Министерство культуры Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное научно-исследовательское учреждение «Государственный научно-исследовательский институт реставрации (ГосНИИР)

УДК
№ госрегистрации 114100640091
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Директор института
_____Д.Б. Антонов
«__» 30 10 2014 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:
«Разработка научно-методических основ консервации крупногабаритных археологических объектов из дерева»

Зам. директора
по научной работе _____С.В. Филатов
«30» октября 2014 г.

Руководитель темы _____В.И. Гордюшина
«30» октября 2014 г.

Москва, 2014 г.

Содержание

Введение - 3
I. Обзор литературных данных по методам консервации археологической древесины и их практическому применению - 3
I.1. Свойства древесины археологических объектов - 3
I.2. Выбор критериев оценки степени разрушения археологической древесины - 7
I.3. Выбор материалов и технологий для консервации археологической древесины - 9
I.3.1. Консервация сухой археологической древесины - 9
I.3.2. Консервация мокрой древесины - 11
I.3.2.1. Сушка методом вымораживания - 11
I.3.2.2. Обезвоживание древесины замещением воды растворителями с последующим укреплением - 13
I.3.2.3. Методы консервации мокрой древесины с использованием водорастворимых соединений - 16
I.3.2.3.1. Консервация древесины с использованием полиэтиленгликолей - 21
I.3.2.3.2. Возможности и недостатки метода пропитки полиэтиленгликлями - 27
II. Методическая часть (разработка методов контроля) - 31
II.1. Обоснование темы - 31
II.2. Разработка технологии консервации мокрой археологической древесины - 37
II.2.1.Методика определения физических характеристик археологической древесины - 38
II.2.2. Выбор материалов для консервации мокрой археологической древесины - 42
II.2.3. Технологическая схема консервации мокрой археологической

древесины - 45
II.2.3.1. Метод контроля за изменением технологических параметров процесса консервации - 45
III. Экспериментальная часть - 56
Заключение - 62
Список литературы - 63

Приложение (рисунки №1-7, таблицы №1-2) - 70

Введение

Широкое развитие археологических работ в нашей стране привело к накоплению большого количества археологических экспонатов, заполняющих музейные хранилища, поэтому, проблемы, связанные с хранением, консервацией и реставрацией этого вида экспонатов являются актуальными и требующими к себе особого внимания. Консервация археологической древесины в сравнении с сухой древесиной музейных экспонатов имеет свои специфические особенности и требует применения специальных технологий и материалов. Прежде всего это связано с тем, что археологическая древесина, пролежавшая в культурном слое или в воде в течение столетий не является уже собственно древесиной, т.к. в ней происходят значительные химические и структурные изменения.

Задачей данного исследования является разработка методов контроля процесса консервации археологической древесины для введения оптимального количества консерванта, что обеспечит долговременную сохранность археологического объекта и аутентичный экспозиционный вид.

I. Обзор литературных данных по методам консервации археологической древесины и их практическому применению.

I.1. Свойства археологической древесины.

Условия бытования древесины, приводящие к ее деградации включают: физические факторы (изменение температуры, флюктуации относительной влажности и др.); повреждение насекомыми; биовоздействие микроводорослями.

Биоразрушение водорослями может происходить на протяжении всего периода существования артефакта в окружающей среде с относительной влажностью более 65%. В анаэробных условиях водонасыщенная древесина претерпевает существенные химические изменения, которые приводят к значительной потере прочности при сохранении общих размеров и формы объекта [1].

В своей работе Florian, рассматривая процесс деградации древесины, отмечает, что процесс этот достаточно сложен, длителен и состоит из нескольких последовательно протекающих стадий. Первыми извлекаются из водонасыщенной древесины водорастворимые вещества, такие как крахмал и сахар вместе с минеральными солями, окрашивающими веществами, танинами и другими связующими [2].

Со временем вследствие гидролиза целлюлоза в стенках клетки разрушается, оставляя сетку из лигнина, который сохраняет устойчивость древесины. Лигнин по прошествии длительного времени также разрушается. В результате разрушения целлюлозы и лигнина пространство между клетками и молекулами древесины увеличивается. Древесина становится более пористой и пропускающей воду. Все разрушенные элементы древесины, включая полости клетки и межмолекулярные пространства заполняются водой. Оставшаяся лигниновая структура клеток древесины вместе с адсорбированной водой сохраняют форму древесины. Потеря тонкой целлюлозной ткани не вызывает больших изменений в крупногабаритной древесине, однако, возрастание ее пористости будет сильно увеличивать адсорбцию воды. Водонасыщенные объекты сохраняют свою форму до тех пор, пока древесина остается мокрой. При экспозиции древесины на воздухе избыток воды испаряется и возникающие силы поверхностного натяжения ослабляют стенки клетки, вызывая трещинообразование и деформации в древесине [2].

Изучение образцов древесины (11 пород) с Троицкого и Никитского раскопов (Новгород) показало, что влажность археологической древесины выше максимальной влажности здоровой древесины исследуемых пород в 3-6 раз [3].

Исследования белорусскими коллегами [4] образцов древесины из раскопов Бреста и Новгорода показали, что клеточные стенки древесины значительно утоньшились, их сторона, обращенная к полости клеток,

гумифицировалась. Появилось много мелких трещин. Существенно изменился и ее химический состав: значительно уменьшилось количество полисахаридов, в 1,5-2 раза уменьшилось содержание целлюлозы, частично деструктировался лигнин, почти в 33 раза увеличилась зольность. Как указывалось выше, химические и структурные изменения, происходящие в археологической древесине, приводят к значительным изменениям ее физических характеристик. Плотность древесины уменьшается, и как следствие, происходит снижение ее прочности (как в сухом, так и, в большей степени, в мокром состоянии). Максимальная влажность при водопоглощении (W_{max}) и предел насыщения клеточных стенок древесины (Wп.н.) увеличиваются, в результате чего величины усушки древесины во всех направлениях возрастают. Возникающие деформации при этом более существенны и приводят к короблению древесины, появлению в ней продольных и поперечных трещин, расслоению по границам годичных слоев, раскалыванию вдоль волокон и т.д.

По данным Ю.В. Вихрова и С.Ю. Казанской [4] для археологической древесины с различной степенью разрушения максимальное водопоглощение колеблется в пределах от 195 до 646% для хвойных пород и до 1000% - для лиственных. По данным шведских исследователей (древесина военного корабля «Ваза») эта величина была определена - от 150 до 800% для дуба и до 1000% для березы. Для здоровой древесины эти величины в несколько раз меньше и составляют для березы - 135%, для дуба - 116% [5].

Известно, что здоровая древесина начинает усыхать, когда ее влажность становится ниже 30% (Wп.н.). У археологической древесины усадочные явления, по данным белорусских коллег, начинаются с 46%, а по данным шведских - с 400-100% влажности, в зависимости от степени разрушения древесины. Величины усушки при этом в несколько, а то и в несколько десятков раз превышают соответствующие значения для здоровой древесины. Особенно сильно влияние усушки сказывается на изменении

размеров древесины вдоль волокон. Если для здоровой древесины этот показатель составляет 0,1-0,3%, то для археологической, с увеличением степени разрушения она возрастает с 0,71% до 14%. Объемная усушка, составляющая для здоровой древесины сосны 12%, возрастает до 47%, а для лиственных пород - до 80-90% [4]. Образцы древесины (дуб) корпуса ганзейского корабля, пролежавшего 570 лет под слоем песка и гравия на дне реки и потерявшего 30-50% своей прочности, имели 30% усушки в поперечном сечении [5]. Для здоровой древесины дуба (несколько видов) показатели тангенциальной усушки составляют величины 7,1-11,3%, радиальной - 4,0-5,6%.

При высыхании древесины, по данным Новгородских коллег изменение продольных размеров у хвойных пород и лиственных кольцесосудистых (дуб, ясень) было относительно небольшим, у лиственных рассеянно-сосудистых пород (береза, липа, осина) значительно больше, например, у древесины тополя оно составило 11,5%, что никогда не встречается у здоровой древесины. Это говорит о деструкции микрофибрилл целлюлозы в среднем слое вторичной оболочки. Изменение размеров в радиальном направлении, в большинстве случаев, в два раза меньше, чем в тангенциальном. Полное изменение размеров в тангенциальном направлении относительно большое и составило 9-11% у хвойных, 13-14% у лиственных кольцесосудистых и около 50% у лиственных рассеяннососудистых древесных пород. Полное изменение объема образцов хвойных пород небольшое (до 21%), для рассеянно-сосудистых достигало значений 70% и более, что говорит о том, что внутренние слои клеточной оболочки разрушились полностью [3].

Существенные изменения химического состава и структуры археологической древесины приводят к неизбежному изменению не только ее физических свойств, но и прочностных показателей. Прочность археологической древесины, найденной в раскопах или поднятой со дна моря

или реки, иногда уменьшается не только на десятки процентов, но порой в несколько десятков раз. Нередко такие объекты разламываются на фрагменты под действием собственного веса. Так, например, для археологических построек из сосны такие показатели, как предел прочности на сжатие вдоль волокон, поперек волокон, при изгибе, снизились соответственно в 10, в 8 и почти в 60 раз [4]. Следует также помнить, что археологические предметы, извлеченные из земли или воды, подвергаются воздействию новой для них физико-химической среды, которая в большинстве случаев более пагубно воздействует на сохранность предмета, чем длительное пребывание в земле или воде. Поэтому успех последующей реставрации зависит прежде всего от правильного способа извлечения предмета из земли или воды, технологии временной консервации и технически грамотной оценки его состояния.

I.2. Выбор критериев оценки степени разрушения археологической древесины.

Объективная оценка степени разрушения древесины необходима для выбора научно обоснованных методов ее консервации. Однако, однозначной оценки степени разрушения археологической древесины не существует. Традиционно для этих целей сравнивают характеристики (физические, прочностные, химический состав) древесины археологической и здоровой, той же породы, из которой был сделан экспонат. Специфика консервации конкретного археологического объекта требует выбора собственных критериев оценки степени разрушения древесины. Так, например, для археологических объектов небольшого размера, по утверждению Ю.В. Вихрова и С.Ю. Казанской, наиболее приемлемым критерием оценки степени разрушения древесины является твердость [4]. Для построек из сосны этими авторами было введено понятие - «степень деградации», характеризующее отношение плотности разрушенной древесины к плотности здоровой. Было введено четыре степени деградации: уменьшение плотности

от 0 до 20% - I степень, от 20 до 40% - II степень, от 40 до 60% - III степень и выше 60% - IV степень.

Мокрая древесина по данным зарубежных исследователей классифицируется по количеству содержащейся в ней воды: более 400% влаги - степень деградации I, более 185-400% - степень деградации II, менее 185%

- степень деградации III. Древесина, содержащая больше 200% воды, называется деградированной [1,6].

В поисках подходящих показателей оценки степени деструкции древесины исследователи из Новгородского музея считают, что влажность древесины зависит от ее плотности (в том числе изначальной) и пришли к выводу, что единственно возможный метод - это определение степени деструкции по максимальной плотности, где достаточно определить массу и объем в исходном состоянии [3].

В работах А.Л. Кирилова и Е.А. Миколайчука было показано, что одним из надежных методов, характеризующих степень разрушения древесины, является метод определения соотношения содержания целлюлозы и лигнина в древесине [7]. Расчет соотношения лигнин/целлюлоза делают на основании математической обработки ИК-спектров и, по утверждению авторов, метод пригоден для древесины любых пород и разной степени деструкции.

Идентификация древесины проводится визуально или с использованием микроскопических исследований строения древесины [8, 9, 10]. В тех случаях, когда определить видовую или родовую принадлежность древесины не представляется возможным, ввиду сильного разрушения экспоната или по другим причинам, сотрудниками ГРМ предлагается метод мацерации [11]. Суть метода заключается в микроскопическом исследовании образцов мацерированной (т.е. предварительно обработанной концентрированной серной кислотой) древесины. Этот метод исследования древесины, по мнению авторов, позволяет выявить особенности ее строения

и сравнить их с описаниями, данными в определителях. Для определения видовой принадлежности древесины бывает достаточно образца величиной с 1/4 части спичечной головки.

I.3. Выбор материалов и технологий для консервации археологической древесины.

Выбор консервирующих составов и соответствующих технологий в значительной степени зависит от дальнейших условий экспонирования или бытования законсервированного объекта (экстерьер или интерьер), степени деградации и влажностного состояния археологической древесины.

Характеристика влажности древесины: древесина влажностью более 100% считается мокрой, в интервале 100…50% - свежесрубленной, в интервале 20-15% - воздушно-сухой, в интервале 12-8% - комнатно-сухой и около нуля – абсолютно сухой [12].

Английскими исследователями предложено условно различать следующие влажностные состояния археологической древесины:

- воздушно сухое - влажность древесины соответствует равновесной;
- «мокрое» - древесина насыщена водой до максимальной влажности;
- «влажное» - древесина имеет влажность меньшую, чем максимальная, но более высокую, чем равновесная [13].

Болгарскими исследователями предложено условное разделение археологической древесины по влажности на 4 группы: сухая - до 22%, полусухая - от 22 до 32%, полумокрая - от 32 до 80% и мокрая - свыше 80%.

Эти условные разделения по влажности помогают в выборе научно-обоснованных методов консервации археологической древесины.

I.3.1. Консервация сухой археологической древесины.

С.Ю. Казанская предлагает условно разделить сухую древесину, нуждающуюся в консервации, на два вида - археологическую, извлеченную из мокрых раскопов и попавшую в реставрационный отдел после неконтролируемой сушки, и извлеченную в сухом состоянии из сухого

грунта [14]. Автор отмечает, что характер разрушения в каждом из этих видов, как правило, различен: в первом случае, неконтролируемая сушка мокрого дерева приводит к значительным внешним дефектам, в том числе к деформациям объекта; во втором - древесина чаще всего страдает от биологического воздействия, при этом поверхность предметов может не иметь особых повреждений, но внутренняя часть древесины значительно разрушена.

По мнению автора, при выборе составов и способов консервации сухой археологической древесины необходимо иметь информацию не только о состоянии и степени разрушения древесины, но, главное, хорошо знать предысторию объекта [14].

В реставрационной практике для консервации сухой археологической древесины, как правило, применяют те же материалы и технологии, что и для упрочнения и биозащиты экспонатов музейного хранения из сухой разрушенной древесины [15, 16, 17]. Для укрепления сухой археологической древесины зарубежные авторы рекомендует раствор акрилового сополимера марки В-72 и поливинилбутирали марок Butvar B98 и B90 (в смеси растворителей этанол/толуол - 60/40). Эти смолы используются также в качестве адгезивов [18, 19, 20].

