

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



БОГАТОВА ЛИНА ФЕЛИКСОВНА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОНСЕРВАЦИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ  
ОБЪЕКТОВ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТОКА  
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой  
промышленности

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Шаехов Марс Фаритович

Казань - 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АРХЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ ИЗ НАТУРАЛЬНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ МОДИФИКАЦИИ.....	
1.1 Историография методов исследования и консервации археологических предметов из натуральной кожи.....	16
1.2 Историография сырьевой базы для выделки кожевенно-мехового полуфабриката.....	52
1.3 Историография методов выделки кожевенно-мехового полуфабриката .....	59
1.4 Современные методы консервации археологических объектов из материалов на основе высокомолекулярных соединений.....	69
1.5 Теоретические основы плазменной модификации археологических материалов на основе высокомолекулярных соединений.....	77
1.6 Задачи диссертации.....	83
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ..	
2.1 Характеристика объектов исследования.....	85
2.2 Методики исследования структуры и свойств археологических объектов из натуральной кожи.....	86
2.3 Исследование и характеристика археологических объектов из натуральной кожи.....	109
2.3.1 Характеристика археологических объектов из натуральной кожи по внешнему виду и факторам сохранности.....	109
2.3.2 Характеристика физико-механических параметров археологических объектов из натуральной кожи.....	112

2.4 Математическая модель воздействия ВЧЕ плазменной обработки на археологические объекты из натуральной кожи.....	114
2.4.1 Физический механизм взаимодействия ВЧЕ-плазмы пониженного давления с поверхностью кожи.....	114
2.4.2 Физический механизм воздействия ВЧЕ-плазмы пониженного давления на пористый объем кожи.....	117
2.4.3 Физический механизм воздействия ВЧЕ-плазмы пониженного давления на пористый объем кожи.....	120
2.5 Определение погрешности измерений.....	121
2.6 Выводы.....	122
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНСЕРВАЦИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИЗ ВЧЕ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ.....</b>	<b>124</b>
3.1 Экспериментальные исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики свойств археологических объектов из натуральной кожи перед и после консервации.....	124
3.2 Исследование структуры и состава археологических объектов из натуральной кожи модифицированных потоком низкоэнергетических ионов.....	146
3.3 Экспериментальное исследование устойчивости характеристик археологических объектов из натуральной кожи за счет применения потока низкоэнергетических ионов.....	159
3.4 Выводы.....	165

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОНСЕРВАЦИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ И АКРИЛОВОЙ СМОЛЫ .....	167
4.1 Разработка технологии модификации археологических объектов из натуральной кожи перед процессом консервации с применением потока низкоэнергетических ионов.....	167
4.2 Разработка технологии модификации археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации с применением потока низкоэнергетических ионов.....	169
4.3 Технико-экономическое обоснование процесса реставрации археологических объектов из натуральной кожи.....	173
4.4 Выводы.....	176
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	177
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ....	179
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	181
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	207

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Современная научная реставрация – направление, активно развивающееся на территории России, относящиеся к изобразительным и прикладным видам искусств, находящееся под контролем Министерства Культуры РФ. Научная реставрация – комплексное решение задач, направленных на сохранение объектов культурного наследия. К таким задачам относят: выявление историко-культурной и художественной ценности археологического объекта; стабилизация состояния сохранности объекта; корректное хранения артефакта. Одним из инструментов для решения задачи стабилизации состояния сохранности археологических объектов из натуральной кожи является консервация. Консервация – процесс, целью которого является полное или частичное прекращение деградации материалов, стабилизация и приданье им долговременной сохранности.

Консервационный процесс наиболее активно развивающееся направление в комплексе реставрационных работ. Наиболее изученными материалами на сегодняшний день являются неорганические материалы, такие как камень, керамика и металл. Такие объекты в зависимости от состояния сохранности, имеют достаточно прочную структуру, в связи с этим реставрационные работы могут быть произведены спустя несколько лет, проведены частично, а в некоторых случаях и вовсе не проведены. Натуральная кожа относится к классу археологических объектов из высокомолекулярных материалов. Структура высокомолекулярных волокон (кожа, текстиль, растительные материалы) начинает стремительно разрушаться еще в момент бытования изделия. Археологические объекты состоящие из волокон необходимо законсервировать, как можно скорее после извлечения из культурного слоя. Игнорирование консервации таких объектов, зачастую приводит к полной или частичной утрате памятника в течении нескольких лет. Однако, археологические объекты из кожи остаются недостаточно изученными не только на территории РФ, но и в мире, что приводит к многочисленным

потеряя, как единичных объектов культурного значения, так и целых коллекций.

