

## ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ОТБЕЛИВАНИЯ НА АКВАРЕЛЬНЫЕ КРАСКИ ПРИ РЕСТАВРАЦИИ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ГРАФИКИ

© 2011 г. С. А. Добрусина\*, доктор техн. наук; Н. С. Волгушкина\*;  
Н. Г. Герасимова\*\*, канд. техн. наук

\* Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург

\*\* Государственный Эрмитаж, Санкт-Петербург

E-mail: dobrusina@nlr.ru

Проведены эксперименты с тридцатью шестью акварельными выкрасками на бумаге, изготовленными Ленинградским заводом художественных красок в 1964 г., для изучения процессов светового отбеливания излучением люминесцентных ламп. Определены цветовые характеристики в колориметрических системах CIE XYZ и CIE  $L^*a^*b^*$ , рассчитаны цветовое различие, изменение светлоты, цветового тона и насыщенности образцов. Установлено, что полученные результаты мало связаны с характеристикой светостойкости пигмента, а зависят, в основном, от способности красок к смыванию. Из исследованных выкрасок акварели двенадцать после светового отбеливания практически не изменились.

**Ключевые слова:** акварель, координаты цвета, люминесцентная лампа, реставрация, светлота, световое отбеливание, светостойкость, цветовые параметры

Коды OCIS: 160.4890

Поступила в редакцию 04.05.2011

### Введение

Световое отбеливание как способ удаления пожелтения и окрашенных пятен с произведений графики возвратилось “на круги своя”. Будучи исторически первым в виде “лугового отбеливания” на солнце, замененное с конца XVIII в. химическими способами с использованием окислителей и/или восстановителей, в последние десятилетия световое отбеливание солнечным светом или облучением искусственными источниками света вновь вошло в арсенал реставраторов. Оно все более становится рутинным способом благодаря тому, что определенная эффективность очистки не сопровождается чрезмерным отбеливанием бумаги и достигается без применения опасных химических средств, следовательно, исключается необходимость их тщательного вымывания. Чаще всего используется свет люминесцентных ламп в самодельных или аппаратурно-оформленных установках. В России, однако, этот способ пока не нашел распространения. Одна из причин – отсутствие отечественной аппаратуры и довольно высокая стоимость предлагаемой зарубежной, вторая кроется в недостаточной

изученности влияния светового отбеливания на материалы произведений графики.

Задачей исследования являлось изучение процессов светового отбеливания излучением люминесцентных ламп в экспериментальной установке, специально сконструированной и изготовленной фирмой “Пультекс” с тем, чтобы результаты работы могли послужить основой для рекомендаций реставраторам и для создания недорогой серийной установки.

На первом этапе изучена эффективность отбеливания в экспериментальной установке и его влияние на свойства бумаги в зависимости от ее композиции и режима отбеливания, в частности вида ламп и состава ванны. В результате экспериментов предпочтение отдано лампам дневного света OSRAM DELUXE DULUX L-36W/11-860 LUMILUX (OSRAM, Германия) и фильтрованной воде с нейтральным pH (фильтр “Аквафор-Кувшин” с модулем В 100-1) [1]. Этот выбор определил условия описываемых экспериментов с образцами акварели.

Известно, что в состав акварельных красок входят растворимые в воде связующие и пластификаторы, поэтому красочный слой акварельных рисунков чувствителен к водным

обработкам. Промывка и отбеливание таких рисунков обычно выполняется полусухими способами, а при необходимости красочный слой фиксируется полимерами. Многие пигменты акварели не обладают высокой светостойкостью. То есть световое отбеливание в водной среде, по-видимому, должно *a priori* рассматриваться как опасное и недозволенное для акварели. Тем не менее, сделана попытка выяснить, насколько оно опасно для отдельных красок.

### Установка для светового отбеливания “Пультекс”

Установка настольного типа (рис. 1) состоит из двух одинаковых прямоугольных софитов, дополненных рамами, которые соединены петлями таким образом, чтобы откидывающаяся верхняя половина служила крышкой по отношению к нижней. Софиты имеют по 6 люминесцентных ламп; предусмотрена регулировка уровня создаваемой ими освещенности.