В тех случаях, когда экспонат имеет значительные внешние изменения (коробление, расслаивание, наличие множества трещин в древесине и т.д.) для его консервации наиболее оправдано использование водорастворимых консервантов.

Насыщение сухой археологической древесины водными растворами консервантов приводит к ее набуханию и размягчению. В этом случае целесообразно использовать составы, обладающие способностью глубоко проникать в структуру древесины, равномерно распределяться по всему ее объему и надежно фиксировать структуру. Этим требованиям отвечают хорошо растворимые в воде низкомолекулярные карбамидоформальдегид-

ные олигомеры, фенолоспирты, сополимеры винилхлорида с винилиден-хлоридом (ВХДВ), полиэтиленгликоли и водно-органические растворы кремнийорганических соединений.

Применение водорастворимых консервантов позволяет восстановить экспозиционный вид сильно усохшей археологической древесины, при этом наблюдается затягивание мелких трещин, соединение отслоившихся участков, в ряде случаев появляется возможность устранения деформаций.

При консервации сильно измененной усохшей древесины растворами консолидантов в органических растворителях положительного эффекта достичь практически невозможно.

I.3.2. Консервация мокрой древесины.

Основной задачей при консервации древесины с повышенной влажностью или мокрой является удаление из нее влаги без нарушения формы экспоната и укрепление без изменения ее естественного цвета и фактуры.

Традиционно для решения поставленной задачи в реставрационной практике используют следующие приемы:

- вымораживание древесины;
- замещение влаги в древесине летучими органическими растворителями, смешивающимися с водой, с последующей пропиткой обезвоженного дерева консолидантами на растворителях;
- замещение влаги в древесине водорастворимыми веществами, способными затем переходить в твердое состояние.

I.3.2.1. Вымораживание древесины.

Вымораживание древесины можно рассматривать, как самостоятельный метод консервации мокрой археологической древесины и как метод сушки пропитанной консолидантом древесины.

Впервые сушку дерева на морозе в естественных условиях удалось осуществить канадским реставраторам. Авторы утверждают, что сушка на морозе в естественных условиях не дает трещин и усадок [21].

Методика дегидратации мокрой древесины вымораживанием была разработана в 70-х годах в странах западной Европы, в настоящее время эта методика стала основной технологией осушения мокрой органики в музейной реставрационной практике.

Основной проблемой в прошлом при использовании этого метода являлась возможность образования в процессе сушки трещин и щелей в древесине. Это явление связано с расширением кристаллов льда при кристаллизации (до 8%) и повреждением стенок клетки древесины. В процессе разработки метода было выяснено, что для предотвращения разрывов при вымораживании древесину необходимо предварительно пропитать растворами ПЭГ [22]. Поэтому предварительная обработка древесины ПЭГ стала стандартным элементом метода морозной сушки.

Метод состоит в удалении воды из замороженных объектов посредством сублимации льда в и включает три стадии:

- замораживание объекта;
- возгонка замерзшей воды (вакуум ускоряет процесс сушки);
- досушивание при положительных температурах от 0 до 60^0C.

Режимы заморозки и вымораживания пропитанной древесины корректируется применительно к конкретному объекту. Так, например, в Новгородском музее заморозку древесины, осуществляют в камере предварительной заморозки при температурах -18…-30^0C [3]. В работе [23] температуры заморозки несколько выше (-32…-40^0C). После перемещения объекта в вакуумную вымораживающую установку с идентичной температурой, в первом случае вакуумирование начинают с температуры заморозки с постепенным понижением ее до 0^0C; во втором - вакуумировать начинают после достижения температуры -25^0C. Контроль процесса ведут по стабилизации веса объекта [23]. Вымораживание древесины в вакуумных морозильных установках значительно ускоряет процесс сушки древесины. При одинаковых габаритах древесины и температурных режимах процесс

сушки в вакууме длится недели, в то время как без вакуума – месяцы [24]. Так, например, в вакуумной вымораживающей сушильной установке Freez-dryer при длине изделий максимально 2 м, продолжительность сушки составляет 4-6 дней [46].

Нагрев после морозного высушивания древесины способствует агрегации ПЭГ на поверхности стенок клетки и обеспечивает лучшее распределение в объеме артефакта [25].

Дегидратация мокрой древесины методом вымораживания дает хорошие результаты при консервации мокрого археологического дерева, однако, этот метод требует использования дорогостоящих вакуумно-морозильных установок [26, 27]. К тому же с помощью этого метода из-за ограниченности размеров камеры, можно обработать только соответствующие по габаритам предметы толщину же вымораживаемых объектов ограничивает сам процесс сублимации, который при глубине более 2 см затруднителен.

I.3.2.2. Обезвоживание древесины замещением воды растворителями с последующим укреплением.

Широкое распространение получили методы обезвоживания древесины путем замещения воды летучими, совместимыми с водой растворителями, такими, как метанол, этанол, простой эфир, ацетон и др. Обезвоженная таким образом древесина укрепляется затем растворами натуральных или синтетических смол. Так, в Государственном музее Швейцарии для обезвоживания древесины применяли этиловый спирт [5]. В спиртовой ванне этанол замещал воду, после чего его замещали эфиром, затем обрабатывали раствором даммары в эфире. После окончания процесса насыщения объекта раствором смолы, эфир испаряли в вакууме, в результате чего достигалось равномерное осаждение смолы по всей толщине древесины. Из-за пожарной опасности эфира в других научных центрах его заменили бутанолом или смесью ксилола с канадским бальзамом.

В Голландии для вытеснения воды из древесины использовали метиловый спирт, затем укрепляли объект раствором метилметакрилата, который полимеризовали облучением.

Спирто-эфирный метод для консервации мокрой археологической древесины описан в работе исследователем D. Hamilton [1]. Водонасыщенный объект выдерживается в ваннах со спиртом (изопропанол, этанол) с последующей обработкой в ваннах с ацетоном. Степень дегидратации древесины определяется измерением удельного веса в каждой последующей ванне. После замещения воды в древесине ацетоном объект выдерживается в ваннах с эфиром и по окончании процесса замещения ацетона эфиром подвергается быстрой сушке в вакууме для испарения эфира. Использование эфира связано с его очень низким поверхностным натяжением (около 0,17 дин/см), по сравнению с 0.72 дин/см для воды. Когда эфир испаряется, силы поверхностного натяжения так малы, что не происходит существенного нарушения ослабленных стенок клетки древесины. В данной работе так же предлагается для укрепления древесины и защиты ее от коробления при изменении относительной влажности проводить конечную обработку в ванне с эфиром, в котором растворено 10-20% даммары, канифоли, или их смеси. При обработке некоторых объектов смола может быть заменена поливинилацетатом. По-мнению D. Hamilton, этот метод очень эффективен, древесина после обработки имеет натуральный вид, небольшой вес и более светлую окраску. Необходимо, однако, чтобы используемые спирты и эфиры не содержали влагу. К недостаткам метода следует отнести высокую воспламеняемость спиртов и, особенно, эфира, а также высокую себестоимость материалов, из-за которой метод имеет практическое применение только для маленьких объектов.

Аналогом спирто-эфирного метода дегидратации древесины, по существу, является камфорно-спиртовый метод с периодическим добавлением реактива. Вода в древесине полностью замещается спиртом с

последовательным изменением концентрации спирто-водного раствора: 50/50%, 75/25% , 90/10%, 100% (на практике точная концентрация спирта в водно-спиртовых растворах может меняться). После дегидратации объект взвешивается и оставляется в 95/5%-ном спирто-водном растворе, нагретом до 52^0C до тех пор, пока не перестанет прибавлять в весе. На протяжении всего времени обработки (от нескольких недель до нескольких месяцев) сохраняется постоянным уровень (объем) раствора за счет добавления спирта.

Процесс контролируется ежедневным взвешиванием, после которого осуществляется добавление в раствор - 5% камфоры до тех пор, пока концентрация камфоры не достигнет 75-80%. Спирт в древесине затем замещается камфорой, которая заполняет пустоты и стенки клетки древесины, а затем медленно сублимирует, переходя из твердого состояния в газообразное, не оказывая влияния на поверхностное натяжение стенок клетки. В результате обработки этим методом древесина не разрушается, не растрескивается и не деформируется; имеет малый вес и светлую окраску.

Камфорно-спиртовый метод широко рекомендуется для применения, но также как спирто-эфирный метод экономически не практичен для обработки крупных объектов; к недостаткам метода также относится высокая воспламеняемость используемых для обработки растворов [1].

Авторы статьи «Археологическое дерево» удаляли воду из древесины методом последовательного вымачивания в смесях растворителей: вода + этиловый спирт + диэтиловый эфир, вода + ацетон + диэтиловый эфир, вода + диоксан + диэтиловый эфир [15]. М.К. Никитин и Е.П. Мельникова сообщают, что после удаления последней смеси растворителей из объекта, остается сильно пористая сухая древесина без изменений объема предмета. Далее, по мнению авторов, древесина может быть укреплена растворами природных или синтетических смол с добавками антисептиков.

Для пропитки обезвоженной древесины ранее использовали природные смолы, шеллак, даммару, мастикс, канифоль. Иногда эти смолы применяли в сочетании с восками и льняным маслом.

В качестве синтетических полимеров для данных целей предпринимались попытки использовать полимеры самых разных классов: акриловые, бутадиеновые, фурановые, изоцианатные, феноло-формальдегидные, полистирольные, полиэфирные [28]. Авторы справочного пособия для укрепления обезвоженной древесины предлагают конкретные полимеры: поливинилбутираль (ПВБ), полиметилметакрилат (ПММА), полибутилметакрилат (ПБМА), поливинилацетат (ПВА), поливинилхлорид (ПВХ), эпоксидные,феноло-, мочевино- и меламино-формальдегидные [15] .

В работе Гамильтона описан метод пропитки древесины силиконовым маслом с добавкой кремнийорганического структурообразователя, после замещения влаги в древесине (под вакуумом) этиловым спиртом.

Отмечено, что данный метод позволяет увеличить стабильность древесины в условиях окружающей среды. Древесина имеет натуральную окраску и не меняется в размерах. Обработка силиконовым маслом необратима и не предназначена для консервации крупногабаритных объектов [1].

В работе Н.Г. Герасимовой, Е.А. Миколайчука и М.И. Колосовой сообщается о методе обработки мокрого археологического дерева поликапролактамом, который, по мнению авторов, особенно подходит для хвойных пород [29].

I.3.2.3. Методы консервации мокрой древесины с использованием водорастворимых соединений.

Широкое распространение получили карбомидо-формальдегидные смолы, особенно низкомолекулярные олигомеры – фенолоспирты [4, 15]. Было выявлено, что значительное повышение механической прочности достигается при обработке древесины низкомолекулярными смолами, которые хорошо проникают в ее микроструктуру. Фенолоспирты

диффундируют в мокрую древесину, вытесняя воду как из полостей, так и из клеточных стенок. При такой обработке с увеличением концентрации фенолоспиртов, плотность археологической древесины возрастает, возрастает и предел прочности при сжатии вдоль волокон. К недостаткам этого метода относятся наличие усадок обработанных объектов и постепенное изменение цвета древесины в желтый, далее в красно-коричневый, а также негативное влияние фенолоспиртов на здоровье человека.

Авторы статьи «О сохранности и консервации археологической древесины» сообщают о методе консервации с использованием глицерина и поливинилового спирта, предложенном в середине 50-х годов сотрудниками Государственного Эрмитажа [30]. Укрепление мокрого дерева этим способом позволило сохранить форму и размеры предмета, однако не давало необходимой прочности. Кроме того, зачастую был неудовлетворителен внешний вид предмета.

Известен способ обработки мокрого археологического дерева соединениями хрома (водный раствор смеси бихромата натрия с хромовым ангидридом), после чего предмет пропитывают льняным маслом, которое полимеризуется при контакте с солями хрома, укрепляя структуру древесины [21]. Древесина приобретает твердость, устойчивость к гниению, при сохранении формы и размеров предмета. Недостатком этого метода является увеличение хрупкости дерева. Кроме того, полимеризованное льняное масло может со временем значительно изменить цвет.

Еще один описанный в литературе способ укрепления мокрого археологического дерева с применением алюмокалиевых квасцов [15] заключается в предварительной пропитке древесины глицерином.

В начале 80-х годов проводились эксперименты по использованию сахара при консервации мокрого археологического дерева [31, 32, 33]. Сообщается, что в результате применения этого простого и дешевого способа

дерево сохраняет натуральный цвет. Однако, G.H.Grosso акцентирует внимание на проблеме поиска специального биоцида, подавляющего биологическую активность в растворах сахара [31].

Достаточно подробно этот метод описан в докладе F. Morgos [33]. Автор сообщает о консервации предметов 15-16 веков, найденных при раскопках колодца монастыря Св. Павла в Венгрии. Объекты выдерживали в воде с момента извлечения из раскопа до начала процедуры консервации. В процессе консервационного высушивания постоянно замерялось изменение массы. Среднее содержание воды составляло: 305-350% - для предметов из канадской ели и сосны и 350-450% - для изделий из дуба. Мокрое дерево помещали в водный раствор сахарозы с концентрацией 50 г/л. Для работы использовали кристаллический сахар из сахарной свеклы, содержащий 99,75% сахарозы. В раствор добавляли 1% пентахлорфенолята натрия и 2% формальдегида. Каждые 2-3 дня концентрацию увеличивали на 50 г/л до окончательной концентрации - 1050 г/л. Вся процедура длилась от 3 до 15 месяцев, в зависимости от толщины предмета. После пропитки объекты промывали водопроводной водой, заворачивали в холст и помещали в песок. Сушка в песке продолжалась 10 месяцев до постоянного веса объектов. Обработанные таким методом объекты приобрели первоначальный вид, цвет и аутентичность. Была достигнута стабилизация предметов, позволившая, например, поставить на место металлическую заклепку в корзине. Консервированные объекты легко склеивались.

Для консервации древесины используются растворы чистой сахарозы (белый рафинированный сахар), которая обладает меньшей гигроскопичностью., чем коричневый нерафинированный сахар (А-тип сахара). Тем не менее, древесина, обработанная растворами сахара А-типа, остается стабильной в трех измерениях [1, 22].

Согласно методу, описанному в работе Гамильтона, начальная концентрация пропиточного раствора 1-5%, чаще начинают пропитку с 1%

концентрации сахара с тем, чтобы предотвратить резкую дегидратацию древесины.