Таким образом, актуальность работы обусловлена, тем что в России не существует единой методики или рекомендаций для работ по сохранению археологических объектов из кожи, утвержденной Министерством Культуры, которые заключаются в Сборнике реставрационных норм, состоящий из двенадцати разделов, включающих в себя памятники археологии. Реставраторы-консерваторы применяют различные методы стабилизации дермы, однако каждый из них имеет ряд недостатков: длительность процесса, необратимость химических материалов, низкая устойчивость к изменениям окружающей среды в условиях фондового хранения и периодах экспонирования.

В связи с этим представляют интерес исследования возможности модификации дермы археологических объектов в потоке плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления и додубливающего агента.

### **Степень разработанности темы исследования**

Проблема изучения таких артефактов кроется в их незначительном количестве от общей массы археологических находок на любой территории, наиболее хорошо сохраняются фрагменты костей, керамики, камня, металлических изделий. Это связано как с временными рамками археологических изысканий, так и напрямую с характеристиками объекта изучения. Предреставрационное исследование направлено на изучение состояния сохранности объекта, т.е. степени деградации материала, однако большая часть методов исследований характеристик свойств имеют деструктивный характер, т.е. требуют отбора проб. Неинвазивные методы исследования имеют поверхностный характер, и не в состоянии описать полную картину степени деградации материала.

В настоящее время характеристики археологических объектов из кожи не исследованы комплексным путем. Применение современных методов

консервации объектов из кожи, без последующего анализа изменения характеристик, описывается в работах, посвященных сохранению культурного наследия, ведущих художников-реставраторов Н.П. Синициной, Е.С. Синициной, Н.В. Соломатиной, О.Л. Швец, В.А. Тупицыной. Применение методов модификации потоком низкоэнергетических ионов натуральных кож представлено в работах российских исследователей Г.Н. Кулевцова, И.Ш. Абдуллина, В.П. Тихоновой, Г.Р. Рахматуллиной и др.

Работа направлена на решение актуальной проблемы создания технологии консервации археологических объектов из кожи, которую допустимо применять к объектам с удовлетворительным состоянием сохранности, для придания им физико-механической и химической устойчивости, остановке или замедления деградационных процессов в объеме дермы.

Диссертационная работа выполнена в Казанском национальном исследовательском технологическом университете по материалам исследований выполненных по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2013-2025 годы» по теме «Разработка технологии управления микроструктурой натуральных материалов легкой промышленности для отраслей экономики Российской Федерации (энергетического, строительного, нефтехимического и оборонно-промышленного комплекса)» (соглашение № 14.577.21.0019 от 05.06.2014).

### **Цель и задачи диссертационного исследования**

Целью работы является разработка технологических основ консервации археологических объектов из кожи, позволяющих обеспечить сохранность их характеристик на неограниченный срок путем модификации потоком низкоэнергетических ионов и использования акриловой дисперсии.

Для достижения поставленной цели решены следующие научно-исследовательские и практические задачи:

1. Анализ материалов и технологий консервации и реставрации археологических объектов из натуральной кожи и историографии сырьевой базы, технологий выделки кожевенного полуфабриката.

2. Исследование характеристик археологических объектов из натуральной кожи. Обоснование возможности модификации потоком низкоэнергетических ионов свойств археологических объектов из натуральной кожи перед и после процесса консервации.

3. Экспериментальные исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики археологических объектов из натуральной кожи перед и после процесса консервации. Исследование физико-механических и органолептических характеристик археологических объектов из натуральной кожи модифицированных низкоэнергетическими ионами. Экспериментальные исследования влияния водного раствора акриловой смолы на характеристики археологических объектов из натуральной кожи.

4. Разработка технологии консервации археологических предметов из натуральной кожи с применением потока низкоэнергетических ионов и акриловой дисперсии.

**Объект диссертационного исследования.** Фрагменты массового материала из кожи, обнаруженные при проведении археологических исследований Острова-града Свияжск с 2011 по 2014 года. Образцы включали в себя археологические фрагменты от деталей голенищ (верха обуви) толщиной 0,2-0,3 мм, датируемые концом XVII – началом XVIII веками. Условия залегания характеризуются видом культурного слоя: тяжелая глина с кислотностью  $> 40\%$  и высокой степенью влаги. Исследование по идентификации образцов кожи выявило видовую принадлежность сырья – кожа из шкуры КРС растительного дубления.

