

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Факультет искусств

Код направления 54.04.04 «Реставрация»

**ООП «Реставрация предметов изобразительного и
декоративно-прикладного искусства»**

Злотникова Виктория Михайловна

МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ПАТИНООБРАЗОВАНИЯ

**(на примере реставрации патины памятников Петру I (Медный
всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста).**

Научный руководитель:

Логинова Юлия Алексеевна

Заместитель руководителя Департамента
культурного наследия города Москвы,
художник-реставратор высшей категории

Рецензент:

Мануртдинова Вера Владимировна

Заведующая сектором мониторинга состояния
памятников и мемориальных досок СПб ГБУК

Санкт-Петербург

2024

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1 Основные понятия патины и патинообразования.....	17
Выводы	28
Глава 2 Методы реставрации патины (на примере реставрации патины памятников Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста).....	31
Выводы	66
Заключение	74
Список источников информации	78
Приложения	84
Приложение 1. Испытание метода химического патинирования и метода нанесения холодного газодинамического напыления (ХГН) на четырех образцах.....	85
Приложение 2. Лабораторное исследование проб патины с памятников Санкт-Петербурга посредством применения рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА).....	152

ВВЕДЕНИЕ

Магистерская диссертация посвящена методическим аспектам одного из важнейших этапов реставрационных работ на памятниках из бронзы - патинообразованию. Данная тема недостаточно освещена. Материал по этой проблеме разбросан по различным источникам, посвященным методам реставрации патины и сохранения произведений из бронзы.

Актуальность исследования

Сохранение естественного («природного») слоя патины напрямую связано с сохранением памятников искусства. Существующие методы по сохранению патины и патинированию (искусственного метода воссоздания защитного слоя) имеют как ряд достоинств, так и ряд недостатков. Многообразие методов заключается в том, что нет и не может быть единого мнения и подхода в вопросе патинирования памятников. Получившие широкое распространение в реставрационной практике методы создания искусственного слоя патины (патинирование) требуют мониторинга их состояния во времени, а также выявления свойств и качеств.

Актуальность работы состоит в анализе методов, максимально отвечающих принципу реставрационной практики «не навреди», на примере реставрации патины на памятниках Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста).

Степень разработанности проблемы

По теме исследования были изучены библиографические источники по реставрации патины и патинирования. Прежде всего, это публикации реставраторов, кандидатов технических наук, химиков, которые оказали значительное влияние на формирование и развитие методической базы патинирования. Большое значение для изучения патинирования имеют источники, изданные в конце 19 века. Они содержат информацию первичных подробно описанных методических рекомендаций патинирования. В центре внимания настоящего исследования находятся библиографические источники, изданные в последние десятилетия нашего времени. Изучение библиографических источников проводилось по трём направлениям: изучение методов механического воздействия на металл, изучение методов химического воздействия на металл, комплексный подход (метод холодного газодинамического напыления (ХГН)).

Важной отличительной характеристикой механического метода реставрации патины является - возможность контролировать процесс.

Данный метод, а так же обзор наиболее распространённых видов обработки поверхностной и защитных покрытий металлических поверхностей представлен в книге Г. Симона и М. Тома «Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов»¹ 1991 года издания, В книге приведены технологические параметры основных способов подготовки поверхностей к патинированию из различных металлов и сплавов. Описаны методы нанесения и удаления защитных металлических, органических и неорганических покрытий, а также методы обработки с целью их защиты от коррозии. Даны рекомендации технологических параметров процессов.

Подробные методы создания искусственной патины разных оттенков на поверхности бронзы приведены в книге Г. Ермолова «Как самому серебрить, золотить, бронзировать, оксидировать, никелировать, оцинковывать,

¹ Г. Симон и М. Тома «Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов», 1991.

покрывать патиной, имитировать под старое серебро и окрашивать металлы без помощи электрического тока. Химическая обработка и окрашивание металлов. Для любителей и специалистов»,² датируемой 1905 годом.

В книге представлены составы растворов, но ещё нет упоминаний о том, что патина является плёнкой. Употребляется характеристика «окраски», представляющая собой слой углекислой меди, появляющийся от продолжительного действия кислорода, угольной кислоты и влаги воздуха.

Первая попытка обобщения опыта применения различных химических материалов в практике реставрации памятников истории, культуры и музейных экспонатов проведена в справочнике М.К. Никитина, Е. П. Мельниковой «Химия в реставрации»³ 1990 года издания. В книге приведены свойства веществ, рецептура составов, применяемых при реставрации различных памятников, в том числе из бронзы. Рассмотрены химико-технологические процессы реставрации патины.

Требования к физико-химическим свойствам патины, определяющим ее способность надежно и неограниченно долго защищать бронзовые и медные памятники в любых атмосферных условиях рассмотрены в статье М.К. Калиша «Технические требования к искусственной патине монументальных бронзовых и медных памятников и методы ее исследования»⁴. В ней приведены конкретные требования к составу патины, ее строению, толщине, прочности сцепления с основой, износостойкости, эластичности (при изгибе), хрупкости (при царапании), а также к стойкости против химических воздействий и воздействий влажности и температуры. Указаны методы исследования.

² Г. Ермолов «Как самому серебрить, золотить, бронзировать, оксидировать, никелировать, оцинковывать, покрывать патиной, имитировать под старое серебро и окрашивать металлы без помощи электрического тока. Химическая обработка и окрашивание металлов. Для любителей и специалистов», 1905.

³ М.К. Никитин, Е. П. Мельникова «Химия в реставрации», 1990.

⁴ «Художественное наследие: хранение, исследование, реставрация» вып. 2(32), 1977.

Химический метод патинирования на примере бронзовой статуи ангела венчающей Александровскую колонну описан в книге А.А. Кедринского «Восстановление памятников архитектуры Ленинграда»⁵ 1987 года. Также приведены фамилии исполнителей работ по реставрации патины.

В книге, помимо методики, также указаны материалы, использовавшиеся при реставрационных работах с патиной, но не указан точный рецепт состава для патинирования, его пропорции.

Особое внимание уделено химическому составу естественных патин, образующихся на медных сплавах в диссертации кандидата технических наук А.Е. Павловой «Разработка управляемого процесса патинирования изделий декоративно-прикладного искусства, обеспечивающего получение заданного цвета»⁶ опубликованной в 2013 году. Рассмотрены вопросы технологий патинирования.

Диссертация состоит из нескольких глав посвященных методам патинирования предметов из различных металлов и сплавов, рассмотрим одну из них, посвященную патинированию предметов из бронзы:

В главе «Технологии патинирования. История и современное состояние» рассмотрен исторический аспект использования патинирования и его роль в отделке изделий декоративно-прикладного искусства. Приведен химический состав естественных патин, образующихся на медных сплавах. Проанализированы и систематизированы существующие технологии патинирования, которые по принципу нанесения раствора были разделены на технологии погружения, нанесения и компрессионные технологии.

Обсуждены возможности патинирования при реставрационных решениях художественных изделий, а также особенности патинирования бронзы. Выявлена характерная особенность использования патинирования при

⁵ А.А. Кедринский «Восстановление памятников архитектуры Ленинграда», 1987.

⁶ А.Е. Павлова «Разработка управляемого процесса патинирования изделий декоративно-прикладного искусства, обеспечивающего получение заданного цвета», 2013.

реставрации изделий, а именно необходимость получения патины близкой по своим колористическим и химическим характеристикам к исходной патине изделия старины, что обеспечивает возможность сохранить эстетические и исторические ценности реставрируемых художественных изделий.

Выявлен ряд технологических реставрационных мероприятий с использованием патинирования:

- анализ состояния поверхности изделия;
- химический анализ предыдущей патины;
- изучение аналогов.

Основные положения теории плазменного и газодинамического методов напыления использованы в автореферате диссертации М.А. Дегтярёва «Анализ и технологическое обеспечение свойств декоративно-защитных металлических плазменных покрытий»⁷, опубликованном в 2008 году.

Экспериментальные исследования выполнялись с использованием установок серий ПН и ДИМЕТ. Температура измерялась при помощи инфракрасного пирометра Optis MiniSightPlus с пределами от -32 °С до 530 °С и погрешностью +-1 °С.

Вторая глава содержит исследования по систематизации технологических и физико-химических параметров технологий плазменного и «холодного» (ХГН) методов напыления.

Метод холодного газодинамического напыления нового защитно-декоративного слоя окиси (закуси) соединений меди – ХГН также описан в сборнике статей под общей редакцией Тимофеева В. Н. «Вознесся Всадник Медный над исполинской скалой...»⁸ 2022 года. Собраны и обобщены материалы по истории создания и современного бытования скульптурного

⁷ М.А. Дегтярёв «Анализ и технологическое обеспечение свойств декоративно-защитных металлических плазменных покрытий», 2008.

⁸ Тимофеев В. Н. «Вознесся Всадник Медный над исполинской скалой...», 2022.

монумента России, Медного всадника, созданного французским скульптором Э.М. Фальконе.

В сборнике впервые дана подробная информация о важнейших аспектах бытования памятника Петру I, прежде всего об исследованиях и реставрациях, проведенных в 1976 и 2021 годах. Также впервые публикуются сведения из архива музея по истории создания памятника, основанные на научном паспорте, составленном сотрудником музея Л. А. Бубновым в 1940-1942 гг.

Приведено точное описание понятия патины и патинообразования. Особое внимание уделено уникальным научным исследованиям естественной патины на поверхности памятника.

К вопросу о создании химически-защитных плёнок на поверхности металлов, в том числе бронзы, обращался еще в 2010 году главный специалист по реставрации металлов РК «Интарсия» В.Г. Сорин в своей публикации «Сохранение объектов культурного наследия как компонент устойчивого развития городской среды на примере Санкт-Петербурга»⁹. Автор приводит описание патины, выделяет понятие не только «благородной» патины, но и «дикой», а также описывает их компонентный состав.

Наряду с вышеприведенными аспектами, к вопросу о реставрации патины и патинированию важными являются исследования касающиеся мониторинга состояния патины на бронзовых памятниках. Такие исследования приведены в книге Olga V. Frank-Kamenetskaya, Dmitry Yu. Vlasov, Vera V. Rytikova «The Effect of the Environment on Saint Petersburg's Cultural Heritage. Results of Monitoring the Historical Necropolis Monuments» в главе Dmitry Yu. Vlasov, Olga V. Frank-Kamenetskaya, Vera V. Manurtdinova, and Marina S. Zelenskaya «Decay of the Monuments»¹⁰ 2018 года, где описан

⁹ В.Г. Сорин «Сохранение объектов культурного наследия как компонент устойчивого развития городской среды на примере Санкт-Петербурга», 2010.

¹⁰ Olga V. Frank-Kamenetskaya, Dmitry Yu. Vlasov, Vera V. Rytikova «The Effect of the Environment on Saint Petersburg's Cultural Heritage. Results of Monitoring the Historical Necropolis Monuments» в главе Dmitry Yu. Vlasov, Olga V. Frank-Kamenetskaya, Vera V. Manurtdinova, and Marina S. Zelenskaya «Decay of the Monuments», 2018.

мониторинг состояния бронзовых памятников Некрополя Мастеров Искусств, время которых на открытом воздухе составляло от 3 до 180 лет. Особое внимание уделяется исследованиям патины, образованной на их поверхности.

Мониторинг осуществлялся путем визуального обследования, при помощи аппарата световой микроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа, благодаря которому был получен химический минеральный состав коррозионной составляющей поверхности бронзовых памятников.

Согласно данным исследований, в книге приведено три типа коррозионной пленки(патины) на поверхности бронзовых памятников Некрополя, которые последовательно трансформируются друг в друга: однослойная темная патина, состоящая из оксидов меди; двухслойная молодая патина; два и более слоя зрелой, окрашенной патины.

В конце главы описаны результаты мониторинга, где сказано, что незначительные очаги «бронзовой болезни» присутствуют на большинстве бронзовых памятников Некрополя, согласно полученным данным. Рекомендовано проводить мониторинг состояния состава патины регулярно и продолжать практику мытья памятников (не реже двух раз в год, прежде всего весной).

Помимо приведенных источников относящиеся непосредственно к теме патины и патинирования важными являются труды, посвященные изучению реставрации металлов и сплавов. Тема реставрации патины неразрывно связана с темой реставрации металлических поверхностей.

Настоящие рекомендации, составленные на основе экспериментальных и практических работ, проведенных в секторе методов реставрации и консервации металла, а также описание металлов и сплавов, видов их разрушений, особенностей изготовления предметов и их декоративной

отделки представлены в книге кандидата технических наук, реставратора I категории М.С. Шемаханской «Реставрация металла»¹¹ опубликованной в 1989 году. Приведены справочные данные по свойствам металлических сплавов.

Вместе с тем работа с разрушенным металлом требует знания процессов коррозии, поэтому приведены некоторые данные по особенностям разрушения металлов в зависимости от различных причин.

Понятие атмосферной коррозии памятников искусства из меди и медных сплавов, а также влияние состава и структуры металла, наличия литейных дефектов и качества поверхности на скорость образования и свойства продуктов коррозии - естественных защитных слоёв патины рассмотрено в книге М.К. Калиша «Естественные защитные плёнки на медных сплавах»¹², 1971 года.

В исследовании рассматривался ряд аспектов: таких как внешний вид (декоративные особенности), распределение патины по поверхности памятника, фактура, дефекты, цвет патины, строение, толщина, химический состав, твердость, сопротивление абразивному изнашиванию, прочность при царапании(хрупкость), устойчивость при изгибе (эластичность) и прочность сцепления с металлом. Первостепенно автором рассматривается вопрос, что же лучше: естественные защитные патины или же искусственные, учитывая все особенности.

В книге, помимо методики исследования свойств патины, также представлена методика реставрации патины, а именно промывки и полирования.

Основные понятия патины и патинообразования, причины очагов появления на памятниках некрополей Санкт-Петербурга «бронзовой

¹¹ М.С. Шемаханская «Реставрация металла», 1989.

¹² М.К. Калиш, «Естественные защитные плёнки на медных сплавах», 1971.

болезни», рекомендации борьбы с разрушением слоя патины приведены и описаны в книге Д.Ю. Власова, В.В. Рытиковой, О.В. Франк-Каменецкой «Памятники музейных некрополей Санкт-Петербурга. Бытование, материалы, диагностика сохранности»¹³ 2016 года.

Авторы книги приводят исследования состояния памятников некрополей Санкт-Петербурга, а именно А.Г. Рубинштейну, П.З. Андрееву, Д.Д. Пономареву, И.Н. Певцову и др.

На основании исследований, проводимых методом ИК-спектроскопии, в книге приведены выводы о том, что естественная патина на поверхности бронзовых памятников Некрополей не обладает достаточной стойкостью против агрессивных воздействий окружающей воздушной среды и не обеспечивает сохранность памятников.

В книге также установлено, что во многих случаях внутренние факторы (состав и однородность сплава, качество поверхности и др.), а также наличие и качество защитных полимерных покрытий влияют на скорость коррозии больше, чем окружающая среда. Поэтому при создании и установке новых монументов необходимо выдвигать жесткие требования к качеству сплава и характеру обработки поверхности памятника.

Обобщенные результаты исследований на бронзовых памятниках Санкт-Петербурга, начатых в 1998 году приведены в сборнике статей «Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников из камня и бронзы» 2012 года, в статье О.В. Франк-Каменецкой «Патинообразование на поверхности бронзовых памятников Санкт-Петербурга»¹⁴.

Автор статьи пишет о результатах изучения элементного и фазового состава художественных бронз и патины, структур, памятников пораженных

¹³ Д.Ю. Власов, В.В. Рытикова, О.В. Франк-Каменецкая «Памятники музейных некрополей Санкт-Петербурга. Бытование, материалы, диагностика сохранности», 2016.

¹⁴ О.В. Франк-Каменецкая «Патинообразование на поверхности бронзовых памятников Санкт-Петербурга», 2012.

«бронзовой болезнью», особенностей образования патины и её временных изменений.

В статье говорится, что за прошедшие годы было обследовано 49 памятников из меди и ее сплавов, время нахождения которых на открытом воздухе составляет от 3 до 180 лет. Взятие проб патины было произведено (с памятников Музейных Некрополей многократно) в полевые сезоны 1998-1999, 2003-2004, 2005-2007 и 2008-2010 годов.

Кроме того, сказано, что изучение минералообразования на поверхности меди и ее сплавов проводили *in vitro* в лабораторных условиях. Было проведено две серии экспериментов: в парах HCl и в условиях морской и промышленной атмосферы.

В статье приведены результаты исследований, которые показывают, что естественная патина на памятниках Санкт-Петербурга не обладает достаточной стойкостью против агрессивных воздействий окружающей воздушной среды и не обеспечивает сохранность медных и бронзовых памятников.

На основании результатов проделанной работы статья содержит информацию о выявленных бронзовых памятники, пораженных «бронзовой болезнью», для сохранения которых требуется незамедлительное проведение полномасштабных реставрационных работ. Незначительные очаги бронзовой болезни, вероятно, присутствуют на большинстве бронзовых памятников. Для того, чтобы не допустить их развитие, необходимо регулярно контролировать состав патины и продолжать практику мытья памятников (не менее, чем 2 раза в год, в первую очередь, весной).

В статье также показано, что влияние внутренних факторов (состав и однородность сплава, качество поверхности и др.), а также наличия и качества защитного полимерного покрытия на поверхности памятника на скорость коррозии велико и во многих случаях превышает влияние окружающей среды.

Поэтому при создании и установке новых монументов необходимо выдвигать жесткие требования к качеству сплавов и характеру обработки поверхности памятников.

Обобщенный российский и зарубежный опыт ведущих реставрационных организаций, специализирующихся на реставрации предметов из металла, в том числе из бронзы представлен в учебно-методическое пособие С.Г. Буршневой «Реставрация археологических и этнографических предметов из железа»¹⁵ 2019 года. Пособие не содержит сведений о патинировании, и состоит из трех разделов:

В первом разделе излагаются основополагающие принципы реставрации металлических предметов, даётся общая характеристика коррозионных процессов, особый акцент делается на описании процесса минерализации археологических предметов из металла, рассматриваются причины и виды его активной коррозии. Также в первой части приводится таблица сохранности археологических металлических предметов, являющаяся основой построения методики реставрации.

Во второй части дается классификация и краткая характеристика основных методов реставрации и консервации археологических и этнографических памятников из металла.

Третья часть учебного пособия представляет собой сборник инструкций по реставрации археологических и этнографических предметов из металла.

Тема патины и патинирования недостаточно раскрыта и требуется в исследовании. Вопросы о сохранении и реставрации патины на памятниках из бронзы актуальны на сегодняшний день и подлежат рассмотрению и поиску решений.

¹⁵ С.Г. Буршнева «Реставрация археологических и этнографических предметов из железа», 2019.

Объект исследования: патина на памятниках из бронзы.

Предмет исследования: степень сохранности и реставрация слоя патины на памятниках из бронзы (Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста).

Цель: изучение и анализ сохранности и методов реставрации патины на основе изучения и анализа истории и методик патинирования памятников Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста, находящихся на открытом воздухе; определение степени сохранности патины на бронзе, а также влияние окружающей среды на ее состояние. Выявление достоинств и недостатков применяемых методов патинирования, технологий и способов реставрации патины, а также рассмотрение методов сохранения естественного слоя патины.

Задачи: в связи с поставленной целью были определены следующие задачи:

– изучение характерных особенностей и состояния патины на памятниках из бронзы;

– изучение истории патинирования и состояния патины на памятниках из бронзы (Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста);

– классифицирование используемых методов патинирования для сохранности бронзовой поверхности памятника и анализ их достоинств и недостатков.

Методика исследования:

Методика исследования построена на комплексном подходе к изучению патинообразования на памятниках из бронзы, а также на выявлении факторов окружающей среды, влияющих на степень сохранности естественной патины.

Методы исследования:

В основу методологической базы исследования легли теоретические и практические методы, такие как:

– историко-архивный метод использовался для выявления классификации методов патинирования;

– натурные исследования использовались для комплексной оценки состояния бронзовых памятников;

– технико-технологический метод использовался с целью выявления наиболее подходящего метода консервации и реставрации слоя патины.

Научная новизна работы определяется тем, что впервые эта тема исследования анализа и реставрации памятников из бронзы, а также методологических вопросов патинообразования становится предметом самостоятельного исследования.

Практическая значимость работы: материалы диссертационного изучения направлены на рассмотрение реставрации памятников из бронзы, установление используемых для их сохранности методов патинообразования и изучение влияния окружающей среды на их поверхность. Материалы исследования могут быть использованы при разработке методики реставрации патины.

Границы исследования: 1970 – 2023 годы.

Гипотеза: Естественные плёнки патины влияют на лучшую сохранность бронзовых скульптур.

На защиту выносятся следующие положения:

Образование толщины естественной плёнки патины на бронзовой скульптуре несёт в себе сохранность поверхности памятника и является самопроизвольно затухающим процессом (до 40-50 мкм).

Высокая коррозионная стойкость бронзы в атмосферных условиях делает излишним нанесение на них толстых органических покрытий, в то же время учитывая пластические особенности металла, при которой не может быть скрыт или искажен самый тонкий рельеф.

Пatina старинных памятников значительно полнее отвечает всем требованиям, предъявляемым к защитным плёнкам (стойкость, плотность, декоративные качества).

Структура диссертации:

Диссертация представлена в 1 томе, включающим в себя Введение, две главы, Заключение, Список литературы, приложения.

Во введении сформулирована значимость исследования о патине и ее реставрации. Исследование построено на изучении состояния патины центральных памятников Санкт-Петербурга из бронзы (Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста). Описаны актуальность, цели и задачи. Степень изученности, содержит информацию о публикациях, посвященных проблеме за последние 118 лет. Во введении дано определение объекту и предмету исследования, приведена рабочая гипотеза и результаты, выносимые на защиту, а также методология и методы научного исследования.

В первой главе представлены и описаны общие понятия патины и её классификация. Глава включает результаты анализа различных патин на памятниках Санкт-Петербурга.

Во второй главе содержится анализ реставрации центральных памятников Санкт-Петербурга, в частности реставрации патины памятников Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста.

Заключение содержит краткие выводы по основным аспектам изучаемой тематики. Выведены результаты по решению поставленных во введении задач, подтверждение или опровержение поставленной гипотезы. Описаны технические решения реставрации патины.

Общий объем текста 166 стр.; список литературы насчитывает 50 наименований.

Глава 1

Определение понятия патины и её классификация

«Афродита дарит этот оттенок лицу и телу своих любимцев, как бог времени одевает бронзу благородной патиной»¹⁶, - писал в своих трудах Георг Эберс еще в 1893 году. Не смотря на то, как тонко автор передал всю ценность и значимость явления патины через сравнение деятельности богини красоты и любви, определение патины в данном контексте не представляется нам ясным и понятным.

Встречающиеся в литературе определения «античная», «старинная», «доброкачественная», «дикая», «искусственная», «здоровая», «естественная» патина, безусловно, образны, и не раскрывают самого понятия «патина». Их употребляют равно и по отношению к наслоениям продуктов почвенной и морской коррозии на древних предметах, найденных в море или во время археологических раскопок - в земле, и по отношению к наслоениям продуктов окисления металла старинных предметов в атмосферных условиях, и по отношению к окисным и сульфидным пленкам и тонировкам искусственного (химического) происхождения, а иногда даже по отношению к образующимся со временем наслоениям грязи, копоти, старой краски и всевозможных случайных материалов.

Общее понятие патины – это плёнка различных оттенков, образующаяся на поверхности изделий из меди, бронзы, латуни при окислении металла под воздействием естественной среды или специальной обработки

¹⁶ Георг Эберс, «Клеопатра», 1893.

(патинирования). Пatina предохраняет изделия от коррозии, имеет декоративное значение.

Важное значение защитных плёнок, обеспечивающих изоляцию поверхности бронзовых скульптур, находящихся на открытом воздухе от негативного воздействия окружающей среды, известно давно.

Утрата защитных свойств патины, ее перерождение под воздействием негативных факторов – загрязнение, агрессивность воздушного бассейна, переувлажнение, невозможность естественной просушки на солнце, колонии голубей, птичье гуано, а зачастую и умышленное уничтожение патинированного, тончайшего слоя (измеряется в микронах) путем натирания различных деталей скульптурного произведения до первоначального золотистого цвета.

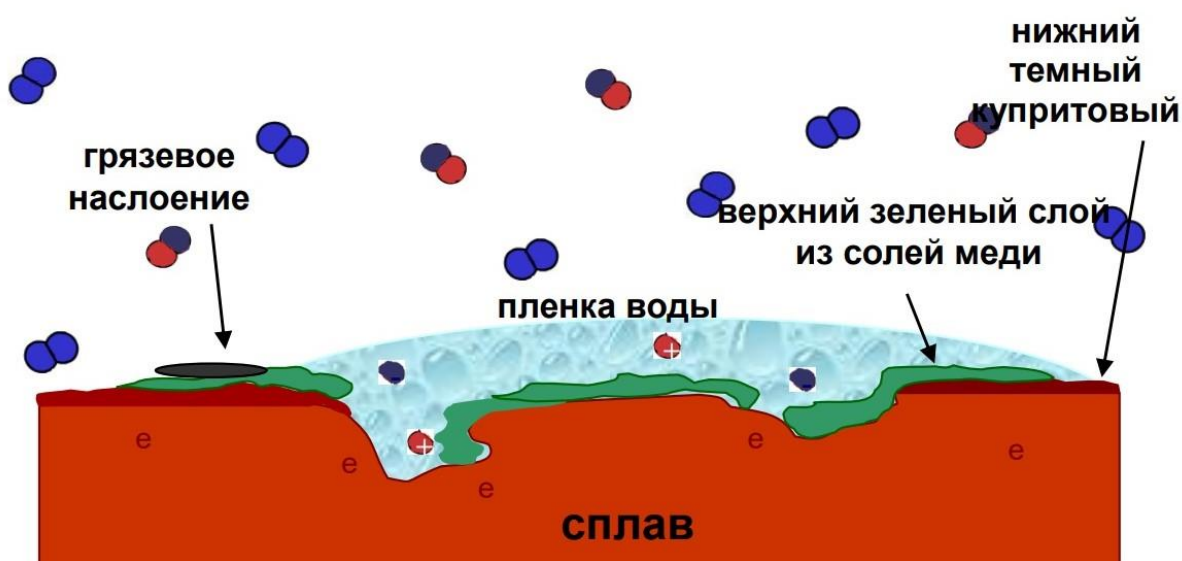


Рис. 1. Пленка воды и различные наслоения на поверхности медных сплавов в городской среде. Источник: [18, с.30]

Утратив патинированный слой, металл, остается без защиты, что способствует быстрому развитию коррозии на поверхности бронзы, к появлению очагов «бронзовой болезни», способной полностью уничтожить

авторскую проработку формы, появляются рыхлые осыпи, ржавчина, свищи, что может привести к полному разрушению произведения.

Для того, чтобы выявить эту болезнь на начальной стадии и спасти памятник, необходим постоянный контроль за составом патины, который является индикатором состояния, как самого памятника, так и окружающей воздушной среды. Этот контроль осуществляется в процессе мониторинговых исследований.¹⁷

В Большой советской энциклопедии так же дано определение патины: «Пatina (итал. *patina*), плёнка различных оттенков (от зелёного до коричневого), образующаяся на поверхности изделий из меди, бронзы и латуни в результате коррозии металла под воздействием естественной среды либо в результате патинирования, то есть нагревания или обработки окислителями. Патина второго типа создаётся для предохранения произведений искусства от разрушения, а также используется в декоративных целях (декоративная ценность патины как «налёта старины» была впервые осознана художниками Древнего Рима). Патинированием называют также окраску «под бронзу» изделий не из медных сплавов (например, гипсовой скульптуры)».¹⁸ Данное определение множество раз переписывалось, что еще раз доказывает отсутствие единого четкого понятия патины и природы ее поведения.

Как эти, так и все другие определения патины, приводимые отечественными и зарубежными авторами, в конечном итоге исходят из того, которое впервые было дано еще в конце XIX в. англичанином Хиорнсом. Он писал: «Хорошо известно, что предметы из меди и ее сплавов после длительного воздействия на них воздуха приобретают красивую коричневую или зеленую окраску, которая делает значительно привлекательнее их

¹⁷ О.В. Франк-Каменецкая, «Патинообразование на поверхности бронзовых памятников Санкт-Петербурга», 2012.

¹⁸ Большая советская энциклопедия. в 30-ти т. – 3-е изд. – М.: Совет. энцикл., 1969 - 1986.

внешний вид. Такое окрашивание меди известно, как «благородная ржавчина» (*aerugo nobilis*) или «пати́на». Зеленый и коричневый цвет в патине часто сочетается с черным. Никакая искусственная патина не может сравниться по красоте и прочности с естественной патиной»¹⁹

Выразительностью патины восхищались ещё древние римляне. Например, Плутарх писал: «Гостя же нашего мало трогали вид и отделка статуй... а восхищался он тем, что патина на бронзе похожа не на грязный налет или ржавчину, а на светлую лазурь, так что даже статуи навархов, с которых начинается осмотр, стоят, играя цветами так, словно только что вышли из морских глубин»²⁰

Нетрудно заметить, что в приведенных выше определениях окраска считается основной особенностью естественной патины, но в оценке ее качества по сравнению с искусственной патиной авторы придерживаются противоположных точек зрения. Ниже показано, что применительно к патине атмосферного происхождения более правильна оценка Хиорнса.

Наслоения на меди и ее сплавах, образующиеся в атмосфере, в почве и в результате искусственного патинирования, имеют только внешнее сходство (по цвету, отчасти по фактуре). По составу, строению, толщине и свойствам эти наслоения резко различаются. Поэтому происхождение патины имеет большое значение для оценки ее защитной роли, выбора способов хранения и обработки предметов искусства (возможность сохранения или удаления патины, нанесения дополнительных защитных покрытий или хранения предметов в естественном состоянии).²¹

В связи с этим представляется целесообразным ввести понятия об атмосферной, почвенной, морской и искусственной (с указанием химического состава) патинах в соответствии с природой и физико-химическими

¹⁹ Arthur Horseman Hiorns, «Metal-colouring and Bronzing», 1907.

²⁰ Плутарх, «О том, что Пифия более не порицает стихами», 117.

²¹ М.К. Калиш, «Естественные защитные пленки на медных сплавах», 1971.

свойствами наслоений. Каждый вид патины следует характеризовать не только цветом, но и другими ее качествами.

Для патины, образующейся в атмосферных условиях, можно предложить следующее определение: атмосферная патина – это наслоение продуктов коррозии меди, образующееся при длительном пребывании предметов из меди и ее сплавов на открытом воздухе; патина этого вида представляет собой тонкий и твердый слой минералов различного состава, имеющий прочное сцепление с основой, обладающий хорошими защитными свойствами и отличающийся высокими декоративными качествами; такая патина имеет разную окраску – от коричневой и черной до зеленой и голубой с множеством оттенков.²²

По степени увлажненности корродирующей поверхности металла различают следующие типы атмосферной коррозии:

1) мокрую атмосферную коррозию - коррозию при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги. Атмосферная коррозия этого типа наблюдается при относительной влажности воздуха около 100%, когда имеется капельная конденсация влаги на поверхности металла, а также при непосредственном попадании влаги на металл (дождь, обливание конструкции водой и т. п.);

2) влажную атмосферную коррозию - коррозию при наличии на поверхности металла тончайшей, невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100%;

3) сухую атмосферную коррозию - коррозию при полном отсутствии пленки влаги на поверхности металла. Деление это достаточно условное, так как в практических условиях возможны взаимные переходы одного типа коррозии в другой.²³

²² М.К. Калиш, «Естественные защитные пленки на медных сплавах», 1971.

²³ О.В. Франк-Каменецкая «ЭКОЛОГИЯ ПАМЯТНИКОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ БРОНЗА, КАК ОБЪЕКТ РЕСТАВРАЦИИ КОРРОЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ ИЗ БРОНЗЫ

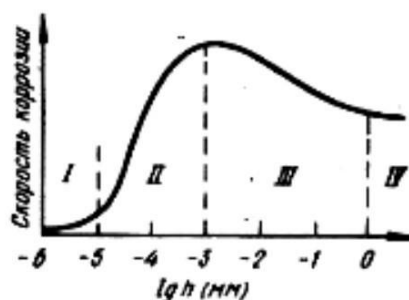


Рис. 2. Характер зависимости скорости атмосферной коррозии металла от толщины слоя влаги h на поверхности металла: I – область сухой атмосферной коррозии, II - область влажной атмосферной коррозии, III - область мокрой атмосферной коррозии, IV - коррозия при полном погружении в электролит.

Разновидностью атмосферной коррозии, применительно к городской скульптуре, медным крышам и другим памятникам, хранящимся на открытом воздухе, является процесс образования патины на предметах искусства из меди и ее сплавов.

Коррозия меди и ее сплавов в атмосферных условиях коренным образом отличается от почвенной коррозии, которой подвергаются древние (археологические) предметы из тех же материалов. При сильной засоленности почвы, большой ее влажности и хорошей аэрации предметы из этих материалов либо полностью разрушаются при длительном пребывании в земле, либо в результате коррозии на них образуются соединения, которые после извлечения предмета из земли вступают в реакцию с кислородом воздуха и парами воды, и происходит рецидивная коррозия уже в условиях музейного хранения.

В частности, при почвенной коррозии образуется хлористая медь, обуславливающая развитие так называемой музейной болезни бронзы, часто приводящей к полному разрушению предметов искусства.

В атмосферных условиях, в отличие от многих других металлов, медь и ее сплавы (исключение составляют некоторые марки латуни) не подвергаются очаговой, межкристаллитной или другим сильно разрушающим видам коррозии. На их поверхности образуется тонкий равномерный слой (пленка) продуктов коррозии, не содержащих никаких агрессивных соединений, способных при каких-либо условиях разрушать металл. При этом если на технических сооружениях, машинах и тем более точных приборах образование продуктов коррозии, даже в незначительных количествах абсолютно недопустимо, ибо это выводит их из строя, то в отношении бронзовой скульптуры или других памятников этот процесс не представляется опасным: они не теряют ни своих функциональных возможностей, ни прочности, ни каких-либо других существенных свойств.

Правда, образование пленок ведет к потере памятником металлической фактуры, блеска и к изменению цвета. Однако в настоящее время, пожалуй, ни один скульптурный памятник не устанавливают на открытом воздухе без предварительного оксидирования или покрытия искусственной патиной. Можно считать, таким образом, что наличие на бронзовых, а тем более на медных памятниках естественной минеральной пленки продуктов коррозии вполне соответствует эстетическим вкусам современности. Что же касается старинной скульптуры или иных памятников, то минеральное наложение – патина – одна из их отличительных особенностей. Вопрос заключается лишь в том, что лучше – естественная патина или искусственно наносимые патины, лакокрасочные покрытия и т. п.

Коррозия меди и ее сплавов в атмосферных условиях – процесс самопроизвольно затухающий, так как продукты коррозии защищают поверхность металла от внешней среды.

Степень затухания коррозии зависит от скорости образования непроницаемой пленки, что в свою очередь определяется активностью внешней среды и защитными свойствами продуктов коррозии. Защитные свойства продуктов коррозии меди несколько ниже, чем алюминия и свинца, но тем не менее с образованием их коррозия резко уменьшается, а затем практически прекращается по достижении пленкой толщины 40-50 мкм. После этого утолщение пленки также практически прекращается. Это подтверждается тем, что патина большей толщины встречается редко даже на самых старых памятниках.

По коррозии металлов принята следующая классификация окисных пленок по толщине:

1. Тонкие невидимые пленки толщиной меньше 0,04 мкм. Их наличие на поверхности металла может быть доказано только косвенными методами (оптическими), а также фактом пассивации металла.

2. Тонкие видимые пленки толщиной от 0,04 до 1 мкм. Они обнаруживаются на поверхности металла по ее интерференционному окрашиванию — побежалости.

3. Толстые видимые, легко обнаруживаемые пленки толщиной более 1 мкм (до 1 мм). Такие пленки окрашены в цвет окисла.²⁴

²⁴ М.К. Калиш, «Естественные защитные пленки на медных сплавах», 1971.

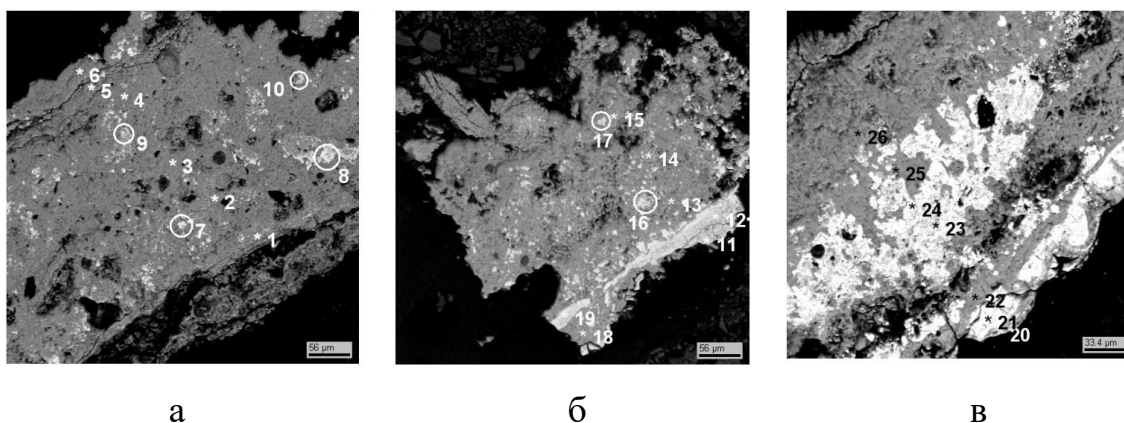


Рис. 3. СЭМ-изображения различных стадий образования патины на поверхности памятника В.Ф. Комиссаржевской: а - начало образования солевого слоя, б - двухслойная патина, в - многослойная патина. Источник: [28, стр.19]

Следовательно, устойчивость меди и ее сплавов против атмосферной коррозии связана именно со способностью продуктов коррозии меди образовывать хорошие защитные пленки, т. е. патины. Скорость образования патины на разных сплавах и в разных атмосферных условиях различна. Однако во всех случаях с ее образованием коррозия меди и большинства медных сплавов практически совсем прекращается.

Процесс возникновения патины на памятниках из меди и ее сплавов состоит из нескольких стадий, причем обязательный этап – образование окисной пленки. Механизм образования окисных пленок изучен и в общих чертах заключается в следующем. Пленка образуется в две стадии. На первой стадии происходит прямое взаимодействие металла с кислородом воздуха, в результате чего очень быстро образуется тонкий слой окисла, изолирующий поверхность металла от внешней среды. Вторая стадия – более медленное образование пленки большей толщины. Для этого необходимы либо диффузия ионов металла и электронов сквозь пленку к ее поверхности, либо диффузия окисляющих атомов или ионов с поверхности пленки к металлу. В

случае меди теоретически возможно и то и другое. В условиях открытой атмосферы вторая стадия может продолжаться несколько лет, и на этом этапе пленка приобретает характерный вид коричневой патины.

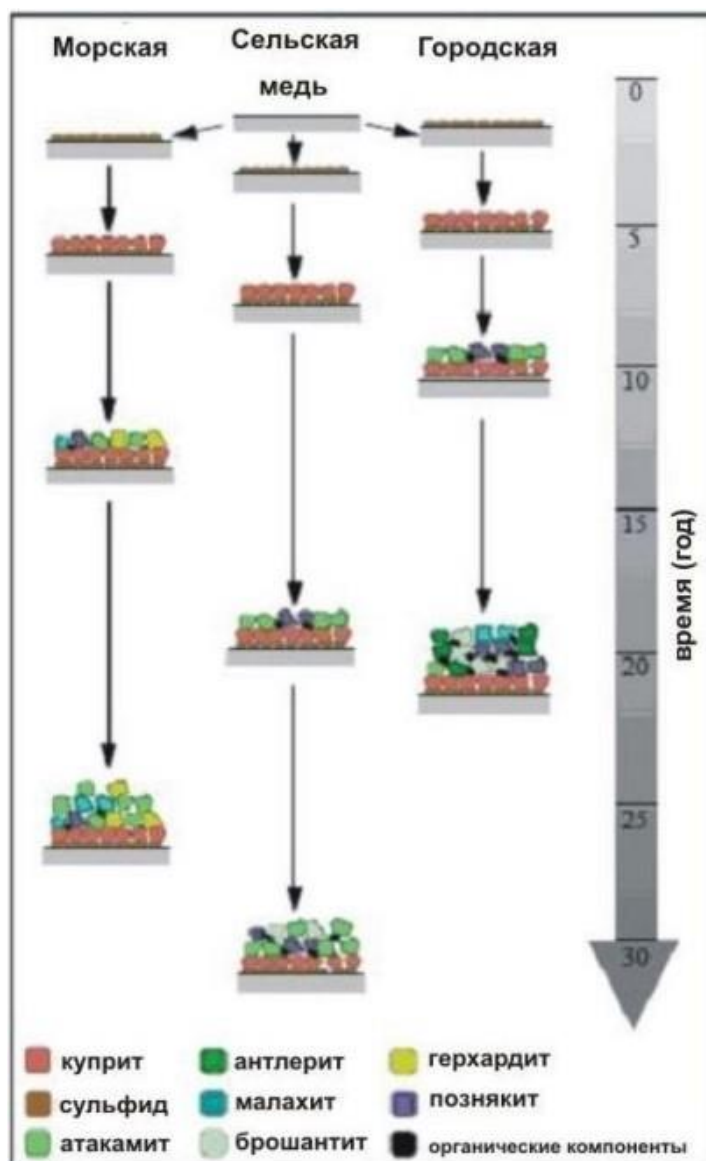


Рис. 4. Схема патинообразования в различных атмосферах (морская, сельская и городская). Источник: [18, с.31]

В дальнейшем такая патина темнеет и может стать совсем черной. При поверхностном изучении она кажется однослойной, но фактически уже на этой стадии начинается образование второго зеленого или синего слоя. Этот слой еще очень тонок, и его не всегда удается обнаружить в разрезе. Но именно наличие этого слоя обуславливает

потемнение патины. Однако эта третья стадия наблюдается не всегда: часто коричневая патина непосредственно превращается в зеленую.

Образование зеленой, голубой или иной аналогичной патины – это последняя стадия. Полностью сформировавшаяся естественная патина состоит из ясно различимых двух основных слоев: внутреннего, окисного, и наружного, включающего различные соли двухвалентной меди.

Можно предполагать, что при образовании двухслойной патины протекает несколько процессов как на границе металла и патины, так и на поверхности последней. Наружный зеленый слой возникает вследствие взаимодействия поверхности первичной патины с содержащимися в атмосферном воздухе газовыми примесями и твердыми частицами, хотя возможно и взаимодействие этих частиц с выходящими на поверхность патины ионами металла. При этом не происходит простого превращения первичной патины в зеленую. По мере образования наружного зеленого слоя толщина внутреннего слоя восстанавливается и даже несколько возрастает, что связано с диффузией кислорода сквозь патину к поверхности металла и к поверхности внутреннего окисного слоя, где они могут реагировать с диффундирующими наружу ионами металла. Со временем между средой, металлом, а также наружным и внутренним слоями патины устанавливается физико-химическое равновесие, и дальнейшее изменение патины возможно только при изменении условий существования памятника.

Выводы

Пatina – это защитный слой различных оттенков, образующийся либо естественным путем на поверхности изделий из меди, бронзы, латуни при окислении металла под воздействием естественной среды, либо посредством специальной (искусственной) обработки поверхности (патинирования).

Помимо защитной функции, патина одновременно имеет художественное, эстетическое, декоративное значение. Различные оттенки черного, коричневого, малахитового цветов патины являются частью целого памятника искусства. «Афродита дарит этот оттенок лицу и телу своих любимцев, как бог времени одевает бронзу благородной патиной»²⁵, - писал в своих трудах Георг Эберс еще в 1893 году.

Образование слоя патины, естественного или же искусственно созданного, ведет к потере памятником металлической фактуры, блеска и к изменению цвета. Однако в настоящее время, ни один скульптурный памятник не устанавливают на открытом воздухе без предварительного оксидирования или покрытия искусственной патиной. Можно считать, таким образом, что наличие на бронзовых, а тем более на медных памятниках естественной минеральной пленки продуктов коррозии вполне соответствует эстетическим вкусам современности. Что же касается старинной скульптуры или иных памятников, то минеральное наложение – патина – одна из их отличительных особенностей.

Коррозия меди и ее сплавов в атмосферных условиях – процесс самопроизвольно затухающий, так как продукты коррозии защищают поверхность металла от внешней среды.

Степень затухания коррозии зависит от скорости образования непроницаемого слоя, что в свою очередь определяется активностью внешней

²⁵ Георг Эберс, «Клеопатра», 1893.