Достижение равновесия между древесиной и раствором определяется по изменению веса образцов древесины. После насыщения древесины в растворе данной концентрации содержание сахара в растворе увеличивается на 1-5% (в некоторых случаях, на 1-10%). Увеличение продолжается до тех пор, пока не будет достигнута 50% концентрация. Далее повышение концентрации раствора может быть увеличено на 10%. При неопределенности степени деградации древесины повышение концентрации осуществляется раствором первоначальной концентрации, с которой началась обработка. Обработка прекращается при достижении 70%-ной концентрации раствора сахара. После достижения равновесия между древесиной и раствором максимальной концентрации сахара производится воздушная сушка древесины при контролируемой влажности. Медленная контролируемая сушка и корректировка до существующих атмосферных условий обеспечивает успешную консервацию древесины, в то время как быстрое снижение влажности древесины приведет к ее повреждению.

Сообщается, что в результате применения этого простого и дешевого способа дерево сохраняет натуральный цвет и экспозиционный вид в течение продолжительного времени.

Хранение археологической древесины, обработанной этим методом, должно осуществляться при влажности менее 70%.

О методе реставрации сахарными спиртами сообщают и авторы статьи «Консервация археологической мокрой древесины с помощью Trehalose» [34]. Авторы отмечают следующие преимущества метода:

- процесс протекает быстро;
- можно пропитывать и холодным (20^0C) и нагретым материалом;
- с этим материалом возможна сушка вымораживанием, т.к. не образуются кристаллы тригидрата. [34].

Для консервации мокрой древесины исследователями K. Tran и V. Perraux был предложен метод с использованием золь-гель процессов, протекающих в древесине, в результате которых получается гибридная полимерная система, представляющая собой полиол-силикон. Полиспирты, такие как глицерин, сорбитол и лактиол, которые используются для консервации мокрых органических археологических материалов, переводились в негигроскопичные консолиданты через конденсацию с силановыми соединениями. С помощью золь-гель процессов силаны соединяли с полиолами по двухступенчатому механизму:

1. Пропитка древесины водными растворами тетраэтоксисилана и полиола;
2. Гелефикация раствора гидролизом силана и его соконденсацией с полиолом.

Гибридный полимер комбинирует органическую молекулу (полиол) с неорганическими сегментами (Si-O-Si), синтезируясь in situ. Это молекулярная структура с сетью «органика-неорганика» менее водорастворима и гораздо менее гигроскопична, чем полиол. Были проверены разные соотношения полиола, силана и воды. Гомогенность состава поддерживалась добавлением этанола и поверхностно-активных веществ [35].

Для консервации кораблей, потерпевших крушение в районе Стамбула была опробована методика обработки древесины с помощью меламино-формальдегидной смолы марки Kauramin. Для достижения необходимых свойств в растворы смолы вводили добавки, такие как триэтаноламин, триэтиленгликоль, глицеролдиацетат. Наименьшее количество поперечных трещин и пространственных изменений получали при обработке раствором 40%-й концентрации. В дубовые образцы раствор проникал очень медленно и в некоторых случаях вызывал многочисленные трещины [36].

I.**3.2.3.1. Консервация древесины с использованием полиэтиленгликолей.**

Ни один из описанных выше методов не получил такого широкого распространения, как метод консервации археологической древесины полиэтиленгликолями. Методики с использованием полиэтиленгликолей достаточно полно освещены в литературе и применяются уже не одно десятилетие.

Различные марки полиэтиленгликолей (ПЭГ) обозначаются по их средней молекулярной массе: низкомолекулярные жидкости (м.м. 200-600), среднемолекулярные (м.м. 1000-1500), высокомолекулярные, (м.м. 3600-6000). В настоящее время за рубежом наименование марок изменилось: ПЭГ-3200 (ранее 4000); ПЭГ-1500 (ранее 1540); ПЭГ-540 (смесь ПЭГ-300 и ПЭГ-1500) [1].

Многочисленные методики, предложенные разными авторами, существенно различаются по технологическим приемам консервации.

В 60-х годах с помощью ПЭГ укрепляли одну из старейших лодок в мире (датируется примерно 400 г. до н.э.), найденную в южной Ютландии (Дания) [37]. Был использован ПЭГ 4000. Лодка состояла из многих фрагментов, которые были сначала пропитаны ПЭГ, а затем смонтированы на пластины твердого ПЭГ, после чего эти пластины на несколько часов помещали в печь, нагретую до 80^0С. Часть ПЭГ расплавлялась, вытекала на поднос и при комнатной температуре представляла собой смесь трех фракций: твердой, пастообразной и жидкой. Проведя работу по выяснению природы разложения ПЭГ 4000 при нагревании, авторы установили, что разложение, наблюдавшееся во время тепловой обработки лодки, было результатом окислительной деструкции, вызванной кислородом воздуха. Замечено также, что присутствие воды замедляет этот процесс [37].

Последнее наблюдение подтверждается работами по консервации нижних деревянных конструкций мельницы для каменного помола XIII в. (Чехословакия) [5]. Был применен 30% водно-спиртовой (1:1) раствор ПЭГ,

температуру в ванне постепенно поднимали до 70^0С. Процесс пропитки длился 50 дней. К концу процесса температура составила 80-85^0С. После окончания пропитки объекты обмывались горячей водой для удаления излишков ПЭГ и поступали на просушку. Никаких изменений ПЭГ (в статье не указан его м.м.) при повышении температуры не было отмечено.

В те же 60-е годы другой корабль - ганзейский, возрастом примерно 6 веков, консервировали в Гамбурге, используя гораздо менее высокомолекулярный ПЭГ - 1000-1500 [5]. По результатам лабораторных исследований именно такие молекулярные веса оказались наиболее эффективными для структурного укрепления древесины. Концентрация раствора, согласно рекомендации Института физики в Гамбурге, должна была быть в начале пропитки не выше 20% и постепенно за 10 и более лет доведена до 60-65%. Оказалось, что при более высокой начальной концентрации ПЭГ вода может уйти из древесины скорее, чем туда поступит ПЭГ, что приведет к усадке древесины в ванне. Температура раствора должна составлять 30-35^0С [5].

Корпус шведского военного корабля «Ваза» XVII века, поднятого в 1961 году со дна Стокгольмской бухты, обрабатывали с поверхности 15% водным раствором ПЭГ 1500 более 10 лет. Температура раствора была поднята до 60^0С, концентрация увеличивалась очень медленно и постепенно. Небольшие и средних размеров детали корабля пропитывались в специальных резервуарах. В процессе пропитки (от 10 до 18 месяцев) повышались концентрация и температура консерванта в зависимости от состояния объекта.

Обработка корпуса корабля до февраля 1965 года проводилась один раз в день в помещении с поддержанием относительной влажности 95%. К этому времени глубина пропитки древесины ПЭГ составила 18 см (шпангоуты корабля «Ваза» имели диаметр 45 см). Сделан вывод о том, что количество ПЭГ в древесине не достаточно. С марта 1965 г. была введена новая

замкнутая система орошения с увеличенным количеством распылительных форсунок. В дневное время опрыскивание поверхности корабля проводили 5 раз в день, ночью установка работала чаще. Расход раствора ПЭГ в сутки составлял около 350 тонн. Более ослабленные поверхностные слои древесины в дальнейшем должны обрабатываться ПЭГ 4000. При отработке технологии консервации древесины были также использованы другие марки ПЭГ [5, 38].

Об интересной и обширной исследовательской работе по выявлению оптимального молекулярного веса ПЭГ для консервации мокрого археологического дерева сообщается в публикации P. Hoffman [39]. В начале 80-х годов было готово для консервации средневековое торговое судно, поднятое из Рейна. Наружный слой сильно разрушенной древесины окружал внутреннюю часть менее деградированного дерева. Между этими слоями находилась узкая переходная зона. Была проведена серия экспериментов, в ходе которых проверяли эффективность укрепления древесины с разной степенью разрушения и максимальным содержанием воды (V_{max}) от 120% (здоровая) до 580% (сильно деградированная) ПЭГ с м.м. от 200 до 3000. Было установлено, что ПЭГ низкой м.м. (200-400) очень хорошо стабилизирует мало разрушенную древесину (V_{max} < 250%), а ПЭГ 3000 весьма успешно укрепляет сильно разрушенную древесину (V_{max} > 250%). ПЭГ средней м.м. (600 и 1500) плохо работает при любом состоянии древесины. На первый взгляд логичный способ пропитки объектов смесью этих ПЭГ, на самом деле оказался неприемлемым: смесь не становилась твердой при высыхании, а оставалась пастообразной и гигроскопичной. Так возникла идея 2-х ступенчатой обработки предметов, заключающаяся в применении растворов ПЭГ разной м.м. поочередно из разных ванн. Первая ступень - пропитка ПЭГ 200, который проникает через сильно разрушенную древесину в другие ее части, в том числе – в мало разрушенные внутренние. При этом он проникает не только в клетки, но и в капилляры их стенок.

Между молекулами ПЭГ и древесинным веществом образуются водородные связи. На второй стадии обработки объектов ПЭГ м.м. 3000 раствор проникает только в сильно разрушенную ткань дерева. Он заполняет клетки и осаждается на их стенках. В результате 2-х стадийной обработки древесины после охлаждения и высушивания в поверхностных слоях древесины не образуется смеси ПЭГ разного молекулярного веса и вышеописанный отрицательный эффект отсутствует.

Обработку отдельных предметов с судна начали в 1984 году. Концентрацию растворов ПЭГ 200 поднимали с начальной 18% до 43% в течение 20 месяцев; температура раствора - 40^0С. Затем раствор заменили на 45% ПЭГ 3000 и температуру увеличили до 60^0С. Концентрацию в течение 10 месяцев постепенно подняли до 70%. Через 4 месяца предметы промыли небольшим количеством горячей воды с помощью мягких кистей. После обработки ПЭГ 200 необходимо включать цикл промывки во избежание образования смеси высокомолекулярного ПЭГ даже с небольшим количеством ПЭГ низкой молекулярной массы. Было определено также количество ПЭГ, необходимое для стабилизации дуба разной степени деградации [39].

Двух стадийный метод консервации мокрых деревянных объектов широко используется в реставрационной практике, например, консервация корпуса корабля Mary Rose ПЭГ с разной молекулярной массой в историческом доке Портсмута включала две стадии: нанесение растворов ПЭГ распылением вначале низкомолекулярным ПЭГ-200, а затем высокомолекулярным ПЭГ-2000. [40].

Двух стадийная обработка древесины была проведена при консервации корабля X века из бухты Пак. Этот корабль уникален из-за специфической конструкции, сочетающий скандинавские и славянские элементы. Корабль состоит из нескольких сотен частей с разной степенью деградации древесины. Сделан он в основном из дуба, но несколько элементов изготовлены из ольхи, березы и сосны. Перед консервацией был выполнен

ряд анализов (содержание влаги в древесине, максимального водопоглощения химические анализы и другие. Задача консервации заключалась в пропитке в одной ванне частей корабля с разной степенью деградации древесины. Пропитку частей корабля провели в две стадии: вначале ПЭГ 400, а затем ПЭГ 4000. После нескольких лет пропитки фрагменты были медленно высушены. [41].

K. Singley также рекомендует двухстадийную обработку предметов. Дерево, контактирующее с солями железа она предлагает вымачивать в 3% перхлорной кислоте около недели. Железо растворяется и открывает пористую структуру для улучшения проникания ПЭГ. Далее K. Singley рекомендует пропитывать 6 месяцев в 10% растворе ПЭГ-300, после чего извлечь из ванны и обрабатывать с кисти раствором более высокой концентрации. Концентрацию повышать каждые 2 месяца до достижения 80%. Сушку проводить медленно при высокой влажности. Вторая стадия – нанесение 50% пасты ПЭГ 4500. Наносить в присутствии горячего воздуха. [42].

‘ В Челябинском государственном краеведческом музее с лета 2009 года в течение 2-х лет были проведены работы по консервации лодки-долбленки XVIII– XIX вв. Перед пропиткой древесины из распылителя поверхность лодки была обработана антисептическим составом (борная кислота/дистиллированная вода 1:10). Пропитку древесины осуществляли по 2-х стадийному методу консервации: вначале водно-спиртовым раствором ПЭГ 400 в течение 4-х месяцев, затем водно-спиртовым раствором ПЭГ 4000. Оба состава наносились на поверхность древесины при помощи кисти. По окончанию пропитки лодка герметично оборачивалась пищевой полиэтиленовой пленкой. Температура, при которой проводились работы, составляла 25^0C (6 месяцев) в весенне-летний период и 20-22^0C (6 месяцев) в осенний период. Влажность – от 48 до 64%. Железные штыри в корме лодки обрабатывались раствором Паралоид В-72. Консервационные работы не

были завершены, когда было принято решение об экспонировании лодки, и она была выставлена в зале «Природа и человек». В связи с этим сократилось число пропиток, а затем и была изменена и методика консервации – применена пропитка раствором крахмала. Белый налет, который появлялся после пропитки, не оказывал влияние на сохранность древесины (по внешним признакам). В течение 1,5 лет нахождение лодки в условиях действующей экспозиции (температура воздуха 20 – 23^0С, влажность - от 48 до 64%) новых трещин и следов разрушений древесины зафиксировано не было. По утверждению автора статьи мероприятия по консервации нельзя считать завершенными [43].

В Эрмитаже в 70-ые годы при работе с мокрой археологической древесиной были использованы ПЭГ с м.м. 1500 и 4000 [44]. Каждый предмет консервировался каким-либо одним видом ПЭГ. Авторы пришли к следующим выводам:

- результаты пропитки удовлетворительны, предметы сохраняют вид дерева, но тяжелы и издают при ударе «пластмассовый» звук;
- при периодическом нагреве ПЭГ 4000 заместил воду в предметах на 50-60%, что вызвало их деформацию;
- с помощью ПЭГ 1500 удается сохранить форму и размеры предметов.
- процесс надо вести медленно и использовать 5% раствор ПЭГ.
- поверхность пропитанных предметов может быть укреплена 6% раствором ПБМА в ксилоле.

Из выводов Н.В. Герасимовой и К.Ф. Никитиной, опыт применения ПЭГ 4000 оказался неудачным.

C.G. Bjordal и T. Nilsson напротив считают, что для консервации древесины наиболее подходит ПЭГ с м.м. 4000. Они отмечают предпочтительность применения высокомолекулярных ПЭГ, т.к. они негигроскопичны [45].

Успешное применение ПЭГ- 4000 отмечается и специалистами Новосибирского института археологии и этнографии СО РАН [46]. Пропитка

крупногабаритных деревянных конструкций (срубы бревен, колоды, погребальные ложи-кровати, помосты и т.д.) осуществляется в пропиточных ваннах (фирма SANKO SHOJI, CO LTD). Сушка – в вакуумной вымораживающей сушильной установке (фирма KANSAL PRESERVATION TECHNOLOGY). Технология консервации крупногабаритных деревянных конструкций из погребений Укока Горного Алтая разработаны совместно с специалистами японского культурного центра г. Нара. Отмечено, что объекты могут экспонироваться не только в стационарных условиях научного музея, но и способны выдерживать транспортировку на любые передвижные выставки [46, 47].