**Предмет диссертационного исследования.** Технология консервации археологических объектов из кожи с применением ВЧЕ плазменной обработки. Параметры воздействия ВЧЕ плазменной обработки на объекты

исследования определялись современным диагностическим оборудованием на опытно-промышленной плазменной установке.

**Соответствие исследования паспорту научной специальности.**

Диссертация выполнена в соответствии с паспортом научной специальности 2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности ВАК Минобрнауки РФ (технические науки) и подпунктами 18, 20, 27.

**Научная новизна диссертационного исследования**

Разработан паспорт археологического объекта из натуральной кожи. Установлено, что археологический материал из натуральной кожи существенно отличается от современных кож по своим характеристикам, что позволяет отнести их к особому классу кожевенных материалов, с повышенной хрупкостью материала, деградацией жировых и дубильных веществ, которые со временем замещаются на неорганические фосфаты и титан.

Экспериментально установлено, что обработка в потоке низкоэнергетических ионов в высокочастотном емкостном разряде археологических образцов до процесса консервации с целью гидрофилизации объема кожи приводит к сокращению времени консервации на 85%.

Впервые экспериментально выявлено негативное влияние полиэтиленгликолей на физико-механические характеристики археологических объектов в период постреставрационного хранения. Гидрофильные свойства полиэтиленгликоля, оказывают влияние на характеристики гигиенических свойств образцов, что приводит к изменениям структуры кожи в период хранения.

Предложено альтернативное средство консервации, представляющее из себя – 5% водный раствор акриловой смолы, которое удовлетворяет требованию к обратимости химических материалов в реставрации, консервант химически не взаимодействует с кожевенным материалом. Установлено, что водный раствор акриловой дисперсии во время

консервационной обработки не взаимодействует с кожей на химическом уровне и придает образцу гидрофобные свойства, за счет заполнения им межволоконного пространства, при этом уменьшается пористость на 20%.

Установлено, что эффекты, возникающие в археологических объектах при взаимодействии потока низкоэнергетических ионов, существенно отличаются от результатов воздействия высокочастотного емкостного разряда плазменной обработки на кожу, изготовленную в настоящее время:

- не происходит усреднение пор в археологических образцах;
- при взаимодействии с реакционноспособными газами плазмы, протекают плазмохимические реакции отличные от тех, что наблюдаются при плазменной обработке выделанных в наше время кож. А именно, показатель температуры сваривания понизился на 5% при обработке в аргоне и обработке в воздухе. Этот показатель позволяет установить, что межволоконные связи не нарушены в процессе плазменной обработки в высокочастотном емкостном разряде, однако образцы стали менее прочными. Показатель предела прочности на разрыв снижается при обработке в газах аргоне на 11% и воздухе на 9%. Относительное удлинение уменьшается на 11% после обработке в аргоне и на 19% в воздухе. И требует разработки специальных режимов обработки в потоке низкоэнергетических ионов.

### **Теоретическая и практическая значимость**

- 1) Установлены показатели качества гигиенических и физико-механических характеристик археологических предметов из натуральной кожи до плазменной обработки: краевой угол смачивания – 136,8 °; время впитывания капли – 35 мин; паропроницаемость – 4,44%; пароемкость – 2,68 мг/см<sup>2</sup>; гигроскопичность – 2,80%; влагоотдача – 2,82%; температура сваривания – 59 °C; относительное удлинение – 22,87%; предел прочности на разрыв – 69 МПа; размер малой поры – 0,22 мкм; средней поры – 1,0 мкм; большой поры – 6,24 мкм; пористость – 25,5%; содержание несвязанных жировых веществ – 0,07%.

2) Разработаны оптимальные параметры плазменной обработки в высокочастотном емкостном разряде с целью гидрофилизации объема археологических образцов: газ – Ar; W<sub>p</sub> – 500 Вт; G – 0,04 г/с; P – 20,7 Па; t – 5 мин.

3) Получены показатели качества физических свойств археологических предметов из натуральной кожи после консервации в полиэтиленгликолях: краевой угол смачивания – 59,4 °; время впитывания капли – 5 мин.