среды и защитными свойствами продуктов коррозии. Защитные свойства продуктов коррозии меди несколько ниже, чем алюминия и свинца, но тем не менее с образованием их коррозия резко уменьшается, а затем практически прекращается по достижении пленкой толщины 40-50 мкм. После этого утолщение пленки также практически прекращается. Это подтверждается тем, что патина большей толщины встречается редко даже на самых старых памятниках.

Процесс возникновения патины на памятниках из меди и её сплавов состоит из нескольких стадий, причем обязательный этап – образование окисного слоя. Слой патины образуется в две стадии:

1. На первой стадии происходит прямое взаимодействие металла с кислородом воздуха, в результате чего очень быстро образуется тонкий слой окисла, изолирующий поверхность металла от внешней среды.
2. Вторая стадия – более медленное образование пленки большей толщины. Для этого необходимы либо диффузия ионов металла и электронов сквозь слой к ее поверхности, либо диффузия окисляющих атомов или ионов с поверхности слоя к металлу. В случае меди теоретически возможно и то и другое. В условиях открытой атмосферы вторая стадия может продолжаться несколько лет, и на этом этапе данный слой приобретает характерный вид коричневой патины.

Со временем между средой, металлом, а также наружным и внутренним слоями патины устанавливается физико-химическое равновесие, и дальнейшее изменение патины возможно только при изменении условий существования памятника.

Подводя итог, следует классифицировать понятие защитного слоя патины на два основных вида: естественная патина, созданная путем естественного формирования в различных условиях окружающей

среды, и искусственная патина, созданная любым, имеющимся на сегодняшний день, химическим путём.

Глава 2

Методы реставрации патины на примере памятников Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста.

Памятники культурного наследия, выполняют важные социальные функции, служат целям развития образования и культуры, формирования чувства патриотизма, идейно-нравственного и эстетического воспитания молодежи. В существующих федеральных законах «Об объектах культурного наследия (памятниках истории и культуры) народов Российской Федерации» отмечается, что памятники истории и культуры России «составляют неотъемлемую часть мирового культурного наследия, свидетельствуют об огромном вкладе народов нашей страны в развитие мировой цивилизации». В этих законах, так же, как и в Конституции России, констатируется, что охрана памятников, культурного наследия в целом – это важная задача государственных органов управления и общественных организаций.

За последние десятилетия памятники культурного наследия все чаще становятся жертвой «экологической агрессии» современного индустриального производства, урбанизации и других антропогенных и естественных природных факторов. Их состояние стало в современных условиях одним из характерных индикаторов экологической ситуации. По этой причине изучение изменения состояния объектов культурного наследия, влияния на него разрушающих факторов необходимо не только для спасения памятников, но и для совершенствования управления окружающей средой.

Среди мировых промышленных мегаполисов Санкт-Петербург – уникальный по масштабу памятник, сохранивший в основных чертах

грандиозный исторический центр. Высокая степень сохранности и подлинности исторических территорий послужила основанием для включения в Список Всемирного наследия ЮНЕСКО исторического центра Санкт-Петербурга вместе с группами памятников пригородов в 1990 году. Угрозы физической утраты (разрушения) уникальных памятников Санкт-Петербурга связаны с процессами естественного старения, которые ускоряют неблагоприятные климатические, геологические и экологические условия, а также вандализм и интенсивный туризм. Большую роль в этих процессах играют атмосферные загрязнители, из-за воздействия которых многие уникальные объекты находятся в активной фазе разрушения.

Следует отметить, что нормирование загрязнителей для сохранения объектов, окружающих человека, в том числе и памятников культуры, является актуальной задачей государственного значения. Уникальная коллекция бронзовых памятников Санкт-Петербурга находится в настоящее время в критической ситуации. В условиях загрязненной воздушной атмосферы процессы коррозии металлов и сплавов активизируются. На поверхности памятников происходит образование «дикий» рыхлой патины, часто фиксируются очаги «бронзовой болезни», обусловленной проникновением коррозии вглубь сплава.²⁶

Реставрация патины на памятниках из бронзы достаточно неоднозначный момент. Каждый памятник уникален, имеет тонкую авторскую поверхность (в сравнении с памятниками из чугуна), и требует индивидуального рассмотрения вопроса о его реставрации защитного слоя – патины. Перед началом реставрационных работ с патиной необходимо учесть и изучить несколько решительно значимых аспектов, таких как природа возникновения патины на том или ином участке памятника, местоположение памятника,

²⁶ О.В. Франк-Каменецкая «ЭКОЛОГИЯ ПАМЯТНИКОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ БРОНЗА, КАК ОБЪЕКТ РЕСТАВРАЦИИ КОРРОЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ ИЗ БРОНЗЫ ПАТИНООБРАЗОВАНИЕ НА БРОНЗОВЫХ ПАМЯТНИКАХ МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ БРОНЗОВЫХ ПАМЯТНИКОВ», 2015, стр. 5.

качество и однородность защитного покрытия – патины и сплава металла, а также художественно-выразительные качества (цвет патины), которыми должен обладать памятник в конечном итоге по задумке автора.

Многие реставраторы прибегали к единственной для себя точке зрения. Кто-то считает, что лучше естественной патины для защиты поверхности памятников из бронзы ничего нет. «Лучше, чем это сделает время, не сделает никто», – это мнение скульптора М.К. Аникушина, определившее на будущее подход к сохранению исторической патины и принятию мер для создания благоприятных условий для дальнейшего патинообразования.²⁷

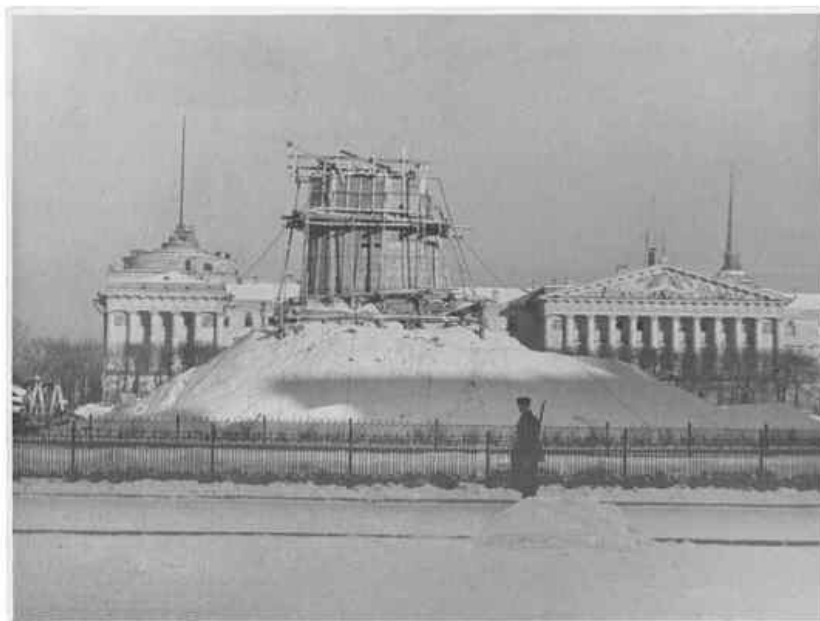
Данная точка зрения была озвучена при выполнении реставрационных работ в 1976 году на памятнике Петру I («Медный всадник»). Тогда же, 15 апреля, было принято решение об отказе от перепатинировки бронзовой скульптуры монумента (коня и всадника), и его «аккуратной, и без усилий»²⁸ промывки бензином «Б-70» с помощью мягких кистей-ручников, чтобы не повредить тонкий слой патины, закрывающий поверхность бронзы. Так же было важно не обнажать саму бронзу.

После промывки бензином поверхность бронзы была промыта холодной водой, в которую было добавлено 2,5-3% жидкости «Прогресс» (на одно ведро 0,25 литра жидкости «Прогресс»). При промывании водным раствором жидкости «Прогресс» использовались мягкие капроновые щётки. По окончании этой операции бронзовый монумент был обильно промыт водой из шланга.²⁹

²⁷ Ефремова Н. Н. «Секреты Медного всадника»/ журнал «Вестник. Зодчий. 21 век.», 2015.

²⁸ Отчетная документация о реставрационных работах на памятнике Петру I «Медный всадник», Отчет ГМГС (архив КГИОП), 1976, с. 2-155.

²⁹ Отчетная документация о реставрационных работах на памятнике Петру I «Медный всадник», Отчет ГМГС (архив КГИОП), 1976, с. 78.



Укрытие памятника Петру I на площади Декабристов. 1942 год.

Фотограф: Гасилов С.Г.



Снятие защитного сооружения с памятника Петру I (Медного всадника),

1944 год. Фотограф: Халип Я.



Реставрация бронзовой скульптуры памятника Петру I («Медный всадник»),
1976 год.

Стоит отметить, что по вопросу патинирования и перепатинирования бронзовых скульптур неоднократно собирались Советы с участием ГИОП, СНПО «Реставратор», Государственного музея городской скульптуры, ленинградских скульпторов и других специалистов.

Еще в марте 1967 года ставился вопрос о перепатинировании памятника Петру I на пл. Декабристов. По этому вопросу скульптор И.В. Крестовский высказал свое мнение по промывке памятника горячей водой и его тонированию с целью получения однородного тона и ликвидации зелени. Он писал: «Я считаю, что зеленый грунтовочный слой, сохраняющий бронзу от заболеваний, удалять со скульптуры ни в коем случае нельзя! Следует памятник Петру I Фальконэ тщательно промыть горячей водой с хорошо нейтрализованным мылом при помощи жестких щетинных или травяных щеток. Мыло, которое может осесть в глубокой, чеканной гравировке шерсти лошади или в других орнаментально-чеканных местах, следует после мытья с мылом промыть несколько раз чистой горячей водой со щетками. По просушке памятника, все зелёные места покрыть насыщенным раствором ляписа при

помощи мягких колонковых или беличьих кистей. Покрытие ляписом производить постепенно и не густо, несколько раз. После каждого покрытия скульптуры следует давать поверхности просохнуть, после чего вновь повторить покрытие до интенсивности цвета окружающей среды. Для того, чтобы дождь в первые часы после нанесения не смывал ляпис, следует (не жирно) покрыть воском разведенном на скипидаре». Советом от 12 июня 1967 года (с участием скульптора М.К. Аникушина, Г.Ф. Ястребенецкого, А.М. Игнатьева) было решено единогласно руководствоваться заключением скульптора И.В. Крестовского.

Второй Совет от 2 сентября 1967 года в Государственном Эрмитаже решает придерживаться ранее высказанного мнения И.В. Крестовского, кроме того скульптор М.К. Аникушин предлагает создать специальную комиссию по решению методических вопросов и наблюдению по реставрации произведений скульптуры, в которую должны войти специалисты тех отраслей науки, с которыми связана реставрация памятников. Пожалуй, этот новый подход стал ведущим при дальнейших реставрациях и в целом поменял представление о ведении и подготовке к реставрационным работам. Однако, вплоть до марта 1978 года вопрос о восстановлении патины на бронзовых скульптурах, хранящихся в условиях открытой атмосферы и с последующим постоянном уходе за указанными скульптурами был открыт.

Здесь, пожалуй, важно принимать во внимание время, в которое была озвучена та или иная точка зрения, и какие именно были поставлены вопросы, что так беспокоили мастеров. Конечно, и по сей день считается, что однородная патина, выполняющая защитную функцию поверхности памятника – лучшее, что может произойти с ним с течением времени. Но, описанные выше проблемы, появляющиеся в ходе времени (растущая агрессивная среда, наращивание производств, появление новых химических реагентов в борьбе с сильным образованием гололеда на улицах города и тд. и

тп.), порой не могут не сказаться на состоянии памятников, и в особенности на выборе того или иного метода реставрации защитного покрытия – патины.

Именно поэтому другие реставраторы и исследователи данного вопроса, уже сегодня зачастую принимают несколько иную точку зрения – защитный слой патины (имитация), нанесенный методом плазменного напыления сверхзвуковым потоком воздуха (порядка 8-ми атмосфер) высокодисперсных порошков меди или медных сплавов, а также цинк, результативнее в борьбе за сохранение поверхности памятника, т.к он обратим, нет разрушающего воздействия на авторский микрорельеф поверхности, есть возможность контролировать как толщину и однородность наносимого слоя, так и цвет будущей патины. К тому же метод холодного газодинамического напыления (далее – ХГН), разработанный в Санкт-Петербургском Политехническом университете, неоднократно апробированный при реставрации бронзовой скульптуры, исключал возможность удаления естественной патины, что существенно отличает его от остальных методов химического патинирования.

Существует мнение, что использование ХГН для одновременного уплотнения естественной патины и искусственного патинирования на данный момент максимально отвечает принципу реставрационной практики «не навреди». Но так ли это? Почему уже имея разработку метода ХГН реставраторы не отказались от прежде разработанных методик реставрации патины? Почему до сих пор в практике ведущих реставраторов превалирует химический метод?

Обращаясь к материалам патента о «Способе получения специальных покрытий и твердотельных форм на художественных изделиях из металлических и неметаллических материалов»³⁰, можно с уверенностью сказать, что разработанная методика ХГН имеет как ряд достоинств, так и

³⁰ Алхимов А.П., Бондаренко С.М., Дегтярев М.А., «Способ получения специальных покрытий и твердотельных форм на художественных изделиях из металлических и неметаллических материалов» (RU 2475365 С2, 10.05.2011).

недостатков. Основные недостатки, присущие всем способам термического напыления, состоят в том, что процесс осуществляют расплавленными или близким к этому состоянию частицами, нагрев которых осуществляют соответственно в плазменном, газопламенном, электродуговом и детонационно-газовом потоке. Иные недостатки разработки ХГН:

1. Экономическая составляющая применения метода на памятниках, требующих комплексных реставрационных работ;

2. Невозможность напыления в местах поднутрений и складок. Необходимость производить напыление строго перпендикулярно поверхности.

3. При использовании электродугового напыления вне зависимости от применяемого напыляемого материала (проволочного, шнурового, порошкового) на поверхности образуется пористое покрытие с высокой степенью шероховатости. Напыленный слой неустойчив к ударным, механическим, колебательным нагрузкам и к скручиванию.

4. К недостаткам детонационного напыления следует отнести низкую производительность, недостаточную надежность, большой уровень ударного нагружения и акустического шума; близкого к 140 дБ, что вызывает необходимость работать в закрытом, звукоизолированном боксе.

5. Использование горючих газов в газопламенном и детонационном способе напыления привносит значительное содержание в покрытии углерода, азота, других соединений, которые в исходном металле скульптуры содержатся в допустимых примесных пределах.

Предлагаемым методом решается задача значительного снижения температурного и силового воздействия на охраняемые произведения культурного наследия, повышения качества покрытий и, в частности, адгезионно-когезионной прочности, производительности процесса, повышения эффективности за счет расширения его функциональных

возможностей. Сутью данного метода является применение усовершенствованного способа - ХГН в консервационных и реставрационных работах на объектах культурного наследия или при изготовлении и отделке вновь создаваемых изделий, преимущественно на монументальных скульптурах, выполненных из металла, преимущественно из меди и медных сплавов (бронза, томпак, латунь) и цинковых сплавов (шпиастр).

При формировании искусственного декоративно-защитного покрытия (патины) данным методом по «природному механизму»³¹, на поверхности скульптур из меди и медных сплавов последовательно напыляют компоненты патины: - куприт, толщиной 5-20 мкм; - тенорит, толщиной 3-10 мкм; - основной сульфат меди (брошантит, антлерит и т.п.), или основной карбонат меди (малахит, азурит, др.), или основной хлорид меди (атакамит, нантоцит, боталлакит) толщиной 15-25 мкм с исходным размером порошка не более 30 мкм. Таким образом, не смотря на существующие недостатки, производится существенно более основательная защита металлической поверхности скульптур из меди и медных сплавов по сравнению с традиционно применяемыми химическими способами.³²

Примеры реализации способа получения функциональной поверхности газодинамическим напылением, впервые в мире внедренные в научно-реставрационный оборот в Санкт-Петербурге на памятниках мирового культурного наследия - работы выполнялись по согласованным с Комитетом по государственному контролю, использованию и охране памятников истории и культуры (КГИОП) методикам:

1. На пяти скульптурах ангелов Исаакиевского собора, расположенных под аттиками, выполненных в технике выколотной скульптуры из меди, с использованием участков, покрытых третником и омедненных

³¹ Калиш М.К. Естественные защитные пленки на медных сплавах. М.: «Металлургия», 1971. 200 с.

³² Бондаренко С.М., Дегтярев М.А., Кузнецов С.В. Современные технологии создания патины на художественных произведениях из металла. Журнал «Реликвия. Реставрация, Консервация, Музеи». Санкт-Петербург, №22/2010, с.24-27.

гальванопластическим способом, выполнялись реставрационные работы в 2002-2003 гг. Участки поверхности скульптуры из третника, которые с течением времени потеряли гальванопластический медный слой, сначала заделывались в местах, имеющих каверны, трещины, сквозные отверстия газодинамическим способом, путем напыления смеси порошков олова и свинца в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем получение в напыленном покрытии состава, соответствующего составу третника. Размер порошков - менее 40 мкм. При заделке сквозных отверстий использовались пластины третника, которые вводились в отверстие, распрямлялись, закрывая отверстие и образуя углубление, а затем напылялись газодинамическим способом. Пластины в процессе работы удерживались заранее вставленным стержнем из третника, который после припыления пластины по периметру отверстия откусывался. После выглаживания заделанных дефектов в соответствии с пластикой скульптуры в месте реставрации третниковая поверхность омеднялась также газодинамическим напылением частицами меди менее 40 мкм. Медная поверхность скульптуры, имеющая такие же дефекты (каверны, углубления и т.д.), реставрировалась аналогичным образом, иногда взамен третника использовался порошок меди.

2. В 2002 г. производилась реставрация медной облицовки флюгера в виде фигуры летящего ангела с крестом, венчающего шпиль Петропавловского собора. Реставрация заключалась в омеднении основной обшивки под последующее золочение, от которой отслоилась тонкая медная же фольга, на которой был прочеканен авторский рельеф (тончайший рисунок оперения крыльев), а также в заделке трещин и дыр в обшивке флюгера и креста. Восполнение утраченной фольги производилось напылением медного порошкового материала фракцией менее 40 мкм. При этом на границе утраченной и существующей фольги в процессе напыления выявлялись участки не

прилегания существующей фольги, которая под действием двухфазного потока высокодисперсных частиц и воздуха отслаивалась. Таким образом, были найдены и удалены дефектные участки начеканенной меди. Трещины и прорехи заделывались путем напыления смеси порошков олова и свинца в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем получение в напыленном покрытии состава, соответствующего составу третника. Вначале в месте дефекта с оборотной стороны отверстие закрывалось пластинкой третника, припылялось к оболочке структуры третниковой смесью, чем обеспечивалось надежное крепление пластины к оболочке и заделка отверстия. Затем с авторской стороны полученное углубление заделывалось порошковой третниковой смесью или медью. Мелкие трещины заделывались напылением меди. Размер порошков - менее 40 мкм. После напыления и выглаживания напыленной поверхности в соответствии с пластикой поверхность дополнительно напылялась тонким (40-60 мкм) слоем меди и прочеканивалась в соответствии с авторским замыслом.

3. В мае 2005 к 100-летию Государственной Думы проводилась реставрация шпиастровых люстр XIX века Екатерининского (Белоколонного) зала Таврического дворца для последующей позолоты. Высокодисперсный порошок свинца методом ХГН наносился на поверхность свинцовых выколотных ободов на люстрах, которые с течением времени и под воздействием коррозии превратились в перфорированную фольгу. Также на элементах люстр, выполненных из шпиастра, производилось восполнение утрат методом ХГН путем напыления смеси порошков цинка, олова и свинца в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем получение в напыленном покрытии состава, соответствующего составу шпиастра.
4. В период осень 2010 г. - весна 2011 г. производились реставрационные работы по согласованным с Комитетом по государственному

контролю, использованию и охране памятников истории и культуры (КГИОП) и Заказчиком (Исаакиевский собор) методикам на скульптуре «Апостол Павел», расположенной на северном портике, и скульптурной группе «Ангелы со светильником» на юго-западном аттике Исаакиевского собора.³³ При реставрации использовался способ ХГН, взамен традиционно применяемому химическому патинированию.

Интересно то, что авторы метода ХГН утверждают, что создаваемый слой искусственной патины сильно близок по составу к естественной, в то время как процесса диффузии между создаваемыми слоями не происходит.

Примером данного подхода так же может служить реставрация «Медного всадника», но уже проведенная в 2022 году. Тогда, несмотря на то, что бронзовая скульптура находилась в удовлетворительном состоянии, в ряде мест были выявлены существенные дефекты, требующие проведения комплексных реставрационных работ. Лицевая поверхность бронзы была покрыта естественной минеральной пленкой. Несмываемую и неудаляемую щадящими методами расчистки патину необходимо было максимально сохранить.

На лицевой поверхности бронзы определялись:

- Трудноудаляемые и легкоудаляемые атмосферные загрязнения различного характера, в том числе сажистые, грязепылевые.
- Следы и потеки гуано по поверхности патины со следами реакции в зоне контакта, сопровождаемые натечными образованиями.
- Многослойное консервационное восковое покрытие, в ряде мест пигментированное, с добавлением сажи и иных наполнителей.

³³ Дегтярев М.А. Виды покрытий и предъявляемые к ним технические требования при реставрации монументальной бронзовой и медной скульптуры //«Скульптура XVIII-XIX веков на открытом воздухе. Проблемы сохранения и экспонирования» Государственный музей городской скульптуры, Санкт-Петербург, 2010 г., стр.78-81.

- Следы тонировок поверхности составами с минеральным и иными наполнителями с 11 разной природой вяжущего.

- На открытой, лицевой поверхности определяются локальные очаги питтинговой коррозии.

- Минеральные наслоения в зоне поднутрений (складки плаща, язык лошади) яркого зелено-голубого цвета, характеризующиеся образованием продуктов коррозии в зонах дефектов защитного слоя патины. Помимо очагов питтинговой коррозии в поднутрениях зафиксированы иные коррозионные поражения:

- Корковые наслоения в зонах поднутрений, коррозия.

- Открытые, визуально определяемые очаги бронзовой болезни, в глубине складок.

- Подплёночные язвенные очаги в глубине складок плаща, с возможным присутствием бронзовой болезни.

При детальном осмотре скульптуры также было установлено, что в ряде мест поверхность бронзы подвержена действию не только атмосферной коррозии, но также совместному действию коррозионных и эрозионных процессов.

- На задней части лошади снизу определяется налет белого цвета на поверхности патины.

- На верхней части хвоста лошади выявлено локальное расхождение и деформации стыкового шва малого лючка. Электрохимическая коррозия в зоне контакта бронзы и черного металла с выходом продуктов коррозии.

- На правой опорной ноге лошади (нижняя вставка 1976 г.) определяется локальное расхождение стыкового шва с образованием продуктов коррозии.

- На левой опорной ноге лошади определяется опоясывающая ветвистая трещина с раскрытием порядка 1 мм (выявлена в 1940-х г.). Операции по раскрытию, зачеканке и герметизации не проводились. В глубине трещины определяется присутствие черного металла, следы продуктов коррозии.³⁴

На основании перечисленных выше дефектов, был составлен план комплексных реставрационных работ, осуществленный с 24 августа в 2021 году.

³⁴ Проектная документация по реставрации объекта культурного наследия федерального значения «Памятник императору Петру I («Медный всадник»), г. Санкт-Петербург, П-1-2019, Отчет ГМГС (архив КГИОП), 2022, стр. 8-149.



Конная статуя памятника Петру I («Медный всадник»), в процессе реставрации, 2022 год.

В результате составленного плана работ была выполнена сухая ручная расчистка поверхности конной статуи от легкоудаляемых атмосферных загрязнений, с помощью щетинных кистей и щеток, синтетических щеток, пылесоса.

Исследование на наличие очагов бронзовой болезни («дикий патины») производилось при помощи наложения влажных компрессов, смоченных дистиллированной водой. Фрагменты с компрессами были дополнительно укрыты пленкой стрейч. Время экспозиции - по результатам визуального наблюдения, до появления активных проявлений. Образовавшиеся соединения были проверены качественной реакцией на хлорид ион.

Была произведена первичная обработка выявленных очагов бронзовой болезни полисульфидами кистевым методом в границах пораженных участков.

Удаление рыхлого слоя коррозии выполнялось механическим способом с применением незаостренных скальпелей, стеков, бормашины с насадкой для мелких каверн и трещин.

Далее выполнялась промывка поверхности с использованием ПАВ и органических растворителей. Для промывки поверхности использовался водный раствор поверхностно-активного вещества «Универсал-ПД» фирмы «НПФ «Химитек» (пенное моющее средство с нейтральным уровнем pH). Раствор готовился путём разбавления концентрата водой (1:10) и взбивания до густой пены. Пена моющего средства наносилась вручную при помощи щеток, губок, кистей, вспенивалась и оставлялась на поверхности на 10-15 мин. После размягчения загрязнения удалялись с поверхности многократной промывкой паром с применением парогенератора Karcher DE 4002 фирмы «Karcher» (Германия). После промывки водой поверхность протиралась ветошью, просушивалась техническим феном.

Расчистка от трудноудаляемых загрязнений и остатков консервантов (воска) выполнялась с помощью органических растворителей: уайт-спирит, бензин «Калоша» (Б-70), толуол, растворитель 646, растворитель Р-5, растворитель Р-6. Работа производилась ветошью, тампонами стеками, после повтора операций поверхность металла была обезжирена. В результате выполненных операций были удалены следы старого консервационного покрытия, мастиковки.

Особо стойкие загрязнения (рыхлые деструктивные продукты коррозии) удалялись с помощью промывки горячим паром с применением парогенератора Karcher DE 4002 фирмы «Karcher» (Германия), размягченные загрязнения удалялись с использованием гигроскопичной бумаги. После выполнения операции поверхность промывалась раствором ПАВ «Универсал-ПД» (фирмы «НПФ «Химитек») и дистиллированной водой, далее просушивалась.

Далее производилась локальная расчистка с применением аппарата холодного газодинамического напыления. Расчистка выполнялась абразивным материалом разной степени твердости и разных фракций, в зависимости от состояния расчищаемого участка. Дозирование абразива устанавливалось и строго контролировалось оператором в ходе работ для своевременной остановки расчистки и предотвращения расчистки в момент проявления нижних слоёв патины. Не допускалось повышение температуры в пятне расчистки выше 50°C. Контроль процесса расчистки осуществлялся визуально. Оставшийся после расчистки шлам удален кистями и пылесосом.

Также была выполнена обработка поверхности раствором калий-натрий винно-кислого для удаления слоя минеральных солей меди до сохраняемого слоя куприта. Нанесение производилось методом тампонирования.

После удаления минеральных солей выполнялась обработка поверхности куприта раствором пероксида водорода кистевым методом. Контроль процесса обработки осуществлялся визуально.

Говоря в целом о дальнейшей реставрации бронзы, следует отметить, что в определенных инженером-технологом местах, было принято решение о проведении капиллярного анализа поверхности бронзы.

После тщательного удаления остатков продуктов коррозии с поверхности металла была произведена повторная обработка полисульфидами с последующей просушкой промышленным феном.

Контроль качества устранения очагов бронзовой болезни производился методом наложения влажных компрессов, по аналогии с первичным выявлением очагов.

Уплотнение существующей патины на поверхности бронзы выполнялось методом располировки войлочной ветошью, нейлоновыми щетками. На участках поверхности бронзы с остатками рыхлых минеральных пленок, а также излишне темных (черных) участках, выбивающихся из общего цветового решения, выполнялась щадящая обработка кордщетками из латунной проволоки. По окончании работ была выполнена продувка поверхности сжатым воздухом и промывка дистиллированной водой с последующей просушкой.

Далее выполнялись работы по созданию двухслойного защитно-декоративного покрытия - патины, в местах выполненных расчисток. Процесс воссоздания патины методом холодного газодинамического напыления включал в себя следующие операции:

- Воссоздание методом ХГН оксидного слоя патины - напыление 2-х слоёв оксида меди Cu_2O (куприт) толщиной $15 \div 30$ мкм;

- Воссоздание методом ХГН оксидного слоя патины - напыление 2-х слоёв оксида меди CuO (тенорит) толщиной $15 \div 30$ мкм;

- После напыления и работ по формированию оксидного слоя патины поверхность продувалась чистым сжатым воздухом, промывалась водой, высушивалась промышленным феном;

- Воссоздание методом ХГН солевого слоя патины - напыление 2-х слоёв $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (малахит), $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (брошантит) толщиной $15 \div 30$ мкм (С подбором к тону исторической патины реставрируемого участка; подбор цвета патины осуществляется по месту с учетом состава минерального слоя реставрируемого участка поверхности);

- В завершение работ поверхность вновь продувалась чистым сжатым воздухом, промывалась водой, высушивалась промышленным феном.

Что важно, воссоздание частично утраченной патины в том числе производилось химическим методом. Локальное восполнение патины производилось вне зон третника, на участках с сохранившимся слоем оксидной патины, также патинировались участки, на которых производились работы по восполнению утрат и устранению дефектов методом пайки. Работы были выполнены с помощью нанесения кистевым методом (или тампоном) на поверхность металла следующих реактивов (и их сочетаний, т.е. последовательного применения): водного (вода дистиллированная) раствора сернистого натрия, селенистой кислоты, серной печени (сера+поташ). Локально применялся 3-5% раствор азотнокислотной меди. После получения необходимого оттенка производились следующие мероприятия:

- Промывка дистиллированной водой;
- Нейтрализация щелочной среды 10%-ым раствором лимонной кислоты;
- Промывка дистиллированной водой;
- Нейтрализация кислотной среды раствором пищевой соды;

- Промывка дистиллированной водой;
- Проверка pH поверхности полоской универсальной индикаторной бумаги;
- Просушка чистой ХБ ветошью и феном.

В результате проведенных работ удалось попасть «в цвет», максимально приближенный к цвету, существующей патины на соседних фрагментах. Была обеспечена нейтрализация активной среды.

Далее выполнялись работы по тонировке в местах воссоздания патины и на участках с первоначально нанесенным оловянно-свинцовым покрытием с целью уравнивать цвет патины. Работы производились с применением бесцветного синтетического воска «Космолоид» и минеральных пигментов. Оттенок тонировки и фракция наполнителей устанавливались в ходе работ.

В завершении реставрационных работ с бронзой была выполнена консервация поверхности металла с использованием синтетического воска «Космолоид».

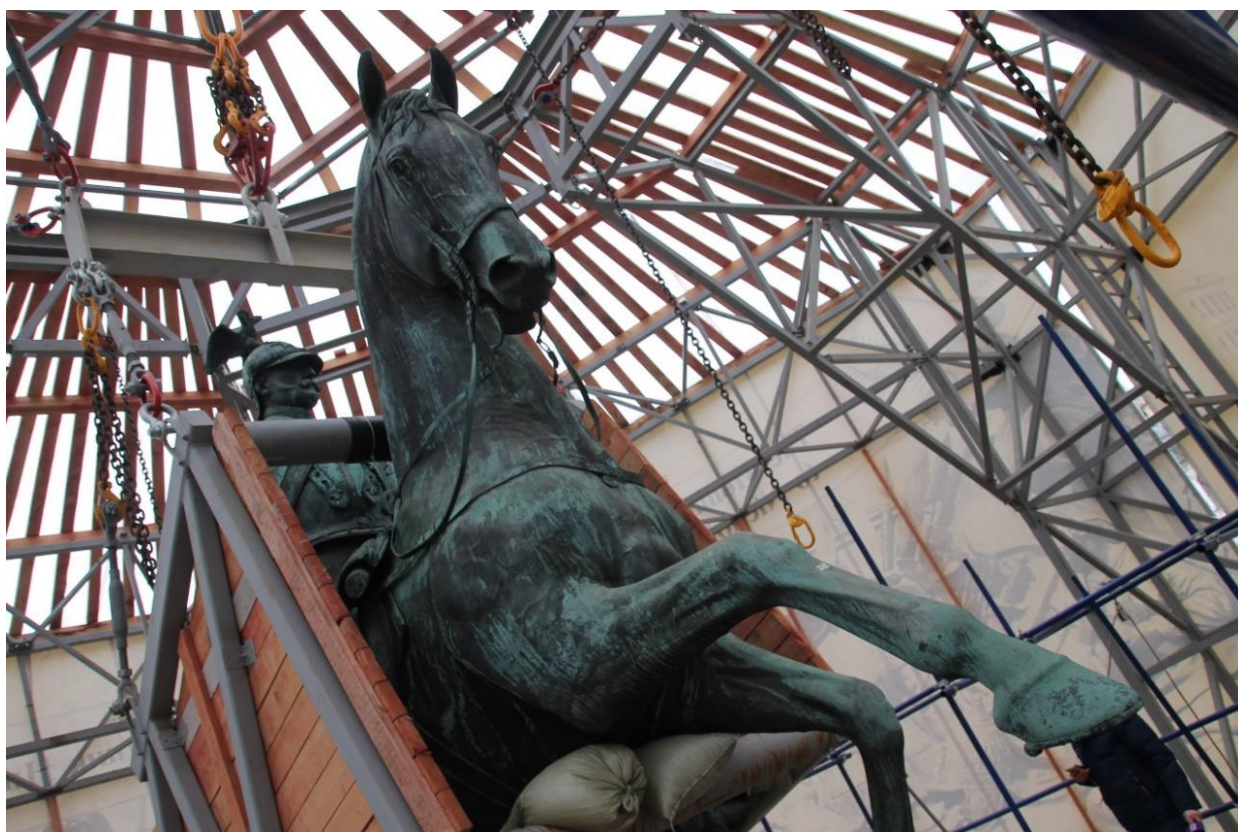
Частично к методике ХГН реставраторы прибегали и при проведении последних реставрационных работ в 2021 году на памятнике Николаю I на Исаакиевской площади.

А именно были произведены работы по реставрации поверхности бронзы по технологии холодного газодинамического напыления. На место ранее расчищенных методом ХГН поверхностей, был нанесен слой меди. Процесс набора необходимой толщины контролировался визуально. Так же методом ХГН была выполнена заделка швов вставок, с предварительным напылением слоя третника. Производилась доработка восполненной поверхности: проработка деталей при помощи чеканов с различной фактурой на фрагментах с рельефом, полировка, шлифовка на гладких поверхностях. В работе на гладких поверхностях использовалась шлифовальная бумага разной степени

зернистости, угловая шлифмашина, бормашина, диски с дискодержателями, лепестковые и мягкие шлифовальные круги. Операции производились с осторожностью, не допуская нарушения геометрии, излишнего съема материала.



Сохранение исторической патины на скульптуре Николая I.
В ходе реставрации памятника, 2021 год. Источник: [49]



Конная статуя Николая I в процессе реставрации, 2021 год.

Локальное воссоздание патины также производилось методом ХГН. Процесс воссоздания патины методом холодного газодинамического напыления включал в себя следующие операции:

- Воссоздание методом ХГН оксидного слоя патины – напыление 2-х слоёв оксида меди Cu_2O (куприт) толщиной $15\div 30$ мкм;
- Воссоздание методом ХГН оксидного слоя патины – напыление 2-х слоёв оксида меди CuO (тенорит) толщиной $15\div 30$ мкм;
- После напыления и работ по формированию оксидного слоя патины поверхность продувалась чистым сжатым воздухом, промывалась водой, высушивалась промышленным феном;
- Воссоздание методом ХГН солевого слоя патины – напыление 2-х слоёв $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (малахит), $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (брошантит) толщиной $15\div 30$ мкм (с подбором к тону исторической патины реставрируемого участка; подбор

цвета патины осуществляется по месту с учетом состава минерального слоя реставрируемого участка поверхности);

– В завершение работ поверхность вновь продувалась чистым сжатым воздухом, промывалась водой, высушивалась промышленным феном.

Помимо метода ХГН на памятнике Николаю I при реставрации патины, ее воссоздание производилось в том числе химическим методом. Локальное восполнение патины производилось вне зон тротника, на участках с сохранившимся слоем оксидной патины, также патинировались участки, на которых производились работы по восполнению утрат и устранению дефектов методом пайки. Работы были выполнены с помощью нанесения кистевым методом (или тампоном) на поверхность металла следующих реактивов (и их сочетаний, т.е. последовательного применения): водного (вода дистиллированная) раствора сернистого натрия, селенистой кислоты, серной печени (сера+поташ). Локально применялся 3-5% раствор азотнокислотной меди. После получения необходимого оттенка были произведены следующие мероприятия:

- Промывка дистиллированной водой;
- Нейтрализация щелочной среды 10%-ым раствором лимонной кислоты;
- Промывка дистиллированной водой;
- Нейтрализация кислотной среды раствором пищевой соды;
- Промывка дистиллированной водой;
- Проверка pH поверхности полоской универсальной индикаторной бумаги;
- Просушка чистой ХБ ветошью и феном. В результате проведенных работ удалось попасть «в цвет», максимально приближенный к цвету,

существующей патины на соседних фрагментах. Обеспечена нейтрализация активной среды.³⁵

Завершая работы с патиной на данном памятнике, помимо методик по уплотнению и воссозданию защитного слоя, были проведены работы по тонировке в местах воссоздания патины и на участках с первоначально нанесенным оловянно-свинцовым покрытием с целью уравнивать цвет патины. Работы производились с применением бесцветного синтетического воска «Тенах» и минеральных пигментов. Оттенок тонировки и фракция наполнителей устанавливались в ходе работ.

Говоря о методе холодного газодинамического напыления (ХГН), важно отметить, что данный метод был разработан на основе предыдущего, запатентованного еще в 2003 году «Способе нанесения антикоррозионного покрытия на изделие из медных сплавов с приданием поверхности изделия заданного цвета»³⁶.

Так, в 2000 году были начаты реставрационные работы скульптурных групп коней Клодта на Аничковом мосту («Укротители коней»). Поводами к реставрации патины послужило то, что поверхности всех четырех скульптурных групп были покрыты загрязнениями, потеками, разбивающими форму скульптуры, обширными участками «дикой патины».

Перед описанием утвержденных реставрационных работ, хотелось бы так же перечислить несколько фактов из истории реставраций данных скульптурных групп. Поскольку что, как не история памятника первоначально влияет на ход будущей реставрации? Важно отметить, что в 1914 году, было проведена первая реставрация бронзовых групп (документация отсутствует).

³⁵ Отчетная документация о выполнении работ по сохранению объекта культурного наследия, включенного в единый государственный реестр объектов культурного наследия (памятников истории и культуры) народов Российской Федерации, или выявленного объекта культурного наследия Объект культурного наследия федерального значения «ПАМЯТНИК ИМПЕРАТОРУ НИКОЛАЮ I», 1 этап, Том 2-й, г. Санкт-Петербург, Отчет ГМГС (архив КГИОП), 2021, стр. 17-20.

³⁶ Клубникин В.С., Сорин В.Г., Юшин Б.А., «Способ нанесения антикоррозионного покрытия на изделие из медных сплавов с приданием поверхности изделия заданного цвета» (RU 2201473 C2, 27.04.2003).

В 1941 году скульптурные группы были демонтированы, обмазаны тавотом, обернуты бумагой и закопаны в землю. В 1945 году скульптурные группы были откопаны, промыты бензином и восстановлены на свои исторические места. В 1974 году была произведена вторая реставрация бронзовых групп: восполнение утраты уздечки и перепатинирование поверхности всех скульптур (документация отсутствует).

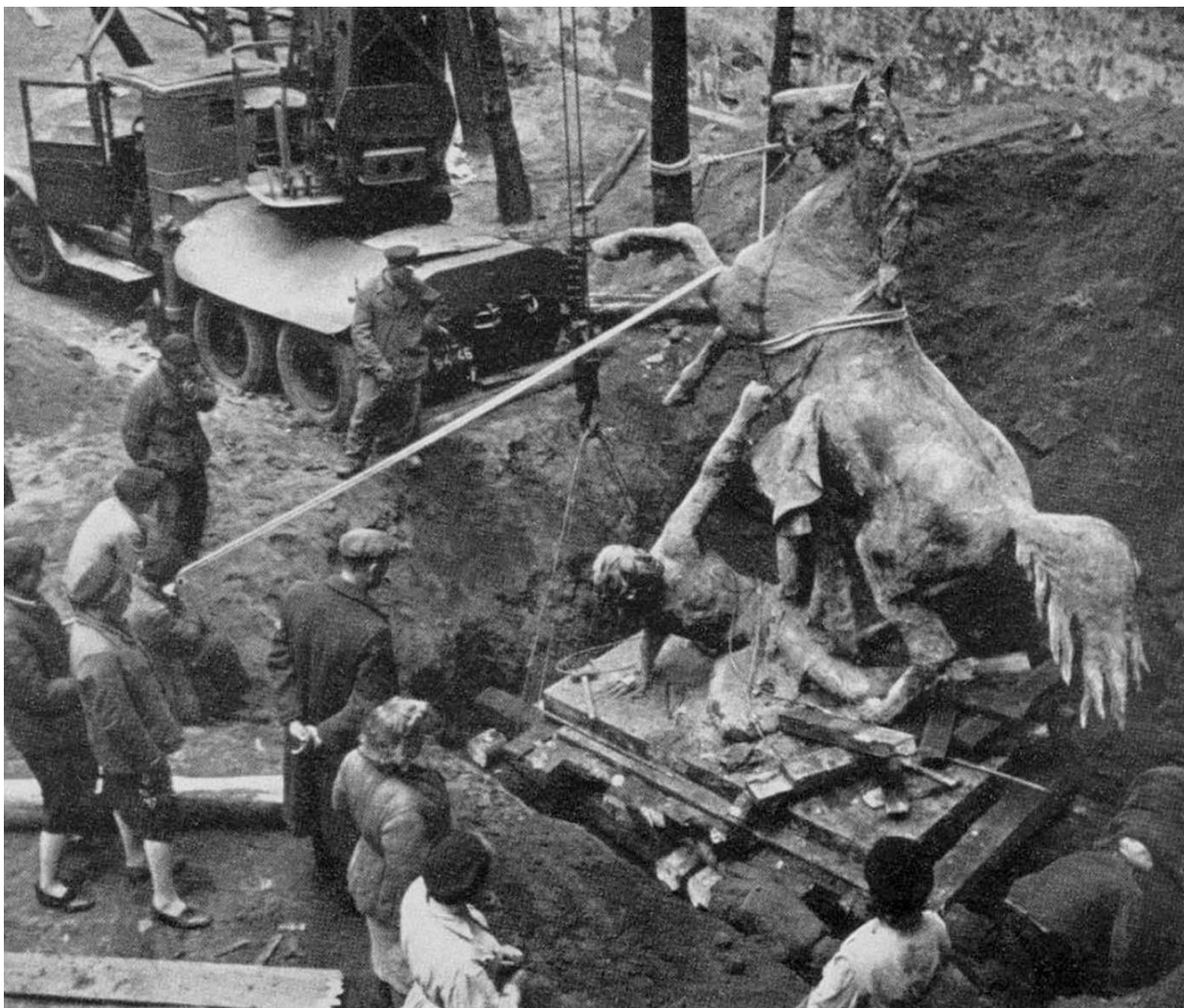


Аничков мост. Снятие скульптурных групп, 1941 год.

Неизвестный фотограф. Архив КГИОП.



Ленинград в дни блокады. Проспект 25-го Октября (Невский).
Вид с Аничкова моста, февраль 1942 года. Фотограф Уткин Б.В.
(Фотохроника ЛенТАСС)



Извлечение из укрытия скульптурных групп Аничкова моста в саду дворца Пионеров (Аничкова дворца), 1945 год.
Неизвестный фотограф. Фотохроника ЛенТАСС.



Установка скульптурной группы на Аничковом мосту, 1945 год. Фото ТАСС.

Итак, в 2000 году, совместно с КГИОП было принято решение о реставрации всех четырех скульптурных групп в условиях мастерских. Также был создан Реставрационный Совет.

Срок реставрации был определен в 1 год с тем условием, чтобы к 27 мая 2001 года отреставрированные скульптурные группы были смонтированы на свои исторические места.

После разработки «Метода снятия проб коррозионных наслоений и металла с бронзовых скульптурных групп, с разных мест поверхностей в общей сложности было отобрано 26 проб наслоений, а также взяты пробы металла (с внутренних сторон плит) и остатков формовочной смеси.