При консервации древесины растворами ПЭГ в качестве растворителей используется не только вода или растворы вода-этанол, в ряде случаев возможно применение водно-спиртовых растворов на основе третичного бутилового спирта [48].

Настоящий обзор не претендует на полноту изложения технологий существующих в области консервации археологической древесины. Однако, отмечая разнообразные подходы к решению поставленной задачи, мы хотим подчеркнуть, что при разработке метода консервации конкретного объекта необходимо учитывать опыт и знания, накопившиеся в этой области.

I.3.2.3.2. Возможности и недостатки метода пропитки водонасыщенной древесины ПЭГ.

ПЭГ широко и успешно более 50 лет используется для консервации мокрой археологической древесины, несмотря на это, за последние годы выявлены факты неблагополучного состояния древесины, законсервированной ПЭГ.

Прежде всего хотелось бы отметить ряд проблем, связанных с состоянием памятника, которые могут возникнуть после консервации или в процессе экспозиции.

О неудачной обработке экспонатов ПЭГ сообщает автор публикации «Консервация деревянных артефактов». На поверхности обработанных мокрых корзин и такелаже кристаллизовался ПЭГ. Образовавшееся отвердевшее вязкое вещество убирали с поверхности ацетоном, промазывали маслом, в случае необходимости еще пропитывали этулозой [49].

В обзоре A.Viduka представлены результаты ознакомления с работами, проводимыми по консервации мокрой древесины в разных лабораториях [50] Сообщается, что в лаборатории Техаса был осмотрен артефакт, поверхность которого сильно потемнела, причина состояла в перенасыщении его ПЭГ .
В Парке Канада поверхность объекта, обработанная ПЭГ, выглядела так, будто его модифицировали кристаллами льда. Древесный материал из Nydan Mose, обработанный в Дании, сильно разрушен, остался один лигнин.
На корабле Ваза, участки, на которые воздействовала кислота, стали белыми или желтыми. В основном эти изменения цвета возникли на участках древесины, пропитанных ПЭГ 400, но не появлялись - при пропитке ПЭГ 4000 [50].

Корабли из местечка Skuldelev были из самых ранних, обработанных ПЭГ 4000. Слишком большое количество введенного ПЭГ дает пурпурный или синий блеск на поверхности древесины. Длительная пропитка делает большие бревна темнее, чем мелкие фрагменты. Сообщается, что даже хорошо пропитанный мокрый дуб корабля Mary Rose дал 30% объемного растрескивания после воздушной сушки [50].

Самая большая проблема по реставрации археологических объектов - это состояние корабля «Ваза». На 12 конференции ICOM, доклад был посвящен исследованию деформации древесины корабля. Консервация корабля «Ваза» была проведена в 60-е годы прошлого столетия и к настоящему времени в древесине корабля наблюдаются значительные деформации. В 2000 году на поверхности корпуса было обнаружено множество соляных отложений. Этот факт стимулировал исследование

химической и механической прочности корабля. Внешние (~10 мм) и внутренние (>30 мм) слои древесины деградировали. Внешняя деградация произошла еще перед спасением судна и вызвана жизнедеятельностью бактерий. Первоначально, когда корабль находился в морской воде, жизнедеятельность бактерий приводила к переработке серы в сероводород. Внутренние разрушения произошли после извлечения судна. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что образовались соли гипса, натроярозита, мелантерита и элементарной серы. Взаимодействие элементарной серы с древесиной зависит от степени деградации последней.

При обследовании корабля элементарная сера найдена под поверхностью частей из дуба судна «Ваза». Присутствие железных болтов в большом количестве способствовало увеличению скорости окисления серы и катализировало окислительную деградацию целлюлозы. Железо быстро деградирует в растворах ПЭГ и образует связи с эфирными и гидроксильными группами полимеров ПЭГ. Возрастание кислотности древесины корабля «Ваза» показывает, что окисление серы в серную кислоту не прекращается в условиях экспозиции (20^0C и 55% относительной влажности воздуха); разрушение продолжается из-за окислительных процессов, связанных с присутствием железа.

Показано, что разрушение гемицеллюлозы коррелирует со снижением прочности осевого направления древесины, в то время, как в поперечном направлении снижение жесткости и прочности вызвано размягчающим действием пропитки ПЭГ. **Таким образом, долговременная консервация древесины подвергает опасности сохранение целостности судна вследствие возникающих деформаций и снижения механической прочности древесины**. Для оценки различных опор была исследована скорость деформации деталей дуба судна «Ваза». Предварительные результаты показали, что **дуб судна деформируется намного быстрее, чем**

свежий дуб. Обработанный дуб судна, медленно подвергаясь нагрузкам (собственный вес), может достичь предела деформации [51].

В своей статье «Пересмотр понятий в области консервации мокрой древесины» автор пишет, что при разложении ПЭГ в древесине образуются альдегиды, железные и медные соли. Сообщается также, что обработка древесины ПЭГ вызывает разрушение целлюлозы и искривление клеточной стенки. [52].

Влияние ПЭГ на свойства пропитанной древесины рассматривается в работе M. N. Mortensen и N. Matthiesen [53]**.** Поглощение консервированным объектом кислорода ведет к изменению его химической структуры, что в свою очередь вызывает разрушение. Было замерено поглощение кислорода при комнатной температуре кусочками укрепленной археологической древесины. Установлено, что малые скорости поглощения кислорода соответствуют очень медленно проходящим реакциям. Измерения проводили при комнатной температуре и относительной влажности 50% на 29 образцах укрепленной археологической древесины и 4 образцах свежей в течение определенного интервала времени. Образцы были взяты со шведского корабля «Ваза», кораблей викингов Skuldelev, кораблей Roskilde, лодки Hjortspring и других объектов из датского фонда Nydam. Максимальная скорость поглощения была около 1мг O_2 на грамм образца за день и оставалась постоянной даже спустя несколько лет. Чистый ПЭГ 600 анализировали при относительной влажности 58%, его скорость поглощения составила 2,8 мг O_2 на грамм ПЭГ за год, то есть примерно в 100 раз меньше, чем у консервированной археологической древесины. **Предполагается, что ПЭГ не способен к поглощению кислорода, в то время как это характерно для пропитанной археологической древесины.**

Измерения концентрации кислорода внутри шпангоутов, законсервированных археологических деревянных кораблей показали, что в большинстве случаев концентрация кислорода внутри древесины ниже, чем в

окружающей атмосфере. Это согласуется с мнением, что кислород имеется внутри древесины. Данное обстоятельство показывает, что **укрепленная мокрая археологическая древесина будет непрерывно разрушаться в музейных условиях**. Реакции поглощения кислорода до сих пор не уточнены, но работа по их разъяснению продолжается [53].

При обследовании кораблей из местечка Skuldelev, пропитанных ПЭГ-4000, было отмечено, что **молекулярная масса ПЭГ практически не изменилась** (м.м. 3900), что свидетельствует о высокой стабильности консолиданта [50].

Вышеизложенные примеры негативного действия ПЭГ на законсервированную древесину не свидетельствует о том, что полиэтиленгликоли являются неприемлимыми консолидантами для мокрой археологической древесины.

Причины неблагополучного состояния музейных артефактов, на наш взгляд, связаны с применяемыми для их консервации технологиями.

II. Методическая часть.

II.1. Обоснование темы.

В предыдущем разделе были рассмотрены технологии консервации мокрой археологической древесины, результаты исследований влияния ПЭГ на древесину, и приведены примеры неблагополучного состояния законсервированных артефактов в процессе их экспозиции.

В лаборатории химических технологий реставрационных процессов ГосНИИР более 10 лет ведутся исследовательские работы в области консервации археологической древесины с применением полиэтиленгликолей.

В реставрационной практике накоплен огромный опыт и положительных и отрицательных результатов консервации мокрой археологической древесины ПЭГ.

Для достижения положительных результатов консервации мокрых археологических артефактов при выборе марок ПЭГ и технологических параметров пропитки древесины, на наш взгляд, необходимо основываться не только на глубоком изучении свойств древесины конкретного объекта, но, прежде всего, необходимо учитывать особенности ПЭГ, отличающиеся по молекулярной массе. ПЭГ – это атмосферостойкие материалы. Выше было отмечено, что даже низкомолекулярные ПЭГ-600 практически не поглощают кислород, а молекулярная масса высокомолекулярного ПЭГ-4000 практически не изменилась за 40 лет бытования законсервированного артефакта. Так как ПЭГ взаимодействует с фенолом, то на гетерогенном уровне (границе) в мокрой древесине имеет место взаимодействие ПЭГ с лигнином (полиофенол). На этой основе разработан флюоресцентный метод оценки глубины пропитки древесины полиэтиленгликолями. Если из-за присутствия ПЭГ в артефакте созданы условия долговременной повышенной влажности, то начинают протекать процессы гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы. Гигроскопичность древесины музейного артефакта напрямую связана с гигроскопичностью ПЭГ, используемого для для консервации.

Основная задача при консервации археологического объекта заключается в вытеснении воды из древесины объекта в процессе пропитки и упрочнения его после сушки, с сохранением размеров, с минимальными усадками, без растрескивания объекта.

При разработке технологии консервации древесины конкретного объекта с изученными свойствами, очень важен выбор консерванта. При высыхании археологической древесины изменение ее линейных размеров и, соответственно, объема происходит за счет усушки (удаление гигроскопической влаги из стенок клетки) и за счет усадки (смятие клеток с ослабленными клеточными стенками). Поэтому при выборе марки ПЭГ руководствуются способностью ПЭГ замещать гигроскопическую воду в

стенке клетки и фиксировать клетку в процессе и после сушки древесины.
По нашему мнению, это должен быть ПЭГ хорошо проникающий в стенку клетки, который остается в твердом состоянии при температурно-влажностных условиях музея.
Известно, что проникающая способность низкомолекулярных ПЭГ в древесину выше, чем высокомолекулярных.

При изучение локализации ПЭГ в структуре мокрой древесины было доказано, что низкомолекулярные ПЭГ проникают в микрокапилляры стенки клетки [54, 55,56], высокомолекулярный ПЭГ не проникает в стенку клеток, а проникает в полость клетки и течет через васкулярную систему [54, 55]; ПЭГ с молекулярной массой около 2000 проникает в стенку клетки с трудом [54].
Большое значение для проникновения растворов ПЭГ в древесину имеют размеры молекул консолидантов и их гидратированных форм в пропиточных составах, а также размеры капилляров стенок клетки в древесине. По данным Hoffmann стенка клетки имеет капилляры от 10-89 нм и поры в мембране до 150 нм. Размер молекул воды составляет 0,2 нм. Размер молекул ПЭГ различного молекулярного веса составляет: ПЭГ 400 ~ 2 нм, ПЭГ 1000 ~ 4,5 нм и ПЭГ 4000 ~ 18 нм [56].
Размер гидратированных молекул, в частности ПЭГ4000, составляет около 50 нм. Средне -и высокомолекулярные ПЭГ (выше ПЭГ 1000) образуют беспорядочные спирали, а низкомолекулярные ПЭГ (ниже ПЭГ 600) могут иметь форму вытянутых агрегированных цепей [57].
Таким образом, основываясь на вышеизложенных данных, можно сделать вывод, что даже для гидратированных молекул ПЭГ м.м.1200-1500 (твердых при комнатных условиях) существует большая вероятность проникновения в стенку клетки. Повышенная температура консолиданта сопровождается дегидратацией молекул, таким образом, при повышении температуры вероятность замещения в стенке клетки воды на ПЭГ средней молекулярной массы увеличивается.

Эффект от пропитки древесины зависит не только от м.м. ПЭГ, концентрации растворов, температурных режимов пропитки древесины и других технологических параметров, но и от особенностей строения древесины. Впитывающая способность древесины соответственно специфике ее строения освещена в литературе [58].

Анализируя вышеописанные технологии, применямые в прошлом и в настоящее время, можно предположить, что большой вклад в проблемы, связанные с изменением состояния древесины в процессе экспозиции вносит использование в качестве консолидантов низкомолекулярных ПЭГ.

Еще в начале 60-х годов прошлого столетия, отрабатывая технологию консервации двухсотлетних лодок из желтой сосны и белого дуба R.H. Seborg и другие исследователи показали, что дерево, обработанное ПЭГ-1000, при влажности 80% становится сырым, а при влажности 90% выпотевает и сочится [59].

Жидкие низкомолекулярные ПЭГ (200, 300, 400, 600), которые используются и в настоящее время при двухстадийном методе консервации древесины, на наш взгляд опаснее, чем более высокомолекулярный ПЭГ-1000. Жидкие ПЭГ легко мигрируют в древесине и очень гигроскопичны. Заполнив капилляры стенок клеток жидкие ПЭГ способствуют разбуханию структуры древесины и протеканию процессов гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы, разрушительных впоследствии для древесины.

Кроме того, в процессе пропитки древесины ситуация усугубляется из-за применения неоправданно высоких температур и концентраций (вплоть до расплава) пропиточных растворов. Известно, что безводные высокомолекулярные ПЭГ разлагаются на фракции при температуре порядка 80^0С, с понижением молекулярной массы ПЭГ этот процесс протекает при более низких температурах. Доказано, что при воздействии на древесину повышенных температур прочность древесины уменьшается; чем выше температура и длительнее ее воздействие на древесину, тем в большей

степени происходит падение прочности. Процессы пропитки древесины в режиме постепенного повышения концентраций и температур длятся месяцами и/или годами, и как правило ведутся до максимального насыщения полиэтиленгликолем.

Стремление заместить воду в стенке клетки, легко проникающим в нее низкомолекулярным ПЭГ, применение при пропитке неоправданно высоких температур, соизмеримых с температурами распада ПЭГ на фракции, высоких концентраций, длительность пропитки – все это приводит к непредсказуемым последствиям.

На первой стадии необратимый процесс деградации древесины может проявлять себя в виде почернения экспоната и липкости поверхности, далее - это мокрая губкоподобная оплывающая древесина.

Таким образом, уже в самой технологии консервации древесины заложены разрушительные процессы, последствия которых в артефактах проявляются со временем.