4) Установлены оптимальные параметры консервационной обработки в водном растворе акриловой дисперсии: акриловая дисперсия – 5 %, t – 120 мин., сушка в естественных условиях t – 480 мин.

5) Получены оптимальные параметры плазменной обработки в высокочастотном емкостном разряде с целью гидрофобизации археологических образцов: газ – Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (70/30); W<sub>p</sub> – 700 Вт; G – 0,018 г/с; P – 21,9 Па; t – 5 мин. Установлено, что гидрофобный эффект не утрачивается на срок хранения объекта.

6) Разработана технологическая схема консервации археологических артефактов из кожи, стабильных к изменениям температурно-влажностного режима и с улучшенными физико-механическими характеристиками, обработанные раствором акриловой дисперсии и воздействием плазменной обработки в высокочастотном емкостном разряде при пониженном давлении. Созданные технологические процессы внедрены в промышленное производство ООО «Кожевник» и ГИАХМЗ «Остров-град Свияжск» с экономом эффектом 1 426 863,00 рублей.

### **Методология и методы исследования**

При выполнении диссертационной работы для решения поставленных задач использовались современные лабораторные и аналитические методы исследования. Учитывались требования к материалам, применяемым в современной научной реставрации.

Для подготовки образцов к испытаниям применяли ультразвуковую ванну (UZV-3030.4-T.). Для определения и контроля параметров в ВЧЕ разрядах, плазменной струе и слоя положительного заряда применяли комплекс диагностической аппаратуры и приборов. Результаты измерений и исследований обрабатывали с помощью программы STATISTICA 6.0. Погрешность результатов оценивалась с доверительной вероятностью 0,95.

С целью экспериментального исследования изменения характеристик археологических образцов до и после консервации использовали следующие аналитические методы исследования: метод определения физико-механических свойств (универсальная испытательная машина Shimadzu AGS-5 kN), метод определения размера пор сканирующим давлением (газожидкостной порометр POROLUX™100), метод ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08»), метод конфокальной микроскопии (конфокальный лазерный сканирующий микроскоп отражённого света Olympus LEXTOLS 4000). С целью исследования устойчивости полученных характеристик использовали климатическую камеру модели СН-300.

### **Положения выносимые на защиту**

1. Результаты экспериментальных исследований характеристик свойств археологических предметов из натуральной кожи до плазменной обработки. В результате разработана комплексная характеристика образцов из археологических объектов и показано, что по своим характеристикам археологические объекты принципиально отличаются от современных выделанных кож из шкур КРС. Характеристики физико-механических свойств таких кож ниже в 2 раза.

2. Результаты экспериментальных исследований обработки в потоке низкоэнергетических ионов в высокочастотном емкостном (ВЧЕ) разряде пониженного давления археологических образцов до процесса консервации с целью гидрофилизации объема кожи. Что позволяет сократить время процесса консервации до 85%.

3. Результаты экспериментальных исследований археологических образцов, обработанных в растворе полиэтиленгликолей. Археологические образцы, после процесса консервации характеризуются высокой степенью пластичности (39%), по сравнению с образцом до консервации (23%). Приобретают устойчивый гидрофильный эффект, характеризующийся краевым углом смачивания  $59,4^\circ$ , что приводит к необратимым структурным изменениям в процессе хранения.

4. Результаты экспериментальных исследований археологических образцов после трёхэтапной обработки в потоке низкоэнергетических ионов и в водном растворе акриловой дисперсии после второй плазменной обработки, и после испытаний в климатической камере, показывающих устойчивость достигнутых результатов: показатели гигиенических свойств незначительно снизились на 2-3%. Показатели физико-механических свойств, характеризуются повышением температуры сваривания на 2,5-3%, гидрофобностью.

5. Разработана технология консервации археологических артефактов из кожи, стабильных к изменениям температурно-влажностного режима и с улучшенными физико-механическими характеристиками, обработанные водным раствором акриловой дисперсии и воздействием ВЧЕ плазменной обработки при пониженном давлении.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались и обсуждались на IX Международной научно-практической конференции «Кожа и мех в 21 веке: технология, качество, экология, образование» (Улан-Удэ, 2015), Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых «Наука молодых - будущее России» (Курск, 2016), Всероссийских (с международным участием) конференциях «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, 2017, 2019), Всероссийской научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности» (Казань, 2019), Всероссийских

научно-практических конференциях «Новые технологии и материалы легкой промышленности» (Казань, 2022, 2024, 2025), XIII Всероссийской конференции «Физическая электроника» (Махачкала, 2024), Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ)» (Казань, 2024, 2025), Международной научной конференции «XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Москва, 2024), «Физическая электроника. Материалы XIII Всероссийской конференции» (Махачкала, 2024), Научной конференции ФГБОУ ВО «КНИТУ» ИНХН (Казань, 2025), Всероссийской конференции «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (Казань, 2025).