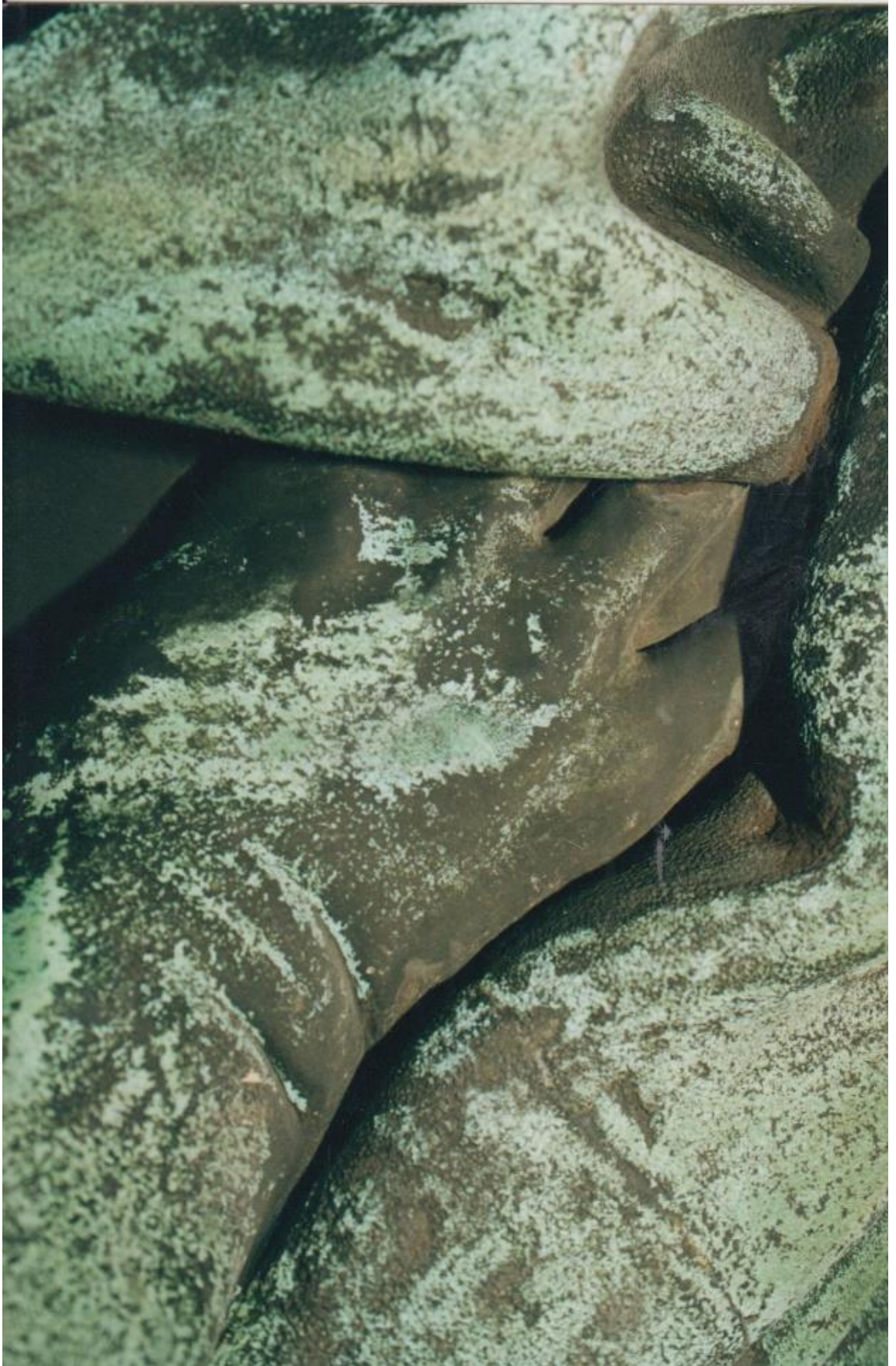
Пробы были упакованы в пронумерованные контейнеры из пластмассы и переданы в Региональный Аналитический центр «Механобр – анализ» для рентгенофазового и элементного (сплавы) анализа.

По совокупности полученных данных были сделаны следующие выводы о том, что все поверхности скульптурных групп имеют обширные поражения «бронзовой болезнью» (т.е. покрыты рыхлой злокачественной патиной, содержащей основные хлориды меди). Площадь этого поражения могла достигать 100% общей площади каждой скульптурной группы.



Скульптурная группа Укротитель коней до реставрации, 2000г.

Полное поражение скульптур бронзовой болезнью.



Пatina, пораженная бронзовой болезнью.
Фрагмент скульптуры коня, 2000 г.

По решению реставрационного совета, первым реставрационным действием была предварительная расчистка, при которой в моющий водный состав было добавлено 4% односернистого аммония для того, чтобы предотвратить распространение основных хлоридов меди, на те участки поверхности (если они существуют), где их не было.

Органические наслоения (гуано и битум) были сняты компрессорами из диметилформамида и растворителя № 647.

Поле предварительной расчистки все поверхности скульптурных групп были сульфидированы 8%-ым раствором односернистого аммония до полного преобразования основных хлоридов меди в сульфиды. Это проделывалось несколько раз (до 4х - в отдельных местах) пока цвет поверхности не утратил характерные для «бронзовой болезни» голубовато - бирюзовые оттенки.

Струйная расчистка поверхностей скульптурных групп проводилась поэтапно участок за участком. Одновременно на уже расчищенных участках наносилось методом плазменного напыления защитно-декоративное покрытие. На напыленных участках это покрытие наполнялось бензотриазолом из спиртового раствора, наносимого щетинной кистью столько раз, сколько было необходимо до выступления избытка бензотриазола в виде белого налета. Ранее обработанные поверхности защищались от пыли полиэтиленовыми чехлами, напыленные поверхности перед насыщением ингибитором обеспыливались сначала обдувом сжатым воздухом, а затем - при помощи пылесоса.³⁷

После всех утвержденных работ, включая работ по патинированию была произведена консервация поверхности всех скульптурных групп.

³⁷ Отчет о работах по реставрации 4-х скульптурных групп «Укротители коней» П.К. Клодта с Аничкова моста, Отчет ГМГС (архив КГИОП), 2000-2001, стр. 8-12.



Реставрация скульптурных групп Аничкова моста, 2001 год.

Фотограф: В.Ф. Егоровский.

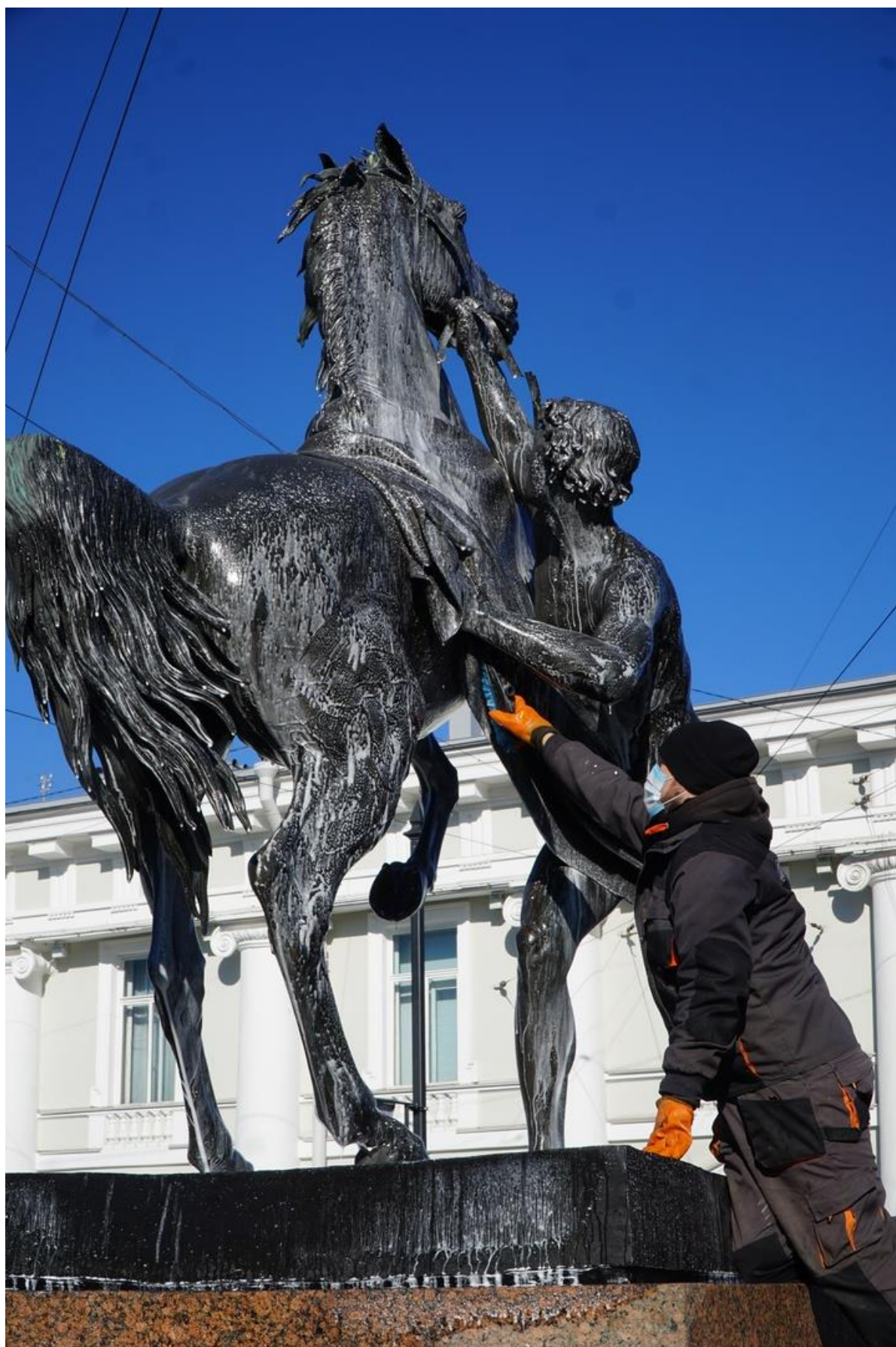


Возвращение коней Клодта с реставрации, 2001 год.

Фото: Литошко Олег.

Учитывая возрастающую с каждым годом городскую агрессивную среду, местоположение памятника, а также регулярный профилактический уход в виде мониторинга состояния поверхности памятника и работу по промывке, можно смело сказать, что данный метод патинирования хорошо себя показал. Несмотря на его основные недостатки (Высокая температура в потоке плазмы (6000°C) и в пятне напыления (не менее 500°C) что вызывает негативные процессы, связанные с короблением, поводками, изменением структуры металла памятников старины, выполненных, как правило, из меди или медных сплавов с большим содержанием примесей; испарение и выгорание высокодисперсных фракций частиц менее 10 мкм; Температурные напряжения в покрытии, уровень которых соизмерим с адгезионной прочностью и приводит к отслоению его от поверхности изделия; Интенсивный высокотемпературный электроэрозионный износ электродов плазматрона обуславливает сложность поддержания необходимых режимов

напыления, стабильного горения дуги, обеспечения качества напыления и адгезии, а использование в качестве рабочего газа воздуха с большим содержанием кислорода значительно усиливает эти процессы, снижая ресурс работы плазмотрона до 10 часов и вызывая активное окисление металлосодержащих частиц в потоке, особенно в турбулентной струе за пределами плазмотрона; Интенсивное газовыделение с поверхности напыляемого изделия с образованием сквозных пор в покрытии при плазменном напылении, что требует дополнительной обработки для защиты изделия от коррозии), метод не уступает более новой разработанной версии себя – холодному газодинамическому напылению(ХГН). Спустя уже чуть более чем 20 лет, скульптуры Клодта находятся в отличном состоянии.



Профилактическая реставрация на скульптурной группе Аничкова моста.
Промывка, уплотнение патины. Реставратор ГМГС П.Н. Голубков, 2021 год.

Скульптуры коней Клодта на Аничковом мосту («Укротители коней») единственный пример из исследуемых в данной работе, в реставрационных мероприятиях которого был выбран один единственный метод патинирования – метод термического напыления. В остальных же случаях (реставрация памятников Петру I («Медный всадник»), Николаю I на Исаакиевской площади) выбранные методики по уплотнению патины и работ по патинированию производились локально, в зависимости от участка проводимых реставрационных мероприятий. На каких-то участках был выбран химический метод реставрации патины, на других – метод холодного газодинамического напыления(ХГН), не говоря уже о местах сохранения патины, методом ее уплотнения, что в первую очередь является главной целью реставрации.

Выводы

За последние десятилетия памятники культурного наследия все чаще становятся жертвой «экологической агрессии» современного индустриального производства, урбанизации и других антропогенных и естественных природных факторов. Их состояние стало в современных условиях одним из характерных индикаторов экологической ситуации. По этой причине изучение изменения состояния объектов культурного наследия, влияния на него разрушающих факторов необходимо для спасения памятников культуры.

Санкт-Петербург – мировой промышленный мегаполис, уникальный по масштабу памятник, сохранивший в основных чертах грандиозный исторический центр. Угрозы физической утраты (разрушения) уникальных памятников Санкт-Петербурга связаны с процессами естественного старения, которые ускоряют неблагоприятные климатические, геологические и экологические условия, а также вандализм и интенсивный туризм. Большую роль в этих процессах играют атмосферные загрязнители, из-за воздействия которых многие уникальные объекты находятся в активной фазе разрушения.

Уникальная коллекция бронзовых памятников Санкт-Петербурга находится в настоящее время в критической ситуации. В условиях загрязненной воздушной атмосферы процессы коррозии металлов и сплавов активизируются. На поверхности памятников происходит образование «дикой» рыхлой патины, часто фиксируются очаги «бронзовой болезни», обусловленной проникновением коррозии вглубь сплава.³⁸

³⁸ О.В. Франк-Каменецкая «ЭКОЛОГИЯ ПАМЯТНИКОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ БРОНЗА, КАК ОБЪЕКТ РЕСТАВРАЦИИ КОРРОЗИОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ ИЗ БРОНЗЫ ПАТИНООБРАЗОВАНИЕ НА БРОНЗОВЫХ ПАМЯТНИКАХ МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ БРОНЗОВЫХ ПАМЯТНИКОВ», 2015, стр. 5.

Реставрация патины на памятниках из бронзы достаточно неоднозначный момент, поскольку каждый памятник уникален, имеет тонкую авторскую поверхность, и требует индивидуального рассмотрения вопроса о его реставрации защитного слоя – патины. Перед началом реставрационных работ с патиной необходимо учесть и изучить несколько решительно значимых аспектов, таких как природа возникновения патины на том или ином участке памятника, местоположение памятника, качество и однородность защитного покрытия – патины и сплава металла, а также художественно-выразительные качества (цвет патины), которыми должен обладать памятник в конечном итоге по задумке автора. После чего будет составлен план реставрационных работ, наиболее отвечающий риторике реставрации «не навреди».

На примере трёх исследуемых объектов (памятник Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста) были изучены основные методы реставрации патины, вошедшие в план работ на данных объектах культуры:

1. Метод сохранения «уплотнения» исторической патины.
2. Метод химического патинирования.
3. Метод холодного газодинамического напыления (ХГН).
4. Метод термического напыления.

Метод сохранения «уплотнения» исторической патины

Уплотнение существующей патины на поверхности бронзы выполняется методом располировки вручную войлочной ветошью, нейлоновыми щетками.

На участках поверхности бронзы с остатками рыхлых минеральных пленок, а также излишне темных (черных) участках, выбивающихся из общего цветового решения, выполняется щадящая обработка кордщетками из латунной проволоки.

По окончании работ выполняется продувка поверхности сжатым воздухом и промывка дистиллированной водой с последующей просушкой.

Данный метод является наиболее подходящим к риторике «сохранения» в реставрации предметов искусства.

Метод химического патинирования

Работы выполняются с помощью нанесения кистевым методом (или тампоном) на поверхность металла утвержденных реактивов (и их сочетаний, т.е. последовательного применения). К примеру: водного (вода дистиллированная) раствора сернистого натрия, селенистой кислоты, серной печени (сера+поташ). Локально – 3-5% раствор азотнокислотной меди. После получения необходимого оттенка патины производятся следующие мероприятия:

- Промывка дистиллированной водой;
- Нейтрализация щелочной среды 10%-ым раствором лимонной кислоты;
- Промывка дистиллированной водой;
- Нейтрализация кислотной среды раствором пищевой соды;
- Промывка дистиллированной водой;
- Проверка pH поверхности полоской универсальной индикаторной бумаги;
- Просушка чистой ХБ ветошью и феном.

Достоинства

1. Экономическая доступность данного метода;
2. Возможность максимального попадания «в цвет» приближенного к цвету, существующей патины на соседних фрагментах;
3. Обеспечение нейтрализации активной среды.

Недостатки

1. Оксидные плёнки, созданные путем искусственного химического патинирования, тонки и трещиноваты, могут быть разрушены агрессивными факторами атмосферы, что способствует периодическому перепатинированию;
2. При химическом создании оксидных пленок, в реакцию вовлекается медь из защищаемой поверхности (т.е. из поверхности памятника или иного изделия), что ведет (особенно при периодическом повторении этого процесса) к изменению геометрии самой этой поверхности;
3. Способ непригоден, если отдельные части изделия выполнены из медных сплавов разного состава или имеются включения из других металлов, т.к. при этом образуются участки разного цвета.

Метод холодного газодинамического напыления (ХГН)

При формировании искусственного декоративно-защитного покрытия (патины) данным методом по «природному механизму», на поверхности скульптур из меди и медных сплавов последовательно напыляют компоненты патины: - куприт, толщиной 5-20 мкм; - тенорит, толщиной 3-10 мкм; - основной сульфат меди (брошантит, антлерит и т.п.), или основной карбонат меди (малахит, азурит, др.), или основной хлорид меди (атакамит, нантоцит, боталлакит) толщиной 15-25 мкм с исходным размером порошка не более 30 мкм.

Достоинства

1. Значительное снижение температурного и силового воздействия на охраняемые произведения культурного наследия;
2. Возможность формирования естественной патины под искусственно воссозданным слоем патины методом холодного газодинамического напыления (ХГН).

Недостатки

1. Экономическая составляющая применения метода на памятниках, требующих комплексных реставрационных работ;

2. Невозможность напыления в местах поднутрений и складок. Необходимость производить напыление строго перпендикулярно поверхности.

3. При использовании электродугового напыления вне зависимости от применяемого напыляемого материала (проволочного, шнурового, порошкового) на поверхности образуется пористое покрытие с высокой степенью шероховатости. Напыленный слой неустойчив к ударным, механическим, колебательным нагрузкам и к скручиванию.

4. К недостаткам детонационного напыления следует отнести низкую производительность, недостаточную надежность, большой уровень ударного нагружения и акустического шума; близкого к 140 дБ, что вызывает необходимость работать в закрытом, звукоизолированном боксе.

5. Использование горючих газов в газопламенном и детонационном способе напыления привносит значительное содержание в покрытии углерода, азота, других соединений, которые в исходном металле скульптуры содержатся в допустимых примесных пределах.

Метод термического напыления

Создание антикоррозионного покрытия заданного цвета (при реставрации изделий из медных сплавов) производится путем термического напыления на поверхность изделия из медных сплавов покрытия на основе меди с нужным для заданного цвета соотношением закиси и окиси меди в составе напыляемого порошка, порошкового шнура, штабика или проволоки.

Достоинства

1. Создание антикоррозионного покрытия заданного цвета;

2. Возможность выбора теплосодержания, скорость термической струи и содержание в ней кислорода для регулирования количества образующейся закиси и окиси меди, обеспечивающее получение покрытия заданного цвета;
3. Возможность поддержания температуры поверхности памятника в пятне напыления не выше 200 °С;
4. Возможность напыления в местах поднутрений, складок;
5. Создаваемый слой (покрытие) не испытывает разрушающего воздействия окружающей среды.

Недостатки

1. Невозможность использования данного метода на всех реставрируемых объектах, в связи с экономической составляющей;
2. Температурные напряжения в покрытии, уровень которых соизмерим, а иногда и превосходит адгезионную прочность, приводит к отслоению покрытия от поверхности изделия;
3. Сложность поддержания необходимых режимов напыления, стабильного горения дуги, обеспечения высокой скорости напыления и адгезии.
4. При использовании электродугового напыления вне зависимости от применяемого напыляемого материала (проволочного, шнурового, порошкового) на поверхности образуется грубое покрытие с высокой степенью шероховатости. Напыленный слой неустойчив к ударным, механическим, колебательным нагрузкам и к скручиванию.
5. Слой из частично окисленных напыленных частиц имеет сравнительно меньшую защитную способность по сравнению со сплошным слоем закиси или окиси меди.
6. Низкая производительность, недостаточная надежность, большой уровень ударного нагружения и акустического шума; близкого к 140

дБ, что вызывает необходимость работать в закрытом, звукоизолированном боксе.

7. Использование горючих газов в газопламенном и детонационном способе напыления приводит к значительному содержанию в покрытии углерода, азота, других соединений, которые в исходном металле скульптуры содержатся в допустимых примесных пределах.
8. Невозможность напыления минералов - основных сульфатов и карбонатов меди, соответствующих по химическому составу натуральной патины, которые в высокотемпературном потоке подвержены деструкции.

Каждый из приведенных выше методов, был осуществлен на поверхностях исследуемых памятников локально, в зависимости от участка проводимых реставрационных мероприятий, за исключением последнего – метода термического напыления, на скульптурах коней Клодта на Аничковом мосту («Укротители коней»).

На основании изученных материалов, можно с уверенностью сказать, что разработать классический метод реставрации патины – задача практически невыполнима. Пatina, процесс естественный, текущий и неоднозначный. Среда, в которой возникает данный процесс, безостановочно меняется с течением времени, отчего не может не меняться как сама патина, так и ее процесс формирования, роль и функция в истории сохранения памятников. Множество факторов как внешнего, так и внутреннего влияния на тончайший «естественный» слой патины, способно превратить его из слоя сохранения в слой разрушающий.

На сегодняшний день нет одного единственного правильного метода реставрации патины. А главным, преобладающим методом искусственного патинирования остается – химический метод. Несмотря на новизну и уровень разработанности последних методик патинирования, в них по-прежнему остается больше вопросов, чем ответов. Нельзя забывать, что не только

реставрация патины, но реставрация в целом – это в первую очередь не «красивая картинка» и «реализация собственных гипотез», а сохранение объектов культуры для будущих поколений. И в наших руках, сделать самое верное решение на сегодняшний день, при выборе того или иного метода, который наиболее близко отвечал бы риторике «не навреди», а также отвечал главной цели реставрации – сохранение.

Заключение

Образующийся слой патины на бронзовых памятниках имеет важное значение в процессе их сохранения. Помимо защитной функции, патина одновременно имеет художественное значение. Различные оттенки черного, коричневого, малахитового цветов патины являются частью целого памятника искусства.

Само исследование включает историю появления понятия патины, её классификацию и анализ реставрации патины на примере реставрации памятников Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста).

Первое упоминание о понятии «патина» было дано еще в конце XIX в. англичанином Хиорнсом. Он писал: «Хорошо известно, что предметы из меди и ее сплавов после длительного воздействия на них воздуха приобретают красивую коричневую или зеленую окраску, которая делает значительно привлекательнее их внешний вид. Такое окрашивание меди известно, как «благородная ржавчина» (*aerugo nobilis*) или «патина». Зеленый и коричневый цвет в патине часто сочетается с черным. Никакая искусственная патина не может сравниться по красоте и прочности с естественной патиной»³⁹

Процесс возникновения патины на памятниках из меди и её сплавов состоит из нескольких стадий, причем обязательный этап – образование окисного слоя. Слой патины образуется в две стадии:

1. На первой стадии происходит прямое взаимодействие металла с кислородом воздуха, в результате чего очень быстро образуется тонкий слой окисла, изолирующий поверхность металла от внешней среды.

³⁹ Arthur Horseman Hiorns, «Metal-colouring and Bronzing», 1907.

2. Вторая стадия – более медленное образование пленки большей толщины. Для этого необходимы либо диффузия ионов металла и электронов сквозь слой к ее поверхности, либо диффузия окисляющих атомов или ионов с поверхности слоя к металлу. В случае меди теоретически возможно и то и другое. В условиях открытой атмосферы вторая стадия может продолжаться несколько лет, и на этом этапе данный слой приобретает характерный вид коричневой патины.

Со временем между средой, металлом, а также наружным и внутренним слоями патины устанавливается физико-химическое равновесие, и дальнейшее изменение патины возможно только при изменении условий существования памятника. Вследствие растущей агрессивной окружающей среды памятники культурного наследия все чаще становятся жертвой «экологической агрессии» современного индустриального производства и урбанизации.

В работе представлена современная классификация защитного слоя патины, состоящей из двух основных видов: естественная патина, созданная путем естественного формирования в различных условиях окружающей среды, и искусственная патина, созданная любым, имеющимся на сегодняшний день, химическим путём.

Важной задачей всех реставраторов остается – сохранение объектов культуры и их исторической значимости. Именно поэтому, при выборе того или иного метода реставрации необходимо опираться на актуальные данные в реставрационной и научной сфере деятельности.

В работе рассмотрены примеры методов реставрации патины, приведены характеристики и причины разрушения слоя патины, а также даны рекомендации по его сохранению на основе методик, предложенных в

материалах реставрационных работ на памятниках Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста).

На примере трёх исследуемых объектов (памятник Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста) были изучены основные методы реставрации патины, вошедшие в план работ на данных объектах культуры:

1. Метод сохранения «уплотнения» исторической патины.
2. Метод химического патинирования.
3. Метод холодного газодинамического напыления (ХГН).
4. Метод термического напыления.

Проведенный анализ методик на основе исследуемых реставрационных работ на памятниках Петру I (Медный всадник), Николаю I, конных групп Аничкова моста) позволил выявить их достоинства и недостатки, определить, что нет и не может быть классического метода реставрации патины, отвечающего риторике «не навреди», а также главной цели реставрации – сохранение.

Пatina, процесс естественный, текущий и неоднозначный. Среда, в которой возникает данный процесс, безостановочно меняется с течением времени, отчего не может не меняться как сама патина, так и ее процесс формирования, роль и функция в истории сохранения памятников. Множество факторов как внешнего, так и внутреннего влияния на тончайший «естественный» слой патины, способно превратить его из слоя сохранения в слой разрушающий.

На сегодняшний день нет одного единственного правильного метода реставрации патины. А главным, преобладающим методом искусственного патинирования в реставрационной практике остается – химический метод. Несмотря на новизну и уровень разработанности последних методик патинирования, в них по-прежнему остается больше вопросов, чем ответов.

Выбор методики необходимо осуществлять в соответствии с особенностями реставрируемых участков памятника, следовательно, какие-либо реставрационные работы с патиной должны производиться локально.

Список источников информации

1. Г. Симон и М. Тома «Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов», 1991.
2. Г. Ермолов «Как самому серебрить, золотить, бронзировать, оксидировать, никелировать, оцинковывать, покрывать патиной, имитировать под старое серебро и окрашивать металлы без помощи электрического тока. Химическая обработка и окрашивание металлов. Для любителей и специалистов», 1905.
3. М.К. Никитин, Е. П. Мельникова «Химия в реставрации», 1990.
4. А.А. Кедринский «Восстановление памятников архитектуры Ленинграда», 1987.
5. А.Е. Павлова «Разработка управляемого процесса патинирования изделий декоративно-прикладного искусства, обеспечивающего получение заданного цвета», 2013.
6. М.А. Дегтярёв «Анализ и технологическое обеспечение свойств декоративно-защитных металлических плазменных покрытий», 2008.
7. В. Н. Тимофеев «Вознесся Всадник Медный над исполинскою скалой...», 2022.
8. В.Г. Сорин «Сохранение объектов культурного наследия как компонент устойчивого развития городской среды на примере Санкт-Петербурга», 2010.
9. Olga V. Frank-Kamenetskaya, Dmitry Yu. Vlasov, Vera V. Rytikova «The Effect of the Environment on Saint Petersburg's Cultural Heritage. Results of Monitoring the Historical Necropolis Monuments» в главе Dmitry Yu. Vlasov, Olga V. Frank-Kamenetskaya, Vera V. Manurtdinova, and Marina S. Zelenskaya «Decay of the Monuments», 2018.

10. М.С. Шемаханская «Реставрация металла», 1989.
11. Д.Ю. Власов, В.В. Рытикова, О.В. Франк-Каменецкая «Памятники музейных некрополей Санкт-Петербурга. Бытование, материалы, диагностика сохранности», 2016, стр. 93-98.
12. О.В. Франк-Каменецкая «Патинообразование на поверхности бронзовых памятников Санкт-Петербурга», 2012.
13. С.Г. Буршнева «Реставрация археологических и этнографических предметов из железа», 2019.
14. Георг Эберс, «Клеопатра», 1893.
15. Большая советская энциклопедия. в 30-ти т.– 3-е изд. – М.: Совет. энцикл., 1969 - 1986.
16. Arthur Horseman Niorns, «Metal-colouring and Bronzing», 1907.
17. Полутарх, «О том, что Пифия более не порицает стихами», 117.
18. О.В. Франк-Каменецкая «Экология памятников культурного наследия/ Бронза, как объект реставрации/ Коррозионное разрушение памятников из бронзы/ Патинообразование на бронзовых памятниках/ Мониторинг состояния бронзовых памятников», 2012, стр. 5-16.
19. Н. Н. Ефремова «Секреты Медного всадника»/ журнал «Вестник. Зодчий. 21 век.», 2015.
20. Отчетная документация о реставрационных работах на памятнике Петру I «Медный всадник», Отчет ГМГС (архив КГИОП), 1976, с. 2-155.
21. Проектная документация по реставрации объекта культурного наследия федерального значения «Памятник императору Петру I («Медный всадник»), г. Санкт-Петербург, П-1-2019, Отчет ГМГС (архив КГИОП), 2022, стр. 8-149.
22. Алхимов А.П., Бондаренко С.М., Дегтярев М.А., «Способ получения специальных покрытий и твердотельных форм на художественных изделиях из металлических и неметаллических материалов» (RU 2475365 С2, 10.05.2011).

23. Калиш М.К. Естественные защитные пленки на медных сплавах. М.: «Металлургия», 1971, стр. 200.
24. Бондаренко С.М., Дегтярев М.А., Кузнецов С.В. Современные технологии создания патины на художественных произведениях из металла. Журнал «Реликвия. Реставрация, Консервация, Музеи». Санкт-Петербург, №22/2010, с.24-27.
25. Дегтярев М.А. Виды покрытий и предъявляемые к ним технические требования при реставрации монументальной бронзовой и медной скульптуры//«Скульптура XVIII-XIX веков на открытом воздухе. Проблемы сохранения и экспонирования» Государственный музей городской скульптуры, Санкт-Петербург, 2010 г., стр.78-81.
26. Клубникин В.С., Сорин В.Г., Юшин Б.А., «Способ нанесения антикоррозионного покрытия на изделие из медных сплавов с приданием поверхности изделия заданного цвета» (RU 2201473 С2, 27.04.2003).
27. Торовец А.С., «Пatina как вид художественной обработки поверхности произведений декоративно-прикладного искусства», Санкт-Петербург, 2018, стр. 98.
28. Васильева О. А. Геоэкологический мониторинг состояния бронзовых памятников в городской среде. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук, РГПТУ им. А. И. Герцена. СПб., 2011, стр. 19.
29. Васильева О. А., Маругин В.М., Франк-Каменецкая О. В. Квалиметрический мониторинг состояния бронзовых памятников в городской среде // Вестник МАНЭБ, 15, 5, 2011, стр. 108-111.
30. Золотарева А. В. Фазообразование на медных сплавах в городской среде. Разработка консервационного покрытия: магистерская диссертация / Санкт-Петербургский государственный университет. СПб; 2008.
31. Мануртдинова (Егорова) В. В., Васильева О. А., Франк-Каменецкая О. В., Плоткина Ю. В., Зеленская М. С. Экологическая экспертиза

состояния памятника Николаю I на Исаакиевской площади (Санкт-Петербург)
// Вестник МАНЭБ, 15, 5, 2011, стр. 87-98.

32. Методические рекомендации по экологическому мониторингу недвижимых объектов культурного наследия. Ред. коллегия: Ю. А. Веденин, С. В. Кулинская, Ю. Л. Мазуров, А. А. Пакина, О. Е. Штеле, П. М. Шульгин. Редактор-составитель: Ю. Л. Мазуров. Российский НИИ культурного и природного наследия. Москва, 2001.

33. Мещанова Е. В. Современное минералообразование на бронзовых памятниках Санкт-Петербурга. Квалификационная дипломная работа / Санкт-Петербургский государственный университет. СПб., 2004.

34. Михеева И. В. Глава в отчете по реставрации памятника Петру I (Медный всадник) за период проведения работ 1967-1968. Л., 1968.

35. Михеева И. В. Глава в отчете по реставрации памятника Николаю I (арх. О. Монферран) на Исаакиевской площади г. Ленинграда за период проведения работ 1987-1988. Л., 1988.

36. Нестерова А. Н. Минералообразование на бронзовых и медных памятниках в исторических Некрополях Александро-Невской лавры. Диплом бакалавра / Санкт-Петербургский государственный университет. СПб., 2000.

37. Памятники. Вектор наблюдения: сборник статей по реставрации скульптуры и мониторингу состояния памятников в городской среде / Государственный музей городской скульптуры (Сост.: В.В. Рытикова и др.; под общ. ред. В.Н. Тимофеева), Санкт-Петербург: Союз-Дизайн, 2008.

38. Скульптура XVIII - XIX веков на открытом воздухе. Проблемы сохранения и экспонирования / Редакторы: Н. Н. Ефремова, Д. В. Осипов, В. В. Рытикова, В. Н. Тимофеев, О. В. Франк-Каменецкая. СПб.: Изд.-пол. центр СПОТ УТД, 2010.

39. Челибанов В. П., Маругин А. М., Франк-Каменецкая О. В., Нестеров Е. М., Власов Д. Ю., Рытикова В. В., Козловский А. С. Оценка качества атмосферного воздуха в связи с состоянием памятников культурного наследия. Обзор методов и устройств. В настоящей монографии. СПб., 2012.

40. Яговкина М. А., Сорин В. Г. Особенности минерального состава на скульптурных группах П. К. Клодта «Укротители коней» до их реставрации в 2002 году // Минералогия, геммология, искусство. 2003. С. 162-163.
41. М.К. Калиш «Технические требования к искусственной патине монументальных бронзовых и медных памятников и методы ее исследования», «Художественное наследие: хранение, исследование, реставрация», выпуск 2(32), 1977 г.
42. Paola Letardi, Barbara Salvadori, Monica Galeotti, Andrea Cagnini, Simone Porcinai, Alessandra Santagostino Barbone, Antonio Sansonetti «An in situ multi-analytical approach in the restoration of bronze artefacts» *Microchemical Journal* 125 (2016), 151–158.
43. Н. С. Курганов, К. В. Горлов «Цветные наслоения на поверхности средневековых товарных пломб: исследование в процессе реставрации», 2017.
44. С.Г. Буршнева «Реставрация музейного металла», 2022.
45. Отчетная документация о выполнении работ по сохранению объекта культурного наследия, включенного в единый государственный реестр объектов культурного наследия (памятников истории и культуры) народов Российской Федерации, или выявленного объекта культурного наследия Объект культурного наследия федерального значения «ПАМЯТНИК ИМПЕРАТОРУ НИКОЛАЮ I», 1 этап, Том 2-й, г. Санкт-Петербург, Отчет ГМГС (архив КГИОП), 2021, стр. 17-20.
46. Отчет о работах по реставрации 4-х скульптурных групп «Укротители коней» П.К. Клодта с Аничкова моста, Отчет ГМГС (архив КГИОП), 2000-2001, стр. 8-12.
47. И.В. Крестовский. Монументально-декоративная скульптура. Искусство, 1949.
48. М.К. Камин. Естественные защитные плёнки на медных сплавах. В кн.: «Коррозия и сохранение памятников искусства». Металлургия, 1971.
49. Е.А. Шишкина. Сохранение естественной патины, как средство защиты поверхности бронзовых скульптур от разрушений, 2022.

50. М.А. Дегтярев. Анализ и технологическое обеспечение свойств декоративно-защитных металлических плазменных покрытий, 2008.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ИСПЫТАНИЕ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО ПАТИНИРОВАНИЯ И МЕТОДА НАНЕСЕНИЯ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ (ХГН) НА ЧЕТЫРЕХ ОБРАЗЦАХ

Испытание воздействия агрессивной искусственно воссозданной городской среды на искусственно созданную патину (химическое патинирование и метод нанесения холодного газодинамического напыления (ХГН)) проводилось совместно с Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом электрофизики и электроэнергетики Российской Академии наук (ИЭЭ РАН).

ИЭЭ РАН сотрудничает с целым рядом университетов России, сотрудники Института работают в качестве преподавателей в Санкт-Петербургском Государственном Университете, Санкт-Петербургском Техническом Университете, Балтийском Техническом Университете и Московском Государственном Техническом Университете имени Н. Э. Баумана.

В настоящее время ИЭЭ РАН состоит из 10 научных лабораторий, расположенных в городе Санкт-Петербург и Филиала в городе Москва, состоящего из 5 научных лабораторий.

Испытание проводилось на четырех образцах методом имитации агрессивной окружающей городской среды, посредством помещения образцов во влажную камеру, с применением повторяющегося распыления состава «Кислотный дождь» (Серная кислота (H_2SO_4 (96%)), Аммоний сернокислый ($(NH_4)_2SO_4$), Натрий сернокислый (Na_2SO_4), Азотная кислота (HNO_3), Натрий азотнокислый ($NaNO_3$ (70%)), Натрий хлористый ($NaCl$)).

Основными элементами в составе кислотного дождя являются серная и сернистая кислоты, а также озон, который образовывается во время грозы. Существует также азотная разновидность осадков, в которой основным ядром являются азотная и азотистая кислоты. Реже причиной возникновения кислотного дождя может стать большое содержание в атмосфере хлора и метана.

Кислотный дождь образуется в результате реакции между водой и такими загрязняющими веществами, как оксиды серы (SO_2 и SO_3) и различными оксидами азота. Эти вещества выбрасываются в атмосферу автомобильным транспортом, в результате деятельности металлургических предприятий, тепловых электростанций.

Соединения серы, сульфиды, самородная сера и другие содержатся: в углях и руде. Различные соединения азота содержатся в углях, и особенно в торфе. При сжигании таких ископаемых образуются оксиды азота, которые превращаются в растворы кислот — серной, сернистой, азотистой и азотной. Затем, вместе со снегом или дождем, они выпадают на землю⁴⁰.

Металлические пластины на которых был испробован метод химического патинирования были обработаны составами азотнокислой меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) и азотнокислым серебром (AgNO_3) в разных пропорциях (содержание серебра ничтожно мало). Основное различие заключается в термообработке промышленным феном перед и в процессе патинирования. В качестве фиксажа, после промывки поверх слоя азотнокислой меди с серебром, применялся водный раствор сернистого натрия 3-5%, без прогрева.

Порядок действий испытания:

1. Фотофиксация образцов «до» проведения испытания;
2. Отбор проб образцов искусственной патины;
3. Помещение образцов во влажную камеру с применением состава «Кислотный дождь» (Серная кислота (H_2SO_4 (96%)), Аммоний

⁴⁰ Торовец А.С. «Пatina как вид художественной обработки поверхности произведений декоративно-прикладного искусства», Санкт-Петербург, 2018, с. 98.

сернокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Натрий сернокислый (Na_2SO_4), Азотная кислота (HNO_3), Натрий азотнокислый (NaNO_3 (70%)), Натрий хлористый (NaCl);

4. Фиксация изменений с периодичностью 6, 12, 24, 72, 168, 336, 504 часов;
5. Периодическое распыление состава «Кислотный дождь» (Серная кислота (H_2SO_4 (96%)), Аммоний сернокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Натрий сернокислый (Na_2SO_4), Азотная кислота (HNO_3), Натрий азотнокислый (NaNO_3 (70%)), Натрий хлористый (NaCl)), в зависимости от скорости высыхания состава на поверхности образцов;
6. Повторная фотофиксация «после» проведения испытания;
7. Повторный отбор проб, с последующей отправкой в лабораторию на исследования рентгеноструктурного анализа (РСА).

Фотофиксация

Фотофиксация образцов проводилась двумя способами: а) фиксация общих видов образцов как по отдельности, так и вместе – в качестве аппаратуры использовался фотоаппарат Nikon d700 (с объективом: AF micro Nikkor 60mm); б) фиксация поверхности всех образцов производилась локально, при помощи цифрового микроскопа DTX 90.



Рис. 1. Образцы, покрытые химическим методом искусственного патинирования. До проведения испытания.

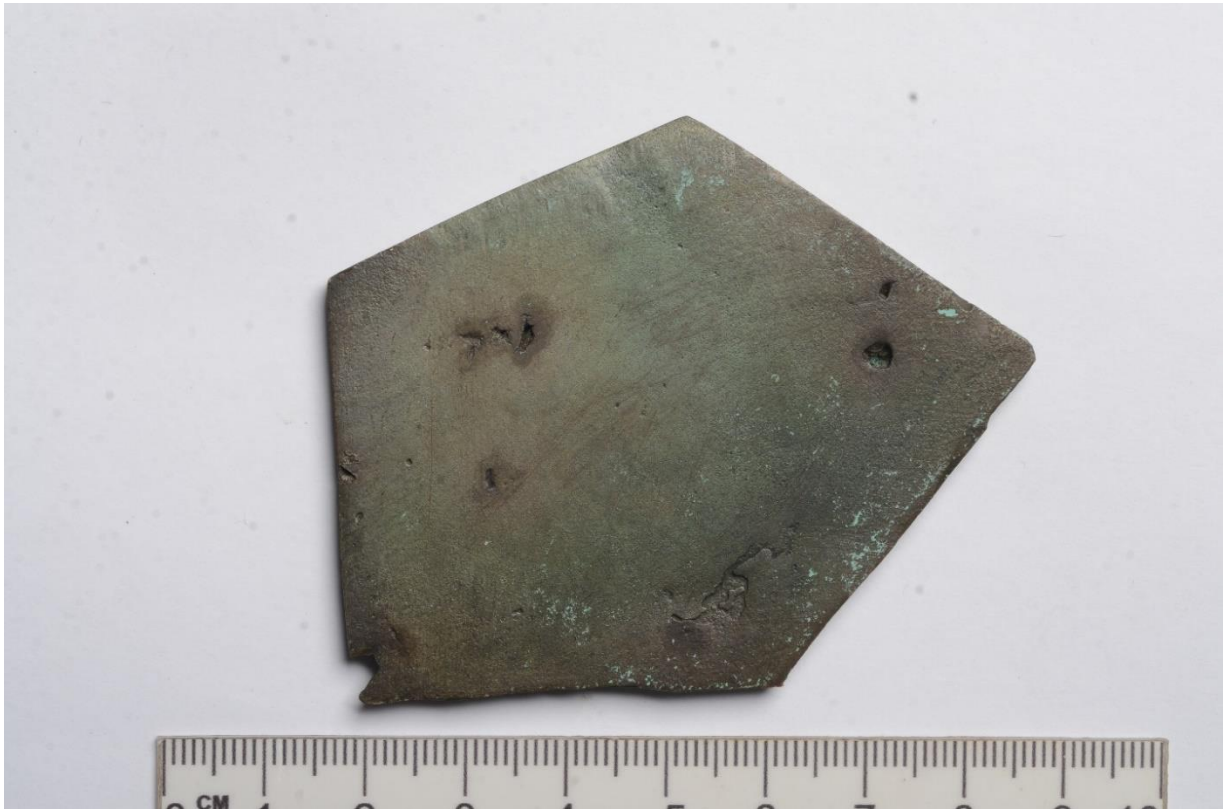


Рис. 2. Образец №1 искусственного патинирования химическим методом.
До проведения испытания.



Рис. 3. Образец №2 искусственного патинирования химическим методом.
До проведения испытания.