Для длительного сохранения экспозиционного вида законсервированного объекта, необходимо в процессе консервации вводить в древесину оптимальное количество ПЭГ. Однако, в настоящее время отсутствуют методы, позволяющие достоверно оценивать содержание ПЭГ в древесине в процессе пропитки. Как правило, контроль за пропиткой древесины осуществляется либо по изменению массы объекта в процессе пропитки (для маленьких объектов), либо по изменению концентрации пропиточных растворов. Для ванн открытого и полузакрытого типа без автоматического регулирования уровня жидкости, концентрация раствора не является критерием, по которому можно судить о переходе к следующему этапу пропитки (повышение концентрации) и тем более, о завершении процесса пропитки. Очень интересная, хорошо технологически продуманная схема всего цикла консервационных работ, от изъятия челна из места нахождения, его консервации и транспортировке к месту музейной экспозиции,

предложена в работе «Проект консервационных мероприятий археологической находки челна-однодревки из района г. Тарусы (Калужская область)». Технически грамотное решение было найдено при разработке закрытого контейнера для хранения (в атмосфере азота), консервации деревянных объектов и их транспортировке до места назначения. Концентрация ПЭГ, температура раствора, время обработки, как пишут авторы работы, определяются выбранной для консервации стратегией. В процессе пропитки осуществляется мониторинг перехода воды в раствор ПЭГ (точка равновесия в процессе консервации контролируется по доле воды и (или) по концентрации ПЭГ (вода определяется титратором Фишера, концентрация – методом ИК спектроскопии). В результате реализации проекта должна быть предложена и реализована система автоматического управления консервацией челна [60]. Однако, даже в такой хорошо продуманной работе остается неясность; до какой степени насыщения древесины будет вестись процесс пропитки, и на какой стадии процесс пропитки древесины будет считаться завершенным.

В лаборатории химических технологий реставрационных процессов разработана методика контроля насыщения древесины ПЭГ в пропиточных ваннах. По данной методике с большей достоверностью можно оценивать количество поглощенного древесиной ПЭГ в любой момент времени на любом этапе технологического процесса и завершить процесс консервации при достижении в древесине запланированного количества ПЭГ. Применение данной методики позволит решить ряд проблем, существующих в реставрационной практике. Кроме того, данный1 метод контроля расширяет возможности изучения обменных процессов в пропиточных ваннах»: влияние температур, марок ПЭГ, растворителей, концентраций и других параметров на скорость насыщения древесины. Это в свою очередь позволит грамотно подбирать технологические параметры при консервации древесины

разной степени деградации и тем самым оптимизировать технологический процесс.

В лаборатории химических технологий реставрационных процессов при разработке технологии консервации археологической древесины руководствуются правилами:

- ПЭГ, выбранный для пропитки древесины должен обладать способностью проникать в капилляры стенок клетки и оставаться твердым в условиях экспозиции артефакта; проникающая способность ПЭГ регулируется изменением технологических параметров консервации (температура, концентрации растворов, растворители);
- строгий контроль за содержанием ПЭГ в древесине в процессе пропитки;
- введение в древесину оптимального количества ПЭГ соответственно степени ее деградации;
- сушка древесины, как и ее пропитка - не менее ответственная технологическая операция.

II.2. Разработка технологии консервации мокрой археологической древесины.

Традиционно пропитку археологической древесины полиэтиленгликолями осуществляют в ваннах. Насыщение древесины ПЭГ чаще всего проводят по методу двухстадийной пропитки: в начале используют более низкомолекулярный ПЭГ (чаще жидкий), затем более высокомолекулярный. Для сильно деградированной древесины пропитку осуществляют ПЭГ-3000, 4000. Начинают пропитку с низких концентраций растворов, постепенно повышая их. Температура, тип растворителя, время экспозиции выбираются также индивидуально, применительно к конкретному объекту. На заключительном этапе технологического процесса пропитки для придания гидрофобного эффекта древесине и снижения липкости поверхности, в случае необходимости, экспонат обрабатывают растворами ПЭГ высокой молекулярной массы (4000-6000). Подобная

заключительная обработка проводится, как правило, при использовании для пропитки древесины низкомолекулярных ПЭГ. Технологические схемы консервации археологической древесины очень разнообразны.

Представленная в данной работе технология консервации мелких, средних и крупных объектов разработана для метода насыщения древесины в пропиточных ваннах.

Технология консервации мокрой археологической древесины разрабатывалась на основе анализа экспериментальных данных, полученных при изучении свойств древесины, оценки «степени ее деградации» и условий дальнейшей экспозиции законсервированного артефакта (в нашем случае – музейная экспозиция).

При разработке технологии решались следующие задачи:

- выбор марки (или марок) ПЭГ, рабочих концентраций раствора, растворителя (или растворителей и их соотношения);
- последовательность проведения технологических операций);
- метод контроля за изменением технологических параметров пропитки;
- сушка законсервированных объектов.

II.2.1. Методы определения физических характеристик археологической древесины.

Первостепенной и необходимой стадией консервационного процесса является оценка состояния реставрируемых объектов.

Для конкретного объекта проводится визуальное обследование, определяется видовая принадлежность и изучаются свойства древесины по следующим физическим параметрам:

- влагонасыщение (влажность) (w), %;
- плотность мокрой древесины (ρ_w), кг/м^3;
- плотность воздушно-сухой древесины (при T=20±2^{0}C) ($\rho_{в.с.}$), кг/м^3;
- плотность абсолютно сухой древесины (ρ_o), кг/м^3;
- пористость древесины (П), %;

- усушка (объемная, вдоль волокон, в радиальном и тангенциальном направлениях) древесины (β),%;
- степень деградации, %.

Вышеперечисленные физические характеристики древесины определяются на маленьких отколовшихся от экспоната фрагментах (образцах). В крупногабаритных объектах (бревна, балки, настилы и т.д.) образцы отбираются пробником из массивной части. По стандартной методике абсолютно сухое состояние древесины достигается длительной сушкой при температуре 100^0С. Известно, что при воздействии температуры уменьшается прочность древесины, и чем выше температура и длительней ее воздействие, тем в большей степени уменьшается ее прочность. Прочность археологической древесины в несколько, а порой в десятки раз ниже прочности здоровой древесины, поэтому подвергать ее температурному воздействию недопустимо. В связи с вышеизложенным, все физические показатели свойств древесины, связанные с абсолютно сухим ее состоянием, для фрагментов, подлежащих установке на место отслоения в экспонат, - рассчетные. В случае необходимости восстановления фрагментов на место отслоения в экспонат масса абсолютно сухой древесины (m_o) рассчитывается по массе воздушно сухой ($m_{в.с.}$) и равновесной влажности древесины (w_p); плотность рассчитывается по массе абсолютно сухой и объему воздушно-сухой древесины; усушка также рассчитывается относительно не абсолютно сухой, а воздушно-сухой древесины. Равновесная влажность ($w_p = w_{в.с}$). древесины зависит от температуры и влажности окружающей среды и определяется по «диаграммам равновесной влажности древесины» или по таблицам.

После испытаний фрагменты, которые необходимо возвратить на место отслоения в экспонат, погружаются в воду и выдерживаются в ней до первоначального или максимального значения влажности. После чего их

консервируют по отработанной технологической схеме. Фрагменты, не подлежащие возврату в экспонат, испытываются по стандартным методикам.

- Плотность древесины, определенная по стандартным методикам рассчитывается по формулам:

$\rho_o = m_o/v_o$; $\rho_w = m_w/v_w$; $\rho_{в.с.} = m_{в.с.}/v_{в.с.}$, кг/м^3 (г/см^3),

где ρ_o, ρ_w, $\rho_{в.с}$ – плотность абсолютно сухой, мокрой и воздушно-сухой древесины, соответственно;

m_o, m_w, $m_{в.с.}$, кг, (г) – массы абсолютно сухой, мокрой и воздушно-сухой древесины, соответственно;

v_o, v_w, $v_{в.с.}$, м^3 (см^3) – объемы абсолютно сухой, мокрой и воздушно-сухой древесины, соответственно.

Для фрагментов, подлежащих установке на место, ρ_o^1 рассчитывается по формуле:

$\rho_o^1 = m_o/v_{в.с.}$ В данном случае рассчитанная величина плотности «абсолютно сухой» древесины будет несколько ниже ее истинного значения.

- Влажность древесины рассчитывается по формуле:

  $w = 100\ (m_w - m_o)/m_o$, %

- Усушка по стандартной методике рассчитывается:

  $\beta = 100\ (a_w - a_o)/a_w$, %,

  где a_w – размер (объем) образца при влажности предела насыщения клеточных стенок или больше него; a_o – размер (объем) образца в абсолютно сухом состоянии.

Для фрагментов, подлежащих восстановлению, β рассчитывается по формуле:

$\beta^1 = 100\ (a_w - a_{в.с.})/a_w$, %, где $a_{в.с.}$ – размер (объем) образца в воздушно-сухом состоянии, a_w - в мокром.

В данном случае рассчитанная величина усушки будут несколько ниже ее истинного значения.

- Пористость рассчитывается по формуле: $П = (1 - \rho_o/\rho_{д.в.})\ 100$,

где ρ_o – плотность абсолютно сухой древесины, г/см^3, $\rho_{д.в.}$ – плотность древесинного вещества, г/см^3.

Плотность древесинного вещества для всех пород дерева составляет 1,44…1,46 г/см^3.

- Масса абсолютно сухой древесины образцов, подлежащих установке на место, рассчитывается по формуле: $m_o = 100m_{в.с.}/(100+w_{в.с.})$, кг, (г), где $m_{в.с.}$ – масса воздушно-сухой древесины, $w_{в.с.}$ – влажность воздушно-сухой древесины (равновесная).
- Степень деградации объекта оценивается по уменьшению плотности археологической древесины по сравнению со здоровой той же породы: уменьшение плотности от 0 до 20% - I степень, от 20 до 40% - II степень, от 40 до 60% - III степень, выше 60% - IV степень.

Проблема определения размеров с высокой точностью образцов и фрагментов объекта заключается, в основном, в сложности измерения их объема. Для определения объема мокрых и сухих образцов и фрагментов, используется целый ряд методов, позволяющих замерять объем образцов и фрагментов любой конфигурации без их разрушения.

Объем образцов и фрагментов может быть определен:

- расчетом по геометрическим размерам образцов правильной формы, объем которых можно рассчитать по существующим формулам - образцы мокрые и сухие;
- методом гидростатического взвешивания (для образцов сложной конфигурации) – образцы мокрые и сухие с гидрофобизированной поверхностью;
- умножением высоты образца на его площадь (для плоских образцов любых размеров с геометрически сложной конфигурацией площади, но с достаточно просто определяемой высотой). Определение площади: на листе бумаги очерчивается проекция площади образца, затем вырезается, взвешивается и сравнивается с весом квадрата со строго фиксированной площадью

(например, 1 дм^2), вырезанного из того же листа бумаги (т.е. одна толщина). Используя пропорциональную зависимость площади бумаги от массы бумаги, рассчитывается площадь объекта. Объем объекта рассчитывается умножением площади объекта на его высоту – образцы мокрые и сухие;

- замером объема вытесненной жидкости после погружения в нее образца (для образцов сложной конфигурации) – образцы мокрые и сухие с гидрофобизированной поверхностью.

Для более точного определения плотности образца, как правило, объем образца определяется одновременно несколькими методами. Гидрофобизация образцов, предназначенных только для испытаний, осуществляются парафином или воском, гидрофобизация фрагментов – расплавленным или концентрированным спиртовым раствором ПЭГ-4000.

II.2.2. Выбор материалов для консервации мокрой археологической древесины.

Как указывалось выше, изменение объема археологической древесины в процессе сушки происходит вследствие удаления гигроскопической влаги из стенок клетки (усушка) и смятия клеток с ослабленными стенками (усадка).

При выборе материалов для консервации мокрой древесины необходимо использовать вещество, которое способно заместить влагу в клеточных стенках, укрепляя их и предотвращая деформации в процессе сушки.

Проникающая способность ПЭГ в микрокапилляры стенки клетки древесины уменьшается с возрастанием молекулярной массы ПЭГ. Данная зависимость подробно была рассмотрена в разделе II.2.1. Низкомолекулярные ПЭГ (ПЭГ-200…600) хорошо проникают в стенку клетки, ПЭГ среднемолекулярной массы (ПЭГ-1200…1500) проникают хуже низкомолекулярных, высокомолекулярные ПЭГ (ПЭГ-3000…6000) не проникают в стенку клетки и текут через васкулярную систему. Возможные последствия от применения

низкомолекулярных ПЭГ для консервации мокрой археологической древесины были рассмотрены выше. ПЭГ-1500 в отличие от низкомолекулярных менее гигроскопичен и в температурно-влажностных условиях экспозиции законсервированного объекта – это твердое вещество. То есть, гигроскопичность законсервированного ПЭГ артефакта ниже, укрепляющий эффект выше.

Проникающую способность ПЭГ-1500 можно увеличить за счет дегидратации его молекул, то есть повышением температуры пропиточного раствора.

В случае необходимости гидрофобизация пропитанной ПЭГ-1500, древесины используется высокомолекулярный ПЭГ (ПЭГ-4000), который наносится на поверхность извлеченного из ванны объекта методом «мокрым по мокрому», то есть распылением раствора или с кисти.

Для приготовления пропиточных растворов используются водные или водно-спиртовые растворители.

Водно-спиртовые растворители предпочтительнее, во-первых, для придания биостойкости среде в пропиточных ваннах, во-вторых, для повышения проникающей способности ПЭГ в структуру древесины. Спирт является бактерицидной средой и при содержании его в воде не менее 20% не развиваются ни микроорганизмы, ни плесени. Спирт легко вытягивает воду из стенок клеток древесины, в результате стенки клеток сужаются, диффузия ПЭГ в стенку клеток уменьшается, усадка древесины наблюдается уже в пропиточных ваннах. Чем ниже концентрация спирта, тем легче спирт и растворы ПЭГ проникают в стенки клеток.

На основании экспериментальных данных и вышеуказанных особенностей водно-спиртовых смесей были выбраны соотношения этанола и воды в растворителе для растворов ПЭГ: для пропиточных ванн (ПЭГ-1500) – 20:80 масс., 30 : 70 масс., реже 50:50 масс.; для поверхностной гидрофобизации (ПЭГ-4000) – не менее 30% этанола.

При отработке технологических операций поэтапной консервации археологической древесины (в пропиточных ваннах) следует учитывать, что изначальная, необоснованно высокая концентрация пропиточного раствора ПЭГ в ванне приводит к тому, что вода удаляется из древесины быстрее, чем поступает в нее ПЭГ. Это приводит к усадкам древесины в пропиточной ванне. Для каждого объекта изначальная концентрация пропиточного раствора индивидуальна; она зависит от степени деградации древесины, молекулярной массы ПЭГ, типа растворителя и т.д. Оправдано начинать консервацию древесины из растворов ПЭГ заведомо заниженных концентраций.

В заключение хотелось бы отметить, что согласно отработанной схемы консервации мокрой археологической древесины в качестве консолиданта используется ПЭГ-1500, в качестве растворителя – вода или водно-спиртовые смеси с содержанием спирта по массе 20-30%, реже 50%; начальная концентрация пропиточного раствора 1-5% масс. Проникающая способность ПЭГ регулируется изменением технологических параметров консервации; содержание ПЭГ в древесине после консервации должно быть оптимальным.