**Публикации.** Результаты работы отражены в 29 печатных работах, в том числе в 11 статьях, входящих в перечень научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 6 в других изданиях, остальные – в материалах конференциях различного уровня.

**Личный вклад автора** заключается в опубликованных в соавторстве работах. Состоит в постановке задачи, выборе и обосновании методик экспериментов и непосредственном участии в их проведении; в анализе и обобщении полученных результатов; разработке технологических параметров плазменной модификации; разработке технологических процессов консервации артефактов из кожи с улучшенными физико-механическими и гигиеническими свойствами.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа включает в себя: введение, 4 главы, заключение, 72 рисунков, 27 таблиц, список литературы из 194 наименований и представлена на 216 страницах машинописного текста и приложений, состоящих из 4 приложений на 10 стр.

Выражаю искреннюю благодарность и признательность профессорам д.т.н. Кулевцову Г.Н., д.т.н. Абдуллину И.Ш., д.т.н. Рахматуллиной Г.Р., д.т.н. Зенитовой Л.А., д.ф-м.н. Желтухину В.С., к.т.н. Гарифуллиной А.Р., к.т.н.

Латфуллину И.И., к.т.н. Баллыеву С.Б. за помощь в проведении экспериментальных и теоретических исследований.

# ГЛАВА 1. АРХЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ ИЗ НАТУРАЛЬНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ МОДИФИКАЦИИ

В главе рассматриваются ключевые подходы к консервации археологических находок из натуральной кожи, а также развитие научной реставрации, представленное в трудах конца XIX и XX столетий. Представлены описания сырьевой базы, выделки и бытования кожаных предметов средневековья и их влияние на сохранность археологических объектов из кожи. Представлены результаты исследований применения холодной высокочастотной плазмы для обеззараживания и очистки объектов культурного наследия. Отражены основные работы направленные на исследование влияния ВЧЕ плазменной обработки с целью обеззараживания и очистки объектов культурного наследия из высокомолекулярных материалов [1-125].

## 1.1 Историография методов исследования и консервации археологических предметов из натуральной кожи

Для описания задач, целей, средств и способов современной научной реставрации используют термин «реставрация», который в свою очередь формировался в течение всего XX века [2, 3]. Формирование «реставрации» в отечественном пространстве начинается с характеристики этой сферы такими терминами, как поновление, восстановление, закрепление, фиксирование, поддержание, ремонт и т.д. в конце XIX века [4]. В XIX веке реставрация развивалась под влиянием археологической науки, как метод изучения и восстановления памятников прошлого в их прежнем виде, главным была – форма предмета.

Однако, необходимость в изменении термина «реставрация» возникла в 1917г. И.Э. Грабарем представлен новый смысл этого термина, суть его заключается в уходе от старого содержания – восстановление в первоначальном виде, и наполнении новым – близким к раскрытию и

ремонту. Он приравнивает реставрацию к ремонту, в том смысле, что у них единство целей – восстановление прочности материалов и конструктивных узлов [5]. К 1940-м годам термин снова претерпевает изменения, в этот период под «реставрацией» понимают восстановление или воссоздание в первоначальной форме или на определенную научно обоснованную дату [1].

Возвращение к определению целей и задач реставратора относится к 1964 году. На втором Международном конгрессе представителей архитектурных и технических наук, специализирующихся на сохранении исторических памятников, был принят фундаментальный документ, известный как «Международная хартия по реставрации памятников и достопримечательных мест». Хартия – результат многолетних обсуждений того, как лучше всего сохранять объекты культурного наследия [6]. Документ впервые на международном уровне определил цель сохранения памятников – как произведений искусства и как исторического свидетельства. Из документа следует разделить «реставрацию» на консервацию и реставрацию. Главным условием этих процессов является сохранение подлинного материала, в том виде, котором он дошел до наших дней.

Консервация – основной прием в работе с памятниками культурного наследия, который можно определить, как процесс целью которого является полное или частичное прекращение деградации материалов, стабилизация и приданье им долговременной сохранности.