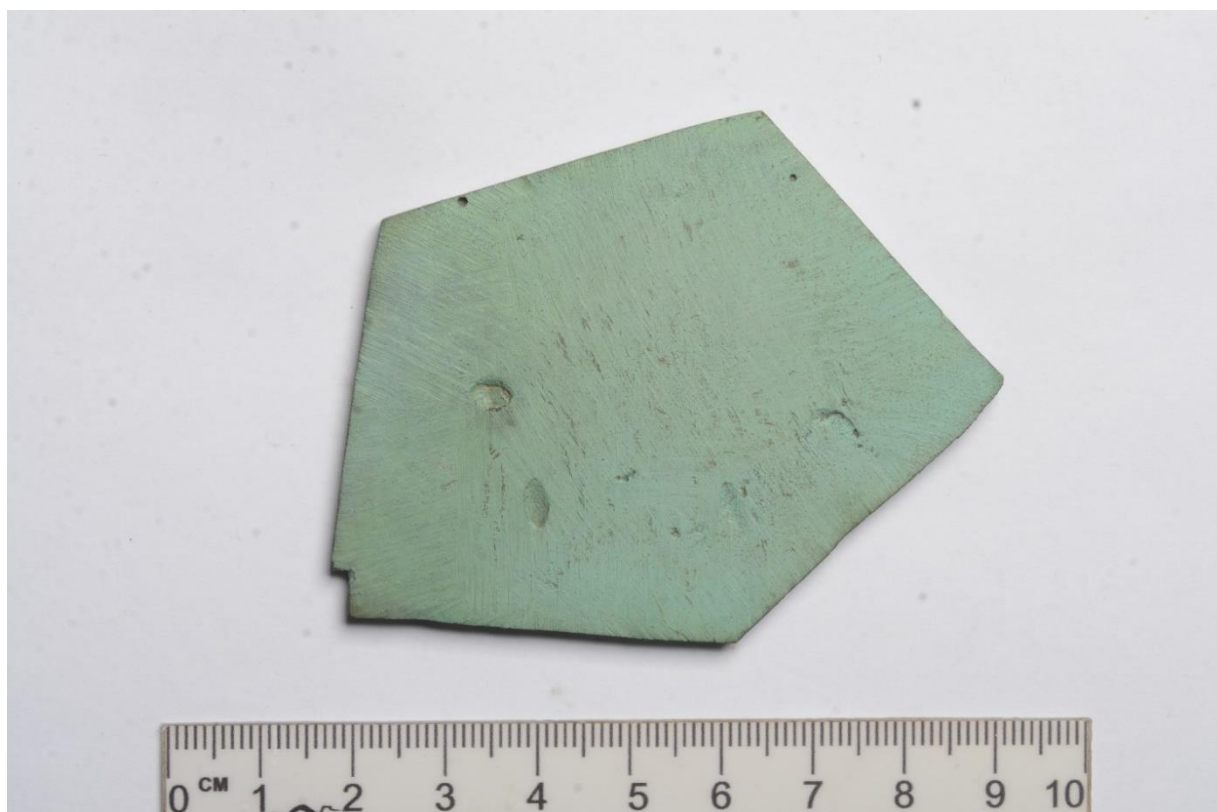


Рис. 4. Образец №3 искусственного патинирования химическим методом.
До проведения испытания.

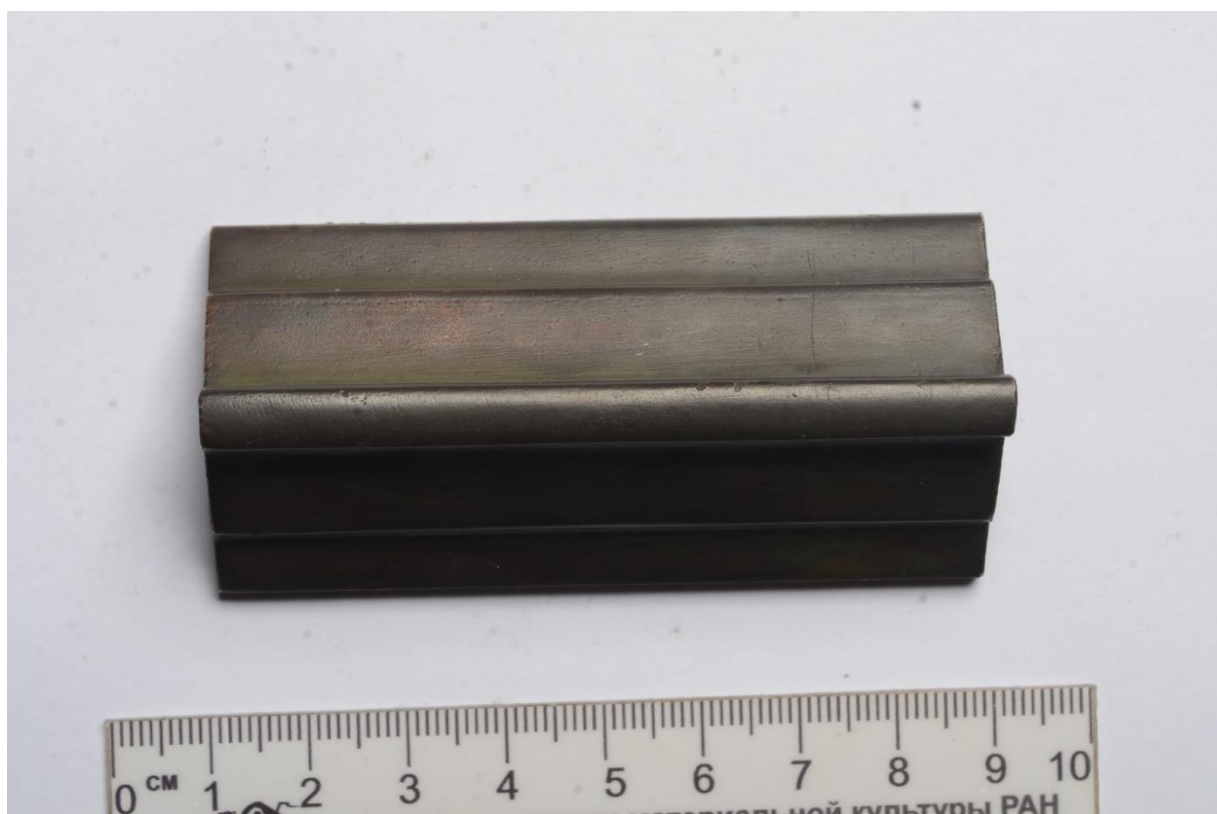


Рис. 5. Образец №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). До проведения испытания.

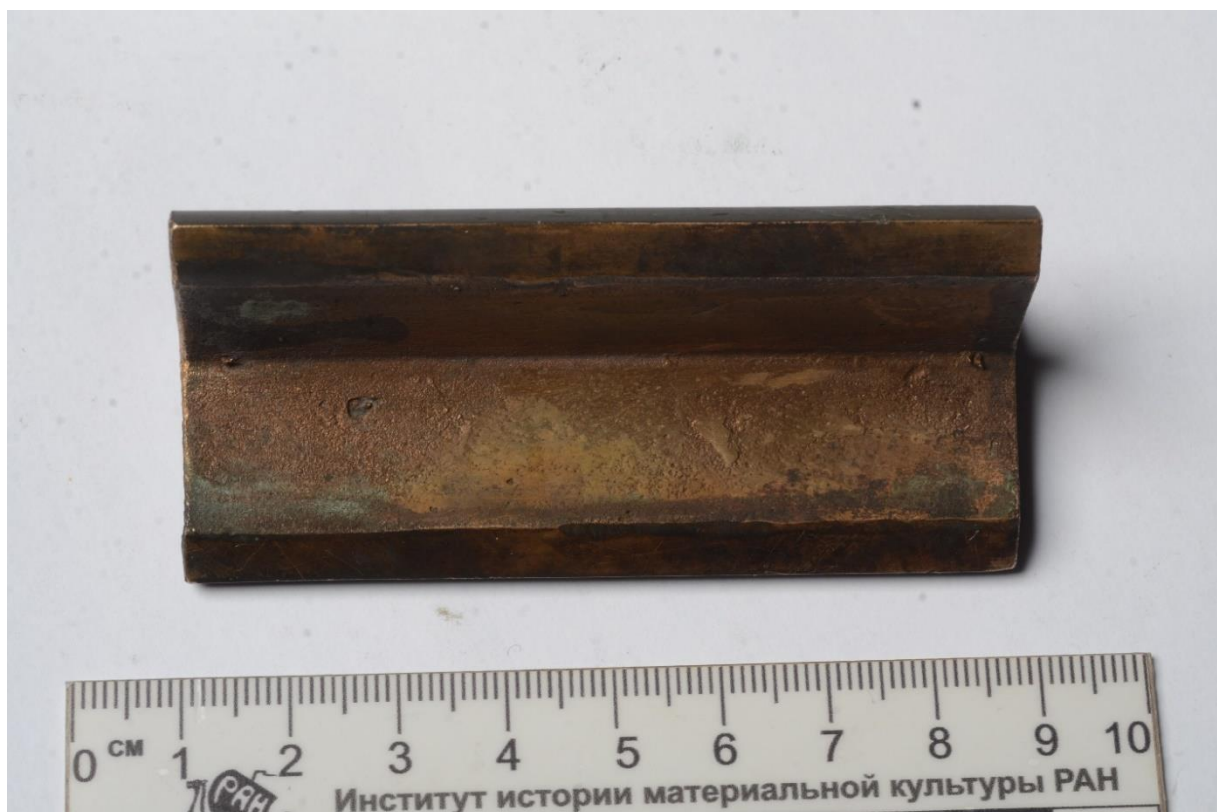


Рис. 6. Образец №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). До проведения испытания.



Рис. 7. Образец №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). До проведения испытания.

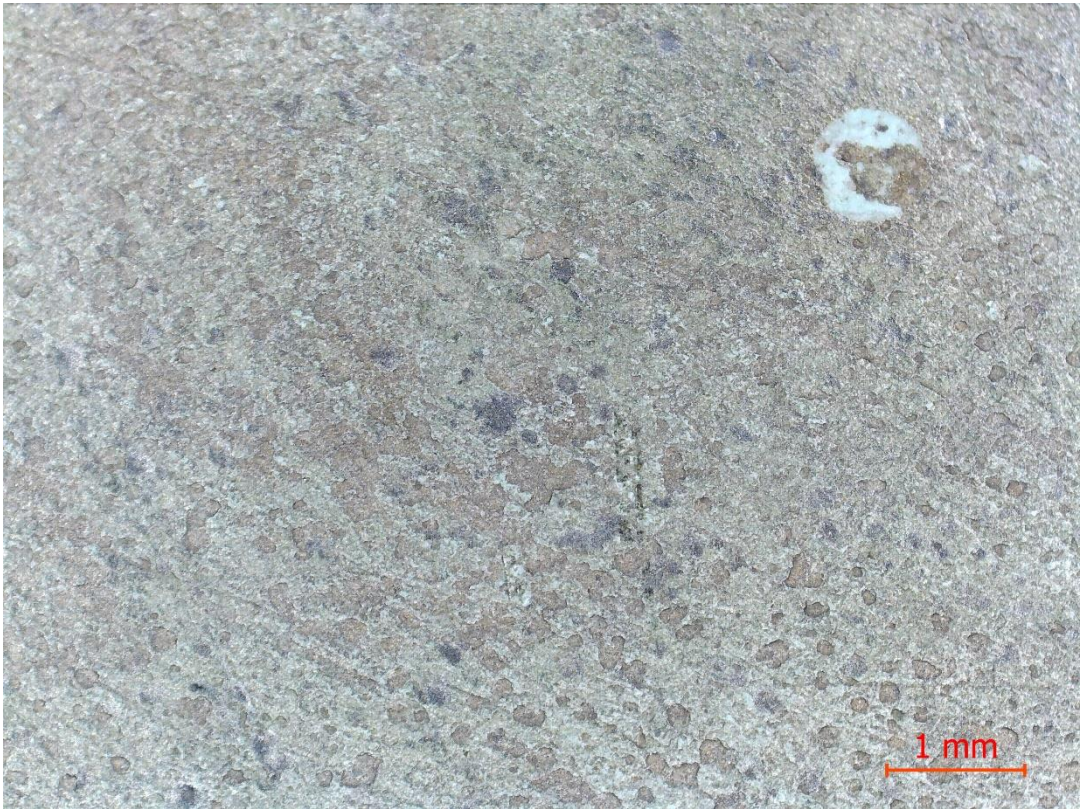


Рис. 8. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.



Рис. 9. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

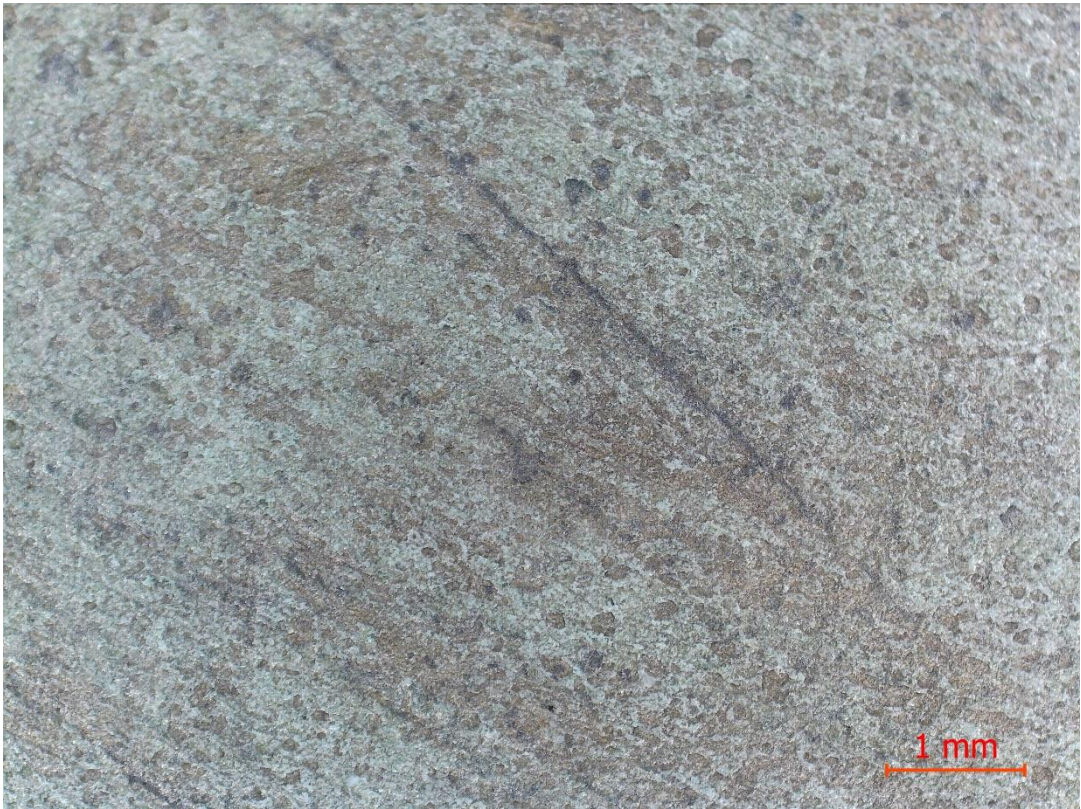


Рис. 10. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

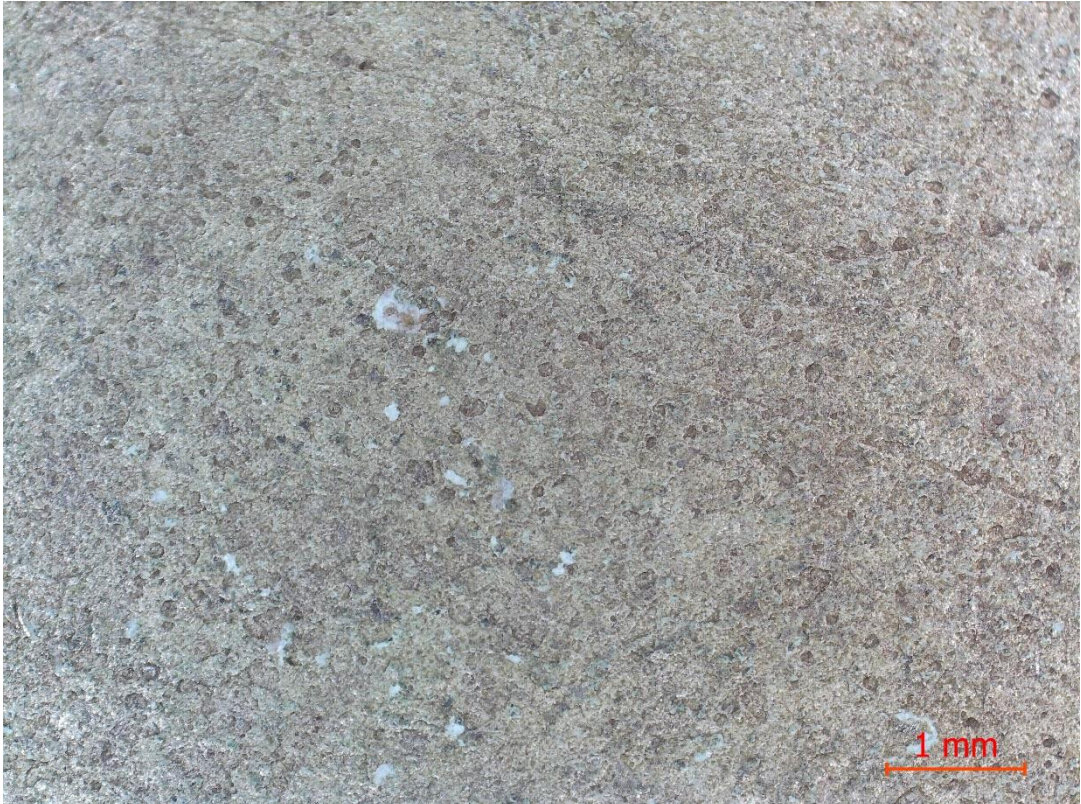


Рис. 11. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

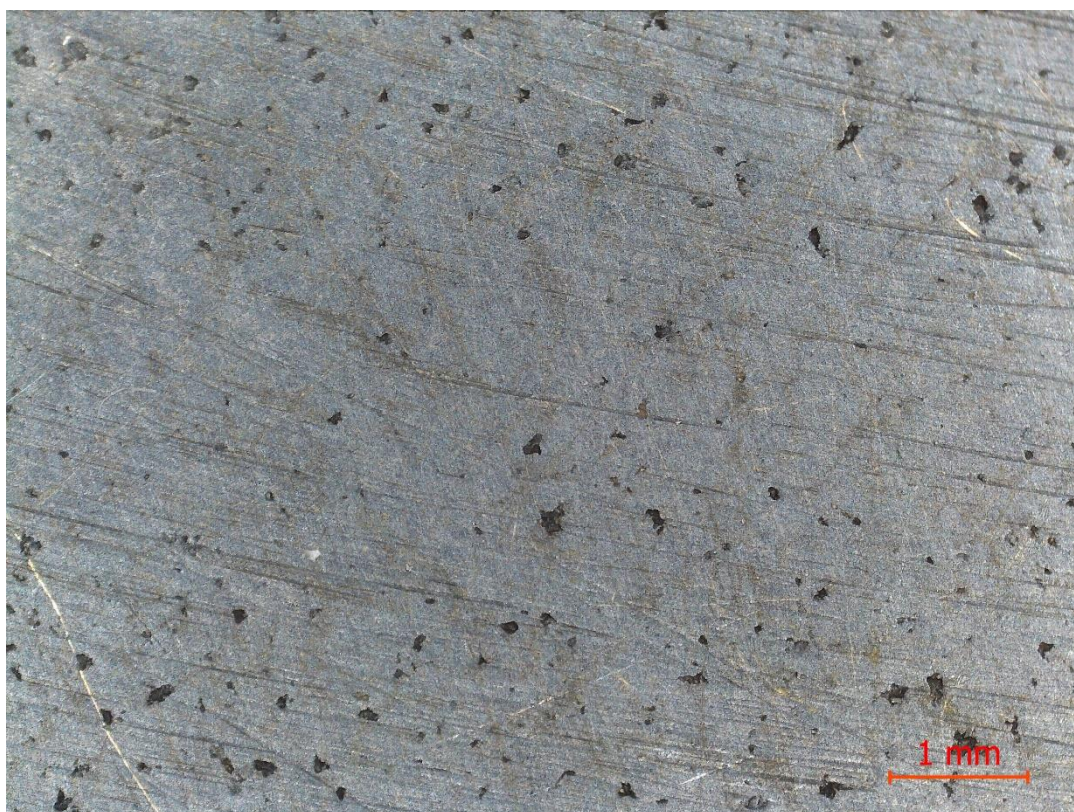


Рис. 12. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

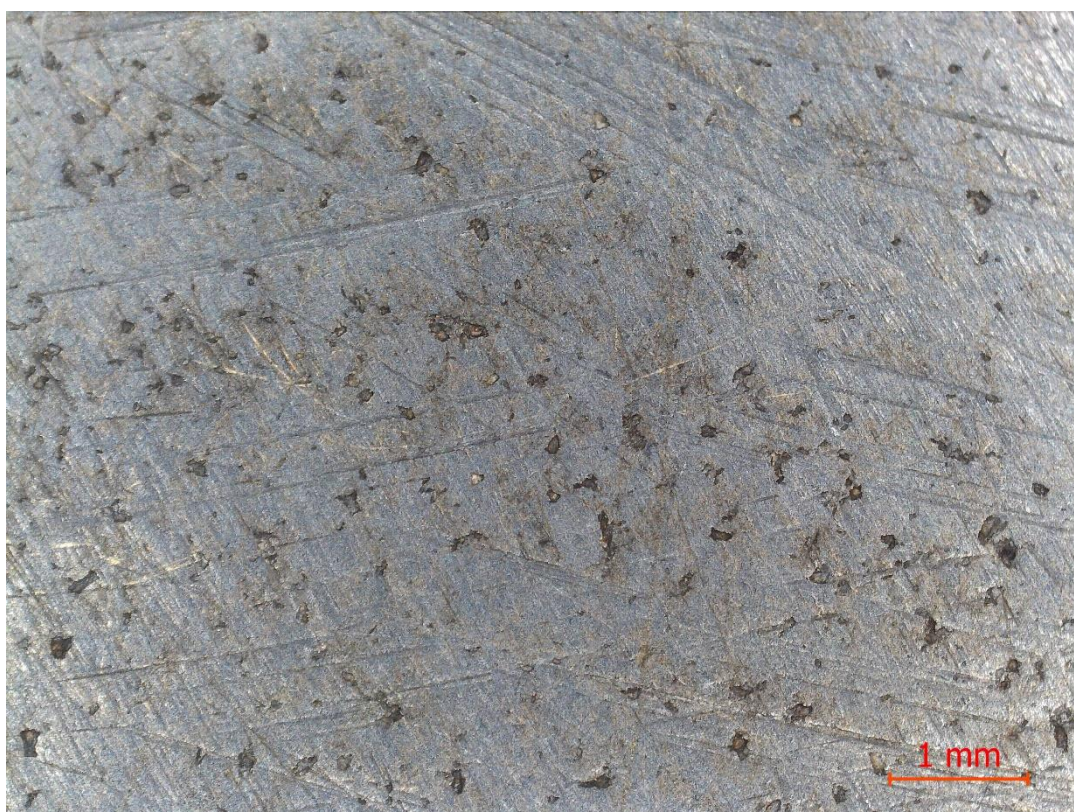


Рис. 13. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

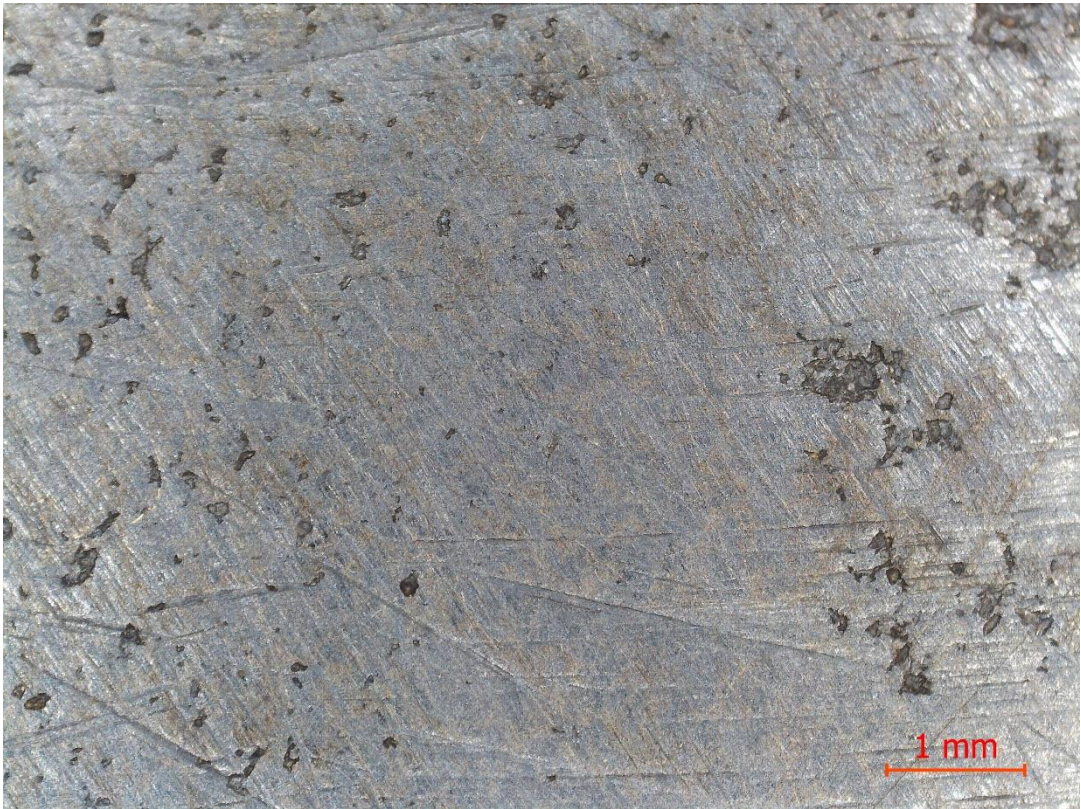


Рис. 14. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

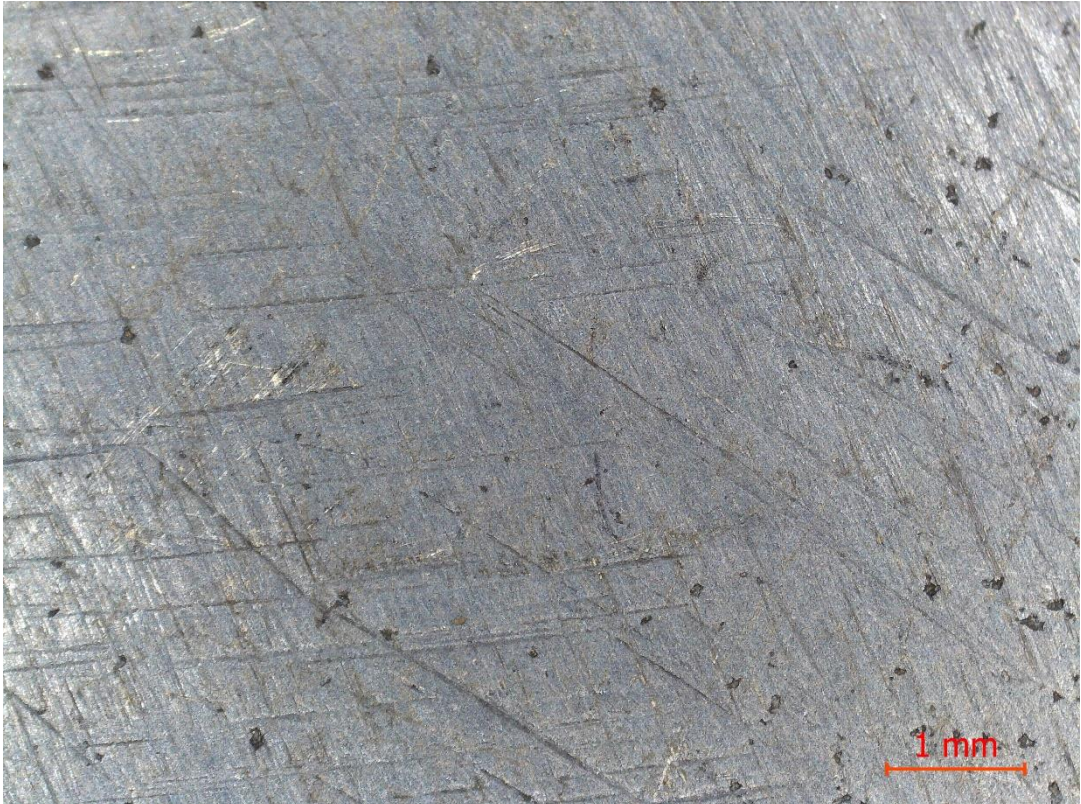


Рис. 15. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

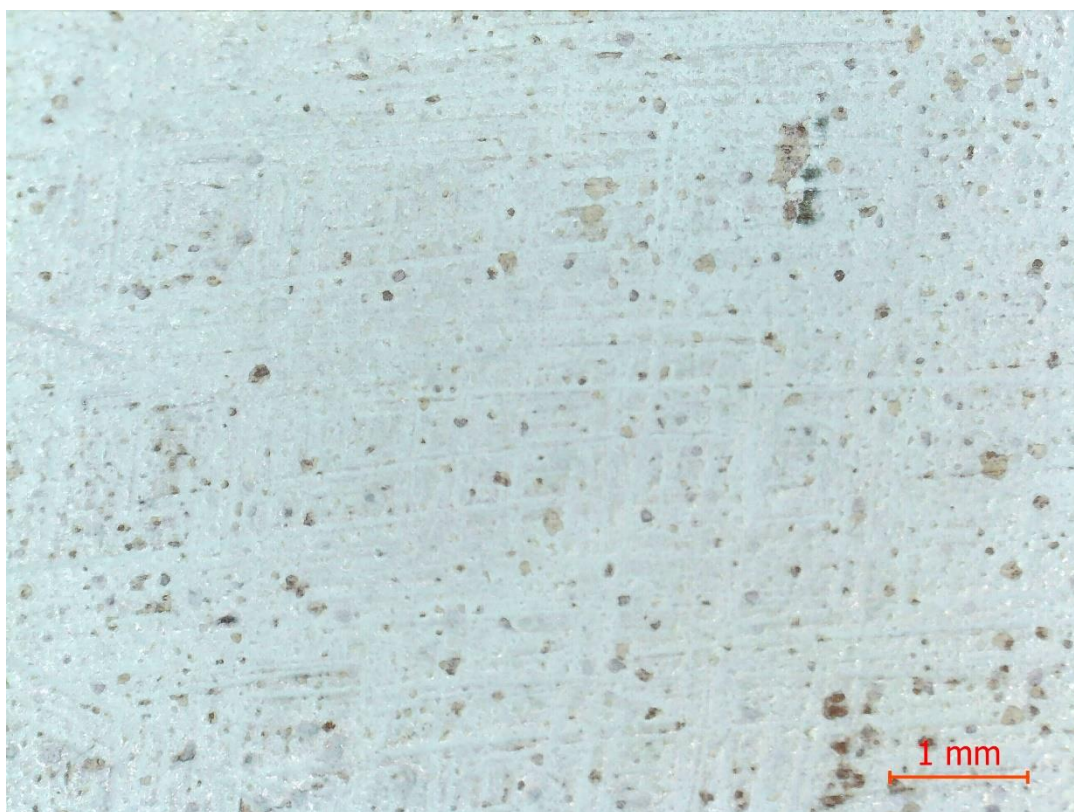


Рис. 16. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

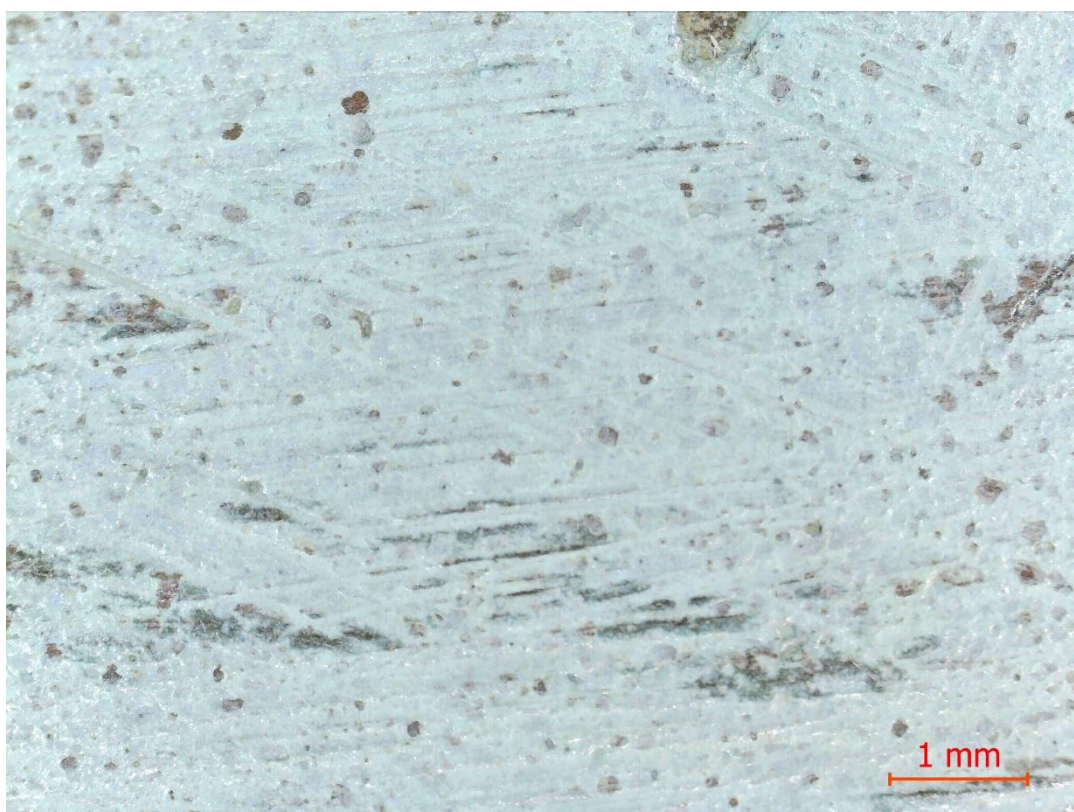


Рис. 17. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

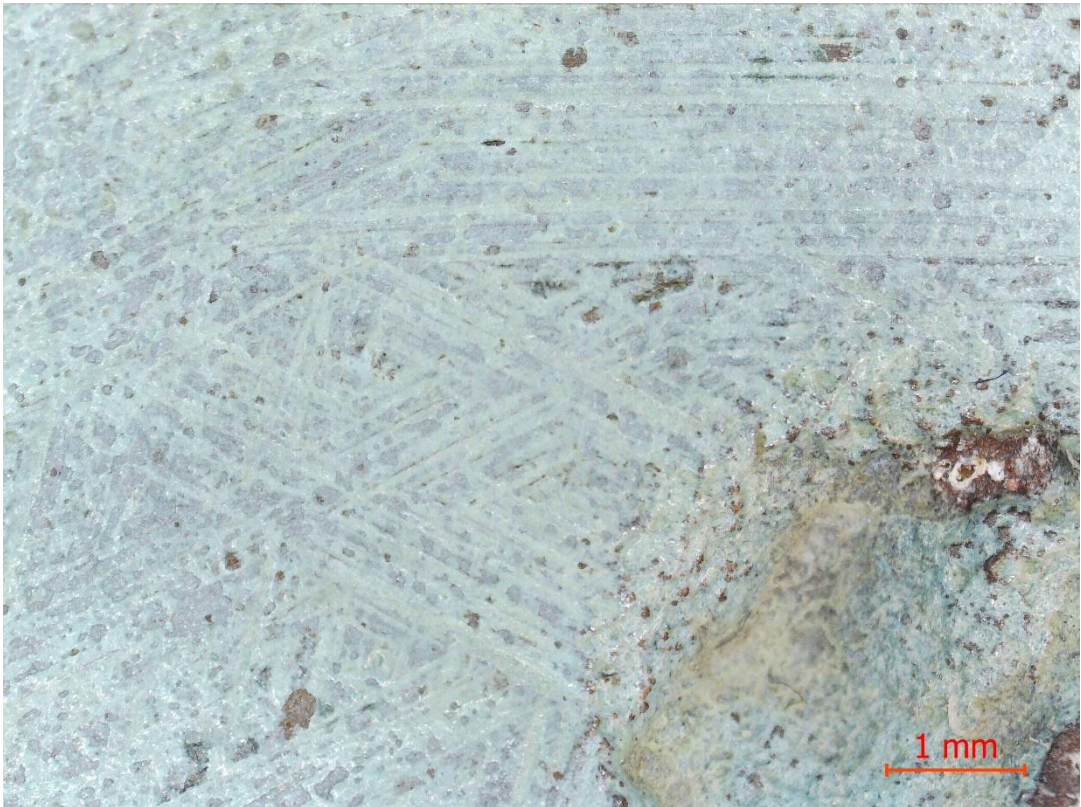


Рис. 18. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

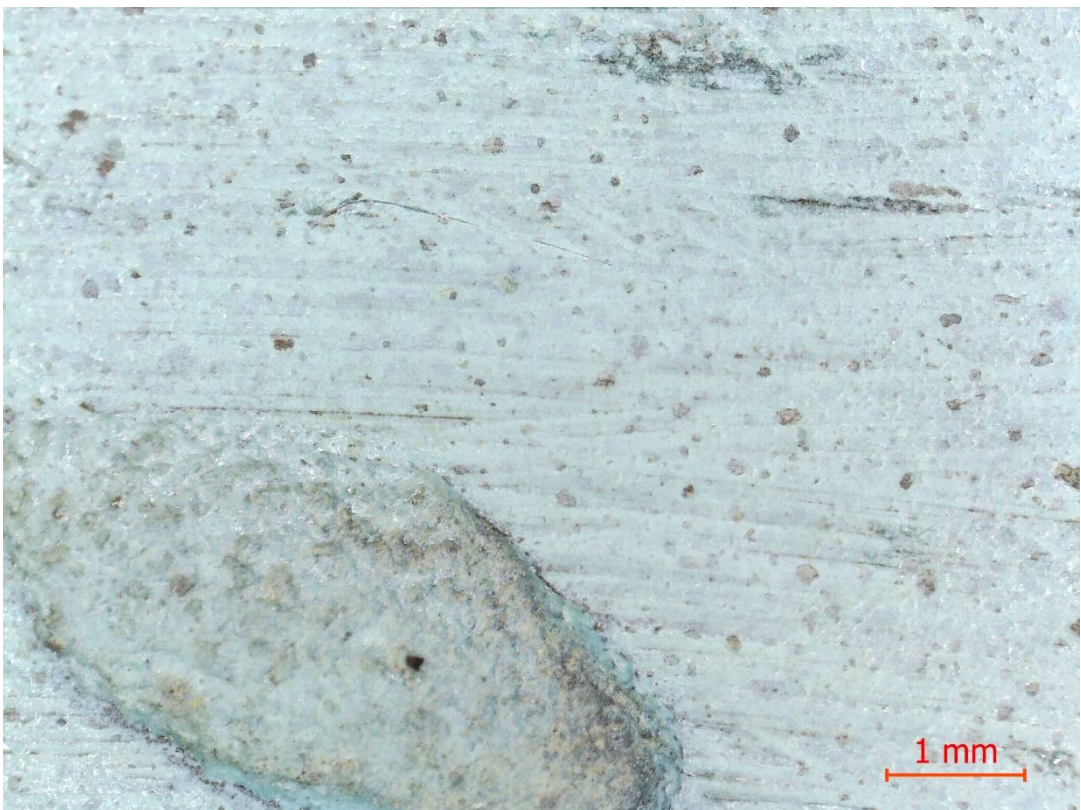


Рис. 19. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

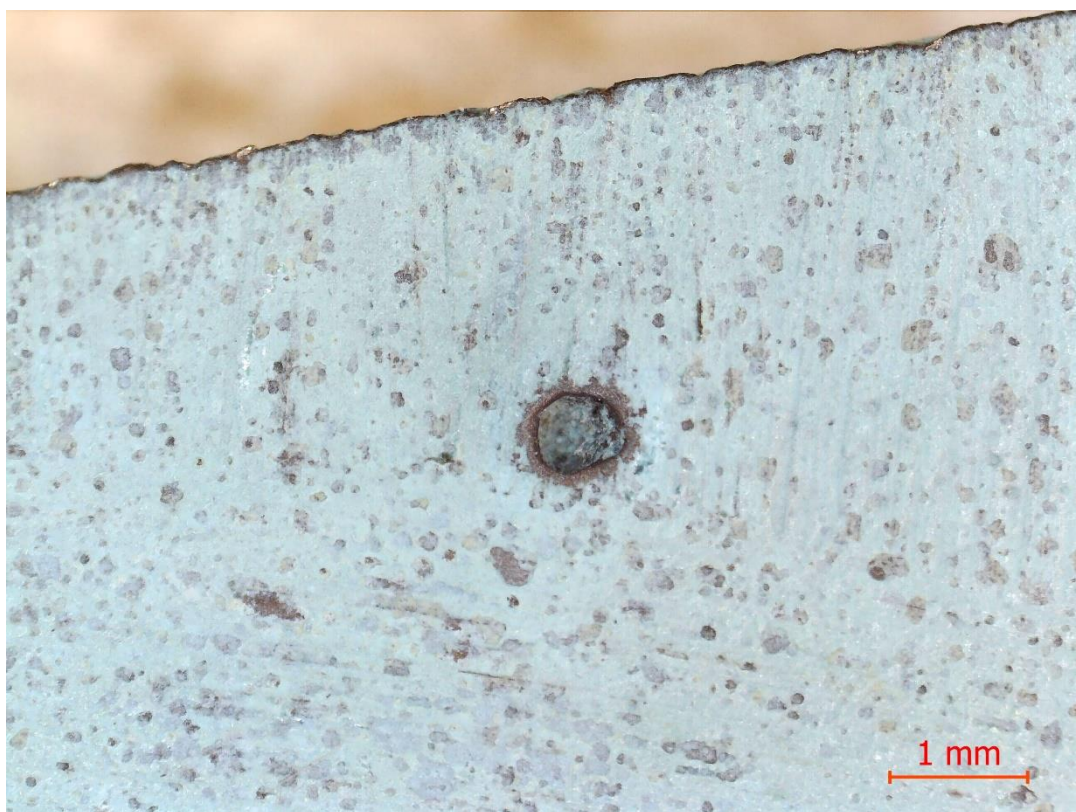


Рис. 20. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

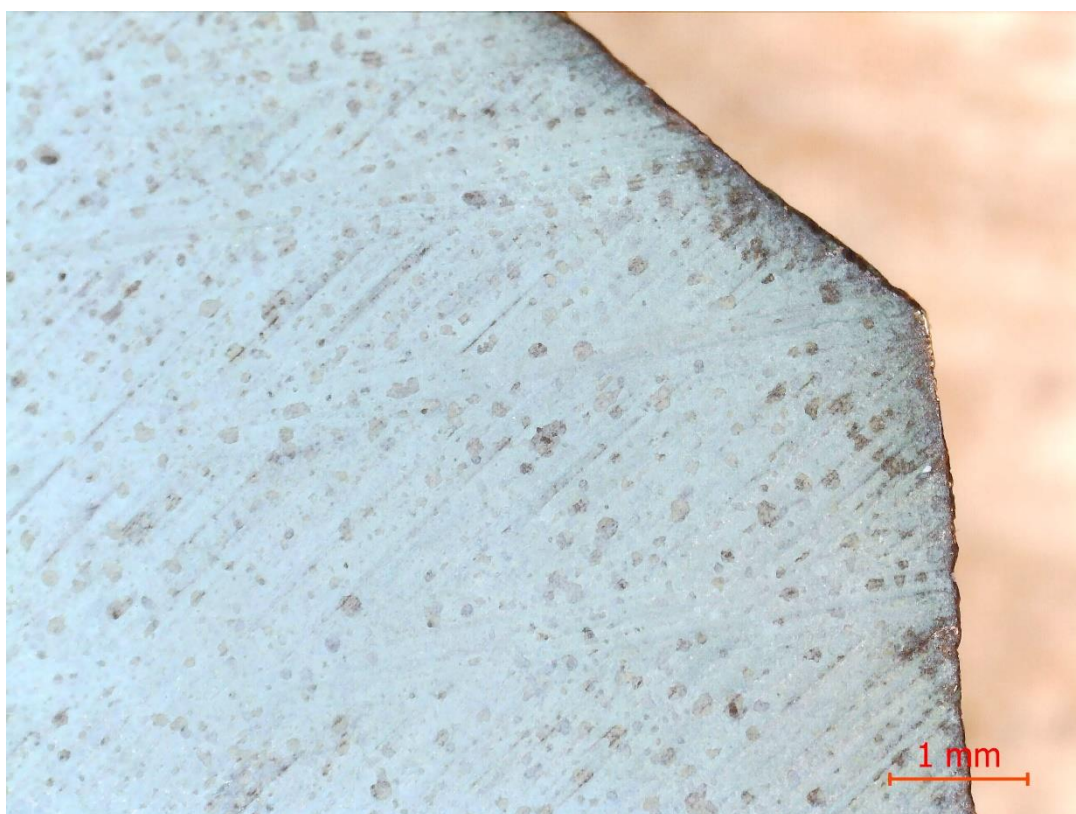


Рис. 21. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

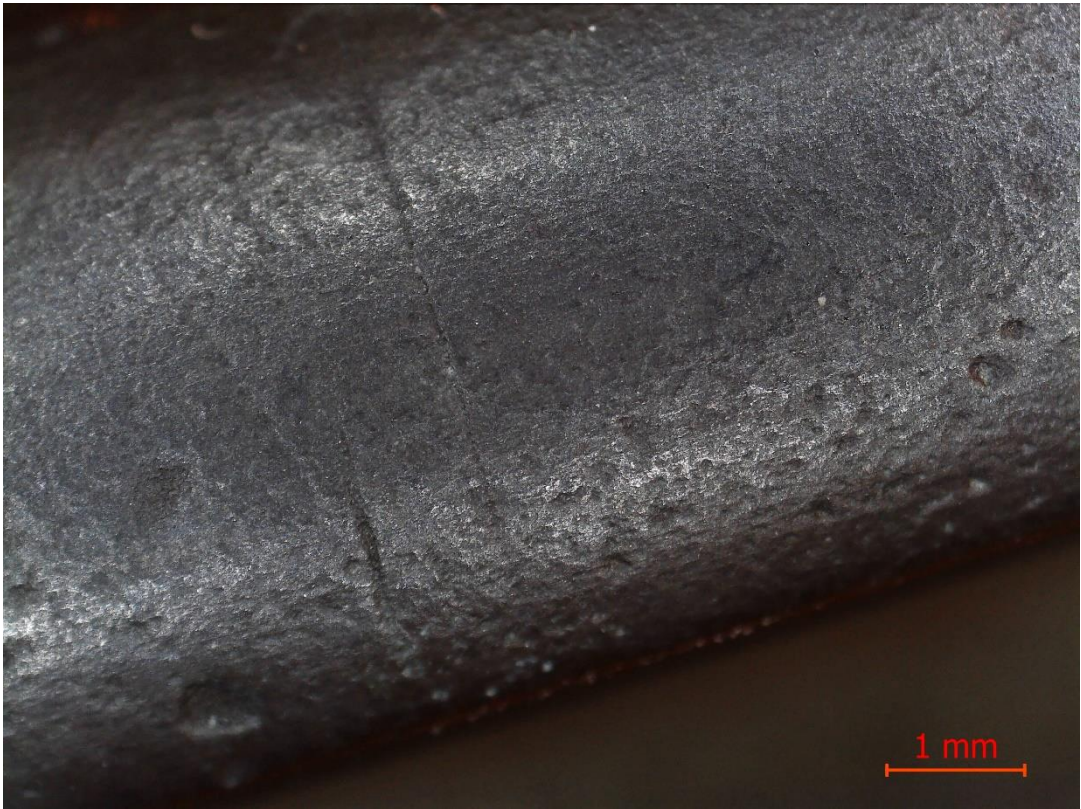


Рис. 22. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). До проведения испытания.

