

Ю. М. Кукс, Т. А. Лукьянова

**Вопросы технологии древнерусской фрески (Продолжение)**

В статье рассматриваются химико-технологические аспекты древних рецептов приготовления известковых левкасов для росписей в технике фрески, в частности, вопросы взаимодействия компонентов растительного клея, получаемого из отваров семян злаков, и растительных волокон с известковыми вяжущими.

**Ключевые слова:** фреска, техника фрески, технология фрески, древнерусская фреска, технология известковых вяжущих, органические связующие, фресковые росписи, монументальная живопись.

Ju. M. Kuks, T. A. Lukianova

**Notes on Technology of the Old Russian Fresco (Continuation)**

In the article chemical and technological aspects of ancient compoundings of preparing the limy plaster basis in equipment of a fresco, in particular, questions of interaction of components of the vegetative glue received from broths of seeds of cereals and vegetative fibers with the limy knitting are considered. Also here are considered questions of the tanning action of components of a fir-tree bark at glue preparation.

**Keywords:** a fresco, an equipment of a fresco, a technology of a fresco, the Old Russian fresco, a technology of lime binding material, organic binding, monumental painting.

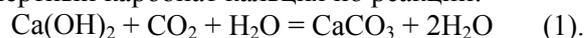
Анализ текстов из «Расходных книг Оружейного приказа на стенное соборное письмо в церкви Успения за 1642–1644 гг. «Приготовление левкаса для стенописи в Успенском соборе в Москве в 1642–1644 гг., производимой жалованным царским иконописцем Иваном Паисеиным с товарищами»<sup>1</sup> позволил установить, что в состав известковых штукатурных оснований под фресковую живопись вводили определенное количество клея, получаемого путем разваривания зерен злаков.

Главным источником такой технологии является «Типик епископа Нектария» XVI в: «А известь бы была старая, лет пяти или десяти; а что старее, то лучше... Да толчи еловые коры мелко с мукою и сеять чисто частым решетом, да смешать ее с ячменем варить пополам, да сварить ее водою в котле гораздо, и, уварив, процедить частым решетом, – ина будет клей, сильной. И тем клеем поливать по левкасу, да посыпать мукою овсяною чистою и посыпать тою мукою немного»<sup>2</sup>.

Какова же цель добавления растительного клея в известковый левкас, получаемый из выдержанной до 10 лет извести, как советует Нектарий?

Художник или технолог, который сталкивался с применением многолетней выдержанной извес-

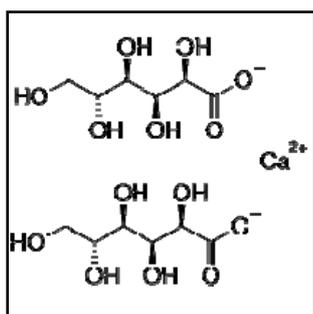
ти, прекрасно понимает, что такая известь не способна набрать самостоятельно достаточную прочность, так как в процессе многолетней выдержки теряет вяжущие свойства и переходит в инертный карбонат кальция по реакции:



Даже при добавлении к выдержанной карбонизированной массе, потерявшей вяжущие свойства, свежегашеной извести, как указывается в «Расходных книгах» («...27 мая смешивали поровну в творилах левкас, приготовленный из новой извести из с. Троицкого, с левкасом, сделанным из старой извести...»<sup>3</sup>), прочность остается на уровне 1–1,5 МПа. Ясно, что в таком случае добавка клея является технологической необходимостью. Единственный, кто обсуждал эту тему, правда, не вдаваясь в химические подробности, – В. А. Щавинский<sup>4</sup>.

Для того чтобы обосновать эту технологическую особенность, необходимо обратиться к современному физико-химическим данным о составе злаков и возможным химическим взаимодействиям компонентов злаков с известью.

Современные знания позволяют объяснить физико-химические процессы, происходящие при взаимодействии некоторых растительных клеев, например ячменного, как в «Типике Нектария», с известковыми вяжущими.



Процеженный отвар семян ячменя, а также льна, пшеницы, овса, ржи, представляет собой густую клейкую жидкость, состоящую из смеси полисахаридов, белка клейковины и частично гидролизованных жирных кислот. Взаимодействие такой композиции с известью идет по сложной схеме взаимодействия каждого компонента клея с известковым субстратом.

