столешница столика в технике скальбола из усадьбы князей Бярятинских (XVII в.).

Лепной декор Воскресенского собора Ново-Иерусалимского монастыря XVII – XVIII вв. выполнен из известково-гипсового вяжущего, поверхность которого была защищена известково-казеиновой пропиткой.

¹¹ «Отчет по физико-химическим исследованиям материалов живописи церквей Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря». Москва, институт «Спецпроектреставрация», 1986 г.

¹² «Отчет по физико-химическим исследованиям материалов живописи церквей Рождества Богородицы Снеогогорского монастыря». Москва, институт «Спецпроектреставрация», 1985 г.

Формообразующий слой лепного декора Богоявленского собора XVIII в. в Москве был выполнен также из известково-гипсового вяжущего с добавлением песка. Моделирующий слой лепнины был покрыт известковым раствором, содержащим клей.

Особый интерес представляют штукатурные основания живописи Никольской церкви Валаамского монастыря, где в качестве органической добавки к известково-гипсовому вяжущему была использована композиция из растительного клея и воскового мыла.

При реставрационных работах 1994-1995 гг. в московской гостинице «Националь» был исследован венчающий карниз (1911 год). Особое внимание было уделено составу вяжущего, которое кроме гипса и 10% извести, не содержало инертных наполнителей. Петрографический анализ показал наличие угольной пыли в количестве до 30%. Идентификация органических связующих дала результат по технике приготовления вяжущего. Карниз тянулся по месту гипсо – известковым вяжущим, в которое добавлялась угольная пыль и канифольное мыло. Перед покраской поверхность была грунтована казеиновым раствором. Эти технологические мероприятия привели к высокой водостойкости гипсового вяжущего, которое почти не подверглось разрушению за 90 лет эксплуатации.

На основании примеров использования органических добавок к известковым и гипсовым вяжущим можно сделать вывод, что на протяжении тысячелетий в строительной технике и искусстве использовался очень узкий набор вяжущих, состоящих из извести и гипса и их композиций.

Надо сказать, что исследователями ранее упоминаются гидрофобизирующие и пластифицирующие добавки виде смоляных, восковых и растительных мыл, белковых клеев на основе казеина, клейковины и альбумина крови¹³. Но отношение к таким органическим добавкам второстепенное¹⁴.

Несмотря на совершенно различные химические структуры этих веществ, они имеют общее свойство – вступать во взаимодействие с известковыми и гипсовыми вяжущими. При этом образуются нерастворимые в воде вещества, придающие вяжущим прочностные и гидрофобные свойства. Кроме того, эти вещества, являясь хорошими пластификаторами, увеличивают время жизни растворов и позволяют работать с ними в технике лепки.

Уникальным памятником технологии древнего искусства можно считать сочетание известковых и гипсовых вяжущих материалов с органическими клеящими веществами в материалах архитектуры, монументальных росписях, прикладном искусстве.

¹³ Щавинский В.А. Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси.-М.-Л.: ОГИЗ, 1935, с. 68

¹⁴ Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. Академия наук СССР, М.Л.1963 г., с.147-148

Литература

1. Бергер Э. Техника фрески и техника сграффито. -М.: Художест.издат.акц.общ-во АХР, 1930.
2. Быков Г.В. История органической химии. М.: Наука,1978.
3. Виннер А.В. Как пользоваться темперой. М.:Искусство, 1951.
4. Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. М.-Л., 1963.
5. Значко-Яворский И.Л., Белик Я.Т., Иллиминская В.Т. Экспериментальное исследование древних строительных растворов и вяжущих веществ. // Советская археология, 1959, ;4, с.140-152.
6. Крестов М.А., Пшеницын П.Л., Полетихина К.И. Техника фрески. М.: Гос.архитек.изд-во, 1941.
7. Наглер А.О. и др. Физико-химический метод датировки средневековых сооружений Северной Осетии. // Тезисы докладов к конференции по итогам научно-исследовательской работы Северо-Осетинского Госуниверситета за 1980 г., Орджоникидзе, 1981. С. 31-33
8. Флоренский П.А. Иконостас. М.: Искусство, 1994.
9. Хвостенко Т.В. Энкаустика. М.: Совестский художник, 1985.
10. Чернышев Н.М. Искусство фрески в древней Руси. -М.: Искусство, 1954.
11. Щавинский В.А. Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси. -М.-Л.: ОГИЗ, 1935.
12. Юнг В.Н. О древнерусских строительных растворах. Сборник научных работ по вяжущим материалам. М.: Промстройиздат, 1952.