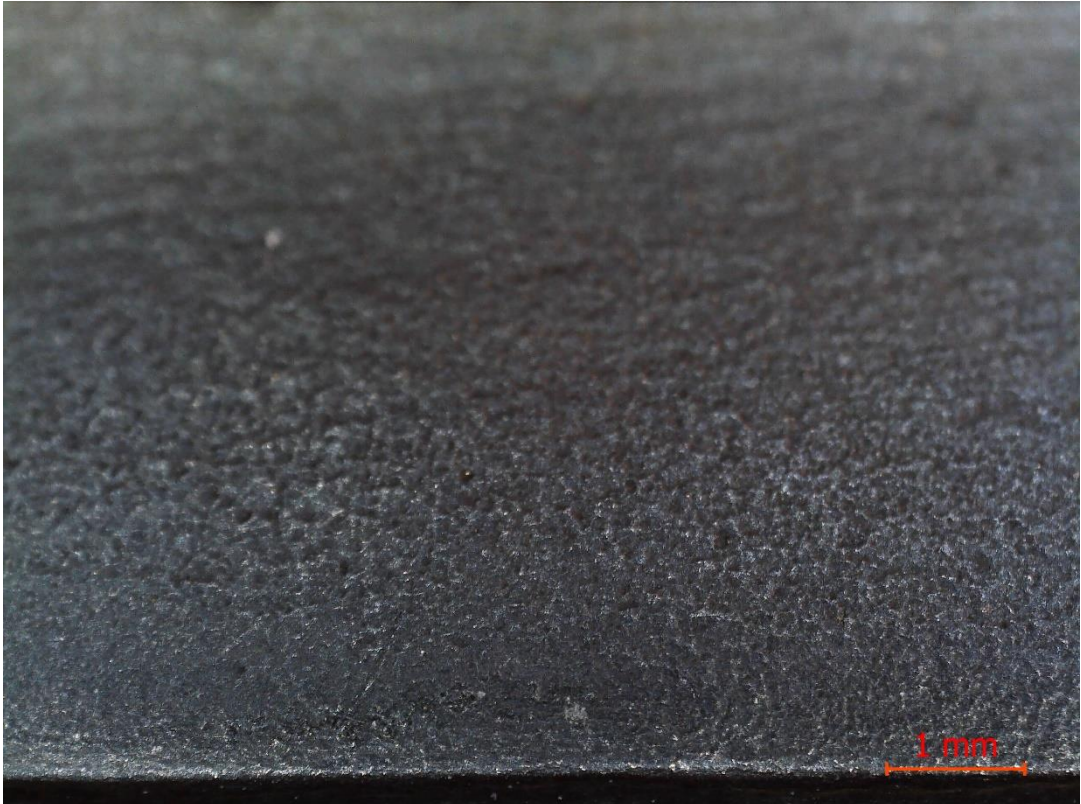


Рис. 23. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). До проведения испытания.

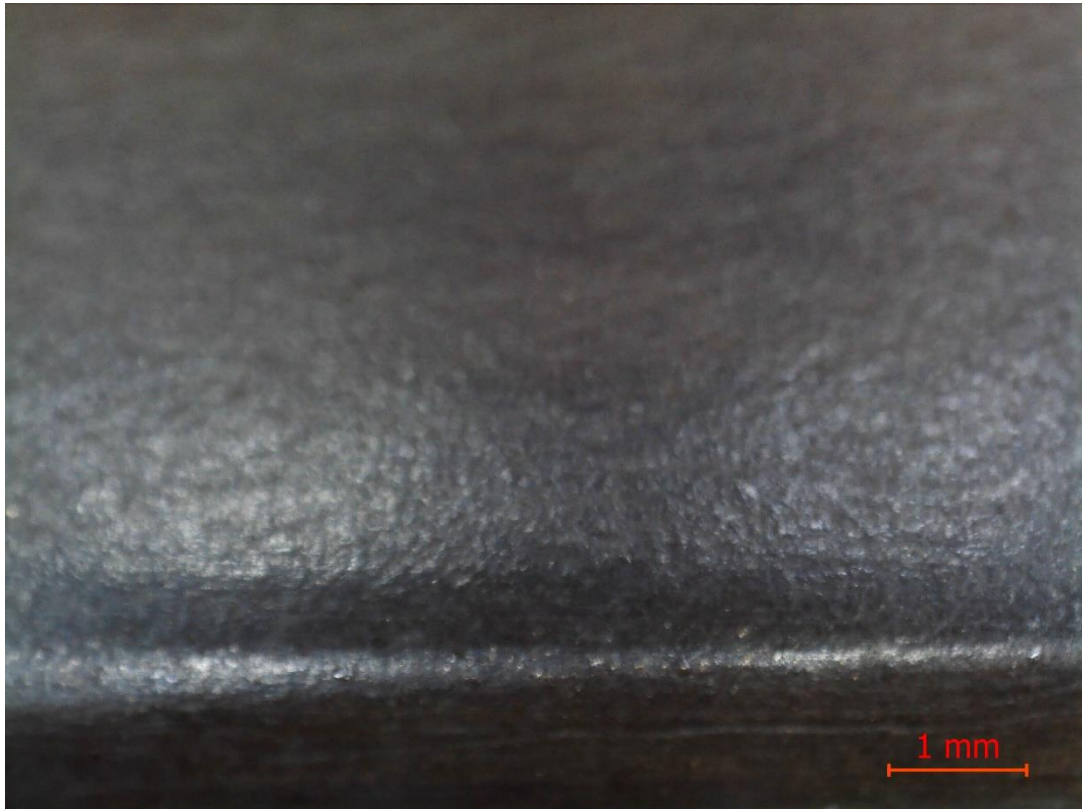


Рис. 24. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). До проведения испытания.

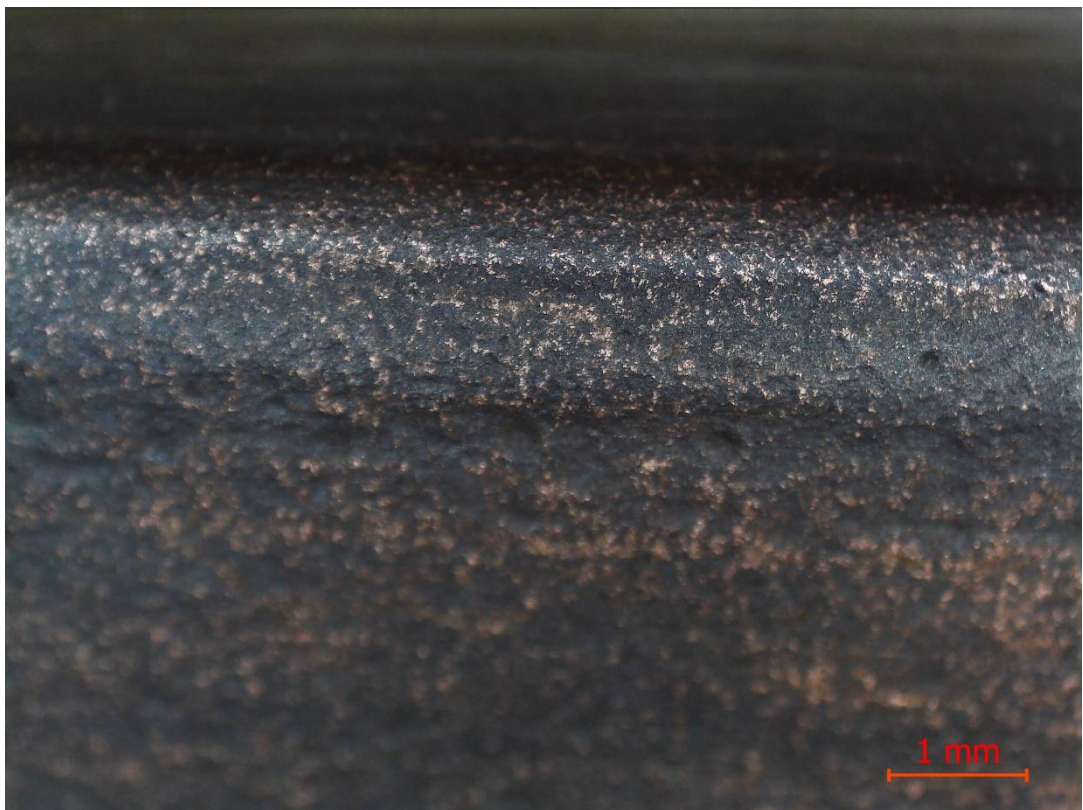


Рис. 25. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). До проведения испытания.

Отбор проб образцов искусственной патины

Для осуществления данного этапа работы понадобились следующие материалы и инструменты: стекло предметное (1,0-1,2 мм, «Микромед»), скальпель, ветошь, скотч (Рис.26).



Рис. 26. Материалы и инструменты (стекло предметное (1,0-1,2 мм, «Микромед»), скальпель, ветошь, скотч).

Отбор проб образцов искусственной патины осуществлялся механическим методом, при помощи скальпеля, аккуратно, не повреждая поверхности металла. В последствии частички патины были герметично упакованы между двумя пластинами предметного стекла (1,0-1,2мм, «Микромед») и промаркированы для дальнейших исследований (Рис. 27-29).

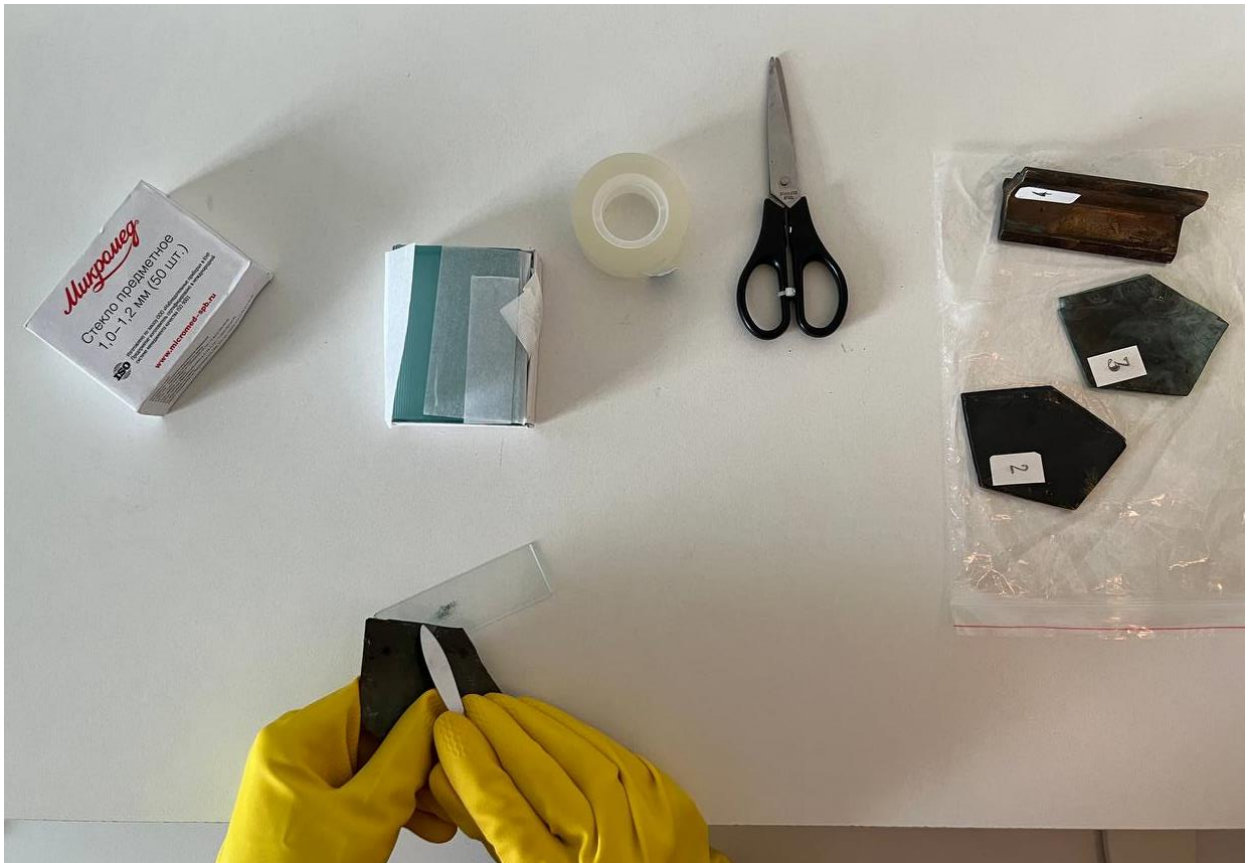


Рис. 27. Отбор проб образцов искусственной патины.



Рис. 28. Упаковка и герметизация отобранных образцов искусственной патины.



Рис. 29. Отобранные образцы искусственной патины.

До проведения исследования.

Помещение образцов во влажную камеру с применением состава «Кислотный дождь»

После отбора проб искусственной патины (химическое патинирование и метод нанесения холодного газодинамического напыления (ХГН)) на всех четырех образцах, металлические пластины были помещены в агрессивную искусственно воссозданную городскую среду, посредством помещения образцов во влажную камеру с дистиллированной водой, с применением повторяющегося распыления состава «Кислотный дождь» (Серная кислота (H_2SO_4 (96%)), Аммоний сернокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Натрий сернокислый (Na_2SO_4), Азотная кислота (HNO_3), Натрий азотнокислый (NaNO_3 (70%)), Натрий хлористый (NaCl)).

Благодаря данному исследованию, можно проследить изменения образцов, подверженные воздействию не только состава металла, искусственных патин и самой влажности, но и дополнительного реагента в виде состава «Кислотный дождь», а также выявить наилучший метод патинирования из представленных.

Сущность метода заключается в ускорении коррозионного процесса повышением относительной влажности воздуха и распылением состава «Кислотный дождь».

Воздух увлажнен дистиллированной водой, с повторяющимся увлажнением посредством распыления состава «Кислотный дождь». Образцы в камере располагаются рядом с водой, не касаясь её (Рис.30-31).



Рис. 30. Помещение образцов во влажную камеру, с применением повторяющегося распыления состава «Кислотный дождь».



Рис. 31. Распыление состава «Кислотный дождь».

Фиксация изменений

Фиксация изменений происходила с периодичностью 6, 12, 24, 72, 168, 336, 504 часов.

Периодическое распыление состава «Кислотный дождь» (Серная кислота (H_2SO_4 (96%)), Аммоний сернокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Натрий сернокислый (Na_2SO_4), Азотная кислота (HNO_3), Натрий азотнокислый (NaNO_3 (70%)), Натрий хлористый (NaCl)) производилось в зависимости от скорости высыхания состава на поверхности образцов.

Таблица 1. Фиксация изменений (6, 12, 24, 72, 168, 336, 504 часов), с периодическим распылением состава «Кислотный дождь» (Серная кислота (H_2SO_4 (96%)), Аммоний сернокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Натрий сернокислый (Na_2SO_4), Азотная кислота (HNO_3), Натрий азотнокислый (NaNO_3 (70%)), Натрий хлористый (NaCl)), в зависимости от скорости высыхания состава на поверхности образцов.

18.04.2024 (6 ч)
Образец №1 (химическое патинирование)
Изменений на поверхности искусственной патины не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления.
Образец №2 (химическое патинирование)
Изменений на поверхности искусственной патины не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления.
Образец №3 (химическое патинирование)
Появление характерных каплевидных разводов (небольшая локальная разница тоновой составляющей патины, ощущение «размытости»). Образец не был повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством

распыления, т.к. состав не достиг стадии высыхания и испарения на поверхности патины.
Образец №4 (патинирование методом холодного газодинамического напыления (ХГН))
Сильных изменений на поверхности искусственной патины не наблюдается. Нанесенный ранее состав «Кислотного дождя» высох, о чем говорит присутствие следов капель, имеющих характерный перелив синих оттенков цвета на свету. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления.
19.04.2024 (12 ч)
Образец №1 (химическое патинирование)
Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №2 (химическое патинирование)
Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №3 (химическое патинирование)
Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №4 (патинирование методом холодного газодинамического напыления (ХГН))

Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец не был повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления, т.к. состав не достиг стадии высыхания и испарения на поверхности патины.

19.04.2024 (24 ч)

Образец №1 (химическое патинирование)

Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

Образец №2 (химическое патинирование)

Характерное новообразование на поверхности искусственной патины в каплевидной форме отличных от белого оттенков голубого в местах высохшего состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

Образец №3 (химическое патинирование)

Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец не был повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления, т.к. состав не достиг стадии высыхания и испарения на поверхности патины.

Образец №4 (патинирование методом холодного газодинамического напыления (ХГН))

Характерное новообразование на поверхности искусственной патины в каплевидной форме отличных от белого оттенков голубого в местах высохшего состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

21.04.2024 (72 ч)
Образец №1 (химическое патинирование)
<p>Впервые отмечается характерное новообразование белых оттенков в местах каверн. Небольшое присутствие слабого белого новообразования на поверхности патины в местах высыхания состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.</p>
Образец №2 (химическое патинирование)
<p>Большое количество характерного новообразования на поверхности искусственной патины в каплевидной форме отличных от белого оттенков голубого в местах высохшего состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.</p>
Образец №3 (химическое патинирование)
<p>В следствие высыхания нанесенного состава «Кислотный дождь» пропало локальное тоновое различие патины (ощущение «размытости»). Сильных изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.</p>
Образец №4 (патинирование методом холодного газодинамического напыления (ХГН))
<p>Образование более характерного новообразования на поверхности искусственной патины в местах высохшего состава «Кислотный дождь» отличного от белого оттенков голубого (в некоторых местах более сильное</p>

и заметное, в некоторых менее). Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

25.04.2024 (168 ч)

Образец №1 (химическое патинирование)

Появление более характерного зеленых оттенков новообразования в местах каверн, а также белого на поверхности искусственной патины в следствие высыхания состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

Образец №2 (химическое патинирование)

Результаты схожи с результатами образца №1. Проявление более характерного новообразования (в сравнении с образцом №1) в следствие высыхания состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

Образец №3 (химическое патинирование)

Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

Образец №4 (патинирование методом холодного газодинамического напыления (ХГН))

Сильных изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Появление большего количества небольших новообразований на поверхности образца, усиление и уплотнение оттенков на предыдущих.

Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
02.05.2024 (336 ч)
Образец №1 (химическое патинирование)
Появление более характерного новообразования зеленых оттенков в местах каверн, а также белого на поверхности искусственной патины в следствие высыхания состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №2 (химическое патинирование)
Результаты схожи с результатами образца №1. Проявление более характерного новообразования (в сравнении с образцом №1) в следствие высыхания состава «Кислотный дождь». Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №3 (химическое патинирование)
Изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №4 (патинирование методом холодного газодинамического напыления (ХГН))
Сильных изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Появление большего количества небольших новообразований на поверхности образца, усиление и уплотнение оттенков на предыдущих.

Образец повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
09.05.2024 (504 ч)
Образец №1 (химическое патинирование)
Сильное образование голубых и зеленых оттенков патины в местах распыления состава «Кислотный дождь», в большей степени по всей поверхности образца, в особенности в местах каверн. Образец не был повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №2 (химическое патинирование)
Результаты сильно схожи с результатами образца №1. Сильное образование голубых и зеленых оттенков патины в местах распыления состава «Кислотный дождь», в большей степени в местах каверн. Образец не был повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №3 (химическое патинирование)
Сильных изменений на финальной стадии по визуальному обследованию не наблюдается. Небольшое образование зеленых оттенков патины в месте отбора проб патины перед началом исследования в условиях влажной камеры с повторяющимся распылением состава «Кислотный дождь». Образец не был повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.
Образец №4 (патинирование методом холодного газодинамического напыления (ХГН))

Сильных изменений со времени последнего осмотра не наблюдается. Появление большего количества небольших новообразований как на поверхности образца, так и на оборотной стороне. Усиление и уплотнение оттенков в местах предыдущих новообразований. Образец не был повторно обработан составом «Кислотный дождь» посредством распыления на поверхность патины.

В результате проведенного исследования на образцах №1 и №2 зафиксировано сильное локальное образование слоя патины различных голубых и зеленых оттенков, в местах повторяющегося распыления состава «Кислотный дождь», в особенности в местах каверн.

На образце №3, с точки зрения визуального осмотра, сильных изменений не зафиксировано. Присутствие небольшого образования зеленых оттенков патины (в цвет искусственной патины, нанесенной ранее) в месте отбора проб до проведения исследования в условиях влажной камеры с повторяющимся распылением состава «Кислотный дождь».

На образце №4 сильных изменений, посредством визуального обследования, не зафиксировано, кроме появления на всей поверхности образца слабозаметных (в большей степени) новообразований голубых оттенков, белых в местах каверн, зеленых на оборотной стороне образца, вследствие высыхания распыленного состава «Кислотный дождь».

Повторная фотофиксация «после» проведения испытания

Повторная фотофиксация образцов проводилась двумя способами: а) фиксация общих видов образцов как по отдельности, так и вместе – в качестве аппаратуры использовался фотоаппарат Nikon d700 (с объективом: AF micro Nikkor 60mm); б) фиксация поверхности всех образцов производилась локально, при помощи цифрового микроскопа DTX 90 (Рис. 32).



Рис. 32. Фиксация поверхности образцов, после проведения испытания, при помощи цифрового микроскопа DTX 90.



Рис. 33. Образцы, покрытые химическим методом искусственного патинирования. После проведения испытания.



Рис. 34. Образцы, покрытые химическим методом искусственного патинирования. Обратная сторона. После проведения испытания.



Рис. 35. Образец №1 искусственного патинирования химическим методом.
После проведения испытания.



Рис. 36. Образец №2 искусственного патинирования химическим методом.
После проведения испытания.



Рис. 37. Образец №3 искусственного патинирования химическим методом.
После проведения испытания.



Рис. 38. Образец №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). После проведения испытания.



Рис. 39. Образец №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). После проведения испытания.



Рис. 40. Образец №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). После проведения испытания.

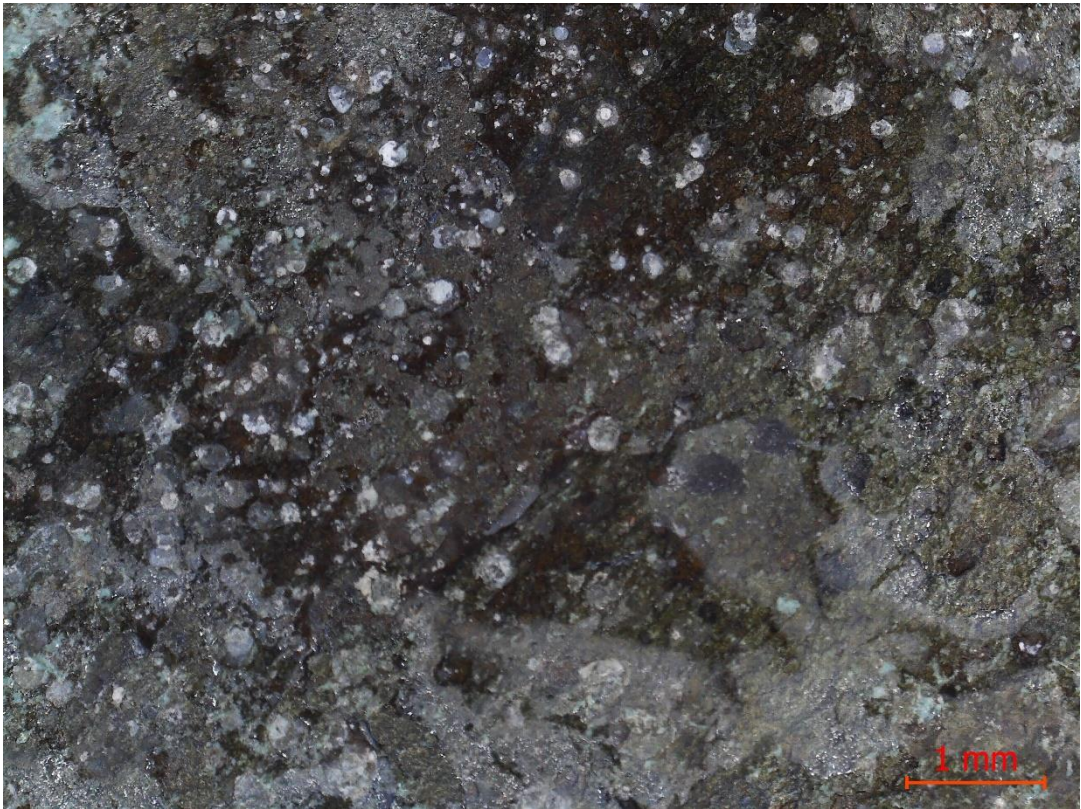


Рис. 41. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

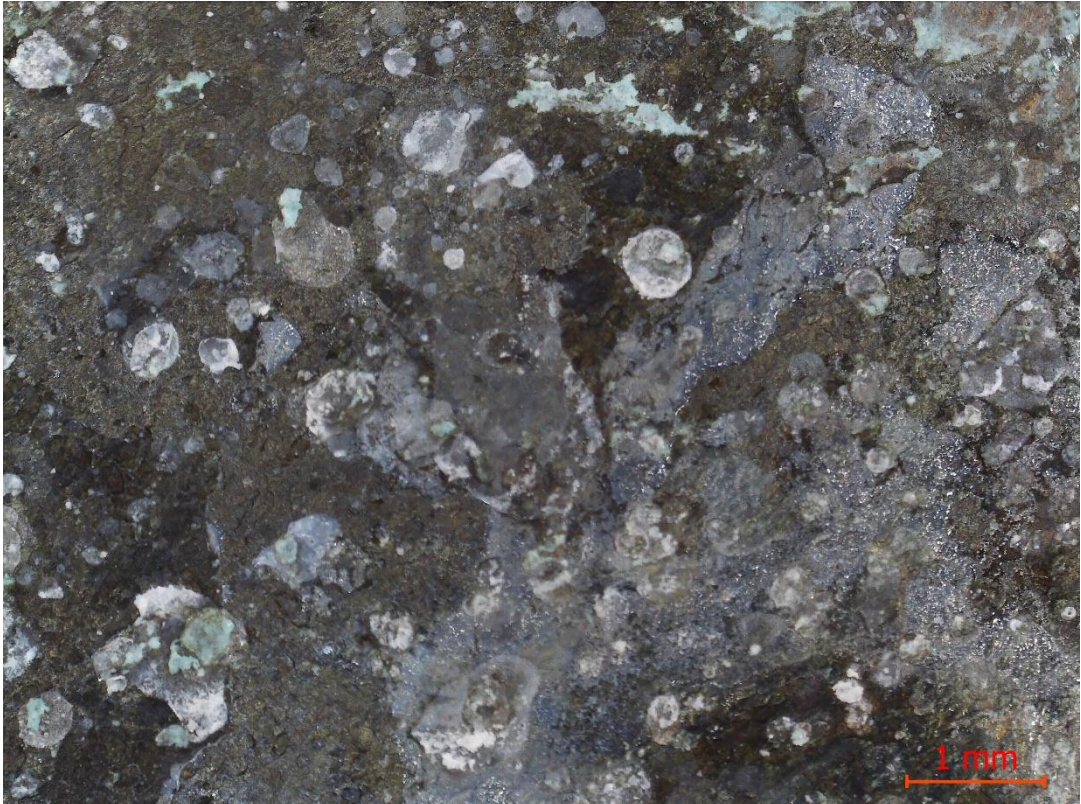


Рис. 42. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

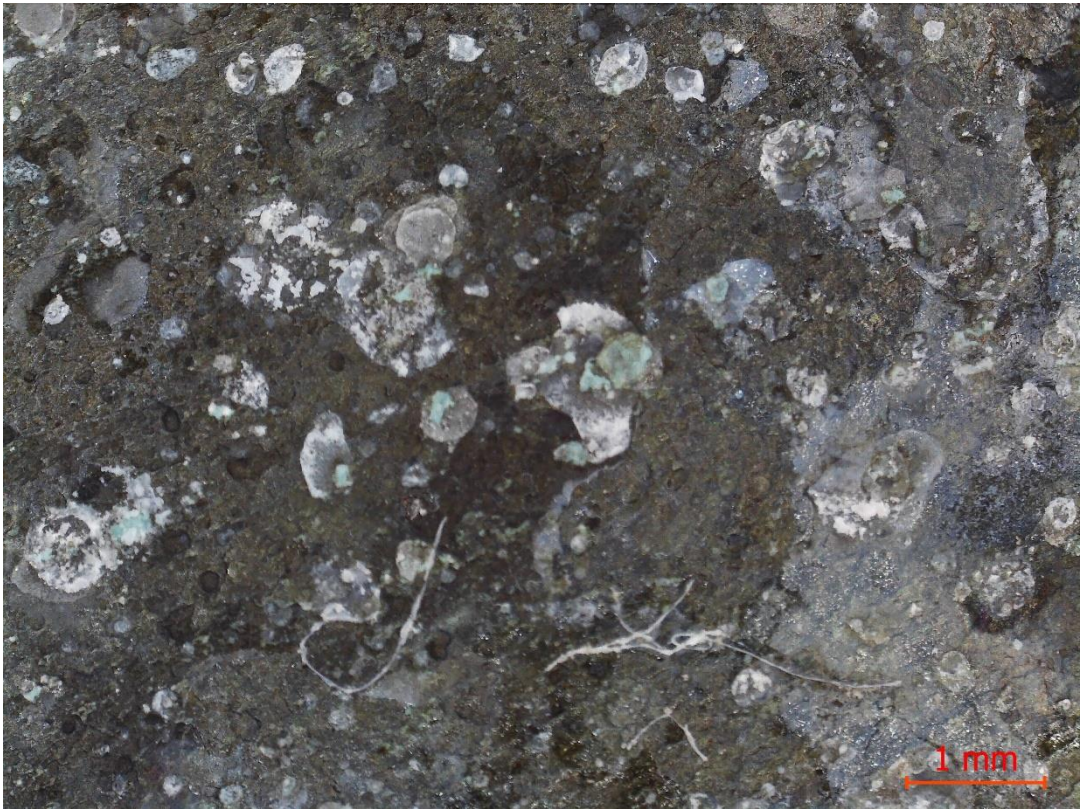


Рис. 43. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

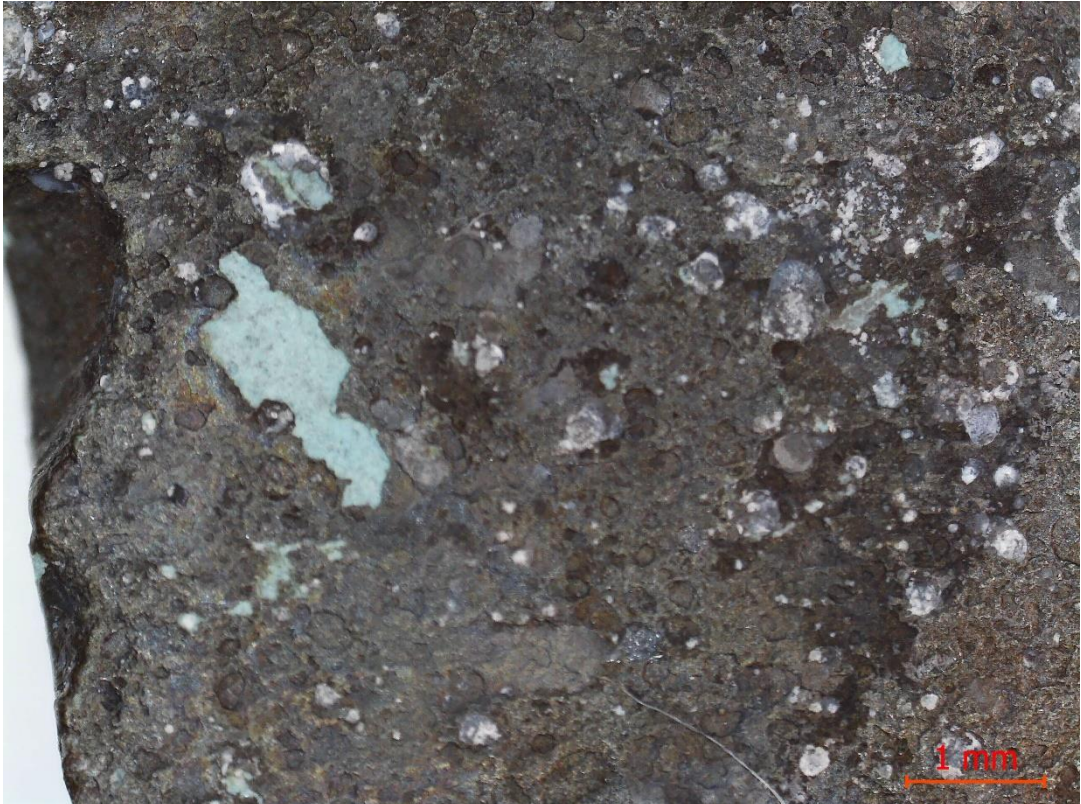


Рис. 44. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

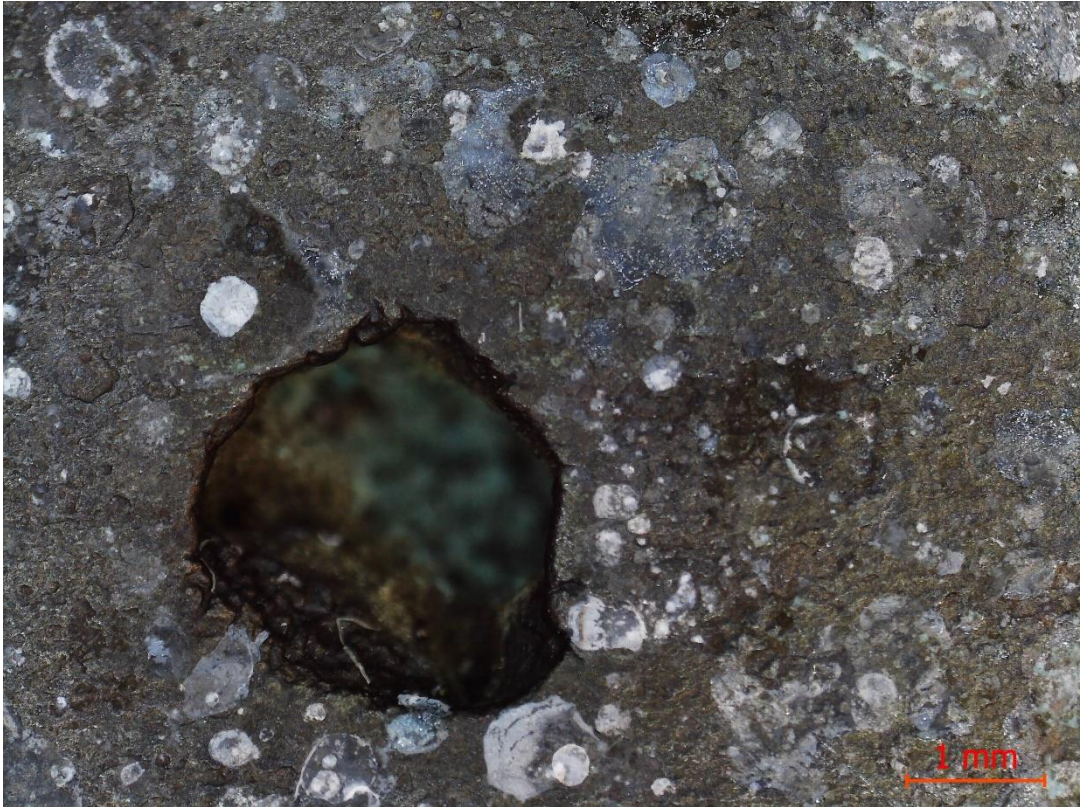


Рис. 45. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

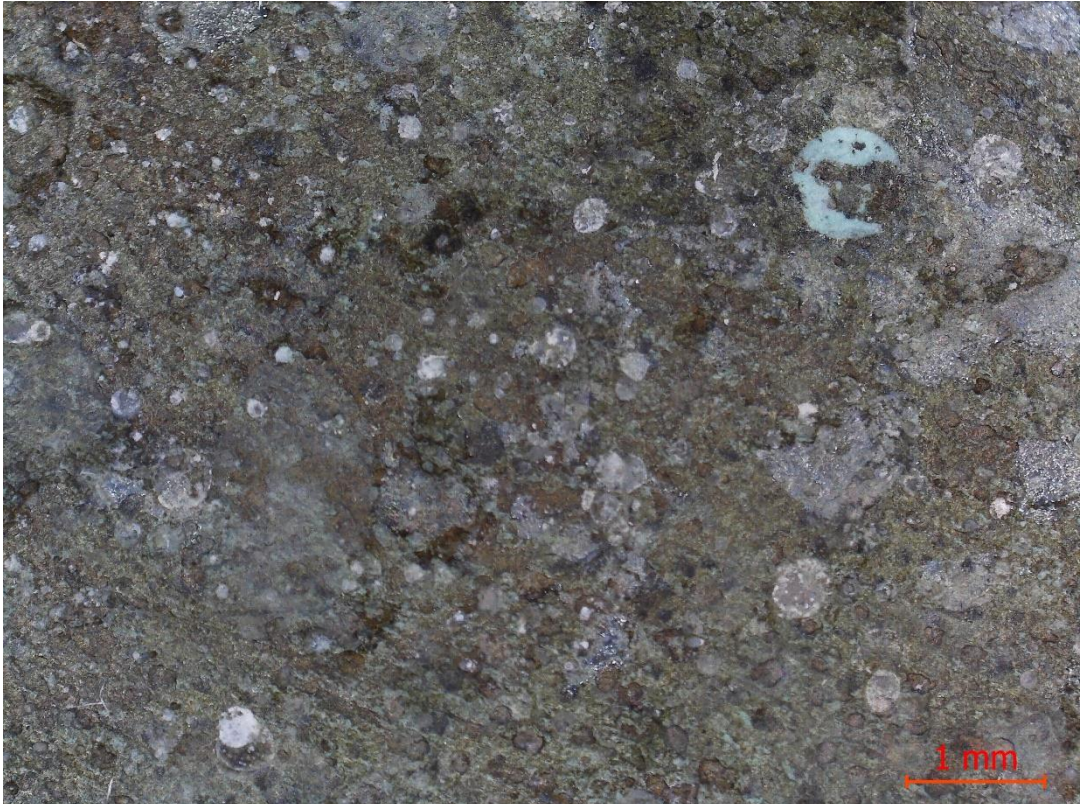


Рис. 46. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

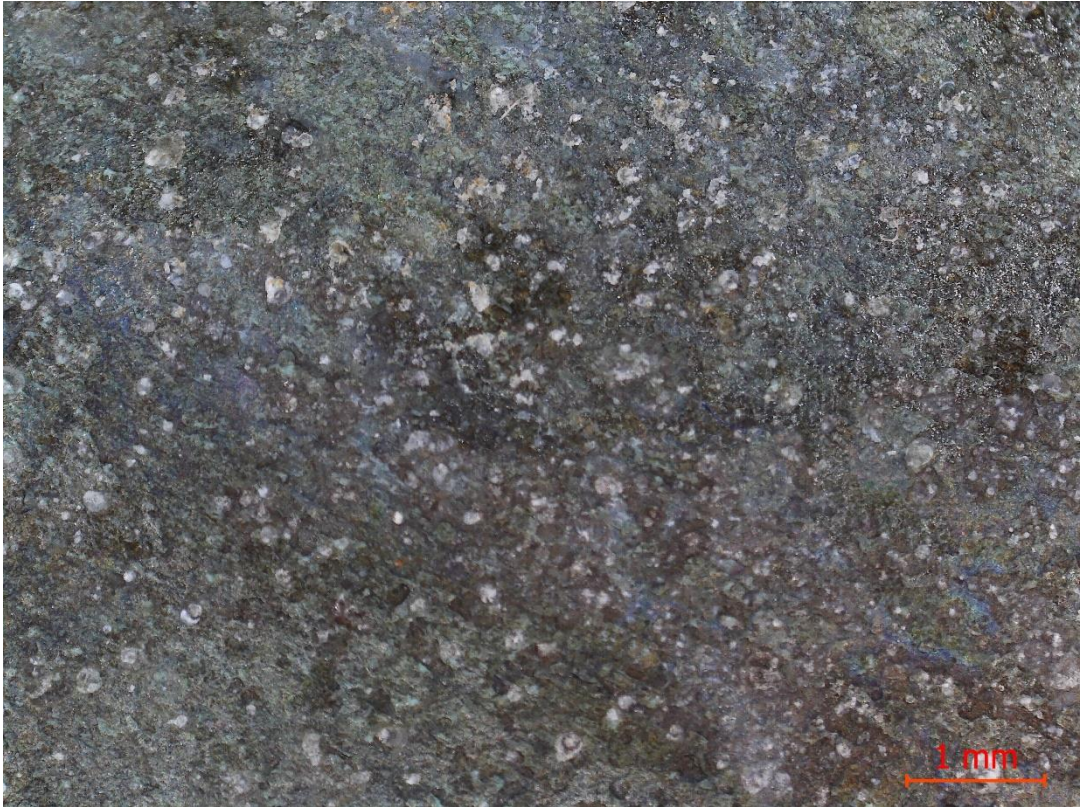


Рис. 47. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 48. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

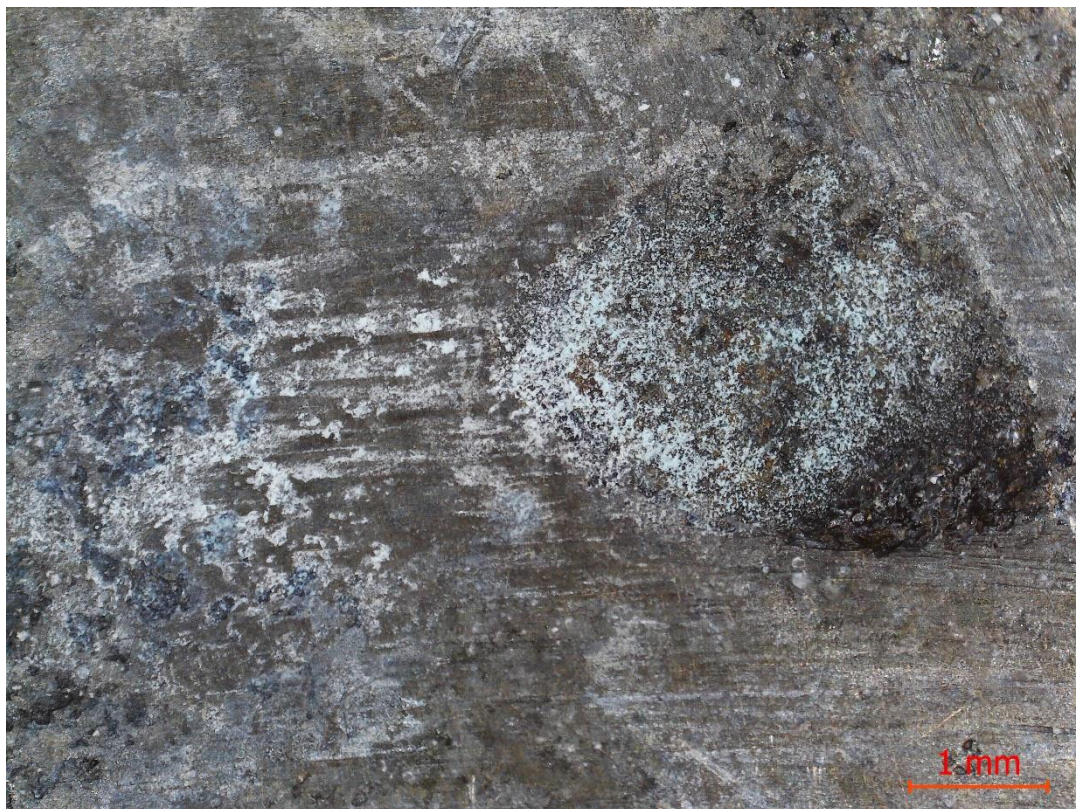


Рис. 49. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 50. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