На рис 3а представлен образец (часть колышка со следами гари на одной стороне), IX век, законсервированный в 1998 году. Мокрая сосна, II «степень деградации» древесины. Пропитан в ваннах растворами ПЭГ-1500; без поверхностной гирофобизации ПЭГ- 4000; воздушная сушка с повышенным содержанием паров воды над поверхностью дерева - «мягкая» сушка. Содержание ПЭГ в древесине после сушки – 92%; хранение предмета – температурно-влажностные условия лаборатории.

На рис. 3б представлен контрольный образец (часть непропитанного колышка), высушенного в очень «мягких» условиях. Другой контрольный образец (часть непропитанного колышка), высушенный в комнатных условиях, развалился на части (позже был утерян и не может быть представлен). Фотографии образцов сделаны в 2012 году. На представленных

фотографиях видно, что законсервированная 15 лет назад древесина образца находится в хорошем состоянии; незаконсервированная, но высушенная в очень «мягких» условиях - сохраняет форму. Данным примером хотелось бы подчеркнуть, что комплексный подход к консервации мокрых археологических артефактов: умеренная пропитка и отработанный режим сушки – дает значительно лучшие результаты, чем стремление сохранить предмет за счет перенасыщения его консолидантом.

II.2.3. Технологическая схема консервации мокрой археологической древесины.

- Очистка объекта от поверхностных загрязнений.
- Выдержка объекта в дистиллированной или глубокой очистки воде с целью удаления из древесины мелкодисперсных частиц и водорастворимых веществ. Выдержка объекта в воде проводится до максимального водонасыщения древесины.
- Определение массы и объема влагонасыщенного объекта.
- Погружение объекта в раствор ПЭГ-1500 с начальной концентрацией 1-5% масс.
- Поэтапное повышение концентрации пропиточного раствора.
- Контроль за процессом пропитки древесины на определенном этапе консервации и переход на следующий этап консервации определяется по содержанию ПЭГ в древесине. Процесс пропитки древесины считается завершенным, если рассчитанная в процессе пропитки масса ПЭГ в древесине соответствует ранее запланированному расходу.
- Сушка объекта.
- Фотофиксация объектов проводится до, в процессе и после консервации.

II.2.3.1. Метод контроля за изменением технологических параметров процесса консервации.

Скорость и глубина обменных процессов между влагой древесины и ПЭГ из раствора зависят от многих факторов. Это молекулярная масса ПЭГ,

природа растворителя, концентрация пропиточного раствора, температура, степень деградации древесины, масса и размеры объекта вдоль волокон, в продольных (тангенциальном и радиальном) направлениях и т.д.

На каждом этапе консервации древесины, т.е. выдержки ее в растворе определенной концентрации, замещение влаги на ПЭГ в древесине протекает до установления состояния равновесия в системе «раствор – древесина» (равновесная концентрация). В начальный период консервации эти обменные процессы протекают с большой скоростью, затем скорость падает; количество поглощенного древесиной ПЭГ в единицу времени при этом существенно уменьшается: чем больше времени проходит с начала обменного процесса, тем менее эффективен этот процесс.

Оптимальное время пребывания экспоната в пропиточном растворе является важным технологическим параметром, определяющим результат консервации деградированной древесины.

Разработанный метод контроля за процессами насыщения древесины ПЭГ в пропиточных ваннах позволяет рассчитывать содержание ПЭГ в древесине за любой промежуток времени, определять оптимальное время пребывания объекта в растворе на всех этапах консервационного процесса и своевременно завершать этот процесс.

Кроме того, данный метод расширяет возможности изучения обменных процессов, протекающих в пропиточных ваннах под влиянием тех или иных факторов. Это, в свою очередь, позволяет грамотно подбирать технологические параметры при консервации древесины разной степени деградации и тем самым оптимизировать технологический процесс.

При разработке метода контроля за количественным насыщением древесины ПЭГ на всех этапах консервации руководствовались законом сохранения масс (закон гласит: в изолированных системах масса системы сохраняется в любых процессах). В нашем случае для определенного этапа консервации в системе «раствор/мокрая древесина», изолированной можно

считать систему «ПЭГ/сухая древесина». Из этого следует, что масса ПЭГ в растворе и в древесине – величина постоянная и уменьшение содержания ПЭГ в растворе влечет за собой точно такое же увеличение массы ПЭГ в древесине. Таким образом, основная задача при оценке количества ПЭГ, поглощенного древесиной в обменном процессе раствор ПЭГ/древесина, сводится к определению с высокой точностью массы ПЭГ в растворе.

Изначально данный метод контроля был разработан для экспериментальных объектов при изучении влияния различных технологических параметров на скорость насыщения древесины в пропиточных ваннах. Масса ПЭГ в растворе на момент экспозиции древесины в ванне рассчитывается по массе раствора и его концентрации. По убыванию ПЭГ из раствора можно судить о содержании ПЭГ в древесине (рассчитывается процент ПЭГ к массе абсолютно сухой древесины). Строятся графики зависимости содержания ПЭГ в древесине от времени экспозиции в ванне и по наклону кривой принимается решение о переходе на следующий этап консервации (то есть повышение концентрации). Масса раствора определяется либо прямым взвешиванием раствора, либо замером объема раствора и определением его плотности. Расчет массы раствора посредством замера объема и плотности был вызван тем, что в лаборатории имеется сконструированная емкость по принципу сообщающихся сосудов (вдоль вертикальной поверхности емкости установлена мерная стеклянная трубка, сообщающаяся с емкостью в нижней ее части) и это позволило по калибровочной кривой определять объем раствора в любой момент времени, не травмируя объект. В процессе пропитки древесины объем объекта не должен изменяться.

До настоящего времени вышеописанная методика эффективно используется при изучении обменных процессов, протекающих в пропиточных ваннах. Методика также эффективна для пропиточных ванн с замеряемым уровнем раствора. Кроме того, ее можно успешно использовать

для пропитки небольших объектов в ваннах, в днище которых имеется сливное устройство.

К настоящему времени разработана методика контроля пропитки древесины в ваннах закрытого и полузакрытого типа с сохранением целостности пропиточной системы в процессе консервации.

Концентрация пропиточного раствора в ваннах уменьшается за счет обменных процессов между влагой древесины и ПЭГ из раствора и увеличивается за счет испарения растворителя. В рамках одного этапа пропитки при расчете содержания ПЭГ в растворе не учитывается фактор испарения растворителя. Ошибка, внесенная в расчеты предыдущего этапа пропитки, учитывается при переходе на следующий этап консервации (повышение концентрации раствора). Все пересчеты проводятся на основании данных, полученных из определения концентрации растворов и массы ПЭГ, внесенной для повышения концентрации раствора. Данная методика позволяет с большой достоверностью оценивать содержание ПЭГ в древесине в процессе ее пропитки. Для крупногабаритных объектов, где ограничены средства контроля за насыщением древесины полиэтиленгликолями в процессе пропитки данный метод контроля наиболее актуален.

Вышеизложенные методы контроля насыщения древесины ПЭГ в процессе пропитки отличаются числом проводимых анализов пропиточного раствора и расчетом. Содержание ПЭГ в древесине в процессе пропитки в том и другом случаях рассчитываются к массе абсолютно сухой древесины объекта.

Расчет массы абсолютно сухой древесины (M_0) объекта.

Объект перед консервацией взвешивается (M_w), определяется его объем (V_w) и рассчитывается плотность мокрой древесины (ρ_w). По влажности (w) древесины, массе мокрого объекта рассчитывается масса абсолютно сухого объекта (M_o).

Масса абсолютно сухой древесины объекта рассчитывается по формуле: $M_o = 100\ M_w/(100+w)$, кг, (г), где M_w – масса влажного объекта, w – влажность объекта.

Влажность объекта рассчитывается по плотности мокрого объекта ρ_w и поправочному коэффициенту (k), полученному в результате лабораторных исследований свойств древесины объекта.

$W = (k\cdot\rho_w - 1)\cdot 100$, %; где k –поправочный коэффициент; $\rho_w = M_w / V_w$, г/см^3 , кг/см^3.

$k = (V_w,/ V_0 \cdot \rho_0)$ для объекта

$k = (m_w/m_0\ \rho_w$ для серии исследованных в лабораторных условиях образцов древесины объекта

$(\rho_0 / \rho_w = m_0\ V_w/ m_v\ V_0 \quad \rightarrow \quad V_w/ V_0\ \rho_0 = m_w/m_0\ \rho_w = k)$

Рассчитанная величина влажности древесины объекта сопоставляется с данными по влажности образцов древесины, полученными в результате лабораторных исследований. Корректировка влажности объекта может быть проведена по плотности мокрой древесины объекта (ρ_w) и плотности сухой (ρ_0) и объемной усушки (β_v), полученных в результате лабораторных исследований древесины.

$W = [\rho_w / \rho_0\ (1/1-\beta_v^{-2}) - 1]$

Определение массы мокрого объекта не представляет никакой технической сложности.

Объем насыщенной влагой объекта при небольших его размерах может быть определен методами, изложенными в разделе II.2.1. Для крупногабаритных мокрых объектов объем может быть определен по разности объема воды в емкости с объектом и без него. При использовании для взвешивания объекта динамометра объем объекта может быть определен гидростатическим методом.

$V = M_w – M_{гидр.}$, м^3, (см$^{3)}$, где M_w - масса объекта на воздухе, M_w - масса объекта, погруженного в воду.

В случае использовании другой жидкости для погружения объекта разность масс необходимо разделить на плотность этой жидкости.

Для древесины, которая не полностью погружена в воду (ρ_w древесины ‹ $\rho_{воды}$) необходимо применять грузы (например, из нержавеющей стали) и проводить корректировку результатов взвешивания объекта с учетом массы и объемов грузов.

Расчетные и определяемые параметры технологического процесса

- масса ($m_{р\text{-}ра}$) объем раствора ($v_{р\text{-}ра}$) определяется существующими методами с высокой точностью. Для ванн с контролируемым уровнем раствора объем определяется по калибровочному графику, построенному для данной ванны.

- плотность раствора (ρ) определяется пикнометрическим методом с точностью до четвертого знака после запятой.

Расчетная формула:

$\rho = m_{р\text{-}ра} / v_{р\text{-}ра}$, кг/м^3 (г/см^3), где $m_{р\text{-}ра}$ – масса раствора, кг (г), $v_{р\text{-}ра}$ – объем раствора, л (дм^3) или мл (см^3).

- концентрация раствора (с) определяется по методу «сухого остатка» с точностью до второго знака после запятой.

Расчетная формула:

$c = m_{с.о.}/m_{р\text{-}ра}100.\%$, где $m_{р\text{-}ра}$ – масса раствора, кг (г), $m_{с.о.}$ – масса сухого остатка кг (г).

- масса раствора рассчитывается по формуле:

$m_{р\text{-}ра} = \rho \cdot v_{р\text{-}ра}$, кг (г).

- увеличение концентрации ПЭГ в растворе рассчитывается по методу «креста».

ПЭГ-1500 сравнительно медленно растворяется при комнатной температуре (ПЭГ-4000 – практически не растворяется), поэтому ПЭГ не вносят непосредственно в ванну, а из ванны отбирают порцию раствора и при нагревании (30-50^{o}С) и интенсивном перемешивании растворяют сухой ПЭГ (масса отобранного раствора примерно в 1,5 раз больше массы ПЭГ).

Порцию раствора необходимо взвесить, чтобы учесть потери раствора на стенках емкости, в которой растворяли ПЭГ). Полученный раствор выливают в ванну и тщательно перемешивают с находящимся там раствором для небольших ванн вручную, не касаясь экспоната, а для крупногабаритных ванн - циркуляционное перемешивание.

Повысить концентрацию раствора ПЭГ в ванне можно также добавлением заранее приготовленного концентрированного раствора ПЭГ (50-70%). Расчет количества концентрированного ПЭГ, необходимого для повышения концентрации раствора в ванне также рассчитывают методом «креста».

Расчетные параметры технологического процесса по контролю за процессом консервации.

- масса поглощенного древесиной ПЭГ за определенный отрезок времени рассчитывается:

$m_{пэг} = m_t^1 – m_t^2$, где m_t^1 – масса ПЭГ в растворе на момент времени t^1; m_t^2 - масса ПЭГ в растворе на момент времени t^2; $t^2 > t^1$.

- процентное содержание ПЭГ в древесине рассчитывается по формуле:

% ПЭГ = $100 \cdot m_{пэг}/M_o$, %, где $m_{пэг}$ – масса поглощенного древесиной ПЭГ, M_o – масса абсолютно сухой древесины (экспоната), кг (г).

- оптимальное количество ПЭГ, которое необходимо ввести в древесину, определяется по «степени деградации» древесины. «Степень деградации» характеризуется уменьшением плотности археологической древесины по сравнению со здоровой.

Уменьшение плотности археологической древесины по сравнению со здоровой того же вида рассчитывается по формуле:

$100 (p_{о(др)} – p_{о(арх)})/ p_{о(др)}$, %, где $p_{о(др)}$ - плотность здоровой древесины в абсолютно сухом состоянии кг/м^3, (г/см^3); $p_{о(арх)}$ – плотность археологической древесины в абсолютно сухом состоянии кг/м^3, (г/см^3).

«Степень деградации»: в пределах 0-20% - I степень; 20-40% - II степень; 40-60% - III степень; выше >60% - IV степень.

Оптимальное количество ПЭГ, которое необходимо ввести в древесину, определяется по формуле:

$M_{ПЭГ} = X(\%) \cdot M_o/100$, где X(%) - количество ПЭГ в процентах (к M_o), которое необходимо ввести в экспонат, (например: X(%) = 120%, $M_{ПЭГ} = 1{,}2\ M_o$) (например, практический опыт работ с археологической древесиной показал, что для сохранения экспозиционного вида экспоната после его консервации древесина сосны II степени деградации должна содержать от 80 до 120% ПЭГ).

- Оптимальное время пропитки древесины на каждом этапе консервации определяется по наклону кривой графика «зависимости количества поглощенного ПЭГ ($m_{пэг}$) от времени экспозиции (t)».

Технологическая схема процесса с расчетом количественного насыщения древесины ПЭГ.

Перед проведением технологического процесса консервации объекта (в пропиточных ваннах) оформляется сводная таблица, в которую в процессе консервации заносятся все определяемые и расчетные параметры данного процесса. В случае необходимости изучения дополнительно каких-либо процессов, кроме поглощения древесиной ПЭГ (например, усадка древесины в ваннах), в сводную таблицу вносятся дополнительные графы.

Перед таблицей выписываются ранее определенные физические характеристики древесины, которые необходимы для расчетов и анализа, полученных данных по контролю за процессом консервации.