В качестве светофильтра использованы поликарбонатные листы BARLO PC<sup>UVP</sup> (Barlo Plastics, Бельгия) толщиной 2 мм. Спектр пропускания такого светофильтра, зарегистрированный спектрофотометром U-3200 (Hitachi, Япония), представлен на рис. 2. Фильтр полностью отсекает излучение с длиной волны менее 390 нм.

В раму нижней части помещается кювета из плексигласа, в которой проводится отбеливание. Установка оборудована вентиляторами, работа которых при отбеливании обеспечивает поддержание температуры водной среды, близкой к комнатной.

### Образцы, их обработка и методы исследования

Объектами исследования являлись 36 выкрасок акварели, составляющих цветовую карту (рис. 3), выпущенную Ленинградским заводом художественных красок в 1964 г. как приложение к каталогу продукции этого завода [2]. Выкраски выполнены с уменьшением толщины красочного слоя слева направо на белой чертежной бумаге. Размер образцов 29×12 мм. Данные о составе красок приведены в каталоге завода. В состав связующего входят гуммиарабик и декстрин (клеевая часть), глицерин и инвертированный сахар (пластификаторы), животная желчь (поверхностно-

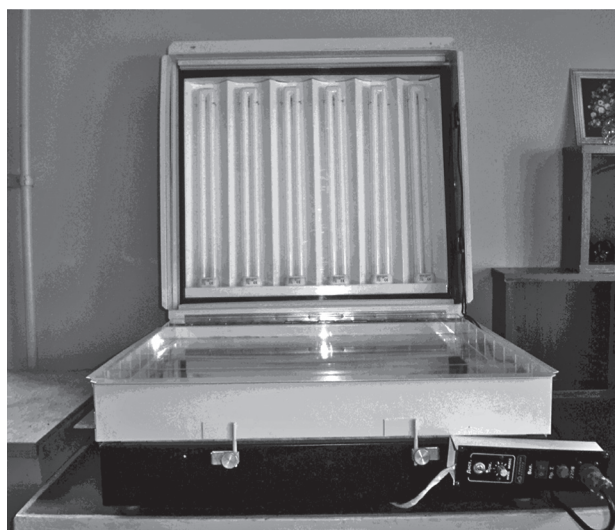


Рис. 1. Установка “Пультекс” для светового отбеливания.

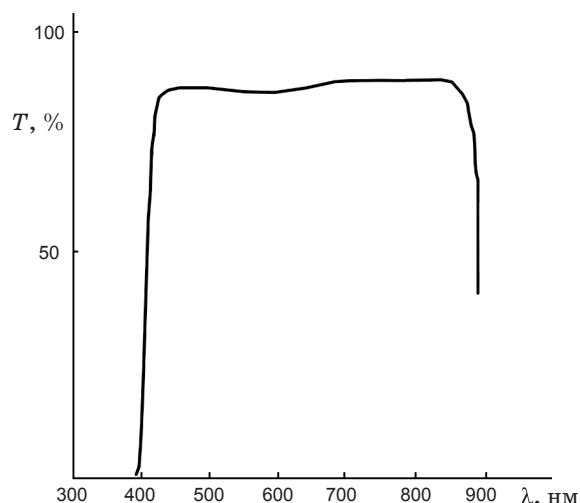


Рис. 2. Спектр пропускания светофильтра Barlo PC<sup>UVP</sup>.

активное вещество) и фенол (антисептик). Перечень пигментов и краткие сведения об их составе представлены в таблице.

Выкраски разрезались вдоль на две половины. Одна подвергалась отбеливанию в установке “Пультекс” в кювете с фильтрованной водой (рН = 6,9), вторая половина служила контрольным образцом.