Реставрация – является исключительной мерой. Цель реставрации – сохранение и выявление эстетических и исторических ценностей памятника и в основе которой лежит уважение исторической сущности и подлинности документов.

Современные методы реставрации, основаны на этих терминах и условиях. Становление этих принципов основывается на многолетнем опыте реставраторов, специализирующихся на археологических предметах из натуральной кожи. Основные методы работы реставраторов с

археологическими находками из натуральной кожи XIX и XX веках будут описаны ниже.

Основоположником реставрации в России (советской реставрации) является М.В. Фармаковский. Мстислав Владимирович – доктор исторических наук, профессор; главный хранитель и учёный консультант Государственного Русского музея [7]. В его труде, выпущенном в 1947 г. «Консервация и реставрация музеиных коллекций» рассмотрены теоретические и практические основы консервации и реставрации археологических и этнографических памятников материальной культуры. Большое внимание автор уделил предметам из металла: медным, оловянным, свинцовыми сплавами, а также изделиям из золота и серебра [8]. Однако, автор приводит несколько рекомендаций для восстановления кожи.

Для консервации пересохшей кожи, находившейся в долгосрочном хранении Фармаковский предлагает метод погружения, в качестве консерванта – глицерин. Состав консервирующего раствора: 5% водный раствор поваренной соли; 50% глицерин. Целью консервации в данной методике является придание предмету из археологической кожи – мягкости, с помощью консервирующего агента – глицерина. Обоснованием выбора консерванта в данном методе, является свойство глицерина придавать коже эластичность, после испарения излишней влаги. Соль является антисептиком и абсорбентом влаги, которая вытягивается из воздуха. После проведения консервации в растворе объект необходимо промыть в воде, для удаления с поверхности кристаллов соли. Промывка необходима, т.к. соленой налет на поверхности предмета приведет его усушке. Следующий этап реставрационного метода – жирование. Состав жирующей «смазки» описан, как смесь не сохнущего масла с ланолином. Цель жирования – восполнение жиров в коже [8].

В этом же труде Фармаковский приводит еще один метод путем погружения «передохнувших» археологических предметов из натуральной кожи, с целью «размягчения» материала. Состав консервирующей эмульсии:

вода – 46%, спирт этиловый – 30%, касторовое масло – 20%, тимол – 4%. Особым условием приготовления эмульсии, является разведение тимола в спирте. Предмет погружается в консервирующий раствор на неопределенное время. После этого необходимо обработать поверхность вазелином или ланолином [8].

В дополнение к описанным методам консервации исследователь указывает на то, что археологические предметы из кожи подвержены активным гнилостным процессам, происходящим во всем объеме материала. Для борьбы с ними он предлагает добавлять антисептик с концентрацией 1-2%. В качестве примера, проводятся тимол, фенол или сернокислый цинк.

Так же, Фармаковский в своей работе приводит рекомендации по устранению деформаций, полученных в процессе залегания археологическим предметом в культурном слое. Автор предлагает вложить в предмет каркас из мешочка, изготовленного из натурального шелка, набитый вымоченным овсом. Суть метода состоит в увеличении объема овса, за счет этого кожа натягивается вокруг каркаса и деформации «выпрямляются». После устранения деформаций овес можно извлечь. Эту операцию, автор предлагает проводить перед процессом «жирования» [8].

В настоящее время из опыта данных методов активно используется ланолин в качестве жижащего вещества [9]. Остальные рекомендации в современной консервации не используются по следующим причинам.

Во-первых, минусом этих рекомендаций является отсутствие временных показателей обработки. Во-вторых, применение глицерина в концентрации превышающих 7% и влажности менее 65% в долгосрочной перспективе приведет к обратному эффекту, глицерин начнет неизбежно вытягивать влагу из глубинных слоев кожи, что вызовет ее пересушивание [10].

Румянцев Е.Л. в своей работе приводит другой подход к выбору консервирующего агента, в основе которого лежит принцип склеивания волокон материала [11]. В рецепте использованы основные компоненты жижающей композиции для книжных переплетов [12]. Состав эмульсии:

копытное масло – 100 г., пчелиный воск – 30 г., тимол – 93,2 г., параксидиниламин – 0,15 г. [11].