Вариант 1.

Контроль за процессом консервации древесины в ваннах по изменению массы раствора (или объема) и его концентрации.

Метод применяется при проведении исследовательских работ по изучению влияния различных факторов на процесс пропитки древесины в растворах

ПЭГ и для консервации небольших археологических объектов.

1. Емкость заполняется водным или водно-этаноловым раствором ПЭГ с исходной концентрацией 1-5%. Объем раствора превышает объем экспоната в 8-10 раз. Масса или объем раствора определяются с высокой точностью. При фиксированном объемном заполнении ванны масса раствора ($m_{р-р}$) рассчитывается умножением плотности раствора (ρ) на его объем ($v_{р-р}$). По массе раствора и его концентрации ($c_{р-р}$) рассчитывается масса ПЭГ в растворе ($m_{пэг}$).

- Объект погружается в раствор с исходной концентрацией. В таблицы вносятся данные: масса (или объем и плотность), концентрация раствора, масса ПЭГ в растворе и масса ПЭГ в древесине.

- Каждые 5-7 суток замеряется масса раствора или объем раствора (v_1) и отбираются пробы для определения концентрации (c_1) раствора. В случае ведения контроля по объему раствора количество пробы для анализа увеличивается для определения плотности раствора. После определения плотности, 75 мл раствора (3 пикнометра по 25 мл) выливается назад в емкость. В дальнейших расчетах количество изъятого ПЭГ из раствора учитывается. По массе раствора и его концентрации рассчитывается количество ПЭГ в растворе ($М_{ПЭГ1}$). Данные по массе раствора и ПЭГ в растворе до отбора и после отбора заносятся в таблицу. Потеря массы ПЭГ из раствора между отборами проб (через 5-7 дней) и есть то количество ПЭГ, которое поступило в древесину. Количество ПЭГ в древесине в процентах за этот период времени (к абсолютно сухой) рассчитывают по формуле:

$$\% = m_{ПЭГ} - m_{ПЭГ1}/М_{о\ др.} \cdot 100.$$

• % ПЭГ в древесине рассчитывается, для каждого временного интервала между отборами проб, каждого этапа и от начала консервации.

• Все определяемые и расчетные данные для каждого интервала времени, этапа и общего времени экспозиции заносятся в таблицу.

• Оптимальное время пребывания древесины в растворе определяется по

наклону кривой графика зависимости процентного содержания ПЭГ в древесине (%ПЭГ) от времени пребывания древесины в растворе консерванта.

2. Повышение концентрации раствора ПЭГ в ванне (следующий этап пропитки) осуществляется добавлением либо сухого ПЭГ, либо более концентрированного раствора (50-70%). В связи с тем, что концентрация раствора может быть определена только через 3 - 4 суток после отбора пробы, при повышении концентрации раствора в расчетах «методом креста» используется величина концентрации, полученная от предыдущей отобранной пробы.

- После перемешивания растворов (через 3-5 минут) отбирается проба для определения концентрации раствора с повышенным содержанием ПЭГ (с). После чего рассчитывается $m_{р\text{-}ра}$ и $m_{пэг}$ в растворе.
- Контроль насыщения древесины ПЭГ на каждом этапе технологического процесса проводятся аналогично вышеизложенному (по первому этапу).
- Процесс консервации древесины в растворах ПЭГ считается окончательно завершенным, если расчетное содержание ПЭГ в древесине соответствует изначально заданному.

3. Сушка объектов осуществляется в начале в мягких условиях (под стеклянным колпаком, слоем песка, несколькими слоями бумаги и т.д.). Затем на воздухе при температуре 20 ± 2^0С. После сушки (до постоянного веса) рассчитывается содержание ПЭГ в древесине.

Во всех случаях проведенных экспериментов по консервации археологической древесины было отмечено, что содержание ПЭГ, определенное в древесине после сушки, на 10-20% выше, чем рассчитанное в процессе консервации по данному методу. Более высокие показания содержания ПЭГ в древесине после сушки, по сравнению с расчетными, проводимыми в процессе консервации древесины, вероятно, в большей степени связаны с наличием остаточной влаги в древесине и ПЭГ

(гигроскопичные материалы), чем с некорректностью расчетов, приведенных в данной методике.

Вариант 2.

Контроль за процессом консервации древесины по изменению концентрации раствора.

Метод применяется для консервации объектов любых размеров с сохранением целостности пропиточной системы. В отличие от метода изложенного выше (вариант 1), контроль за процессом насыщения древесины в пропиточных ваннах проводится только по изменению концентрации раствора.

Принцип расчета содержания ПЭГ в растворе и древесине сохранен.

Отличие от варианта 1: масса раствора ПЭГ до отбора проб на данный момент экспозиции древесины в растворе соответствует массе раствора ПЭГ после отбора проб предыдущей экспозиции, т.е. не учитывается испарение растворителя за определенный промежуток времени (между отборами проб). Данный подход приемлем только для герметично закрытых ванн (факт испарения растворителя учитывается позже при переходе на второй этап консервации).

Расчеты содержания ПЭГ в растворе и древесине проводятся аналогично варианту1 - переход на следующий этап консервации осуществляется при условии, что содержание ПЭГ в древесине не меняется (согласно расчетам). Повышение концентрации раствора проводится аналогичным способом, изложенном в варианте 1.

В отличие от варианта 1 при растворении ПЭГ необходимо учитывать потери (на стенках емкости, в которой растворили ПЭГ) не раствора ПЭГ, а массы ПЭГ (т.е. ПЭГ, который не был внесен в пропиточную ванну). По массе ПЭГ, внесенного в ванну, конечной концентрации раствора первого этапа и по начальной концентрации второго этапа рассчитывается масса раствора первого этапа, т.е. **получаем массу раствора с поправкой на испарение в**

процессе пропитки. После этого вносится корректировка по содержанию массы ПЭГ в древесине на первом этапе пропитки древесины и рассчитывается масса исходного раствора второго этапа пропитки.

Дальнейшие операции по контролю насыщения древесины проводятся аналогично вышеизложенным. Процесс консервации древесины в растворах ПЭГ считается окончательно завершенным, если расчетное содержание ПЭГ в древесине соответствует изначально заданному.

Во втором варианте методики контроля достоверность результатов по содержанию ПЭГ в древесине в процессе пропитки гарантирована при условии тщательности исполнения каждой операции. Допустима некоторая ошибка при расчете содержания ПЭГ в древесине для ванн с высоким зеркалом испарения растворителя. Чем выше испаряющая способность ванны, тем больше возможная ошибка в расчетах.

Как показывает практический опыт консервации объектов, оба варианта методики контроля дают достоверные результаты по содержанию ПЭГ в древесине после пропитки.

III.Экспериментальная часть.

Скорость и глубина обменных процессов между влагой древесины и ПЭГ из раствора зависят от многих факторов. Это молекулярная масса ПЭГ, природа растворителя, концентрация пропиточного раствора, температура, степень деградации древесины, масса и размеры объекта вдоль волокон, в продольных (тангенциальном и радиальном) направлениях и т.д.

На каждом этапе консервации древесины, т.е. выдержки ее в растворе определенной концентрации, замещение влаги на ПЭГ в древесине протекает до установления состояния равновесия в системе «раствор – древесина» (равновесная концентрация). В начальный период консервации эти обменные процессы протекают с большой скоростью, затем скорость падает; количество поглощенного древесиной ПЭГ в единицу времени при этом существенно уменьшается: чем больше времени проходит с начала

обменного процесса, тем менее эффективен этот процесс. Неоправданно длительная выдержка сильно деградированной древесины в пропиточных растворах (особенно в низкомолекулярных ПЭГ) приводит к ее частичному разупрочнению; наибольшая проблема в этом случае, возникают при консервации предметов с мелкой резьбой – утрата рисунка. Оптимальное время пребывания экспоната в пропиточном растворе является важным технологическим параметром, определяющим результат консервации деградированной древесины.

Разработанный метод контроля за процессами насыщения древесины ПЭГ в пропиточных ваннах позволяет рассчитывать содержание ПЭГ в древесине за любой промежуток времени, определять оптимальное время пребывания объекта в растворе на всех этапах консервационного процесса и своевременно завершать этот процесс.

Кроме того, данный метод расширяет возможности изучения обменных процессов, протекающих в пропиточных ваннах. Это, в свою очередь, позволит грамотно подбирать технологические параметры при консервации древесины разной степени деградации и тем самым оптимизировать технологический процесс.

На примерах консервации объектов и изучения влияния температуры на скорость насыщения древесины в растворах ПЭГ хотелось бы продемонстрировать возможности вышерассмотренного метода контроля.

Как указывалось выше, скорость обменных процессов, протекающих в пропиточных ваннах, зависит от многих факторов. Поэтому при изучении влияния какого-либо технологического параметра на процесс пропитки необходимо максимально исключить другие факторы, влияющие на этот процесс.

Для эксперимента были выбраны два фрагмента бревна (объект № 1 и объект № 2), максимально одинаковых по массе, форме и объему (рис. № 1 и рис. № 2).

Характеристики древесины объектов № 1 и № 2: сосна, ρ_0 =~ 286 – 290 кг/м^3, $\rho_{к.с.}$= 303 – 307 кг/м^3, П ~ 80%, ρ_w = 963 - 964 кг/м^3, W = 277%, II «степень деградации» древесины.

Условия пропитки: для объектов № 1 и 2 исходная концентрация растворов ПЭГ 1500 – 5% масс.; соотношение в растворителе этанол/вода = 20/80 масс.; объем раствора ПЭГ восьмикратно превышает объем объекта. Температура пропитки объекта № 1 - 21±3^{0}С, для объекта № 2 – 50^{0}С.

Все данные по характеристикам древесины объектов, массе и объему объектов, а условия пропитки вносятся в сводную таблицу, соответствующую номеру объекта.

Контроль за процессом насыщения древесины объектов № 1 и № 2 осуществляли по двум вариантам методики контроля: по массе и концентрации раствора (вариант № 1 методики контроля) и по концентрации раствора (вариант № 2 методики контроля). Все расчетные операции по варианту № 2 имитировали контроль пропитки древесины с сохранением целостности пропитывающей системы. Все данные по массе и концентрации растворов (вариант № 1 методики контроля), концентрации раствора (вариант № 2 методики контроля) заносятся в соответствующие сводные таблицы, по которым рассчитываются масса ПЭГ в растворе и масса ПЭГ в древесине для промежутка времени между отборами проб, данного этапа консервации и времени экспозиции древесины в пропитывающей ванне в целом.

Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице № 1(1), № 1(2) – для объекта № 1 и в таблице № 2(1), № 2(2) для объекта № 2. Скорость насыщения древесины ПЭГ в зависимости от температуры пропитки представлена на рисунке № 4.

Из данных таблиц следует, что на первом этапе пропитки, масса ПЭГ в древесине для обоих объектов, рассчитанная по варианту № 2 методики контроля ниже, чем рассчитанная по варианту № 1. Это связано с тем, что

величина массы раствора, по которой проводятся расчеты содержания ПЭГ в древесине, не соответствует реальной массе раствора, так как изменения массы раствора в процессе пропитки древесины оцениваются только по массе отобранных проб. Потери массы за счет испарения растворителя учитываются при переходе на следующий этап консервации. В данной работе расчет количества ПЭГ, которое необходимо внести в ванну для повышения концентрации раствора проводился по варианту № 2 методики контроля. Переход на следующий этап консервации древесины очень ответственная технологическая операция процесса, так как только после повышения концентрации раствора возможны все расчетные корректировки по содержанию ПЭГ в древесины на предыдущем этапе пропитки. Не столь принципиально важно с какой долей ошибки(в пределах десятых процента) будет рассчитано количество ПЭГ, которое необходимо ввести в ванну для повышения концентрации раствора. Эта ошибка устраняется определением реальной концентрации раствора сразу же после повышения его концентрации. Принципиально важно, какое количество ПЭГ внесено в ванну, так как именно по массе внесенного ПЭГ и плотностям раствора до и после повышения его концентрации можно рассчитать массу раствора предыдущего этапа консервации (т.е. ту реальную массу раствора, в которую был внесен ПЭГ. Далее, по массе рассчитанного раствора вносится поправка по содержанию ПЭГ в растворе и в древесине для предыдущего этапа консервации, а так же рассчитывается масса раствора последующего этапа консервации. Из данных таблиц следует, что содержание ПЭГ в древесине, к моменту перехода на следующий этап консервации, рассчитанное по варианту № 2 методики контроля [табл. № 1(2) и табл. № 2(2)], имеют хорошую сходимость с расчетными данными, полученными по варианту № 1 [табл. № 1(1) и табл. № 2(1)].

Из кривых зависимости скорости насыщения древесины ПЭГ от температуры пропитки (рис. 5) следует, что на начале стадии первого этапа

консервации (4 суток) величина поглощенного древесиной ПЭГ практически одинаковая, скорость пропитки объекта № 2 (температура пропитывающего раствора 50^0С) выше, чем скорость пропитки объекта № 1 (температура пропиточного раствора 21 ± 3^0С). В течение 4 суток для образца № 2, пропитанного при более высокой температуре наблюдается уменьшение массы на 3,54% [таблица № 2(1)], для образца № 1 (температура пропитки 21 ± 3^0С) – 0,96% [таблица № 1(1)]. Восстановление массы образцов до первоначального своего значения наблюдается к моменту перехода на следующий этап консервации. Состав восстановления массы образца до своего первоначального состояния выше при температуре 50^0С. Скорость восстановления массы образца до своего первоначального состояния выше при температуре пропитки 50^0С. Из анализа полученных данных следует, что на начальной стадии первого этапа пропитки, удаление влаги из древесины происходит значительно быстрее, чем поступает в нее ПЭГ, повышение температуры способствует этому процессу. В данной пропиточной системе скорости обменного процесса между влагой древесины и ПЭГ из раствора зависят от исходной концентрации раствора, содержание этанола в растворе, температуры пропитки. Вывод: при данном соотношении этанол/вода в растворителе процесс пропитки древесины необходимо начинать с более низких исходных концентраций раствора, температуру на начальной стадии первого этапа пропитки необходимо (в течение нескольких дней) постепенно повышать до рабочей температуры раствора. Также необходимо провести работу по изучению влияния этанола на процесс пропитки древесины.

На рисунке 6 представлен график зависимости насыщения древесины от времени пропитки в водно-спиртовом растворе ПЭГ (объект № 3). Соотношение в растворителе этанол/вода = 30/70 масс, исходная концентрация раствора - 10% масс. (завышенная для данного процесса), температура консервации – комнатная.

Древесина – сосна, III «степень деградации». Контроль за процессом консервации – вариант № 2 методики контроля.