Таблица 1

Химический состав зерна в %<sup>5</sup>

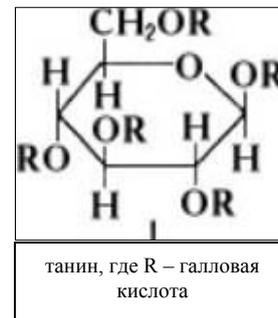
Компоненты зерна	Пшеница		Рожь	Овес	Кукуруза	Просо	Ячмень
	озимая	яровая					
Вода	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Белок	11,0	13,2	9,0	10,3	9,9	10,6	9,5
Безазотистые экстрактивные вещества (крахмал, сахар, декстрины)	68,5	66,1	70,7	56,4	67,2	58,6	67,0
Жир	1,9	2,0	1,7	4,8	4,4	3,9	2,1
Клетчатка	1,9	1,8	1,9	10,3	2,2	8,2	4,0
Зола	1,7	1,9	1,7	3,6	1,3	3,8	2,5

Итак, из Таблицы 1 видно, что основная часть зерен, – это крахмал и сахара. Известно, что при варке зерна из крахмала может образовываться глюкоза и глюконовая кислота, особенно в кислой среде. При этом крахмал, который способен набухать в воде, дает вязкие растворы, объем которых при гидратации может увеличиваться на 800 %. При смешивании последних с известью (гидроокисью кальция) образуется труднорастворимый в воде глюконат кальция, который увеличивает пластичность и прочность известковых растворов благодаря снижению содержания воды в смеси<sup>6</sup>.

Необходимую кислотность для образования глюконатов при варке клея дает еловая кора. «Да толчи еловые коры мелко с мукою и сеять чисто частым решетом, да смешать ее с ячменем варить пополам», – пишет об этом Нектарий. Еловая кора является источником дубильных веществ, в частности танина. Как известно, гидролизуются танины образованы многоатомным спиртом, например, *глюкозой*, у которой гидроксильные группы частично или полностью *этерифицированы галловой (танниновой) кислотой*<sup>7</sup>, которая, в свою очередь, также образует

нерастворимые соединения с белками, крахмалом и большинством щелочных и металлических солей<sup>8</sup>.

При варке растительного клея танин гидролизуется до свободной галловой кислоты, что ведет к подкислению массы и образованию глюконовой кислоты из крахмала зерен, и далее, глюконата кальция.



Закислению при выварке клея в присутствии еловой коры способствуют и живичные смолы, состоящие в основном из терпеновых кислот: абиетиновой и левопимаровой, которые, между прочим, могут самостоятельно вступать во взаимодействие с гидроокисью кальция гашеной извести.

Таким образом, основная роль крахмального клейстера из отваренного зерна – снизить содержание воды в известковом левкасном составе, повысить его плотность, а следовательно, и прочность после карбонизации, ускорить непосредственно процесс карбонизации за счет кристаллизации гидроокиси кальция при низком содержании воды и образования глюконатов.

Это отметили и современные исследователи. Так, процессы карбонизации извести в присутствии углеводов изучали П. А. Пшеницын, И. Н. Завьялов, Н. И. Ильина, К. С. Зацепин и др.<sup>9</sup> Результаты исследований выявили возможность получения с помощью искусственной карбонизации растворов с высокой прочностью. Оказались эффективными растворы с добавкой мелассы (около 0,2 % по массе извести) – отхода сахарного производства, содержащего 58–60 % углеводов, главным образом сахарозы<sup>10</sup>, способствующей ускорению процесса карбонизации и увеличению прочности<sup>11</sup>.

А благодаря китайским исследователям стало известно, что при строительстве Великой Китайской стены в известковые растворы добавляли отвар риса: «Аналитические исследования показывают, что раствор, использованный в древних каменных кладках, представляет собой специфический органо-неорганический композиционный материал... Амилопектин в строительном растворе выступает также в качестве ингибитора роста кристаллов карбоната кальция, в результате чего формируется компактная микроструктура затвердевшего раствора, что является причиной его хорошей работы в составе каменной кладки»<sup>12</sup>.