Образцы, предназначенные для отбеливания, помещались в кювету красочным слоем вверх и облучались при максимальной освещенности в течение 3 ч с двух сторон лампами OSRAM DELUXE DULUX L-36W/11-860

## ЦВЕТОВАЯ КАРТА

1	2	3	4	19	20	21	22
Кадмий лимонный ЛН	Ганза лимонная Н	Ганза желтая Н	Кадмий желтый Л	Ультрамарин ЛН	Лазурь железная Н	Травяная зеленая ЛН	Марс коричневый Л
5	6	7	8	23	24	25	26
Охра светлая ЛН	Сиена натур. Л	Золотисто-желтая Л	Кадмий оранжев. Л	Антрахинон. синяя Н	Голубая ФЦ ЛН	Перманент зелен. ЛН	Умбра жженая Л
9	10	11	12	27	28	29	30
Литоль оранжев. Н	Киноварь (имит.) Н	Охра красная ЛН	Алая ЛН	Лак фиолетовый Н	Кобальт синий Л	Изумрудно-зеленая ЛН	Тионидого коричн. Н
13	14	15	16	31	32	33	34
Тионидого красн. Н	Краплак красный Л	Кармин Л	Лак розовый Н	Краплак фиолет. ЛН	Индиго Н	Умбра натур. ЛН	Сепия (имитация) ЛН
17	18	18				35	36
Сиена жженая ЛН	Железная красная ЛН					Кость жженая Н	Нейтральная черн. ЛН

Условные обозначения светостойкости:  
 \* \* \* вполне светостойкие  
 \* \* светостойкие  
 \* умеренно светостойкие  
 без звездочек слабо светостойкие

Л краски палитры „Ленинград“  
 Н „Нева“  
 ЛН „входящие в обе палитры.“

Рис. 3. Цветовая карта с образцами до и после отбеливания.

Изменение показателей цвета и визуальная оценка сохранности красочного слоя выкрасок акварели Завода художественных красок (Ленинград, 1964 г.) [2] после светового отбеливания в водной среде в течение 3 часов

№ п/п	№ в цветовой карте	Название краски	Состав пигментов	Светостойкость, баллы	Цветовые различия				Сохранность, баллы
					$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta H$	
1	26	умбра жженая	из умбры натуральной (прокаливание)	5	0,98	-0,37	0,90	-0,12	5
2	36	нейтральная черная	краплак, милори, сажа газовая	3	1,19	0,50	1,07	-0,14	4
3	35	кость жженая	жженая кость	5	1,22	1,16	0,32	-0,20	4
4	33	умбра натуральная	земляной пигмент, $Fe_2O_3$ 25–35%	5	1,28	-0,07	1,28	0	5
5	24	голубая ФЦ	голубой фталоцианиновый, наполнитель	4	1,46	1,32	0,55	-0,3	5
6	34	сепия (имитация)	охра красная, краплак фиолетовый, сажа газовая	5	1,54	-0,41	1,49	0	4
7	14	краплак красный	краплак красный светлый	3	1,58	0,62	-0,43	-1,39	4
8	21	зеленая травяная	зеленый фталоцианиновый и органический пигмент зеленый	4	1,63	0,54	-0,31	-1,51	4
9	17	сиена жженая	из сиены натуральной (прокаливание)	5	1,85	1,66	0,73	0,37	5
10	2	ганза лимонная	желтый светопрочный	4	2,03	1,37	0,76	-1,29	5
11	12	алая	алый лакокрасочный	3	2,1	1,87	0,94	0,17	4
12	20	лазурь железная	лазурь малярная (милори), наполнитель	2	2,34	0,72	2,00	-0,98	4
13	18	железная красная	искусственный железоксидный пигмент	5	2,81	1,05	2,60	-0,18	4
14	27	лак фиолетовый	лак фиолетовый основной	2	2,83	1,82	0,72	-2,04	4
15	23	антрахиновая синяя	синий антрахиновый	4	2,90	0,07	2,89	-0,23	5
16	5	охра светлая	земляной пигмент, $Fe_2O_3$ не менее 18%	5	2,92	2,58	1,21	0,64	5
17	30	тиоиндиго коричневая	тиоиндиго красно-коричневый и марс коричневый прозрачный	4	3,25	-1,70	2,76	-0,23	5
18	3	ганза желтая	желтый светопрочный и оранжевый прочный, наполнитель	4	3,35	0,64	-3,08	1,15	5