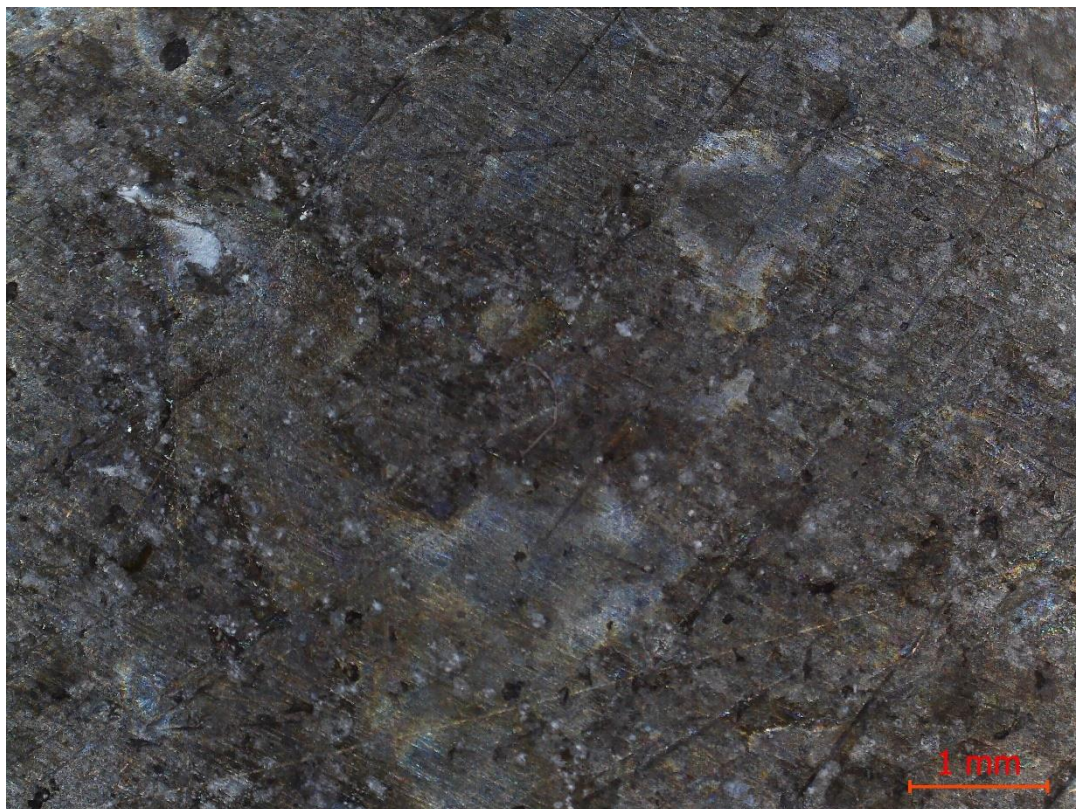


Рис. 51. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

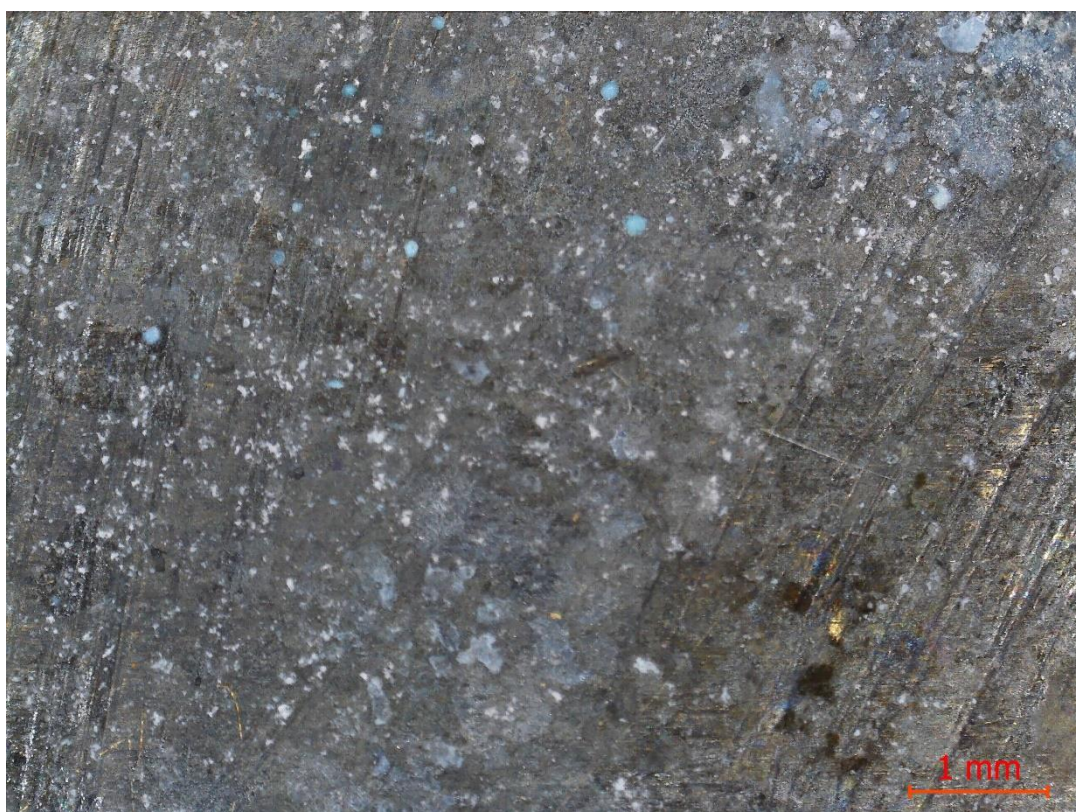


Рис. 52. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 53. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

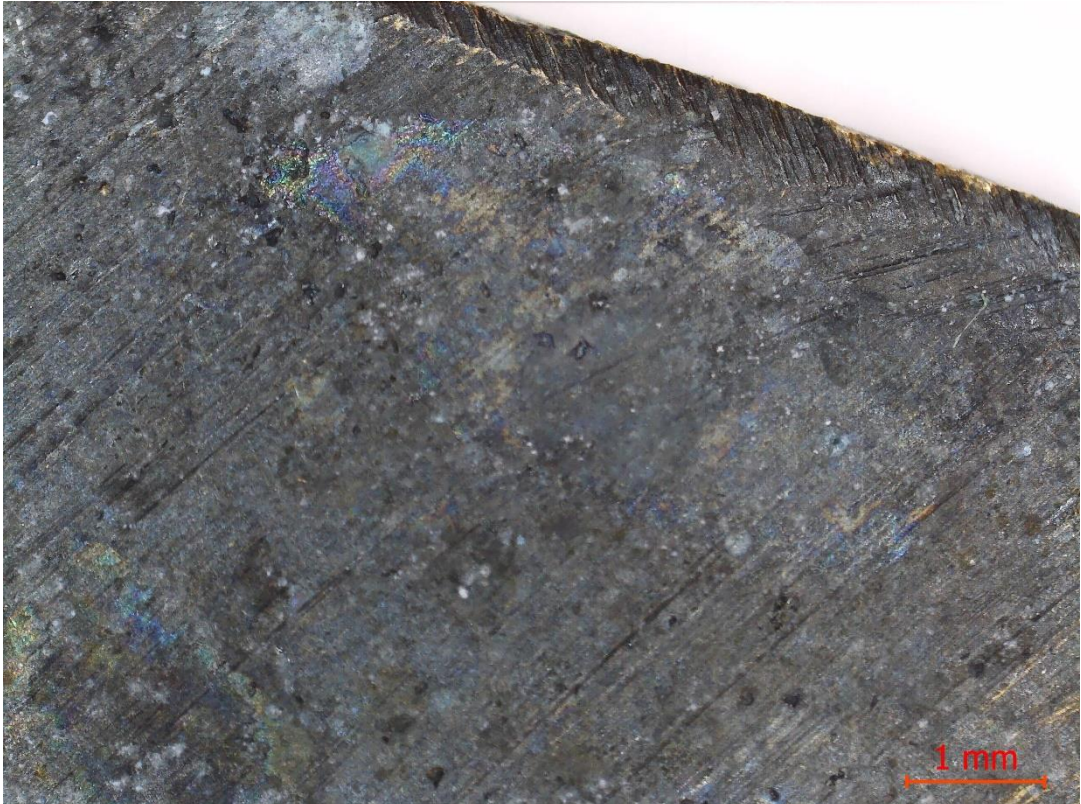


Рис. 54. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

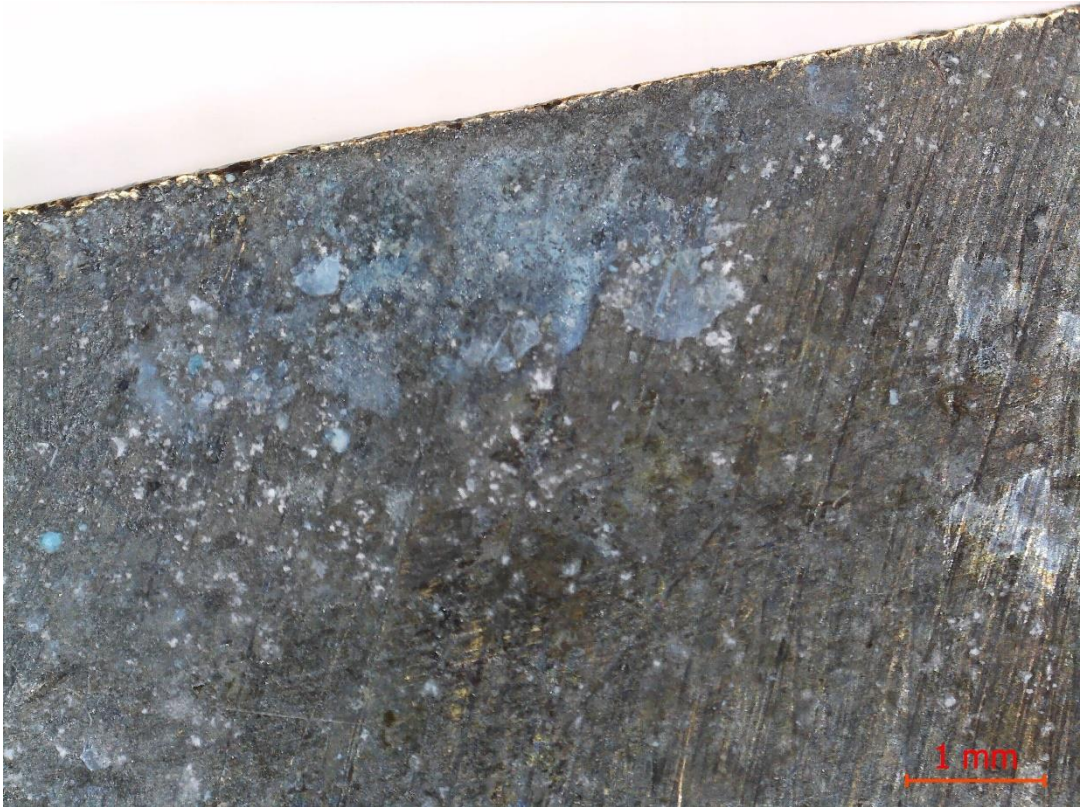


Рис. 55. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 56. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

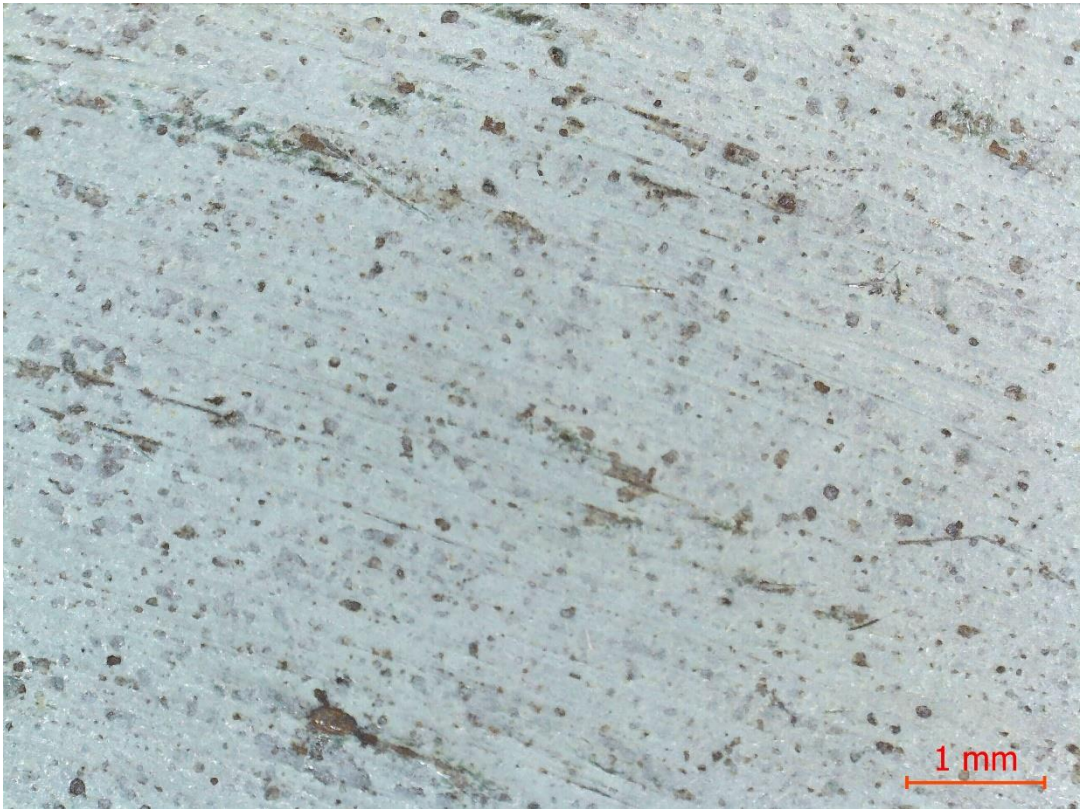


Рис. 57. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

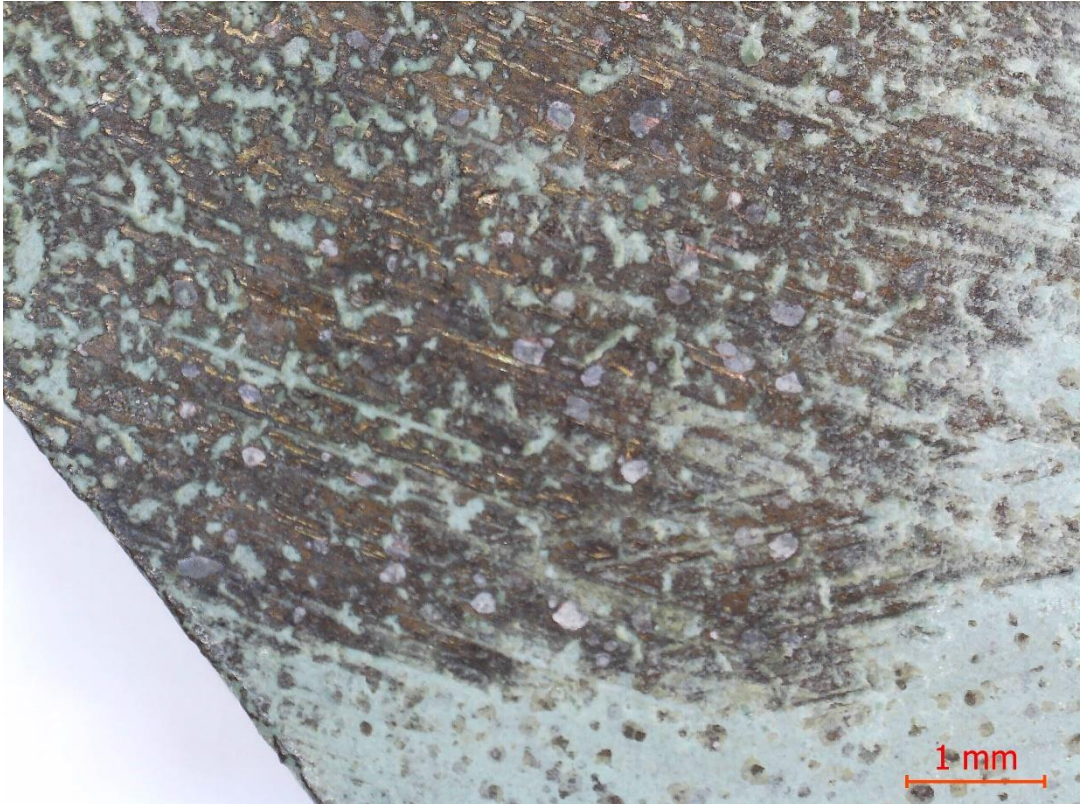


Рис. 58. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

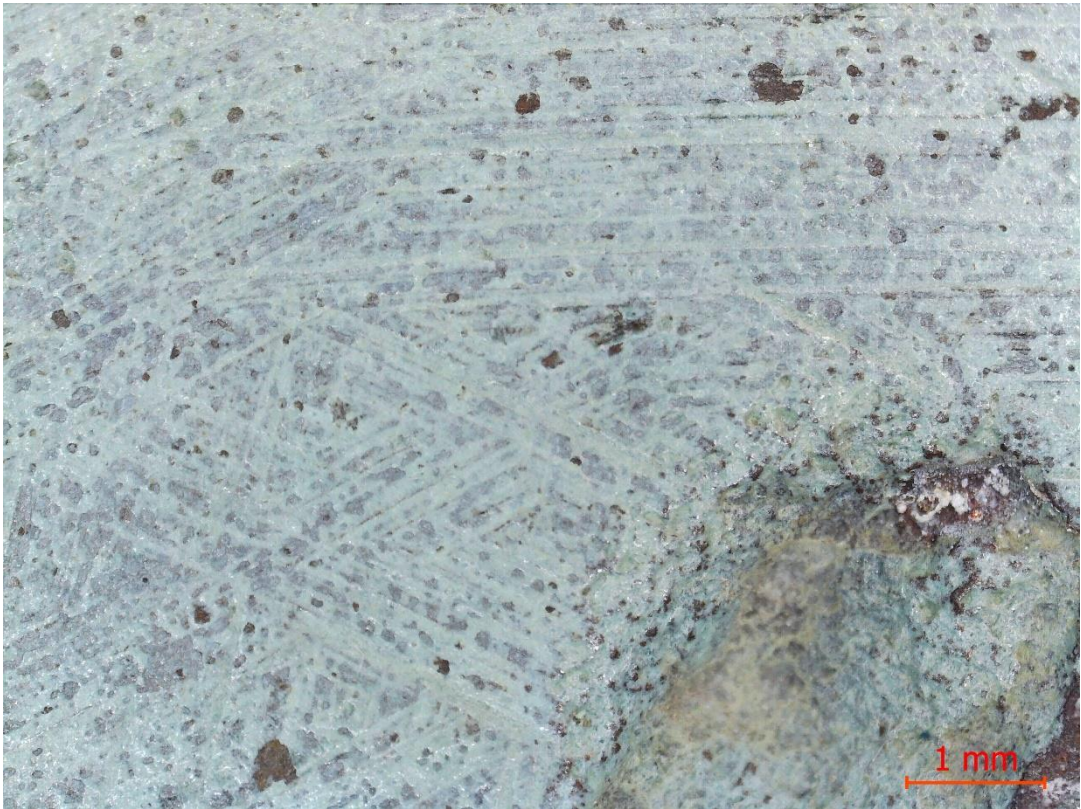


Рис. 59. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

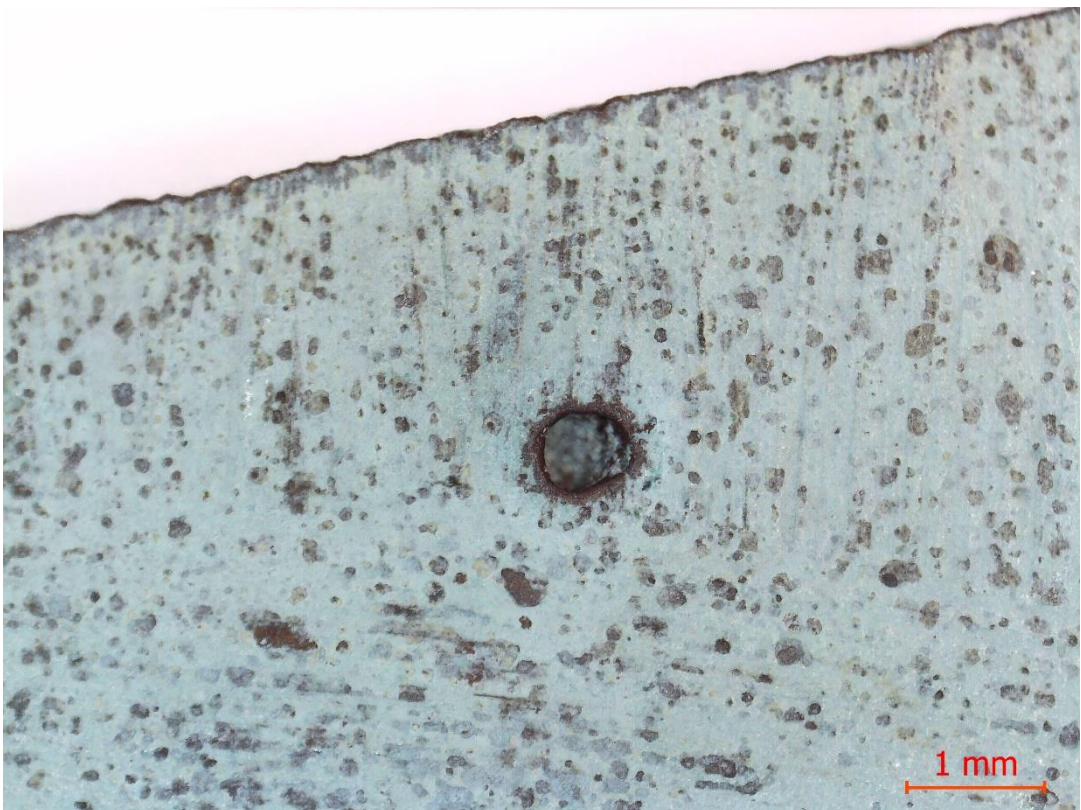


Рис. 60. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

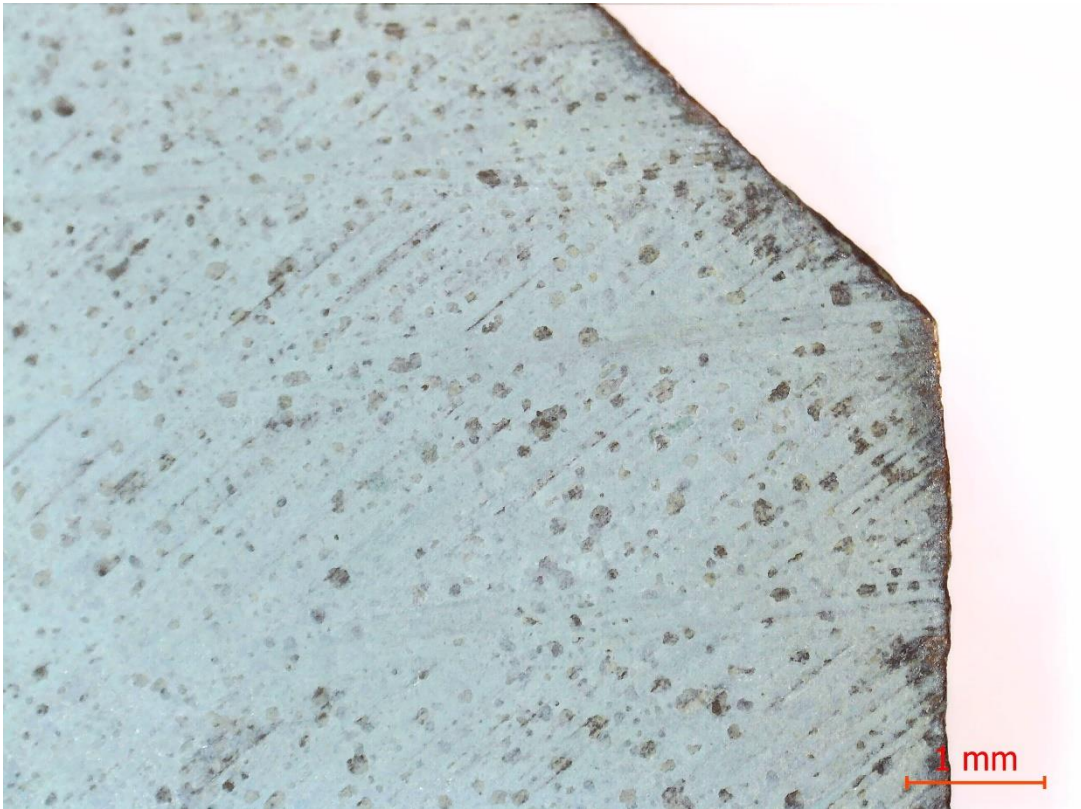


Рис. 61. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 62. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 63. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 64. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

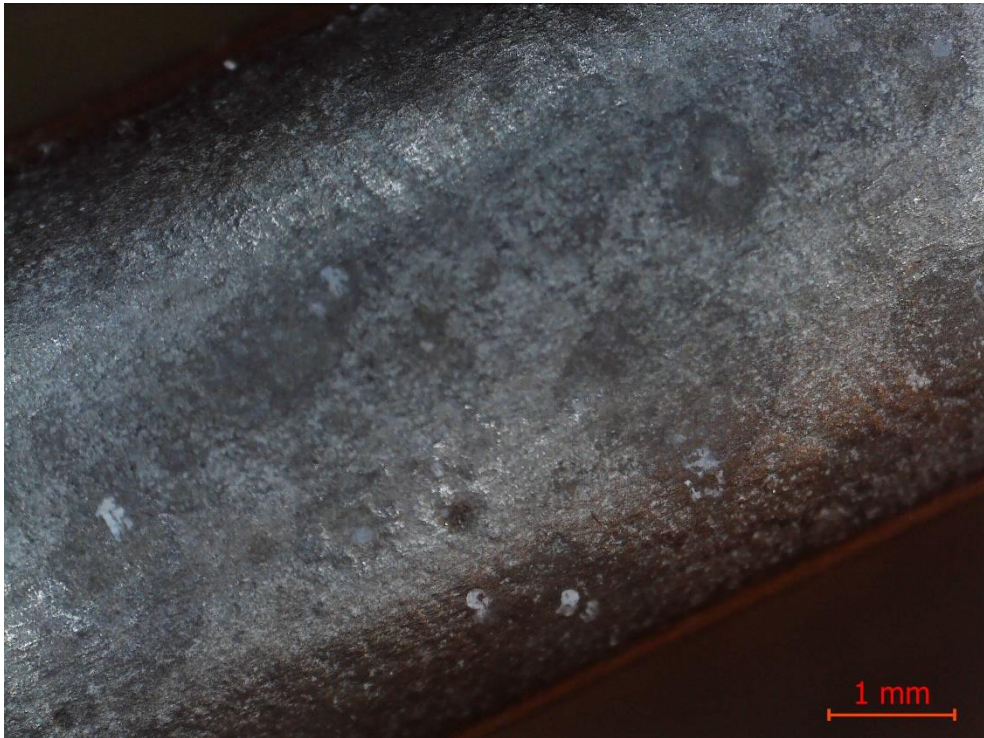


Рис. 65. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

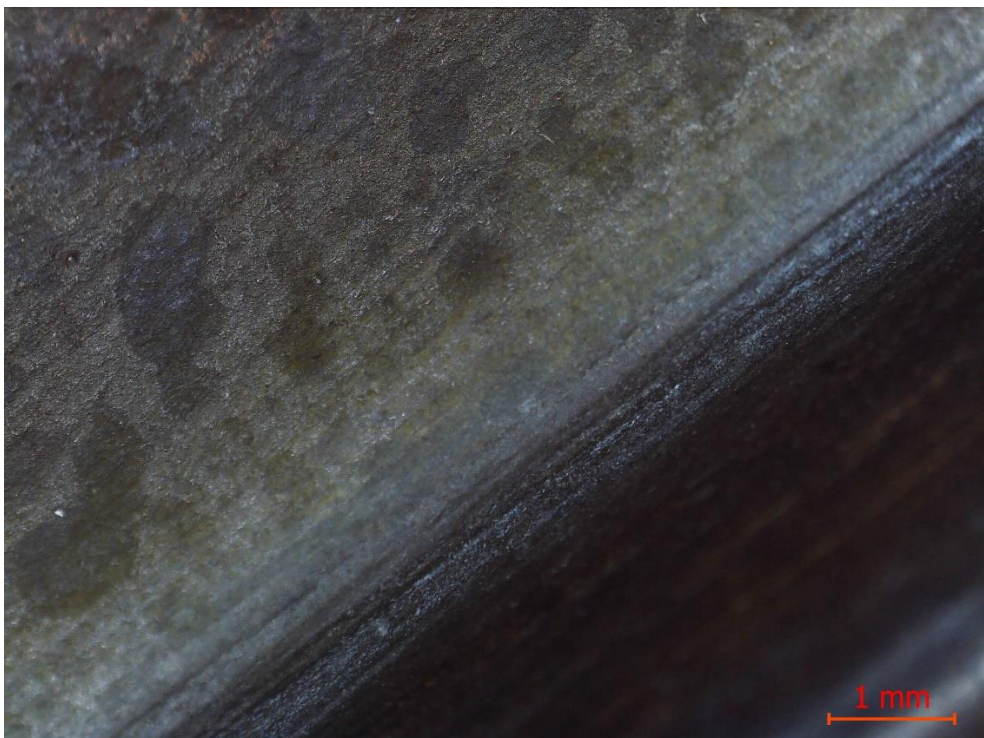


Рис. 66. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.



Рис. 67. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.



Рис. 68. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

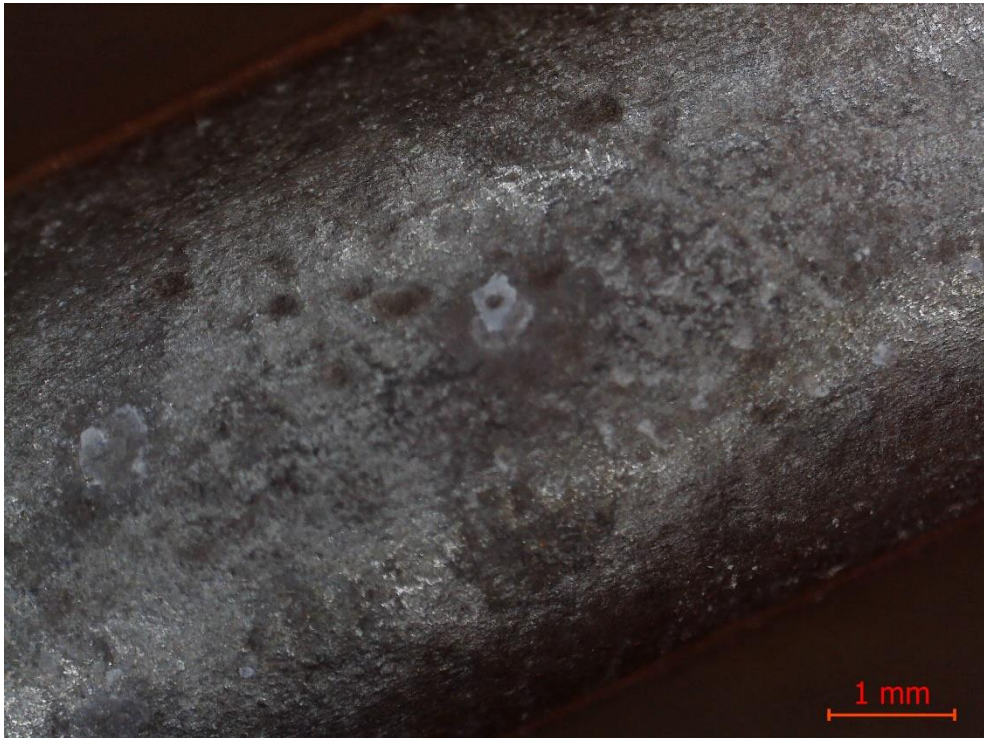


Рис. 69. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.



Рис. 70. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

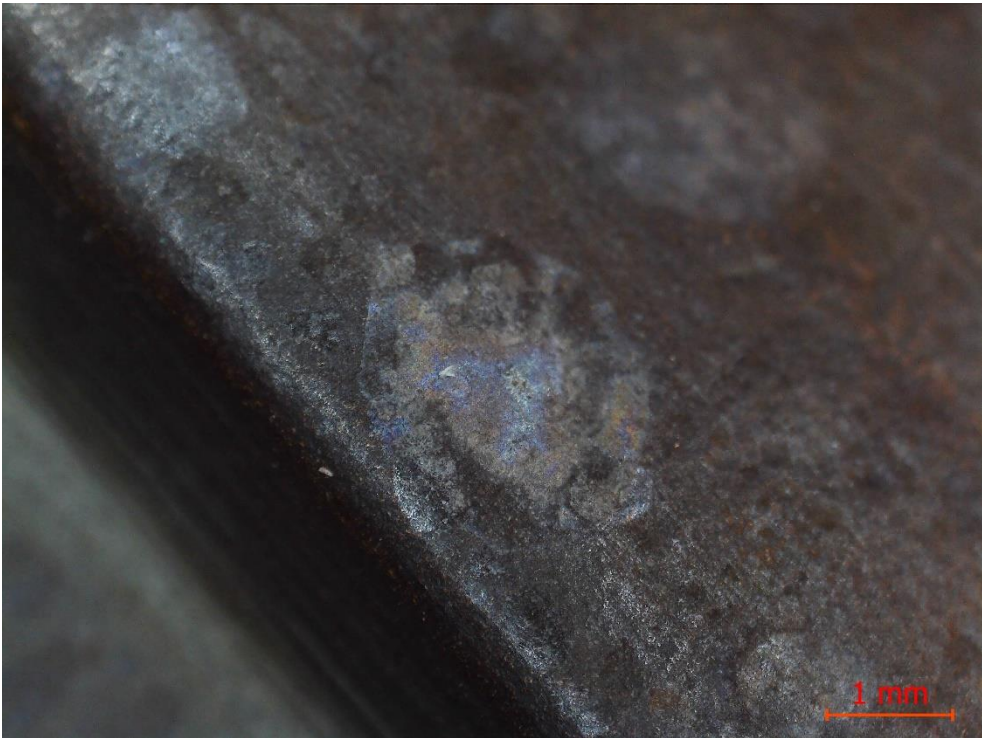


Рис. 71. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

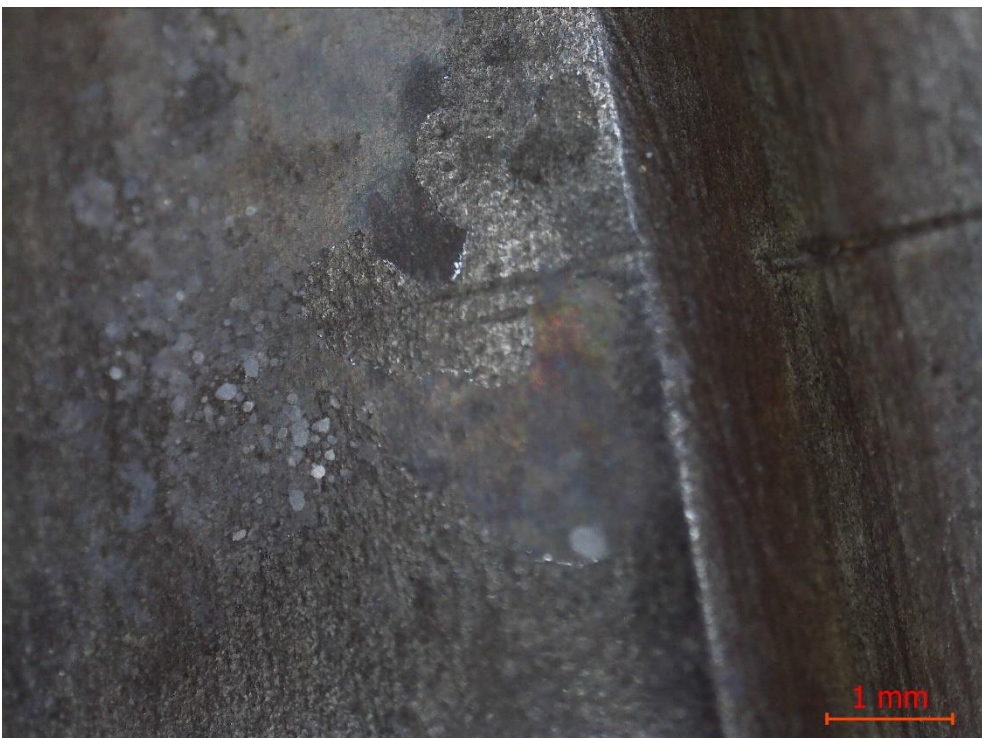


Рис. 72. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.



Рис. 73. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН).

После проведения испытания.

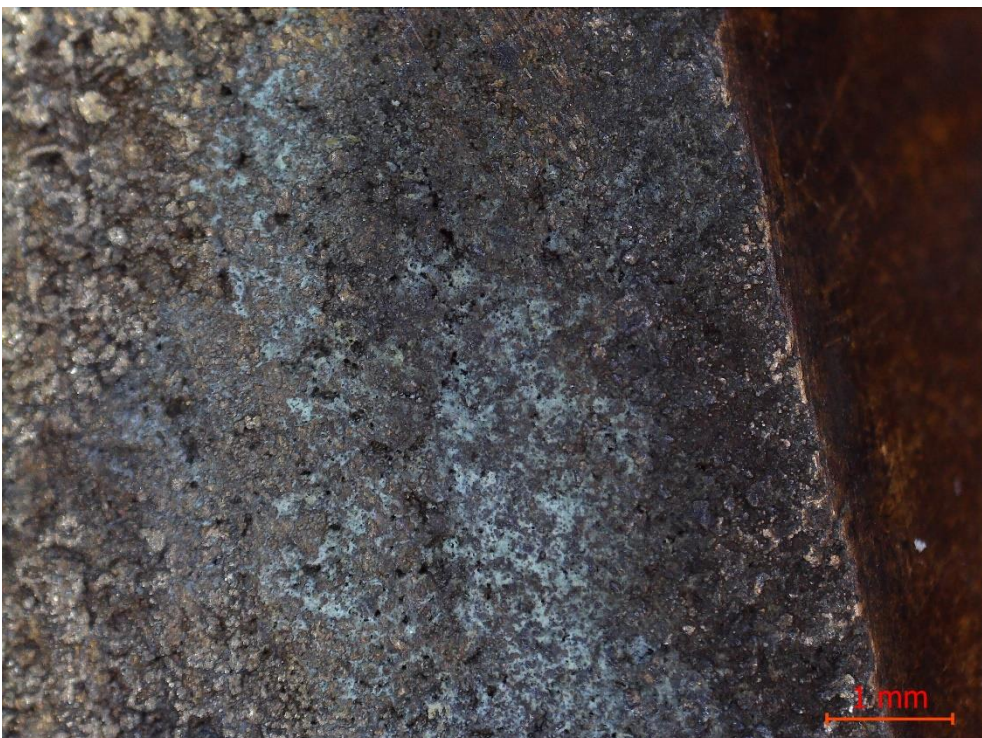


Рис. 74. Обратная поверхность образца №4.

После проведения испытания.



Рис. 75. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

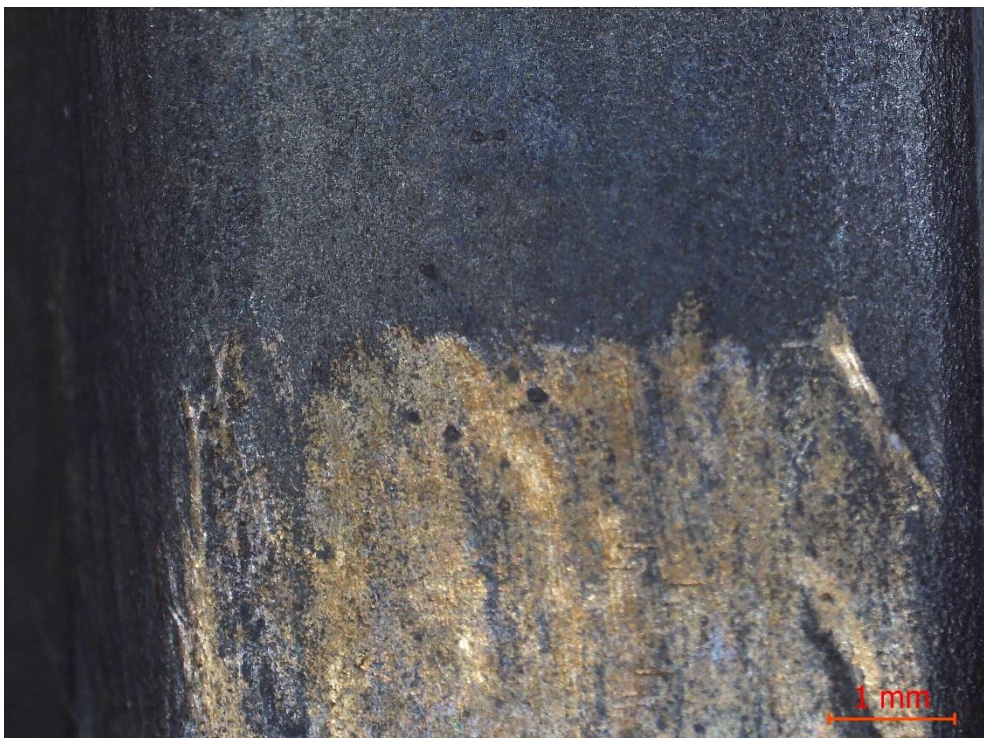


Рис. 76. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом холодного газодинамического напыления (ХГН). Место отбора пробы патины (18.04.2024). После проведения испытания.