Вторым по содержанию в зернах злаков является белок. Интерес при этом представляют нерастворимые в воде белки, объединяемые для пшеницы под названием клейковины, главную массу которой образуют глиадин (проламин) и глютеин (глютелин). Роль глиадина, как и в хлебопекарном деле, механическая: он задерживает углекислоту, которая так необходима для отвердения извести в штукатурных растворах. Кроме этого, высушенный глиадин представляет собой хрупкое полупрозрачное вещество, которое несколько похоже на клей и во время сушки обеспечивает адгезию к твердым поверхностям, на которых лежит. После того как глиадин совершенно высох, он не разбухает в студенистую массу, чем отличается от других белковых клеев, так как нерастворим в воде, впрочем, как и глютеин.

Третьим важным компонентом растительного клея из отвара зерен являются жиры, содержание которых колеблется от 2 до 4 %. Жиры представляют собой сложные эфиры (глицериды) трехатомного спирта глицерина и высокомолекулярных жирных кислот.

При разваривании зерен злаков возможна реакция гидролиза сложных эфиров с образованием свободных жирных кислот и глицерина, а при контакте с известью – щелочной катализ с образованием нерастворимых в воде металлических известковых мыл. Металлические мыла – кристаллические вещества, не растворимые в воде<sup>13</sup>. Известковое мыло заполняет поры штукатурки и, будучи не растворимым в воде, препятствует впитыванию влаги из стены, обеспечивает равномерность красочного слоя по всей поверхности левкаса<sup>14</sup>.

Использование омыленных жиров также уходит в глубокую древность. Технология омыления жиров была известна уже во времена Древнего Рима. Об омылении воска пишет в своем трактате Плиний Старший. Альберти в «Десяти книгах об архитектуре» рекомендует обрабатывать мылом известковую штукатурку<sup>15</sup>. В начале XX в. настоятельно рекомендовалось добавлять калийное мыло в строительные растворы<sup>16</sup>.

Как показывают петрографические исследования, большинство сохранившихся древнерусских штукатурных оснований под фреску выполнены на чистом известковом вяжущем, без наполнителя. Следовательно, известь для таких растворов действительно бралась старая, практически полностью карбонизованная, и, таким образом, – безусадочная, не требующая наполните-

ля, как это указывается в «Типике Нектария». Изучая образцы древнерусских фресок, например XIV–XVI вв., невозможно не отметить, что их штукатурные основания находятся в хорошей сохранности, прочность и водостойкость растворов очень высоки. В некоторых растворах гидравлические добавки, повышающие прочность раствора, или совсем отсутствуют, или находятся в незначительном примесном количестве. Следовательно, хорошие характеристики и сохранность подобных фресковых оснований нужно искать именно в органических связующих.

Надо, конечно, сказать, что в состав известковых левкасов не всегда вводился клей. Но, практически всегда левкасная масса смешивалась с растительными волокнами, как указывается в многочисленных рукописях XVI–XVII вв: «...и как она пообвянет, надо сечь мелко лен и настлать по извести да бить ее токмачами; побить да опять настлать лен, и так делать трижды» (рукопись XVI в. «Указ стенному письму»). Аналогичный указ содержится в более поздних рукописях XVII в: «...известь смешай с мелко нарубленными, скрученными из льна плетеницами», «возьми лен, свей из него веревки, или плети из него плетеницы, да насеки их длиной с полпальца или меньше и смешай лен с известью до ее гашения. На четверть извести надо взять четверть пучка льна. А известь, смешанную со льном, бей хорошенько каждый день», «а левкас составляется из четверти старой извести, четверти новой извести и пятку льну или поскони»<sup>17</sup>. Такой же рецепт находим у Нектария: «И как тот левкас будет поспевать к стенному письму, и лен вычесать начисто, чтобы был без костицы, усечь его намелко, вмешать его в левкас в тот, а левкас был бы густ гораздо»<sup>18</sup>.

Видно, что практически все древние руководства по технике фрески имеют упоминание о добавлении тех или иных растительных волокон в известковый левкас. В основном это были волокна льна. Кроме льна, в рецепте упоминается *посконь* (мужское растение конопли), а количественная мера «пяток» является единицей для счета льна. В одном счете конца XV в. было сказано про три пятка и 22 горсти льна, а в итоге это количество переложено в 7 пятков и 2 горсти; очевидно, пяток состоял из 5 горстей<sup>19</sup>.

Волокна льна выполняли не только армирующую функцию. В их состав входит в основном целлюлоза и гемицеллюлоза (см. Табл. 2).