№ п/п	№ в цветовой карте	Название краски	Состав пигментов	Светостойкость, баллы	Цветовые различия				Сохранность, баллы
					$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta H$	
19	22	марс коричневый	искусственный железоксидный пигмент	5	3,80	3,56	0,64	1,16	4
20	31	краплак фиолетовый	краплак фиолетовый	2	4,59	-2,54	3,83	0	5
21	29	изумрудно-зеленая	зеленый фталоцианиновый и органический пигмент зеленый	4	4,78	1,09	-4,60	0,71	5
22	11	охра красная	из охры светлой (прокаливание)	5	4,82	3,14	-3,55	-0,88	4
23	6	сиена натуральная	земляной пигмент, $Fe_2O_3$ до 60%	5	5,21	0,78	5,11	0,65	5
24	32	индиго	индиго	2	8,15	-1,08	6,28	5,08	3
25	25	перманент зеленый	зеленый фталоцианиновый и желтый светопрочный	4	8,17	6,00	4,82	-2,74	4
26	16	лак розовый	лак розовый основной	3	8,26	2,68	5,71	-5,33	3
27	10	киноварь (имитация)	тиоиндигу оранжевый КХ	4	8,32	7,02	-2,64	3,6	3
28	1	кадмий лимонный	CdS с примесями ZnS и ZnO	4	9,48	1,84	-8,83	2,92	3
29	28	кобальт синий	кобальта алюминат с примесью фосфата и цинката	5	9,99	9,26	-3,25	-1,87	3
30	9	литоль оранжевая	желтый светопрочный	4	10,07	5,68	-2,24	8,01	3
31	8	кадмий оранжевый	селенидосульфид кадмия	5	13,99	5,36	-12,79	1,85	2
32	7	золотисто-желтая	золотисто-желтый ЖХХ	4	14,24	9,74	-1,13	10,31	2
33	4	кадмий желтый	CdS и ZnS	5	14,74	2,43	-14,09	3,58	2
34	15	кармин	лак алый С	3	15,53	14,12	-3,97	-5,10	2
35	19	ультрамарин	ультрамарин УХ К	3	16,31	15,81	-3,05	-2,60	2
36	13	тиоиндигу красный	тиоиндигу ярко-розовый Ж	4	39,43	21,83	-32,80	1,52	1

**Примечание.** Визуальная оценка сохранности в баллах: 5 – изменений не отмечено, 4 – небольшое повреждение красочного слоя (небольшое размазывание красочного слоя от прикосновения в мокром состоянии или легкий след на бумаге при сушке), 3 – значительные изменения, 2 – сильные изменения, 1 – красочный слой полностью смыт.

LUMILIX. Температура воды – от 19 до 25 °C. По окончании процесса образцы высушивались на хроматографической бумаге. После высыхания они вновь наклеивались на цветовую карту (рис. 3). В ходе эксперимента отмечена неустойчивость отдельных красок к водной среде, вызвавшей их набухание и размывание в той или иной степени. На хроматографической бумаге такие выкраски оставляли интенсивный след.

Влияние отбеливания на выкраски оценивалось как визуально по 5-балльной шкале, так и с помощью спектроколориметра ТКА-РНБ [3], который позволяет измерять оптические характеристики на участке диаметром 2,5 мм. Координаты цвета на контрольных и отбеленных образцах определялись в местах с красочным слоем одинаковой плотности (в основном с левого края) в системах CIE XYZ и CIE  $L^*a^*b^*$  при стандартном источнике света “А” (цветовая температура 2854 К) в соответствии с рекомендациями CIE (*Commission Internationale de l’Eclairage*) 1931 г. На основе полученных данных рассчитывались значения общего цветового различия  $\Delta E$  между отбеленными и контрольными образцами. Проведено преобразование данных в систему Манселла с координатами  $H$  (цветовой тон) и  $C$  (насыщенность); третья координата  $L$  (светлота) совпадает в системах Манселла и CIE  $L^*a^*b^*$ . На основе полученных данных рассчитывались значения  $\Delta L$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$  и общего цветового различия между отбеленными и контрольными образцами.