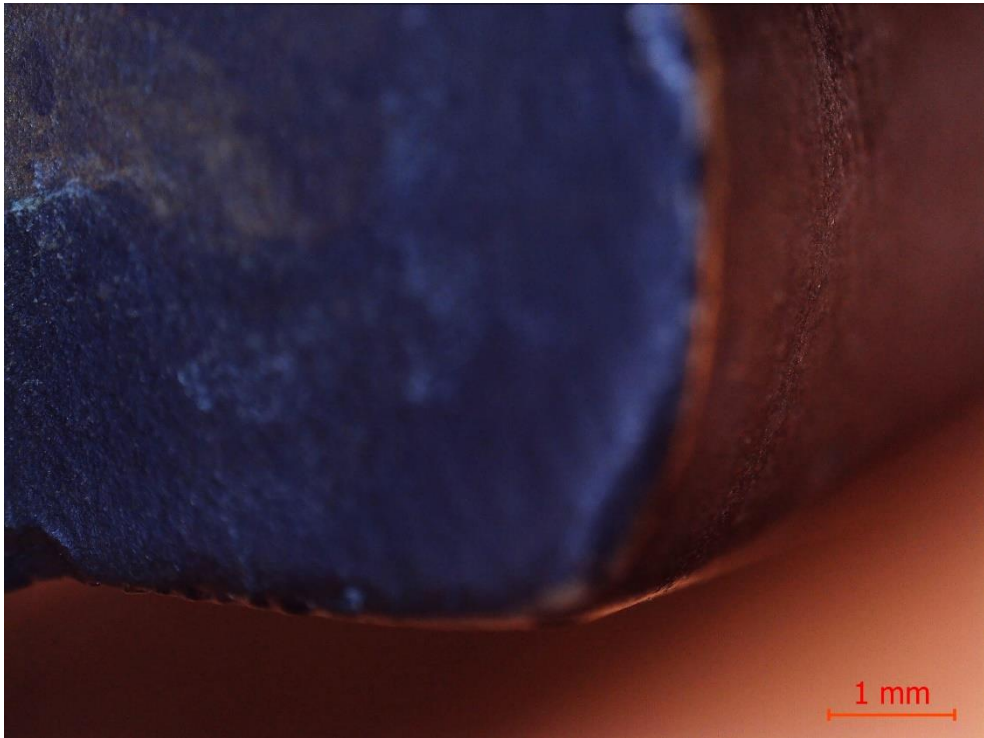


Рис. 77. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

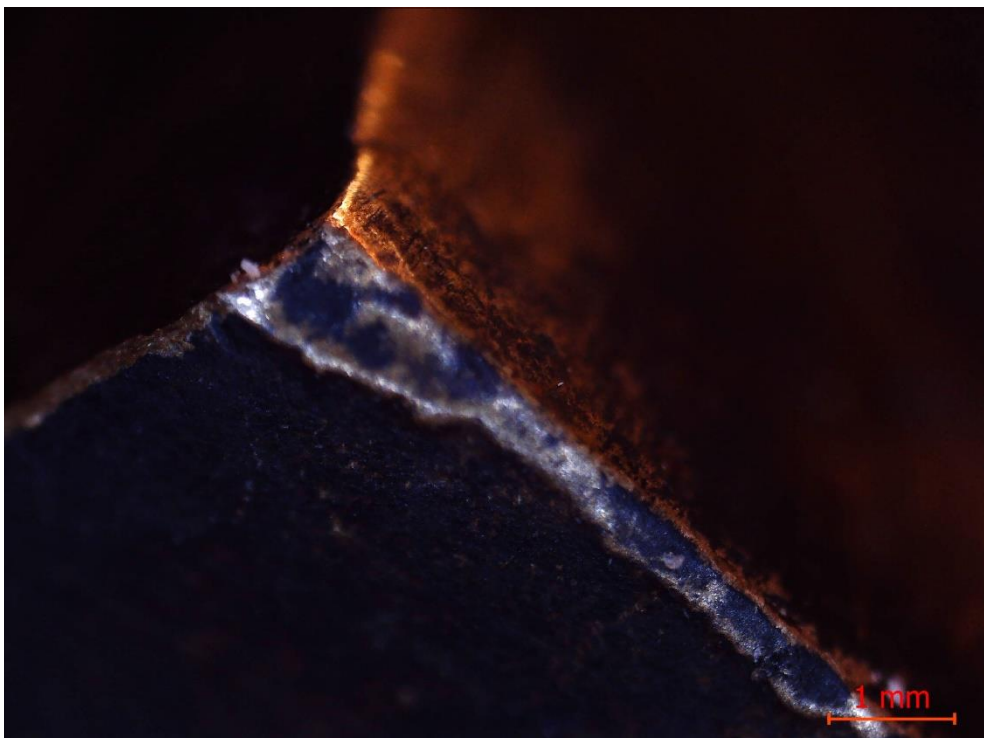


Рис. 78. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

Повторный отбор проб, с последующей отправкой в лабораторию на исследования рентгеноструктурного анализа (РСА)

Для осуществления данного этапа работы понадобились те же материалы и инструменты, используемые при первом отборе проб патины перед проведением исследования: стекло предметное (1,0-1,2 мм, «Микромед»), скальпель, ветошь, скотч (Рис.26).

Повторный отбор проб образцов искусственной патины осуществлялся механическим методом, при помощи скальпеля, аккуратно, не повреждая поверхности металла. В последствии частички патины были герметично упакованы между двумя пластинами предметного стекла (1,0-1,2мм, «Микромед») и промаркированы для дальнейших лабораторных исследований.

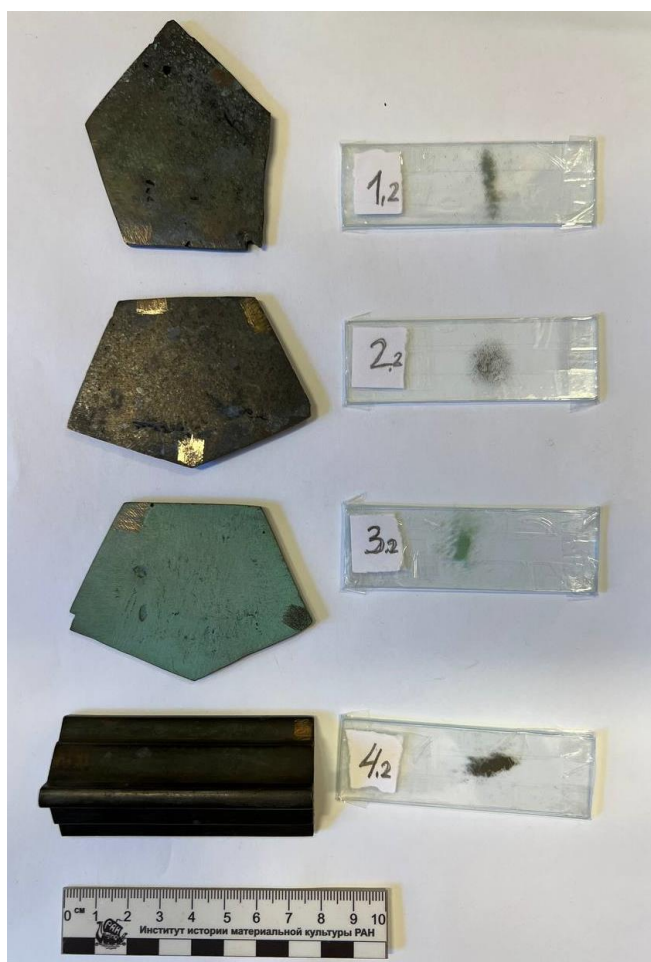


Рис. 79. Отобранные образцы искусственной патины.

После проведения исследования.

Выводы

Данное испытание воздействия агрессивной искусственно воссозданной городской среды на искусственно созданную патину (химическое патинирование и метод нанесения холодного газодинамического напыления (ХГН)) проводимое на четырех образцах методом имитации агрессивной окружающей городской среды, посредством помещения образцов во влажную камеру, с применением повторяющегося распыления состава «Кислотный дождь» (Серная кислота (H_2SO_4 (96%)), Аммоний сернокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Натрий сернокислый (Na_2SO_4), Азотная кислота (HNO_3), Натрий азотнокислый (NaNO_3 (70%)), Натрий хлористый (NaCl)) показало, что без дополнительной защиты памятники на открытом воздухе покрытые подобной патиной со временем могут довольно быстро изменить свой внешний вид. Такую динамику показали образцы № 1, № 2 (химический метод патинирования), № 4 (метод холодного газодинамического напыления (ХГН)).

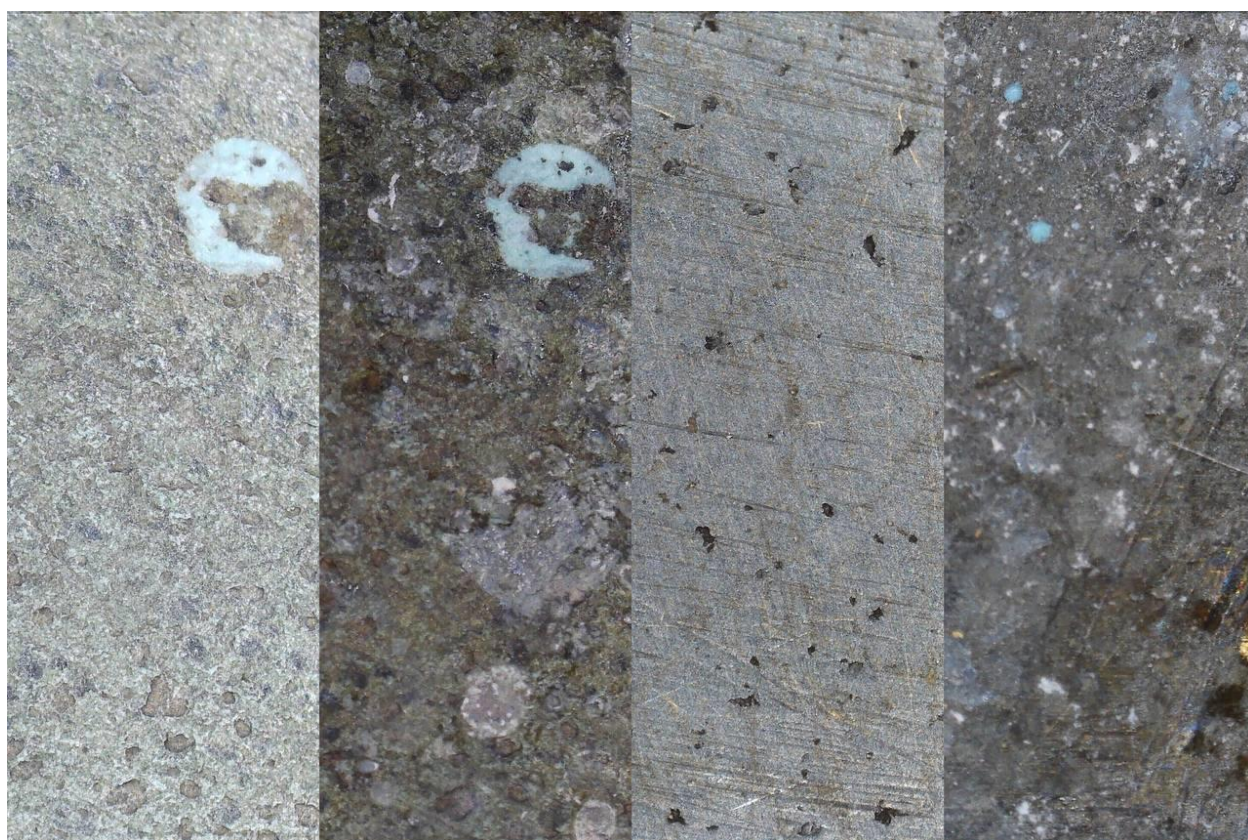


Рис. 80. Динамика изменения поверхности на образцах № 1, № 2
(химический метод патинирования)

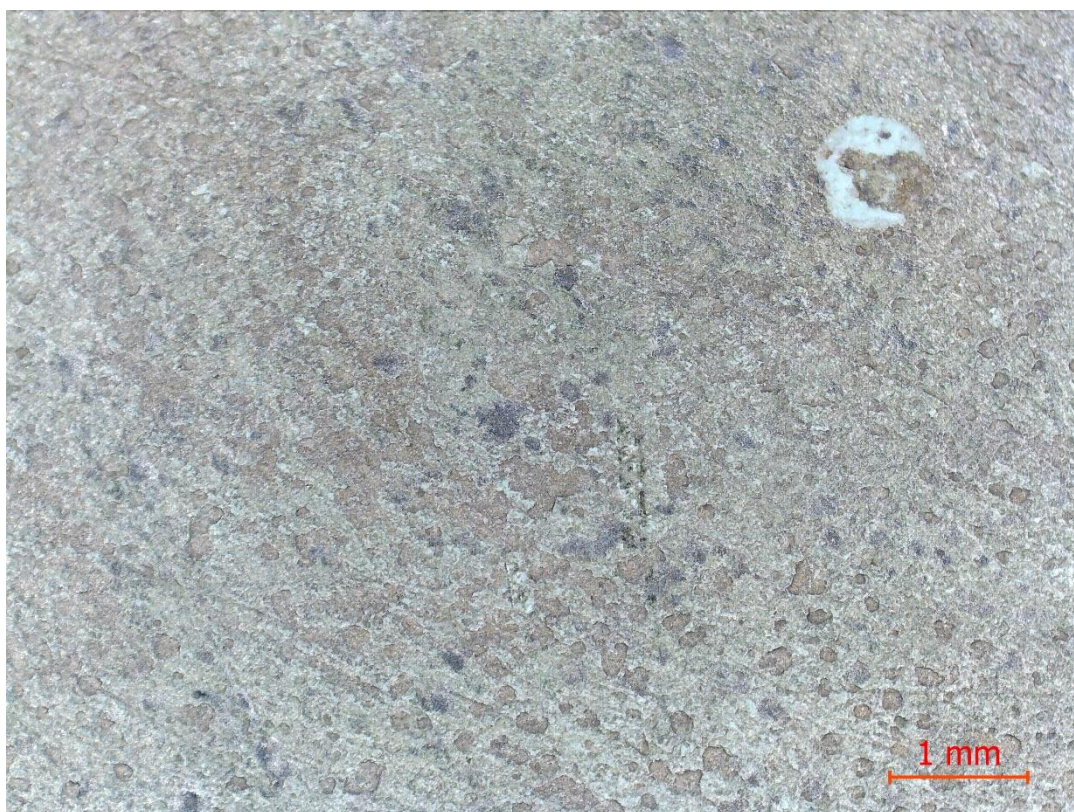


Рис. 81. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

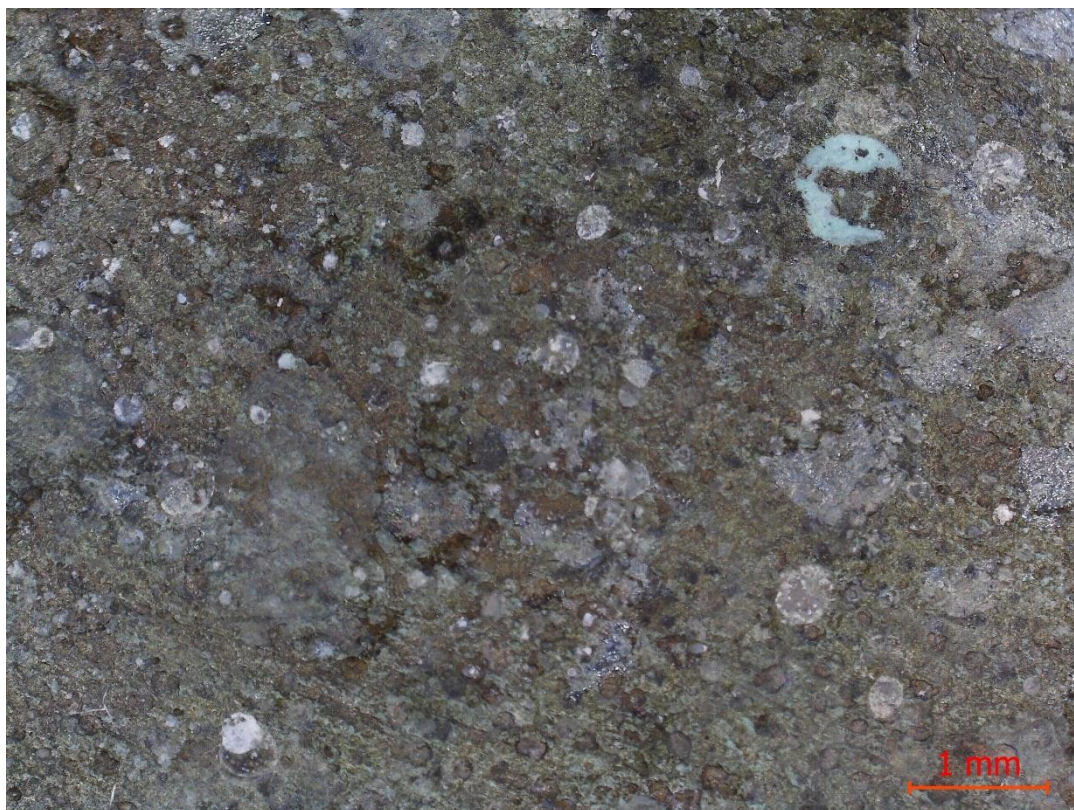


Рис. 82. Поверхность образца №1 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

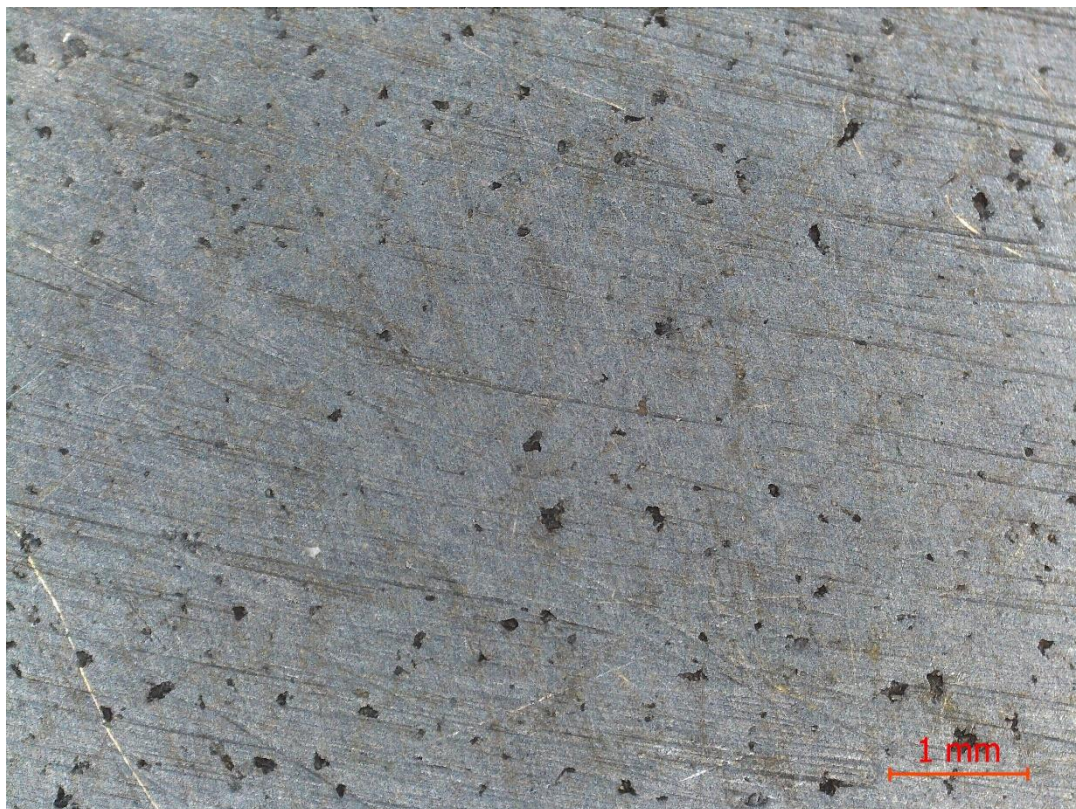


Рис. 83. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

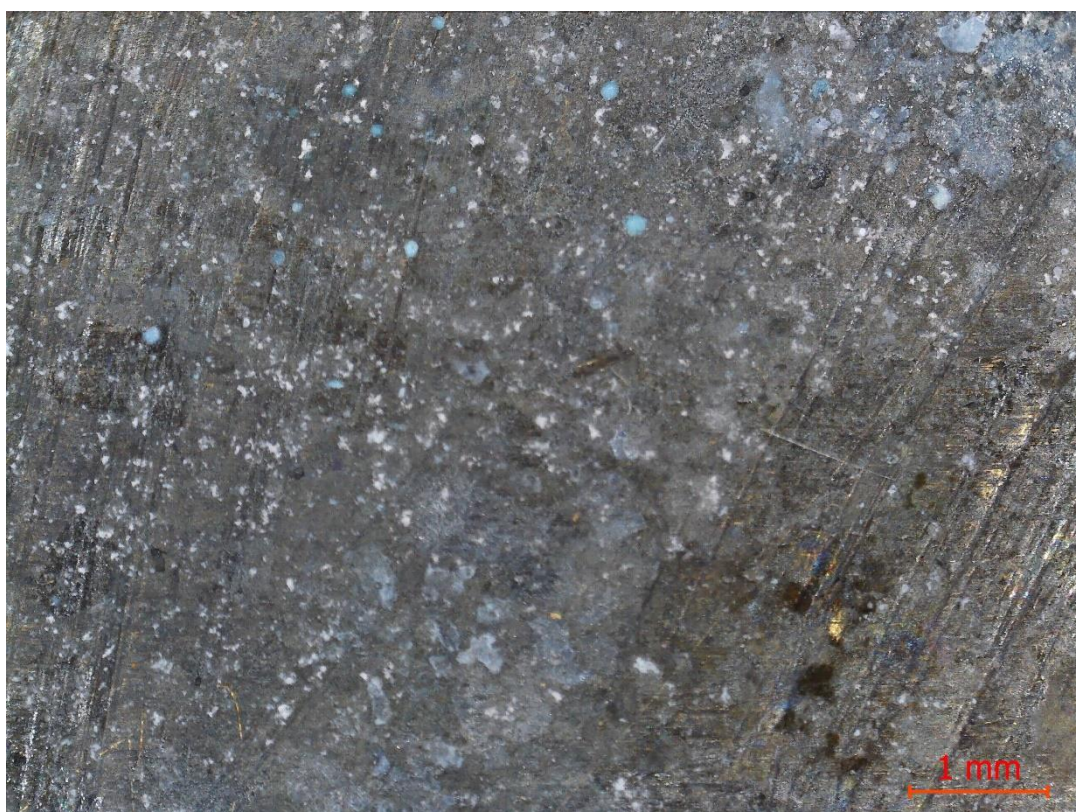


Рис. 84. Поверхность образца №2 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 85. Динамика изменения поверхности на образце № 4 (метод холодного газодинамического напыления (ХГН)).

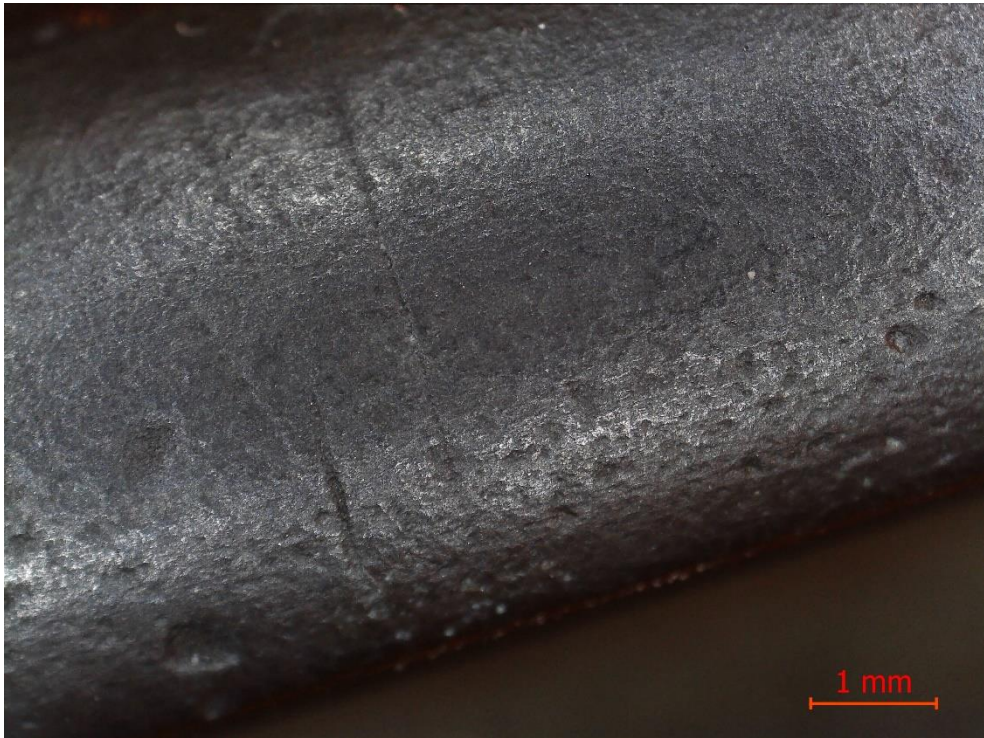


Рис. 86. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
До проведения испытания.



Рис. 87. Поверхность образца №4 искусственного патинирования методом
холодного газодинамического напыления (ХГН).
После проведения испытания.

На образцах №2 (химический метод патинирования) и №4 (метод холодного газодинамического напыления (ХГН)), в следствие фиксации поверхности всех образцов, наблюдаются очаги цвета побежалости⁴¹ металла.

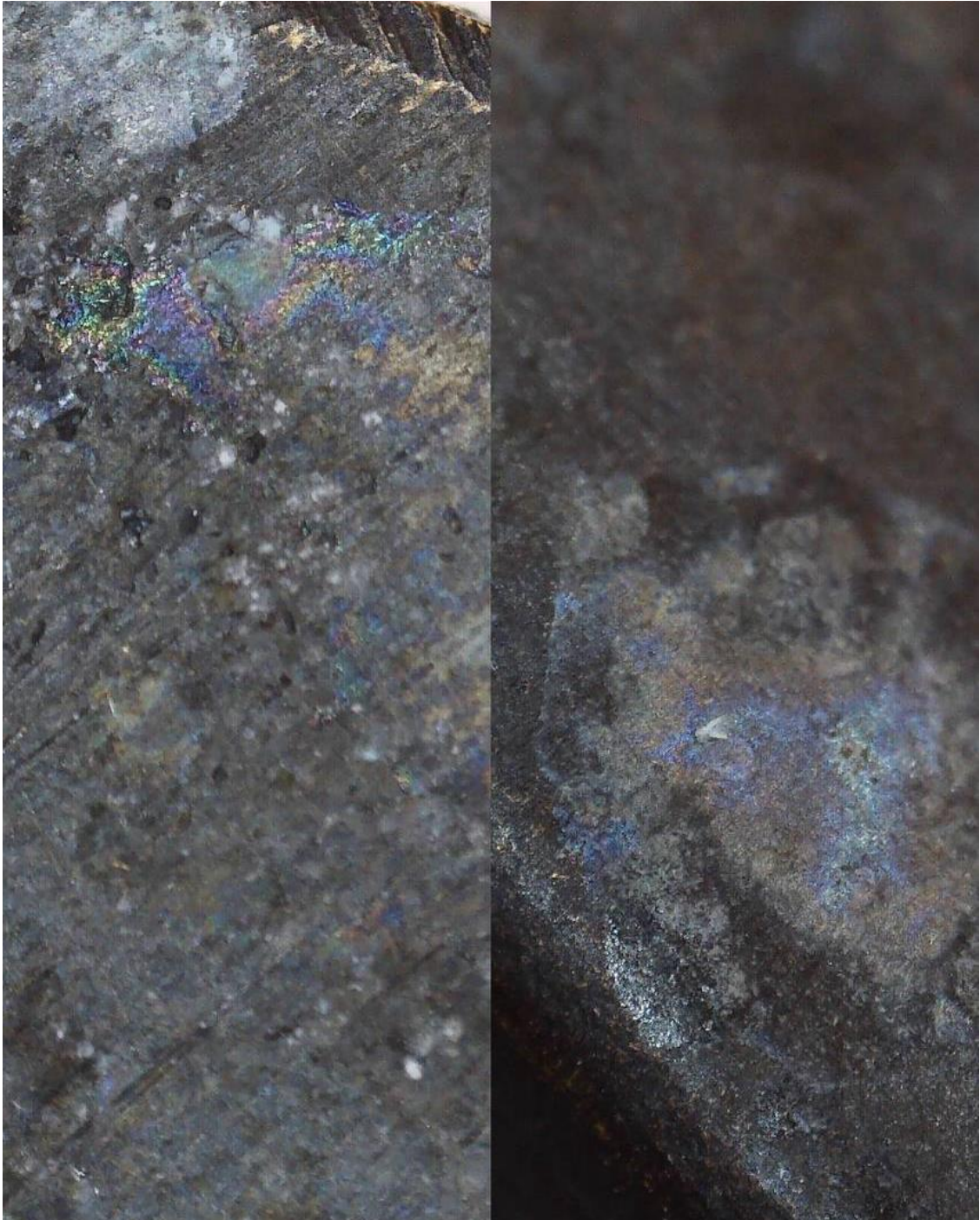


Рис. 88. Очаги цвета побежалости металла на образцах химического патинирования №2 и №4. После проведения испытания.

⁴¹ Цвета побежалости - радужные цвета, образующиеся на гладкой поверхности металла или минерала в результате образования тонкой прозрачной поверхностной окисной плёнки (которую называют побежалостью) и интерференции света в ней.

Наиболее стабильные результаты, в следствие визуального обследования показал образец №3 (химический метод патинирования), где какие-либо изменения на протяжении проведения всего испытания менее заметны. Более широкую картину могут дать дальнейшие результаты исследования рентгеноструктурного анализа (РСА).

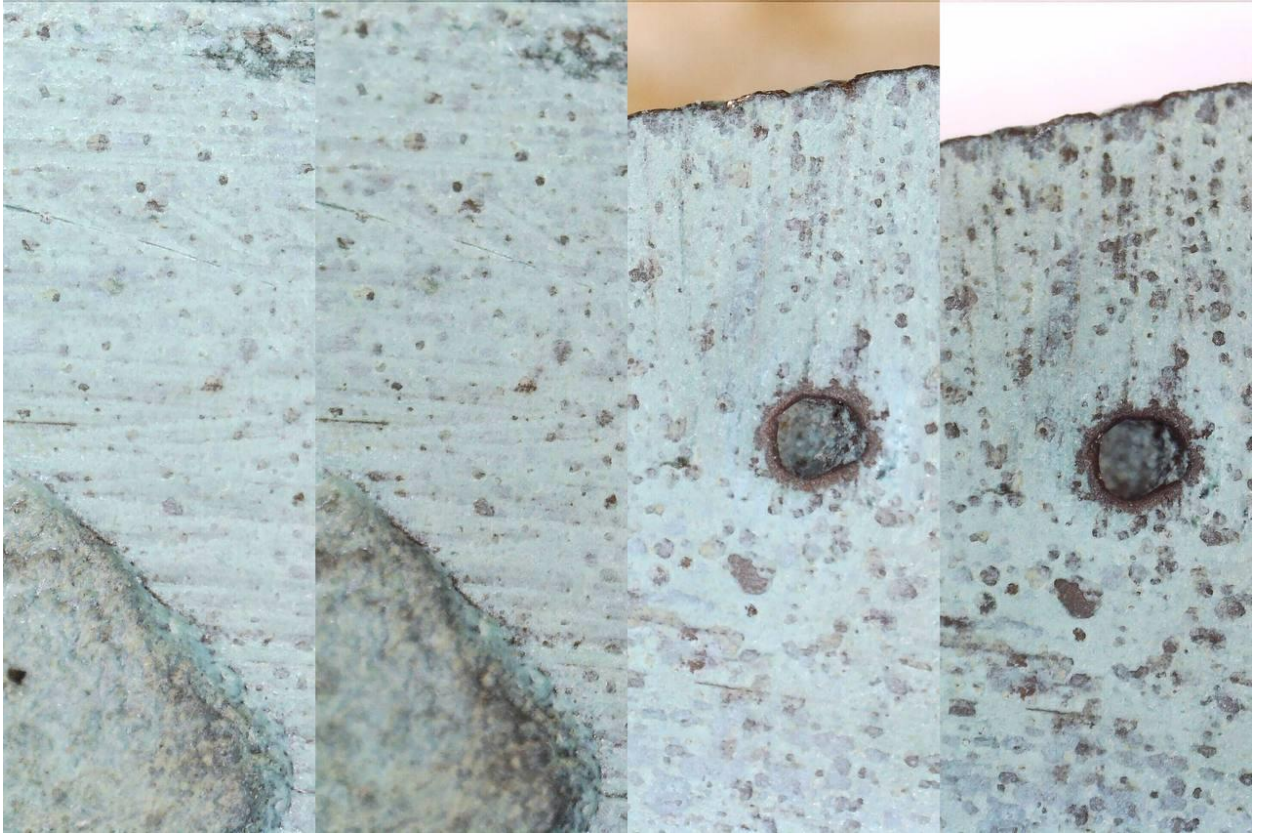


Рис. 89. Динамика изменения поверхности на образце № 3 (химический метод патинирования)



Рис. 90. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

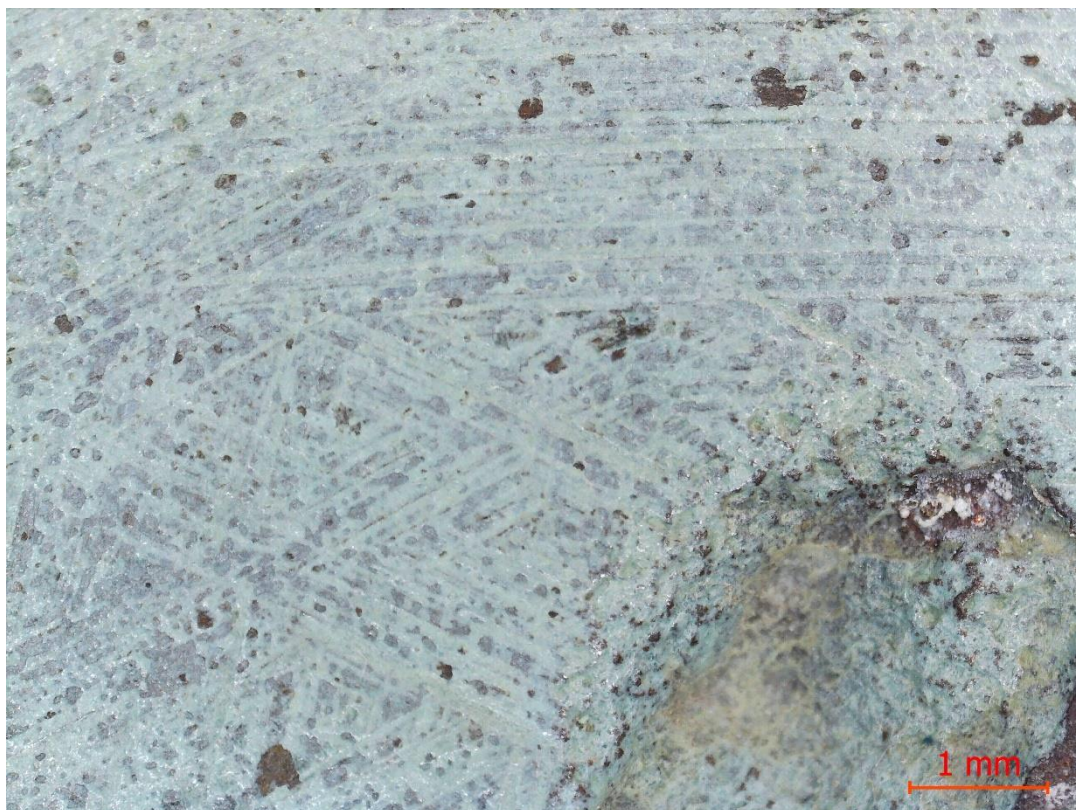


Рис. 91. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

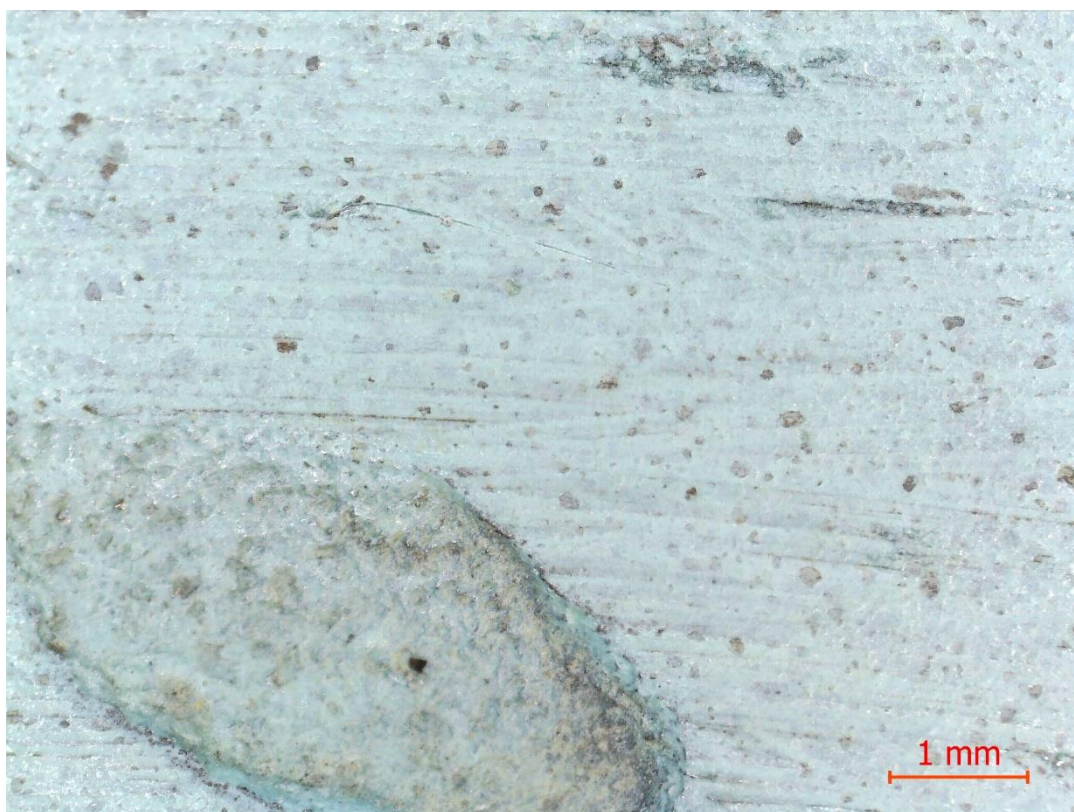


Рис. 92. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

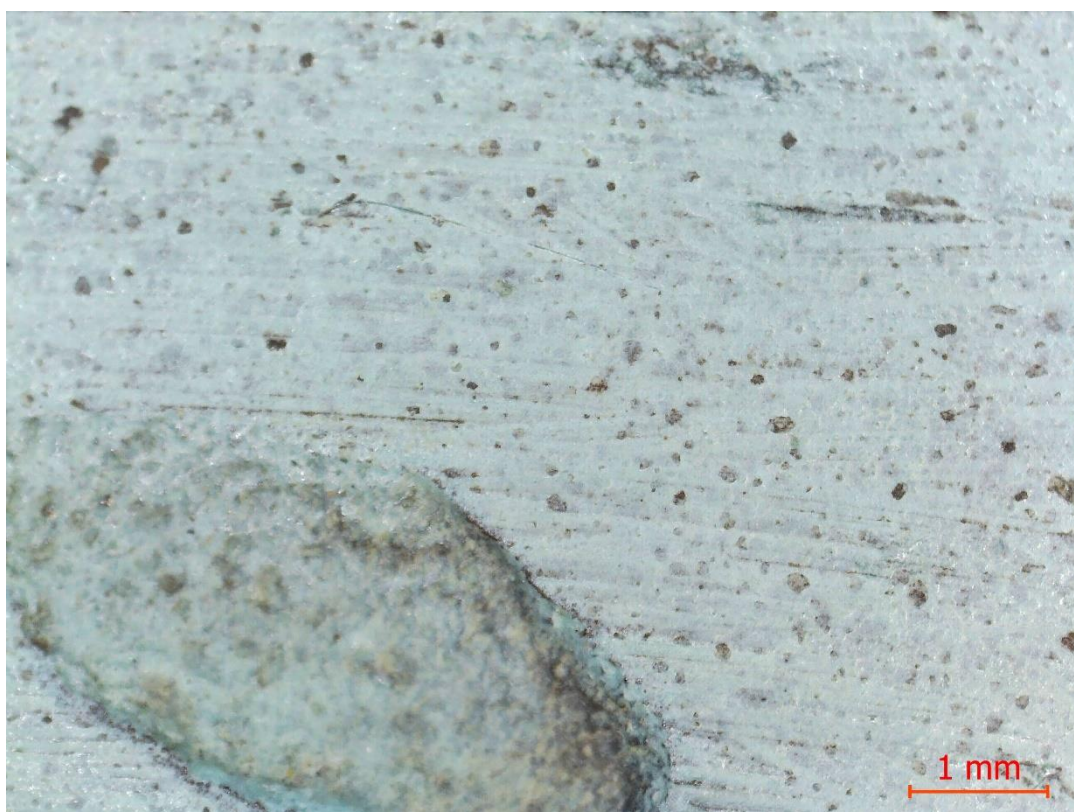


Рис. 93. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

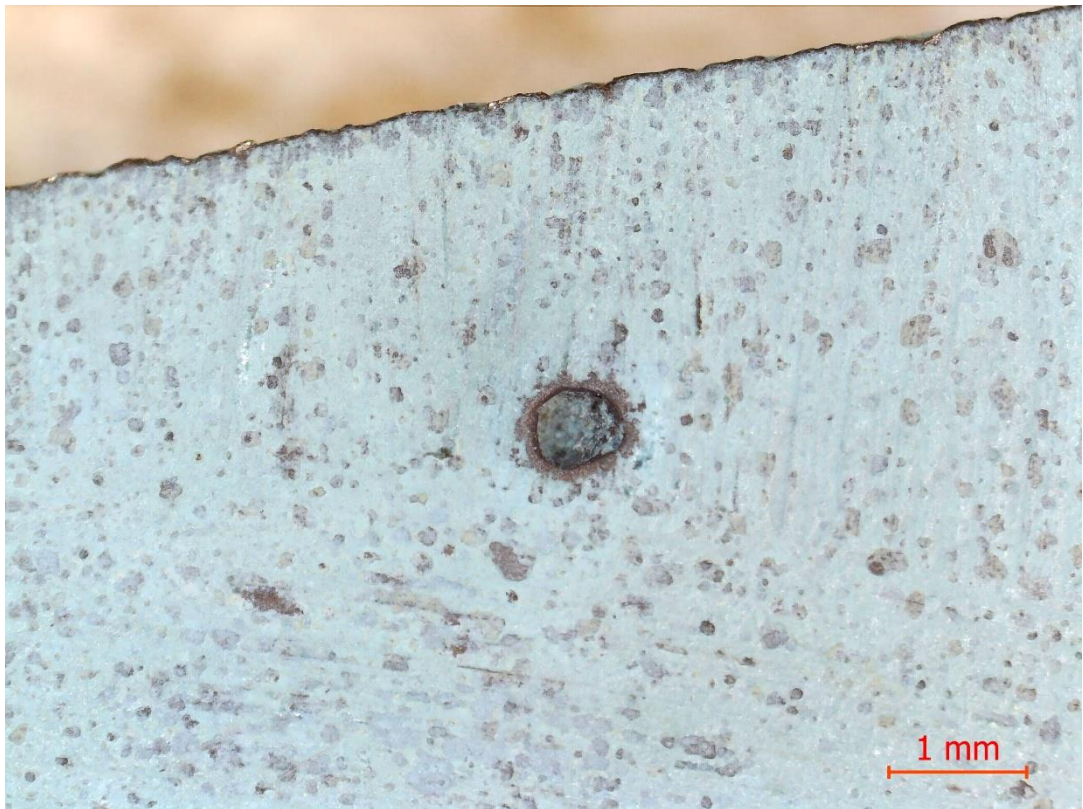


Рис. 94. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.

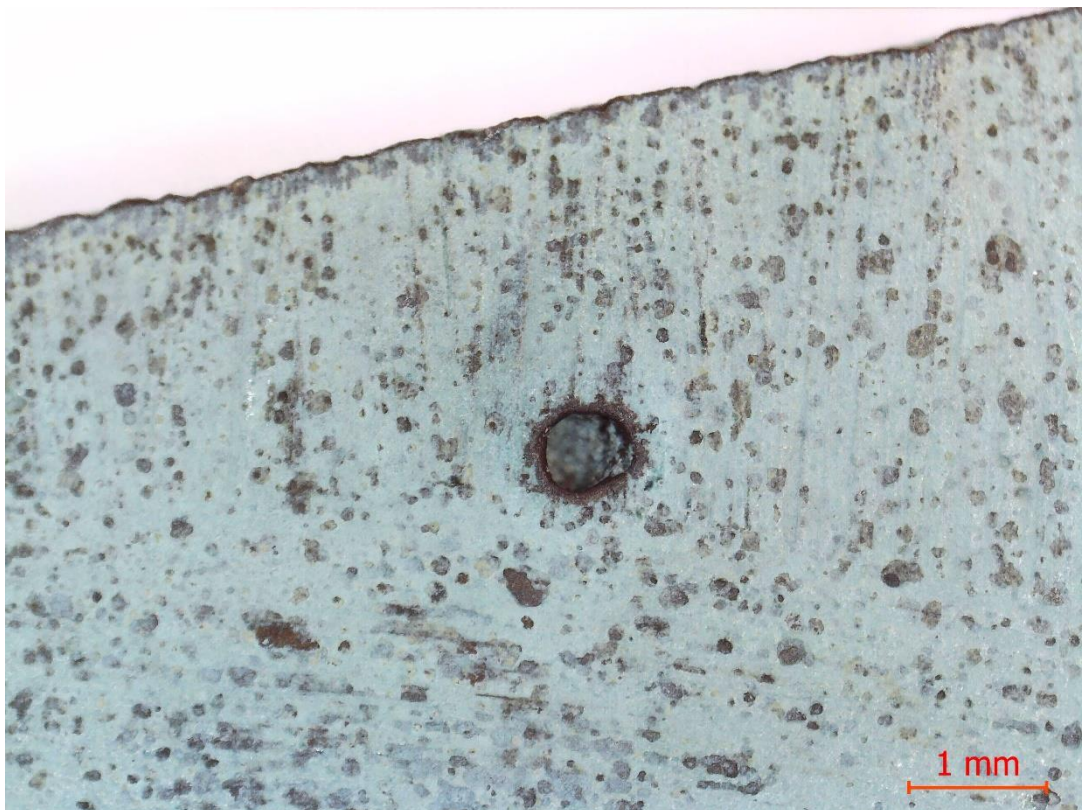


Рис. 95. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.