Таблица 2

Химический состав льняного волокна, %

Химический состав	Лен
Целлюлоза	71,2
Гемицеллюлоза	18,6
Пектин	2,8
Лигнин	2,2
Воскообразные	1,7

Целлюлоза – это биополимер, состоящий из остатков молекул глюкозы, которая и образуется при гидролизе целлюлозы:



Целлюлоза нерастворима в воде, и реакция гидролиза целлюлозы идет нелегко, в отличие от гидролиза гемицеллюлозы, которая легко реагирует со щелочами и набухает в воде. Гемицеллюлоза волокон дает такие сахара, как манноза и ксилоза, и, сравнительно легко гидролизуясь, образует хорошую естественную проклейку. Учитывая, что содержание волокон по объему в левкасе было примерно 1:1, содержание гемицеллюлозы в известковом левкасе составляло примерно 5 %. Этого было достаточно, чтобы обеспечить все вышеизложенные химические процессы, связанные с добавлением сахаристых веществ в известь.

Таким образом, все компоненты белково-липидно-углеводного комплекса, выделенного из зерен или переходящих в известковые растворы из растительных волокон, прекрасно взаимодействуют с известью с образованием нерастворимых кальциевых соединений, обеспечивающих высокую сохранность настенной живописи.

Но, как выясняется, древнерусские мастера использовали клеевые пластифицирующие добавки не только на основе зерен. В 2011 г. авторы проводили исследования образцов штукатурного основания фресок из Успенского собора г. Свияжска середины XVI в. и фрагментов штукатурного основания живописи Спасского собора Андрониковского монастыря, датируемых первой третью XV в. в Москве.

После проведения аналитических исследований техники настенной живописи Успенского

собора г. Свияжска были сделаны выводы о том, что штукатурка фрески выполнена на основе магниезальной извести с незначительной примесью кварцевого наполнителя и большим количеством гидравлических добавок на основе обожженной глины. Известковый левкас наносился в два слоя, по 2 мм каждый, с тщательным уплотнением и армированием льняными растительными волокнами.

В результате проведенного исследования методом УФ-спектрофотометрии и электрофореза в полиакриламидном геле было установлено, что в состав известкового вяжущего левкаса Успенского собора в Свияжске вводилась добавка на основе белка молока – казеина. В результате, специфический состав известкового левкаса привел к образованию «известкового цемента» с высокой прочностью, которая составляет ориентировочно 70–80 кг/см<sup>2</sup>.

В составе же штукатурного основания настенной живописи Спасского собора Андрониковского монастыря были обнаружены белковые добавки, идентифицируемые как компоненты кровяного альбумина. Штукатурное основание было выполнено в виде штукатурного намета толщиной 14–15 мм и состояло из выдержанной извести, керамической тонкомолотой гидравлической добавки и армирующего соломенного наполнителя.

Введение как казеина, так и кровяного альбумина в состав известкового левкаса приводило к химической реакции белковых веществ с ионами кальция с образованием нерастворимых в воде альбуминатов кальция, повышающих прочностные и гидрофобные свойства левкаса.

Таким образом, использование в практике создания древнерусских фресок органических клеев, взаимодействующих с известью, и растительных волокон являлось уникальным технологическим приемом, технологической необходимостью, повышающей прочность и водостойкость штукатурных оснований и обеспечивающей многовековую, а иногда и тысячелетнюю сохранность фресок.

<sup>1</sup> Цит. по: Винер, А. Фресковая и темперная живопись: Материалы и техника древнерусской стенной живописи XI–XVII веков [Текст] / А. В. Винер. – Вып. 2. – М.; Л.: Искусство, 1948. – С. 32. (Успенский А. И. Царские иконописцы и живописцы XVI в. – Т. 3. – М., 1914.)

<sup>2</sup> Цит. по: Щавинский, В. А. Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси [Текст] / В. А. Щавинский; Известия Гос. Академии истории материальной культуры им. Н. Я. Марра. – Вып. 115. – М.; Л.:

ОГИЗ, Гос. соц.-экон. Изд-во, 1935. – С. 68 (из Типика о церковном и настенном письме епископа Нектария из гор. Велеса 1599 года).