## Результаты и их обсуждение

Полученные результаты сведены в таблице, где краски расположены в порядке увеличения общего цветового различия  $\Delta E$ .

При анализе приведенных в таблице результатов авторы статьи в некоторой степени следовали подходу *S. Michalski* и *C. Gignard* [4], которые, следуя рекомендациям ISO, принимали следующую шкалу цветовых различий: неощутимые изменения характеризуются  $\Delta E < 0,5$ , заметные изменения –  $\Delta E > 1,6$ , неприемлемые –  $\Delta E > 3,2$  [1]. В настоящем исследовании значения  $\Delta E < 0,5$  не получены, а все изменения, когда  $\Delta E$  находилось в пределах 0,98–3,2, признаны по визуальной оценке несущественными. Даже при более высоких значениях  $\Delta E$  (до 5,2) результаты обработки были удовлетворительными. 23 краски из 36 получили визуальную оценку сохранности 5 и 4. Изменения

в светлоте ( $\Delta L$ ) не превысили 3,5, а изменение цветового тона ( $\Delta H$ ) находилось в пределах от 0 до 2.

По-видимому, более существенную роль в сохранности красочного слоя после светового отбеливания в водной среде играет способность краски к смыванию, а не ее светостойкость. Именно этот параметр определял наибольшие изменения в выкрасках.

Прежде всего, это находящаяся в самой последней строке таблицы и смывшаяся почти полностью краска тиюиндиго красная. В этом случае рассуждать о цветовых различиях не стоит, хотя их значения и приведены в таблице. Значительное смывание наблюдалось у красок с органическими пигментами – кармин и золотисто-желтая, а также у красок с неорганическими пигментами – ультрамарин, кадмий желтый и кадмий оранжевый. Из красок этой группы, получивших визуальную оценку сохранности 2 балла, только ультрамарин и кармин характеризуются низкой светостойкостью (3 балла), светостойкость остальных оценивается 4 и 5 баллами. К группе посредственно сохранившихся красок (визуальная оценка 3,  $\Delta E = 8–10$ ) относятся литоль оранжевая, кобальт синий, кадмий лимонный, лак розовый, перманент зеленый и индиго; из них только индиго и лак розовый характеризуются низкой светостойкостью (2 и 3 балла).

Смываемость является одним из технических требований к акварели и характеризуется тем, что краски, нанесенные на бумагу, должны смываться водой с помощью кисти или тампонов из ваты. По этому свойству плохо сохранившиеся после отбеливания тиюиндиго красная, золотисто-желтая, кадмиевые краски и ультрамарин относятся к хорошо смываемым краскам, но к таковым же относятся и сиена жженная, нейтральная черная, сепия, железная красная, охра красная, которые после отбеливания сохранились удовлетворительно. Безусловно, в проведенных экспериментах механического воздействия на красочный слой старались избегать. Можно предположить, что со временем (образцам свыше 40 лет) смываемость некоторых красок акварели уменьшилась и именно поэтому большинство испытанных выкрасок удовлетворительно выдержали трехчасовое световое отбеливание в воде с нейтральным значением pH.

Среди экспериментально отбеленных литографий XIX в. (немузейного хранения) одна с видом Тифлиса имела выборочную раскраску

акварелью кирпично-красного, коричневого, желтого, зеленого, голубого и черного цветов. Отбеливание, которое проводилось двукратно в ванне с фильтрованной водой ( $\text{pH} = 7,2$ ) при температуре  $24\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выполнялось для удаления значительной желтизны и желто-коричневых пятен плесневой пигментации различной интенсивности.

Несмотря на длительное пребывание в водной среде (5 ч отбеливания и 1 ч промывания), а также подъем температуры до  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , раскраска акварелью сохранилась. Однако красно-кирпичный цвет крыш превратился в охристо-коричневый. Пигментом этой краски является свинцовый сурик, который, как известно, под действием света и влаги превращаясь в диоксид свинца, коричневеет. Цвет остальных пигментов не изменился.