Запланировано было ввести в древесину ПЭГ порядка 150-160%, введено по расчетам в процессе пропитки 150%. После «мягкой сушки» объекта содержание ПЭГ и воды в древесине составило 168%.

На рисунке 7 представлен график зависимости насыщения древесины от времени пропитки в водно-спиртовом растворе ПЭГ (объект № 4). Соотношение в растворителе этанол/вода = 30/70 масс, исходная концентрация раствора - 5% масс, температура консервации – комнатная.

Древесина – липа, II «степень деградации».

Пропитка осуществлялась в ваннах с замеряемым объемом раствора. Контроль за процессом консервации – вариант № 1 методики контроля. Запланировано было ввести в древесину ПЭГ порядка 70-80%, введено по расчетам в процессе пропитки 76,9%. После мягкой сушки объекта содержание ПЭГ и воды в древесине составило 89,4%.

Из двух данных примеров консервации древесины следует, что содержание ПЭГ, определенное в древесине после сушки, на 12-20% выше, чем рассчитанное в процессе консервации по данному методу. Более высокие показатели содержания ПЭГ в древесине после сушки, по сравнению с расчетами, проводимыми в процессе консервации древесины, в большей степени связаны с наличием остаточной влаги в древесине и ПЭГ, чем с некорректностью расчетов, приведенных в данной методике.

Заключение

В итоге работы, проведенной в лаборатории химических технологий реставрационных процессов, получены следующие результаты.

1. По литературным источникам изучен и проанализирован мировой опыт консервации археологической древесины объектов.
2. Разработаны научно-методические основы консервации деревянных археологических объектов.
3. На базе экспериментальных разработок написаны подробные, хорошо обоснованные методические рекомендации по консервации мокрой археологической древесины.
4. Разработан метод контроля за процессом консервации, позволяющий ввести точно необходимое количество консерванта и провести качественную и стабильную пропитку объектов. Данный метод контроля с высокой степенью достоверности характеризует обменные процессы, протекающие между влагой древесины и консолидантом в пропиточных ваннах. Подобных методов контроля нет в мировой практике.

Список литературы.

1. D.L. Hamilton, Methods of conserving archeological material from underwater sites. Revision number 1. Antropology 605. Conservation of archeological resources I. Nautical Archeologycal program. Department of Antropology. Nexas A&M University. College Station, Texas 77807. January 1999.

2. Florian Mary-Low, D. P. Kronkright, R. E. Norton. The conservation of artifacts made from plant materials J. Paul Getty Trust. 1990.

3. Э.К. Кубло. Консервация мокрой археологической древесины как неотъемлемая часть подводных исследований.
http: //www.archeolog.ru/upload/docs/fileName1231361697601.rtf.

4. Ю.В. Вихров, С.Ю. Казанский. Опыт консервирования деградированной древесины. Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. Науч. реф. сб. Вып. 6. – М.- 1983, с. 17-21.

5. Зворыкин Н.П. Вопросы консервации археологических деревянных конструкций на международном коллоквиуме в Людвигсбурге. В кн.: “Реставрация и исследование памятников культуры”. Вып. 1. М., Стройиздат, 1975, с. 227-229.

6. Wayne C. Smith. Archaeological Conservation Using Polymers Practical Applications for Organic Artifact Stabilization Archaeology 8.5 x 11, 144 pp. Pub Date: 01/08/2003 Texas A&M University Anthropology Series .

7. A.L. Kirillov, E.A. Mikolajchuk. Quantative estimation of archaelogical wood degradation degree by intrared fourier transform spectroscopy. Triennale Meeting, ICOM, Dresden, German Democratic Republic, 1990, V. I, p. 239-240.

8. Marik P. Identifikase druhudrev umelechych artefaktu // Sbornik restauratorshych praci. 1989, № 4, S. 120-135.

9. Gotr K., Wolf A. Eine Hinferhoffassad Kommt ins Museum // Restauro. 1992- № 2. S. 108-113.

10. Mills A.A. A removable conductive coating for acanning eleetron microscopy // Studies in Conservation. – 1989 – vol. 34, № 2. P. 75-79.

11. Н.В. Завертяева. Древесина, используемая в русском прикладном искусстве и иконописцы XVIII-XX веков из собрания Государственного Русского музея//Тезисы III Грабаревских научных чтений. 28-30 ноября 1995 г./ Мин. Культ. РФ, ВХНРЦ им. акад. Грабаря. М. 1995, с. 25.

12. А.М. Боровиков, Б.Н. Углев. Справочник по древесине/ Под редакцией Б.Н. Углева./ - М: Лесная промышленность, 1989, с.294.

13. Plenderleih H.J./ Toracca G. The conservation of antiquities and work of Art.- London, 1974, p. 18.

14. Казанская С.Ю. Некоторые особенности конс ервации сухой археологической древесины. Тезисы докладов. “Всесоюзный научный семинар – исследования, консервация и реставрация этнографических предметов”. Мин. Культ. СССР, ВНИИР, Мин. Культ. Латвийской ССР. Латвийский этнографический музей под открытым небом. Рига, 1987, с. 41-42.

15. М.К. Никитин, Е.П. Мельникова. Археологическое дерево. Химия в реставрации. Справочное пособие. Л.: Химия, 1990, с. 119-125.

16. Р.А. Турищева, А.В. Козлов. Реставрация древнего челна из коллекции ГИМ. Реставрация музейных ценностей. Научные и практические работы. Труды ГИМ. М., 1999. Вып. 107, с. 93-98.

17. Л.И. Виноградова. Археология: реставрация мелких изделий из дерева. Реставрация музейных ценностей. Научные и практические работы. Труды ГИМ. М., 1999, с. 89-93.

18. Sakuno Tomoyasu, Arno P. Schniewind. Adhesive qualities of consolidants for deteriorated wood». Journal of the American Institute for conversation. Vol.20.№1,1990, pp33-44.

19. Schniewind, Arno P., P.Y.Eastman. «Consolidant distribution in deteriorated wood treated with soluble resins». Journal of the American Institute for conversation. Vol.33.№3,1994, pp.217-255.

20. Smith Derek. Archaelogical excavations at the Beach Grove Site, DgRs1, During the summer of 1962. BA Thesis, UBC.

21. D.W. Grattan, J.C. McCawley, C. Cook. Консервация мокрого, выдолбленного из дерева каноэ с помощью естественной просушки – вымораживания. 6-th Triennial Meeting, ICOM/ Ottava, Sept. 1981// Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. Науч. реф. сб, вып. I. М. 1983, с. 15.

22. Ambrouse W.R. The freeze-drying of swamp degraded wood. In: Conservation of stone and wooden objects. IIC, London, 1970, 53-57.

23. Watson , Jacqui. The application of freeze-drying on British Hardwoods from archeological exacavations. Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference. 1981/1982. pp. 237-242.

24. McCawley. Some experiments on freeze-drying: design and testing of a fnon-vacuum freeze dryer. In Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference, Ottava, Canada, 1981, pp. 253-262.

25. Grattan, D. Some observations on the conservation of waterlogged wooden shipwrecks. ACCM Bulletin, Vol.12. №3, 4, 1986.

26. Nielson H.O. Конструкция и эксплуатация устройства для дегидратации мокрого дерева методом вымораживания. (Arbeitsblutter fur Restauratoren. 1987. Jg. 20, № 1, C. 137-144). Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Библиогр. Инф. М., ГБЛ, 1989. вып. 2, с. 4.

27. M. Sawada. Модифицированная техника обработки мокрой археологической древесины методом вымораживания. 6-th Triennial Meeting, ICOM/ Ottava, Sept. 1981// Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. Науч. Реф. сб. вып. I. М. 1983, с. 15.

28. Консервация и реставрация произведений искусства. Конференция. Венеция. 13-18 окт. 1975//Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. Реф. сб. М., ГБЛ, 1976. вып. 3, с. 26-31.

29. Н.Г. Герасимова, Е.А. Миколайчук, М.И. Колосова. Консервация мокрого археологического дерева введением в него воскоподобных веществ//Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. Реф. сб. М., ГБЛ, 1976. вып. 15, с. 14.

30. К.Ф. Никитина, Н.Г. Герасимова, М.И. Колосова. О сохранности и консервации мокрой археологической древесины. Реставрация и хранение музейных художественных ценностей. Рефер. сб. Мин. Культ. СССР, Информкультура. М., 1974. вып. 5, с. 14-16.

31. Grosso G.H. Эксперименты по использованию сахара при консервации мокрой археологической древесины. 6-th Triennial Meeting, ICOM/ Ottava, Sept. 1981//Музееведение и охрана памятников. Реставрация и консервация музейных ценностей. Науч. Реф. сб. Вып. I. М. 1983, с. 15.

32. Parrent J.M. The conservation of waterlogged wood using sucrosell, Studies in Conservation. 1985. vol. 30, № 2, p. 63-72.

33. A. Morgos. The sucross conservation of 15-16-th c. watterlogged wooden finds // 9-th Triennial Meeting Dresden, GDR. 26-31 August 1990, vol. I, p. 241-242.

34. S. Imasu, K. Itoh, A. Morgos. The Trehalose method for the conservation of archeological waterlogged wood. 12 th Triennial Meeting, ICOM, Istambul, May 2013, p. 29.

35. K. Tran, V. Perraux. Using the sol-gel process involving hybrid polymer system based on polyol-silicate for the consolidation of wet archaelogical wood. 12 th Triennial Meeting, ICOM, Istambul, May 2013, p. 34.

36. N. Kilic, A. G. Kilic. Kauramin tests for Yenicapi shipwrecks. 12 th Triennial Meeting, ICOM, Istambul, May 2013, p. 48.

37. T. Pardfield, J Winslow, W.B. Pedersen, J. Glastrub. Decomposition of polyethylene glycol (PEG) on heating. // 9-th Triennial Meeting ICOM, Dresden, GDR. 26-31 August 1990, vol. I, pp. 239-240.

38. В.Н. Таскаев. Подводная археология и консервация мокрого дерева. Журнал «Вопросы подводной археологии». 2012.

39. P. Hoffman. Waterlogged medieval river craft from the Rhine stabilited in a two-step polyethylene glycol treatmant // Там же. p. 229-233.

40. E. Schofield, G. McConnachie, M. Jones. Air drying of Mary Rose hull. 12 th Triennial Meeting, ICOM, Istambul, May 2013, p. 90.

41. J. Jagielska. Conservation of 10th century boat recovered from Puk Bay/, 12 th Triennial Meeting, ICOM, Istambul, May 2013, p. 77.

42. K. Singley. The conservation of archeological artifacts from freshwater enviroments Lake Michigan Marytime Museum, South Haven, Michigan. 1988.

43. Н.А. Степанова, А.Д. Шапиро. Опыт консервации лодки-долбленки XVIII– XIX вв. Проблемы реставрации памятников культуры и искусства. Материалы III региональной научно-практической конференции, посвященной 15-летию Эрмитажной школы реставрации. Екатеринбург. 2012, стр.136-138.

44. Н.В. Герасимова, К.Ф. Никитина. Консервация мокрого археологического дерева полиэтиленгликолями. Художественное наследие. Хранение, исследование, реставрация. Мин. Культ. СССР, ВЦНИЛКР. 1(31), М.: 1975, с. 80-88.

45. C.G. Bjordal, T. Nilsson. Obserrations on microbial growth during conservation treatment of waterlogged wood. Studies in Conservation, № 3, v. 46, 2001, pp. 211-214.

46. Л.П. Кундо, Г.К. Ревацкая, М.В. Мороз. Консервация и реставрация крупногабаритных деревянных изделий “замерзших” курганов назырыкской культуры Горного Алтая (IV-III вв. до н.э.) //Л.П. Кундо, Г.К. Ревацкая, М.В. Мороз // Проблеми збереження, консервації, реставрації та експертизи музейних пам’яток. V Міжнародна науково-практична конференція. Тези доповідей, 24-27 травня 2005. Київ, 2005, с. 176-179.

47. М.В. Мороз. Реставрационные методы в археологии. Естественно-научные методы в археологии. Красноярск.2007. Рабочая программа Сибирского федерального университета, стр.67, 75.

48. Jong J. Реставрация затонувших кораблей. 5 международная конференция Международного совета музеев. 1-8 октября 1978 в г. Загребе, СФРЮ// Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей: Научн. реферат. сб., вып. 3, М.: 1980, с. 20.

49. L. Titus. Proceedings of the ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference, Ottawa, 1981, pp. 153-158.

50. A. Viduka. Survey of methods used by some large institutions specializing in the conservation of wet organic archeological materials. Report of the 2002 Churchhill Fellow: Winston Churchhill Memorial Trust of Australia. 2002.

51. Bjurhagen, A.Vorobyev, N. Van Dijk, K. Gamstedt, A. Ahlgren, M. Olofsson. Исследование деформации древесины корабля «Ваза», происходящей с течением времени. 12 th Triennial Meeting, ICOM, Istambul, May 2013, p. 85.

52. C. W. Smith. WAG Postprints, Minneapolis, Minnesota 2005.

53. M.N. Mortensen, H. Matthiesen. Скорость окислительной деградации укрепленной археологической древесины в наблюдаемых условиях. 12 th Triennial Meeting, ICOM, Istambul, May 2013, pp. 88.

54. Young Gregory S. Polyethylene Glycol localization within the structure of waterlogged wood. 9-th International Congress on Science and Technology in the Service of Conservation. 1982.

55. Grattan, David W. International Comparative Study; Report. ICOM Committee For Conservation, Working Group on Wet Organic Archeological materials. Newsletter. №14. Feb. 1986.

56. Hoffmann P. Chemical Wood Analysysis as a Means of Caracterizing Archejlogical Wood. Working Group conference: Ottava, 15-18 September 1981. ICOM Waterlogged Wood. Working Group. 1982, pp. 73-74.

57. Lindbland Cecilia, Ingmar Persson. Polyethylene Glycol/ Polyethylene Oxide: An Overview of the Physical-Chemical properties of PEG/PEO. Presented at the ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archeological Materials in Amsterdam, 2007.

58. Florian Mary-Lou, R. Renshaw-Beachamp. Anomalous wood structure: a reason for failure of PEG in freeze-drying treatments of some waterlogged wood from Ozette Site. Proceedings of the ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference Ottawa. 1981. pp. 85-98.

59. Seborg, R.M. and R.B. Inverarity. Conservation of 200-Year-Old Waterlogged Boats with Polyethylene Glycol. Studies in Conservation. vol. 4.1962, pp.111-120.

60. С.М. Фазлуллин, Тарасов А.С. Проект консервационных мероприятий археологической находки челна-однодревки из района г. Тарусы (Калужская область). Журнал «Вопросы подводной археологии», Москва, 2011. стр.77-101.

ПРИЛОЖЕНИЯ
(рисунки №1-7, таблицы № 1 – 2)