<sup>3</sup> Цит. по: Винер, А. Фресковая и темперная живопись: Материалы и техника древнерусской стеновой живописи XI–XVII веков [Текст] / А. В. Винер. – Вып. 2. – М.; Л.: Искусство, 1948. – С. 32. (Успенский А. И. Царские иконописцы и живописцы XVI в. – Т. 3. – М., 1914.)

<sup>4</sup> Щавинский, В. А. Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси [Текст] / В. А. Щавинский; Известия Гос. академии истории материальной культуры им. Н. Я. Марра. Вып. 115. – М.; Л.: ОГИЗ, Гос. соц.-экон. изд-во, 1935. – 160 с.

<sup>5</sup> <http://www.sergey-osetrov.narod.ru/> (дата обращения 04.02.2012)

<sup>6</sup> [http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%BB%D1%8E%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D0%B0%D1%82\\_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%BB%D1%8E%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D0%B0%D1%82_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F)(дата обращения 04. 02. 2012)

<sup>7</sup> <http://www.zdorovieinfo.ru/spravochnik-lekarstv/Tannin/> (дата обращения 04. 02. 2012)

<sup>8</sup> Зефирова, Н. С. Химическая энциклопедия [Текст] / Н. С. Зефирова, Н. Н. Кулов. – М.: Большая российская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – С. 493–494.

<sup>9</sup> Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества [Электронный ресурс] / А. В. Волженский. – Издание 4-е, переработанное и дополненное. – Режим доступа: [http://www.ximicat.com/ebook.php?file=volzhensky\\_teh.djvu&page=42](http://www.ximicat.com/ebook.php?file=volzhensky_teh.djvu&page=42) (дата обращения 13.05.2012).

<sup>10</sup> <http://iok.narod.ru/spirt.html> (дата обращения 03.02.2012).

<sup>11</sup> Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества [Электронный ресурс] / А. В. Волженский. – Издание 4-е, переработанное и дополненное. – Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-72/30.htm> дата обращения 03.02.12).

<sup>12</sup> Великая Китайская стена. The Great Wall [Видеозапись] / Документальный сериал «Империи из камня», 3-я серия; Канал Discovery. Режим доступа: <http://rutube.ru/tracks/531903.html> (дата обращения: 25.08.2011).

<sup>13</sup> Тютюнников, Б. Н. Технология переработки жиров [Текст] / Б. Н. Тютюнников, Г. Л. Юхновский, А. Л. Маркман. – М., 1950.

<sup>14</sup> <http://www.ai08.org/index.php/term/> (дата обращения 03.02.2012)

<sup>15</sup> Альберти, Л-Б. Десять книг о зодчестве [Текст] / Л-Б. Альберти : в 2 т. ; пер. В. П. Зубова. – Т. 1. – М.: Изд-во всесоюзной академии архитектуры, 1935. – 392 с.

<sup>16</sup> Как сделать бетон водонепроницаемым // Зодчий. – 1911. – № 7. – С. 78–79.

<sup>17</sup> Цит. по: Винер, А. Фресковая и темперная живопись: Материалы и техника древнерусской стеновой живописи XI–XVII веков [Текст] / А. В. Винер. – Вып. 2. – М.; Л.: Искусство, 1948. – С. 29–32 («Устав стеновому письму». (Рукопись XVI в., № 1523, Новгородского Софийского собора, лист 219); «Память, как писать настенное письмо на сыром левкасе» (Рукопись первой половины XVII в., № 1952/21, лист 338–340); «О прежних мастерах-иконописцах российской земли, как они писали стеновое письмо на камне» (Рукопись второй половины XVII в. № 469/937, из собрания б. архива МИД, лист 265, оборот 266).

<sup>18</sup> Цит. по: Щавинский, В. А. Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси [Текст] /

В. А. Щавинский; Известия Гос. академии истории материальной культуры им. Н. Я. Марра. Вып. 115. – М.; Л.: ОГИЗ, Гос. соц.-экон. издательство, 1935. – С. 68 (из Типика о церковном и настенном письме епископа Нектария из гор. Велеса 1599 года).

<sup>19</sup> Большая советская энциклопедия. – Режим доступа: <http://slovari.yandex.ru>. (дата обращения от 04.02.12); Большой Энциклопедический словарь. – Режим доступа: <http://dic.academic.ru/searchall.php?SWord=%D1%87%D0%B5%D1%82%D0%B2%D0%B5%D1%80%D1%82%D1%8C&style=0> (дата обращения от 04.02.12).