Для подтверждения влияния условий отбеливания на свинцовый сурик была выполнена накраска пигмента на тряпичной бумаге, для чего использовалась его взвесь в воде. После высыхания накраска фиксировалась раствором поливинилбутирала ПВБ-35 в смеси этанола с водой, образующим пористую пленку. Половина образца облучалась в течение 5 ч в установке “Пультекс” в фильтрованной воде при температуре не выше  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Часть пигмента оказалась смытой, оставшийся приобрел коричнево-охристый тон, как на литографии “Тифлис”. Таким образом, световое отбеливание для сурика в акварельной краске следует признать совершенно неприемлемым.

## Выводы

Эксперименты с 36 выкрасками акварели 1964 г. показали, что их трехчасовое световое отбеливание в нейтральной водной среде при температуре, близкой к комнатной, не изменило вида некоторых красок. Это акварель с пигментами оксида железа природного происхождения (умбра натуральная и умбра жженая, сиена жженая, сиена натуральная и охра светлая), а также акварель с органическими пигментами (ганза лимонная, ганза желтая, голубая фталоцианиновая, антрахиноновая

синяя, изумрудно-зеленая, краплак фиолетовый и тиюиндиго коричневая).

Набухание связующего акварели под действием водной среды привело к небольшому размазыванию от прикосновения или слабому смыванию красочного слоя некоторых выкрасок. Их цвет при этом практически не изменился. К таковым относятся нейтральная черная, кость жженая, сепия (имитация), краплак красный, зеленая травяная, перманент зеленый, лазурь железная, охра красная, железная красная и марс коричневый. Лак фиолетовый лишь изменил тон.

Значительно изменились в результате отбеливания лак розовый, киноварь (имитация), литоль оранжевая, индиго, кадмий лимонный и кобальт синий.

Среди красок с неорганическими пигментами самыми неустойчивыми к обработке оказались кадмий оранжевый, кадмий желтый и ультрамарин, а с органическими – золотисто-желтая, кармин и особенно тиюиндиго красная, смывшаяся полностью.

Устойчивость изученных 36 красок к световому отбеливанию мало связана с их светостойкостью и в основном зависит от степени смываемости, на которую влияют особенности пигментов, их взаимодействие со связующими компонентами в составе акварели и прочность связи краски с бумагой. По-видимому, со временем смываемость некоторых красок уменьшается.

Свинцовый сурик в настоящее время не используется как пигмент для художественных красок, так как неустойчив к свету и влаге, но по-прежнему встречается в старых произведениях графики. Экспериментально показано, что световое отбеливание изменяет его цвет.

Световое отбеливание в водной среде принято в реставрационной практике как щадящий способ химической очистки произведений графики. Авторы надеются, что результаты настоящей работы помогут реставраторам принять правильное решение о возможности применения данного способа очистки к конкретному объекту, выполненному полностью или частично акварелью.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимова Н.Г., Добрусина С.А., Вовк Н.С. Исследование светового отбеливания бумаги в установке “Пультекс” с люминесцентными лампами // Обеспечение сохранности памятников культуры: традиционные подходы – нетрадиционные решения / Материалы V междунар. конф. СПб.: РНБ, 2006. С. 151–166.

2. Художественные краски, масла, лаки, разбавители: каталог-справочник / Ленингр. завод худож. красок. Л., 1964. С. 13–29, 71–83.
  3. Томский К.А., Троицкий А.С., Лоцманова Е. М. Измерение оптических характеристик документов на бумаге с помощью спектроколориметра ТКА-РНБ // Консервация памятников культуры в единстве и многообразии / Материалы IV междунар. конф. СПб., 21–24 октября 2003 г. С. 155–159.
  4. Michalski S., Gignard C. Ultrasonic misting. Part I. Experiments on appearance change and improvement in bonding // JAIC. 1977. V. 36. P. 109–126.
-