Рис. 96. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. До проведения испытания.



Рис. 97. Поверхность образца №3 искусственного патинирования химическим методом. После проведения испытания.

Данное испытание, с учетом визуального обследования, также показало, что памятники, находящиеся во влажной среде современного города, особенно, в загрязненной атмосфере, нуждаются в дополнительной защите, регулярном реставрационном мониторинге, промывке и дополнительной консервационной обработке (консервационный состав с добавлением ингибитора коррозии) для продления надлежащего вида памятника.

ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБ ПАТИНЫ С ПАМЯТНИКОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА ПОСРЕДСТВОМ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗАТОРА (РФА)

Лабораторное исследование проводилось совместно с Научно-исследовательской лабораторией Московского музея современного искусства (НИЛ ММСИ) и Государственным музеем городской скульптуры (ГМГС) в рамках данной диссертационной работы.

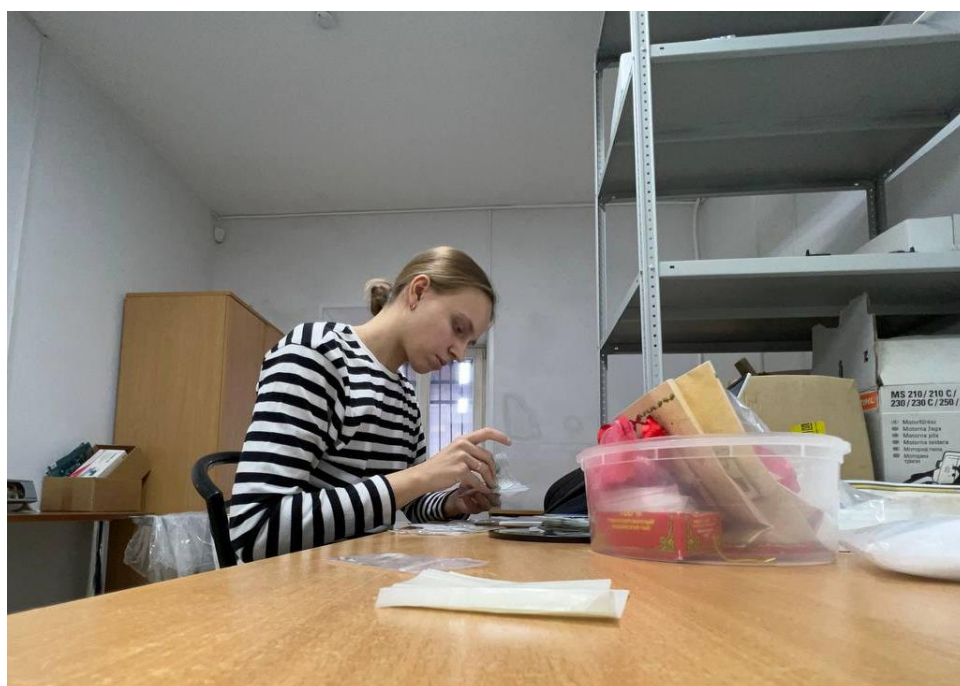
Научно-исследовательская лаборатория ММСИ — один из лучших центров исследования предметов искусства в России. Помимо работы с произведениями из собственной коллекции Московского музея современного искусства, мы проводим научные исследования совместно с Государственной Третьяковской галереей, ГМИИ имени А.С. Пушкина и множеством государственных и частных музеев.

НИЛ ММСИ проводит технико-технологические исследования предметов искусства, что позволяет решать различные задачи, начиная определением набора материалов и технологических приемов, заканчивая проведением хронологических оценок нижней границы времени создания предмета.

В свою очередь, Государственный музей городской скульптуры (ГМГС) регулярно ведет мониторинг состояния памятников Санкт-Петербурга, а также широко применяет комплексный подход к сохранению произведений монументального искусства: наблюдение, оценка состояния и прочности

конструктивных элементов, меры по профилактике и полная, научно-обоснованная реставрация, включающая обследование, экспертизы с целью выявления причин разрушения и разработку методов и технологий их устранения.

В ходе подготовки к проведению лабораторных исследований за последние два года было отобрано более 50-ти образцов патины с разных памятников Санкт-Петербурга, в последствие упакованы в отдельные специальные файлы и промаркированы.



Подготовка образцов проб патины к проведению лабораторных исследований с применением рентгенофлуоресцентным анализатором (РФА).



Пробы патины с памятников Санкт-Петербурга.

В данном отчете мы рассмотрим три исследуемых памятника:

1. Памятник А.С. Пушкину на пл. Искусств;
2. Памятник С.М. Кирову;
3. Памятник Н.А. Добролюбову.

Лабораторные исследования проводились спектроскопическим методом исследования вещества, с целью получения элементного состава исследуемого вещества. С помощью него могут быть найдены различные элементы от бериллия до урана. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением.

Памятник А.С. Пушкину на пл. Искусств

Элементы	Содержание, %	
	П22.4	П2
Al алюминий	2.401	-
S сера	3.853	4.252
Pb свинец	3.874	3.991
Si кремний	10.882	4.423
Cu медь	35.871	67.202
Ca кальций	6.114	0.623
Fe железо	5.417	1.744
Zn цинк	1.584	1.612
Ba барий	7.142	-
Sn олово	-	5.909

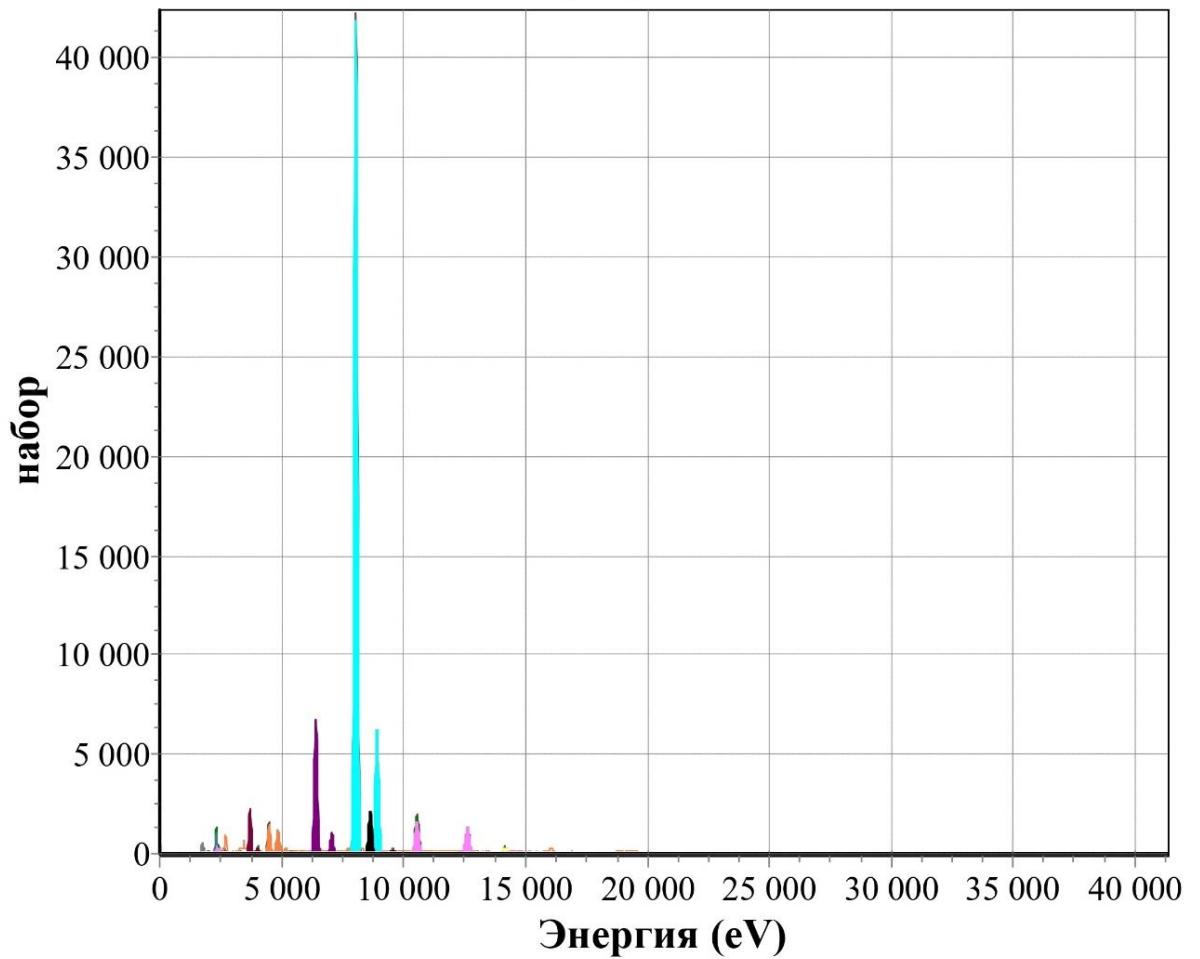
В результате лабораторных исследований в двух пробах патины выявлено присутствие меди (Cu), причем в пробе П2 содержание меди практически вдвое больше чем в пробе П22.4.

То же сильное различие в процентном содержании наблюдается в присутствии кремния (Si) практически вдвое больше в пробе П22.4 относительно пробы П2. Аналогично: кальций (Ca), железо (Fe).

Кроме того, в незначительном примесном количестве выявлено присутствие в пробе цинка (Zn), который, вероятнее всего, является природной примесью.

Отсутствуют (П22.4/ П2): Sn(олово)/ Al(алюминий), Ba(барий).

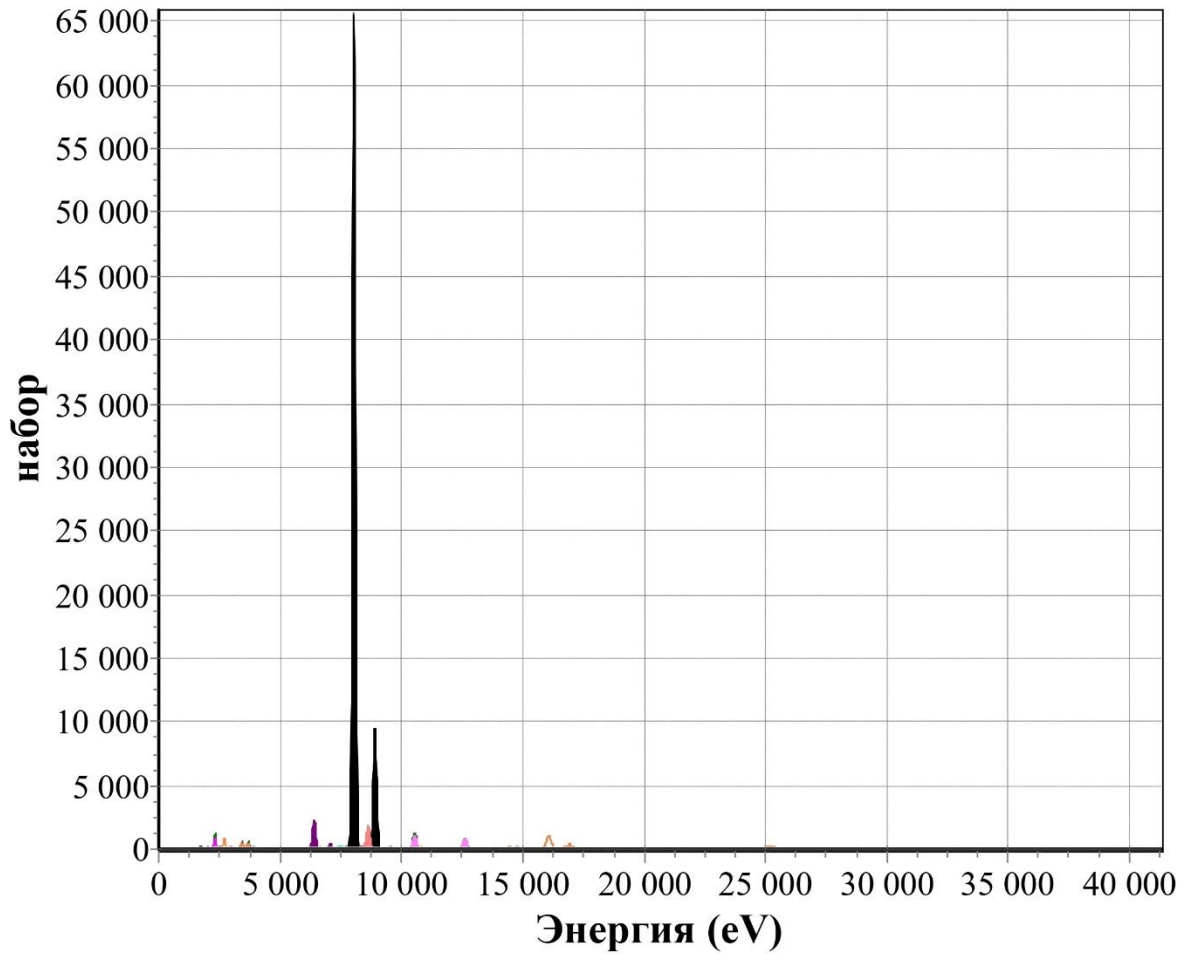
Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно
Al алюминий	2.401	0.529	Si кремний	10.882	0.661	P фосфор	0.867	0.118
S сера	3.853	0.159	K калий	0.108	0.025	Ca кальций	6.114	0.152
Ti титан	0.057	0.011	Cr хром	0.138	0.013	Fe железо	5.417	0.069
Ni никель	0.032	0.005	Cu медь	35.871	0.175	Zn цинк	1.584	0.035
As мышьяк	0.287	0.016	Sr стронций	0.315	0.015	Ba барий	7.142	0.141
Pb свинец	3.874	0.061						

Образец пробы патины с памятника А.С. Пушкину на пл. Искусств (П22.4 МПР)

Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно
Si кремний	4.423	0.485	P фосфор	1.094	0.147	S сера	4.252	0.186
K калий	0.473	0.058	Ca кальций	0.623	0.053	Ti титан	0.080	0.014
V ванадий	0.041	0.009	Mn марганец	0.019	0.004	Fe железо	1.744	0.038
Co кобальт	0.014	0.003	Ni никель	0.273	0.016	Cu медь	67.202	0.263
Zn цинк	1.612	0.039	As мышьяк	0.191	0.016	Sn олово	5.909	0.170
Pb свинец	3.991	0.076						

Образец пробы патины с памятника А.С. Пушкину на пл. Искусств (П2 МПР)

Памятник С.М. Кирову

Элементы	Содержание, %		
	K22.2	K22.3	K22.4
Al алюминий	1.781	1.698	1.458
S сера	4.697	4.834	5.126
Pb свинец	1.954	1.085	-
Si кремний	4.927	3.938	4.957
Cu медь	64.663	60.667	66.371
Na натрий	-	4.976	-
Fe железо	3.387	3.094	3.215
Ca кальций	-	0.996	1.142
Sn олово	4.735	4.921	4.578

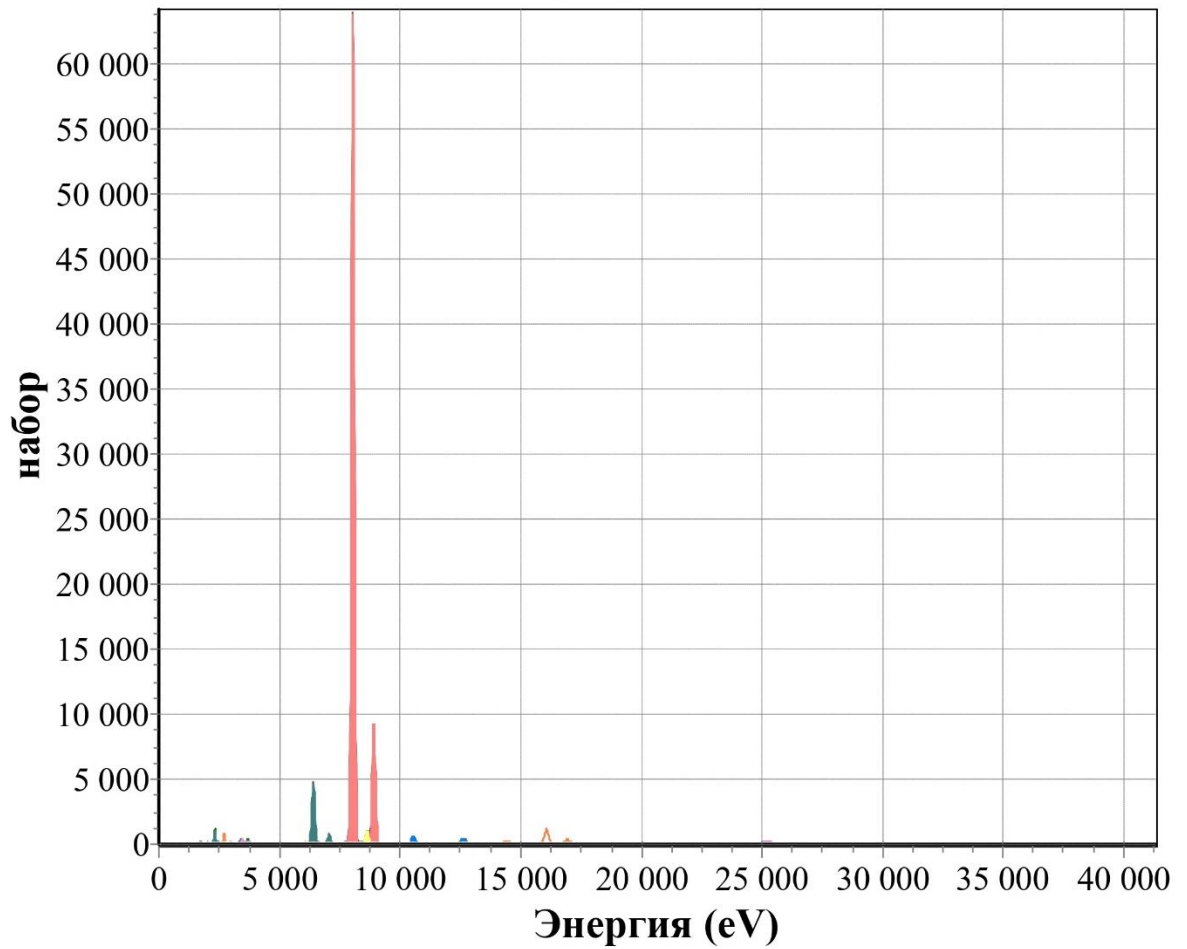
В результате лабораторных исследований в трех пробах патины выявлено, что практически все элементы находятся в небольшом расхождении по процентному содержанию относительно друг друга.

Содержание меди(Cu) во всех трех пробах патины, относительно других элементов, превышает в среднем в десять раз.

Что интересно, только в пробе K22.3 присутствуют все элементы из выше составленной таблицы, а образцы K22.2 и K22.4 объединяет отсутствие натрия(Na).

Отсутствуют (K22.2/ K22.4): Na(натрий), Ca(кальций)/ Pb(свинец), Na(натрий).

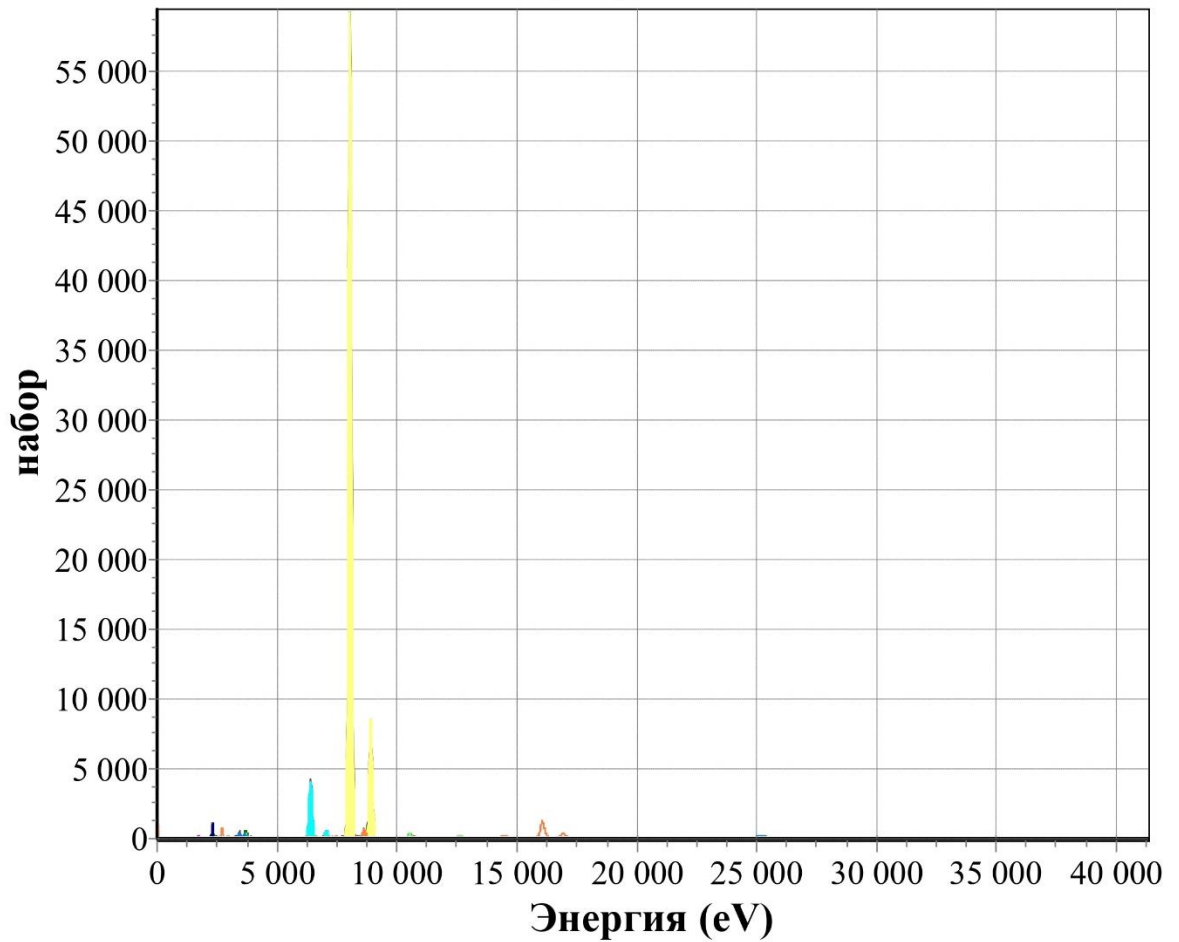
Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно
Al алюминий	1.781	0.533	Si кремний	4.927	0.514	P фосфор	0.944	0.138
S сера	4.697	0.195	K калий	0.480	0.057	Ca кальций	0.267	0.034
Ti титан	0.171	0.020	V ванадий	0.048	0.009	Mn марганец	0.048	0.007
Fe железо	3.387	0.052	Co кобальт	0.032	0.005	Ni никель	0.081	0.009
Cu медь	64.663	0.256	Zn цинк	0.905	0.029	As мышьяк	0.151	0.014
Sn олово	4.735	0.148	Pb свинец	1.954	0.052			

Образец пробы патины с памятника С.М. Кирову (К22.2)

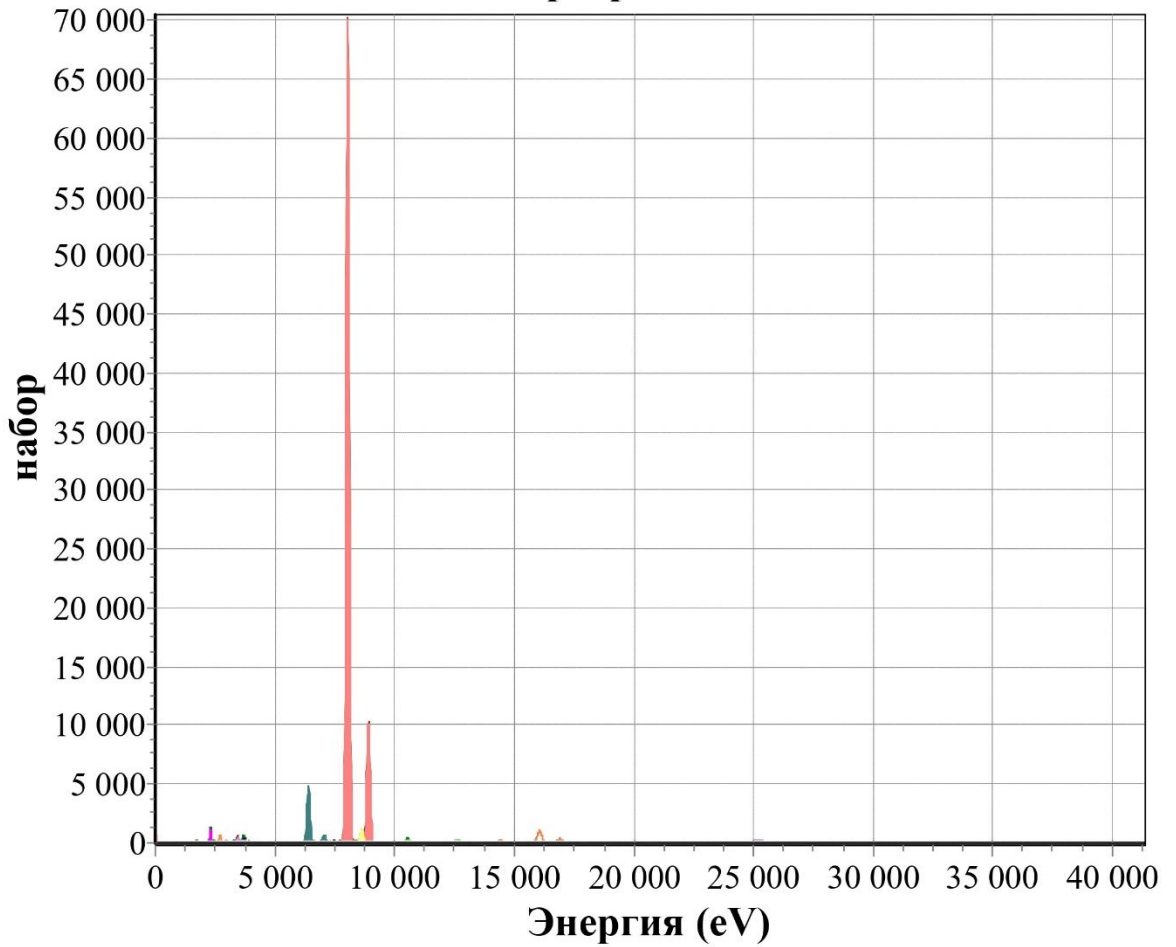
Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс.погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс.погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс.погрешно
Na натрий	4.976	5.314	Al алюминий	1.698	0.530	Si кремний	3.938	0.468
P фосфор	0.701	0.120	S сера	4.834	0.200	K калий	0.748	0.072
Ca кальций	0.996	0.066	Ti титан	0.128	0.018	V ванадий	0.026	0.007
Mn марганец	0.059	0.008	Fe железо	3.094	0.051	Co кобальт	0.022	0.004
Ni никель	0.108	0.010	Cu медь	60.667	0.250	Zn цинк	0.593	0.024
As мышьяк	0.124	0.013	Sn олово	4.921	0.151	Pb свинец	1.085	0.039

Образец пробы патины с памятника С.М. Кирову (К22.3 МПР)

Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно
Al алюминий	1.458	0.466	Si кремний	4.957	0.497	S сера	5.126	0.196
K калий	0.701	0.066	Ca кальций	1.142	0.067	Ti титан	0.120	0.016
V ванадий	0.028	0.007	Cr хром	0.021	0.005	Mn марганец	0.042	0.006
Fe железо	3.215	0.049	Co кобальт	0.024	0.004	Ni никель	0.095	0.009
Cu медь	66.371	0.251	Zn цинк	0.942	0.029	As мышьяк	0.129	0.013
Sn олово	4.578	0.139	Ba барий	0.101	0.017	Pb свинец	0.929	0.035

Образец пробы патины с памятника С.М. Кирову (К22.4 МПР)

Памятник Н.А. Добролюбову

Элементы	Содержание, %		
	Д1	Д23.2	Д23.1
Mg магний	5.475	-	-
S сера	1.066	3.178	5.841
K калий	7.614	0.614	1.082
Fe железо	2.796	5.267	3.138
Cu медь	52.458	56.503	43.745
Zn цинк	1.261	1.095	3.611
Si кремний	3.954	8.624	7.349
Ca кальций	8.777	0.997	12.684
Pb свинец	2.400	1.556	1.160
Al алюминий	0.393	2.694	1.553
P фосфор	-	1.212	0.216

В результате лабораторных исследований в трех пробах патины выявлено присутствие серы(S), причем в пробе Д23.2 содержание серы практически в три раза больше чем в пробе Д1, а в пробе Д23.1 в пять раз соответственно.

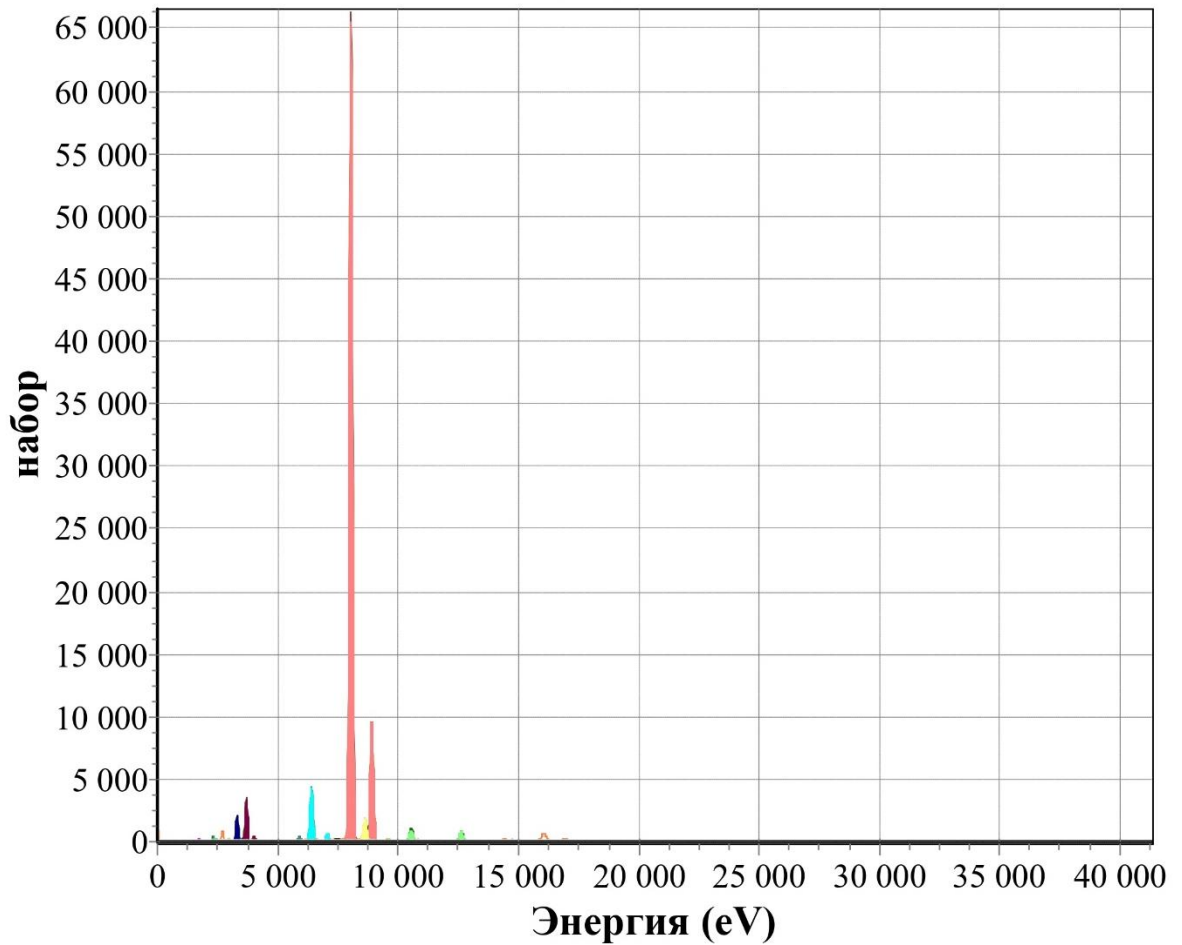
То же сильное различие в процентном содержании наблюдается в присутствии калия(K) практически в семь раз больше в пробе Д1 относительно проб Д23.2 и Д23.1. Аналогично: содержание кальция(Ca) в пробе Д1 в восемь раз больше относительно пробы Д23.2, и в двенадцать раз в пробе Д23.1 соответственно.

Вдвое больше содержание кремния(Si) в пробах Д.23.2 и Д23.1, чем в пробе Д1. Аналогично: содержание железа(Fe) вдвое больше в пробе Д23.2, чем в пробах Д1 и Д23.1, свинца(Pb) в пробе Д1 чем в пробах Д23.2 и Д23.1, алюминия(Al) в пробе Д23.2 чем в пробах Д1 и Д23.1.

Содержание цинка(Zn) превышает в три раза в пробе Д23.1, относительно образцов Д1 и Д23.2

Отсутствуют (Д1/ Д23.2/ Д23.1): P(фосфор)/ Mg(магний)/ Mg(магний).

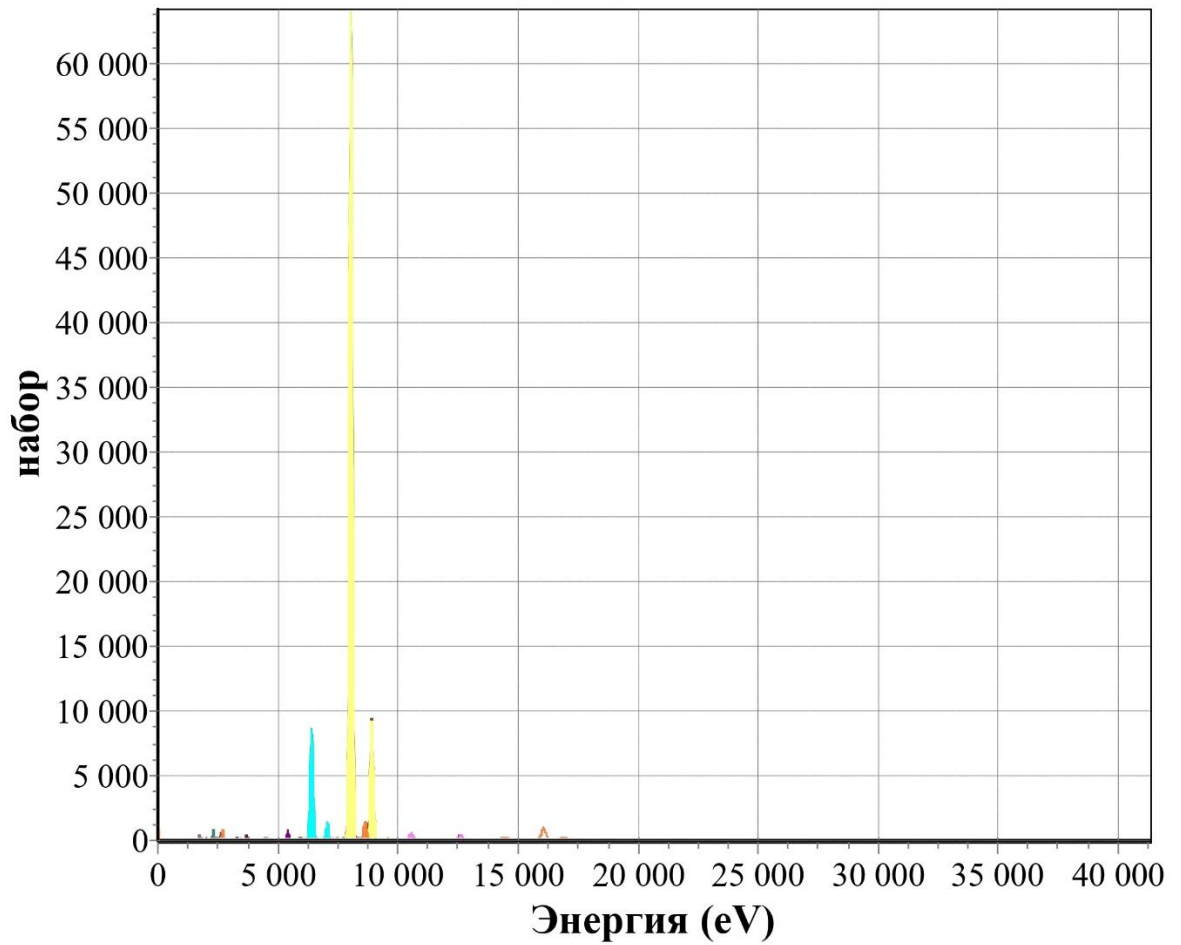
Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно
Mg магний	5.475	2.028	Al алюминий	0.393	0.216	Si кремний	3.954	0.395
S сера	1.066	0.079	K калий	7.614	0.197	Ca кальций	8.777	0.180
Ti титан	0.110	0.015	V ванадий	0.002	0.002	Cr хром	0.053	0.008
Mn марганец	0.272	0.016	Fe железо	2.796	0.045	Ni никель	0.164	0.011
Cu медь	52.458	0.205	Zn цинк	1.261	0.030	As мышьяк	0.116	0.011
Sn олово	0.754	0.051	Ba барий	0.047	0.011	Pb свинец	2.400	0.049

Образец пробы патины с памятника Н.А. Добролюбову (Д1 МПР)

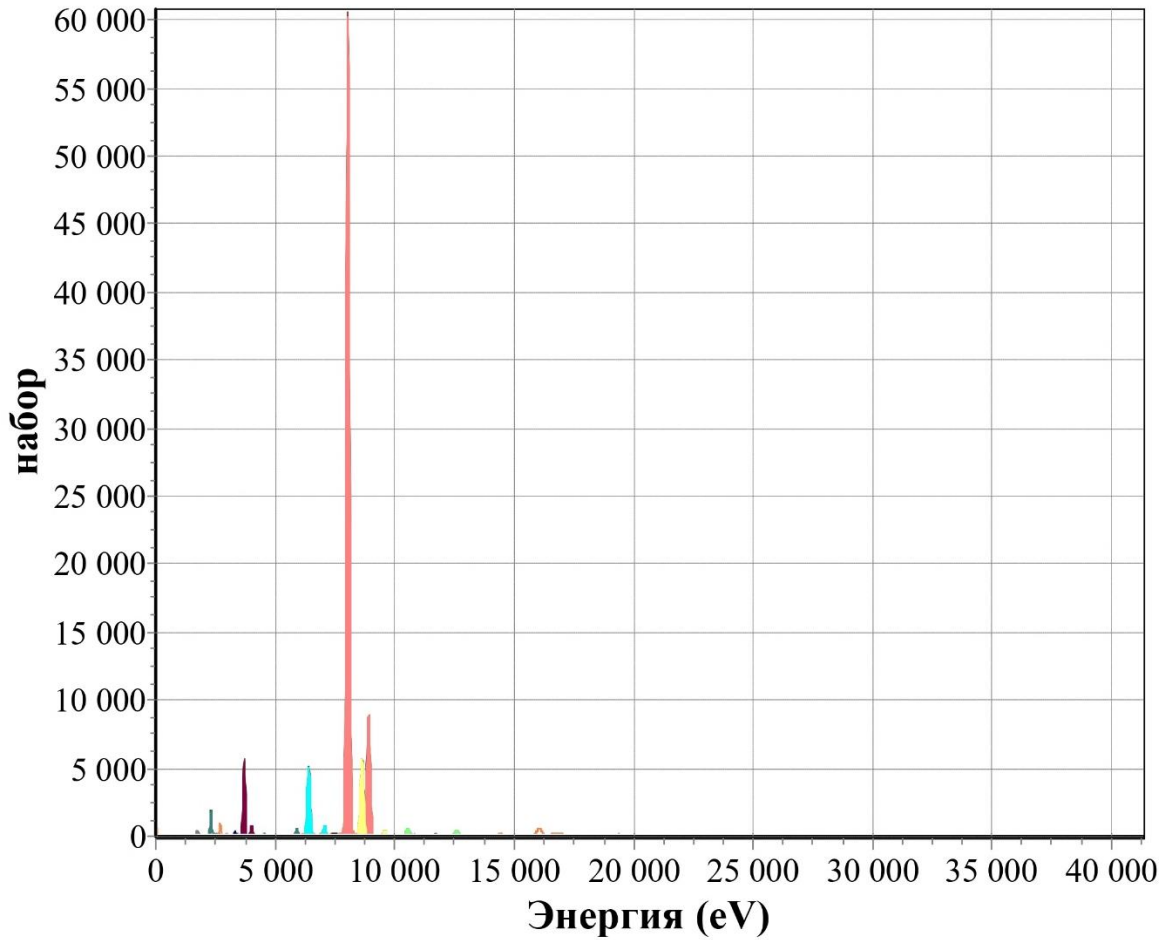
Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно
Al алюминий	2.694	0.616	Si кремний	8.624	0.643	P фосфор	1.212	0.150
S сера	3.178	0.154	K калий	0.614	0.061	Ca кальций	0.997	0.061
Ti титан	0.228	0.021	V ванадий	0.066	0.010	Cr хром	0.623	0.025
Mn марганец	0.051	0.006	Fe железо	5.267	0.060	Co кобальт	0.026	0.004
Ni никель	0.133	0.011	Cu медь	56.503	0.224	Zn цинк	1.095	0.030
Pb свинец	1.556	0.043						

Образец пробы патины с памятника Н.А. Добролюбову (Д23.2)

Спектрограмма



Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно	Элементы	Содержание, %	Абс. погрешно
Al алюминий	1.553	0.404	Si кремний	7.349	0.511	P фосфор	0.216	0.054
S сера	5.841	0.180	K калий	1.082	0.073	Ca кальций	12.684	0.202
Ti титан	0.167	0.018	V ванадий	0.015	0.005	Cr хром	0.062	0.008
Mn марганец	0.394	0.018	Fe железо	3.138	0.046	Ni никель	0.171	0.011
Cu медь	43.745	0.178	Zn цинк	3.611	0.049	Sn олово	0.912	0.053
Ba барий	0.087	0.015	Pb свинец	1.160	0.032			

Образец пробы патины с памятника Н.А. Добролюбову (Д23.1)

Таблица 1. Минералы коррозионной пленки на бронзовых памятниках Санкт-Петербурга

Группы	Наименование	Формула
Оксиды	Куприт	Cu_2O
	Тенорит	CuO
	Парамелаконит	Cu_4O_3
Сульфаты	Брошантит	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
	Антлерит	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
	Халькокианит	CuSO_4
	Халькантит	$\text{Cu}_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Сульфиды	Халькозин	Cu_2S
Карбонаты	Малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
	Азурит	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
	Аурикальцит	$(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Хлориды	Нантоцит	CuCl
	Атакамит	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
	Кальюметит	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

На поверхности бронзовых памятников Санкт-Петербурга встречается однородная темная и неоднородная по цвету (различные оттенки серого, голубого и зеленого цветов) патина. Она может быть, как рыхлой, так и плотной, хорошо сцепленной с бронзой. Химический состав патины представлен элементами сплава (Cu, Zn, Sn, Pb) и элементами, поступающими из окружающей среды (S, P, Cl, Si, Al, Fe, K, Na, Ca).

Минеральный состав коррозионной пленки (основной компоненты патины) представлен соединениями меди (табл. 1) и мало меняется во времени. Самые распространенные минералы - закись меди куприт (другие оксиды тенорит и памелаконит встречаются чрезвычайно редко) и сульфаты меди (брошантит и антлерит).

Соотношение брошантита и антлерита варьирует. Гораздо реже встречаются хорошо растворимые халькокианит и халькантит. Карбонаты меди (малахит, азурит) встречаются примерно в 3 раза реже сульфатов. Частота встречаемости хлоридов меди, являющихся индикаторами бронзовой

болезни памятников, по данным разных ревизий существенно варьирует (от 5 до 55%). Чаще всего встречается основной хлорид меди - атакамит, растворимость которого существенно ниже, чем у других хлоридов (нантокита и калюметита). В основном поражение поверхности памятников «бронзовой болезнью» наблюдается на небольшой высоте. Это позволяет связать ее возникновение в условиях повышенной влажности с твердыми частицами, обладающими гигроскопичными свойствами, в том числе с поваренной соли, которые попадают на поверхность памятника с окружающей его территории.