Другой подход к реставрации археологических предметов из кожи был разработан совместно Государственным Эрмитажем, Ленинградским отделением Института истории материальной культуры АН СССР и Музеем этнографии народов СССР. Предлагалось для консервации археологических изделий, обнаруженных в Алтайских погребениях применить раствор поливинилового спирта (ПВС) и глицерина [13]. Цель консервации в этом случае – устраниить процессы разрушения волокон внутри предмета [11]. Основой этого метода является использование поливинилового спирта, в качестве антисептика совместно с глицерином, в качестве пластификатора. ПВС получают методом омыления ПВА (в спирте, воде с добавлением оснований и кислот). Консервант обладает повышенной адгезией к гидрофильным поверхностям, устойчив к развитию бактерий и воздействию кислорода и отличается стойкостью к органическим растворителям, жирам и маслам [14]. В работе указано, что ПВС безвреден для археологического объекта.

Румянцев описывает следующий состав и порядок приготовления раствора, который имеет название «ПВС»: поливиниловый спирт – 0,7-2,5 г. (количество используемого вещества зависит от сохранности кожи); дистиллированная вода – 100 см<sup>3</sup>; глицерин – 40-42 см<sup>3</sup>. Данный раствор необходимо готовить за 8-10 часов до непосредственного применения. В первую очередь необходимо замочить поливиниловый спирт в дистиллированной воде на 6-8 часов. По истечению времени выдержки водный раствор нагревается на водяной бане до полного растворения поливинилового спирта. После остывания раствора к нему добавляют глицерин [11]. Румянцев Е.А. дает следующие рекомендации по использованию метода «ПВС». Этот метод подходит как для только извлеченных археологических находок из натуральной кожи, так и для находок долгое время находившихся в хранении. Начинать работу с

составом можно после очистки и дезинфекции предметов. Так же в работе описана возможность применения консерванта в полевой консервации.

Первый метод реставрации, где в качестве консерванта используется копытное масло в настоящее время применить невозможно, по некоторым причинам. Во-первых, недостатком является нарушение принципа обратимости, т.е. сохранение подлинного материала. Копытное масло, которое является необратимым консервантом не выводиться из объема материала, а значит подлинность материала нарушается. Во-вторых, отсутствие временных показателей обработки.

Рассматривая метод «ПВС», нужно отметить, что этот метод консервации археологических предметов из кожи в настоящее время является устаревшим и не практикуется. Главным фактором отказа от метода является необратимость поливинилового спирта, что в современной научной реставрации не допустимо. Во-вторых, в составе используется глицерин в концентрации превышающей 7%. Третьим минусом метода является отсутствие времени выдержки предмета в растворе.

В 1960 г. археолог-исследователь А.В. Кирьянов выпускает пособие «Реставрация археологических предметов», благодаря которому можно ознакомится как с полевыми методами работы, так и с лабораторными методами обработки материалов органического происхождения. Автор в своей книге подчеркивает, что реставрационная практика – является одним из разделов археологических исследований. А задачей реставрации является – сохранение и восстановление формы археологического предмета. Термин консервация автор описывает как, сохранение его на длительное время от порчи и разрушения. Ниже будут приведены методы работы с выявленной в ходе археологических изысканий кожей, основанные на новейших (относительно 1960 г.) достижениях физических, химических и биологических наук [15].

Первый метод, который описывает автор, применяется для пересохших археологических объектов из кожи, долго находившихся в хранении.

Основан метод на погружении в теплую дистиллированную воду археологического объекта. После этого процесса предлагается провести механическую очистку с помощью щетинной кисти от почвенных загрязнений. Следующий этап консервационных работ – сушка в естественных условиях на ровной поверхности. Автор в качестве примера приводит – доску или фанеру. Рекомендуется, при возможности, прикрепить археологический предмет из кожи за шовные отверстия, с помощью булавок, к поверхности, например, доски. Во избежание разрывов археологического материала, археологический предмет не натягивать. После полного высыхания предмета нужно провести «жирование». Для этого процесса предлагается использовать масла. В случае работы с мягкой кожей рекомендуется применять касторовое или копытное масло, тогда как для обработки грубых материалов следует отдавать предпочтение рыбьему жиру. В случае необходимости проведения процедур по размягчению материала автор рекомендует обращаться к методикам, изложенным в работе «Консервация и реставрация музейных коллекций» [8].

Также пересохшие археологические предметы из кожи Кирьянов предлагает обрабатывать эмульсией с составом: дистиллированная вода, спирт этиловый, тимол, касторовое масло.

Для археологических предметов из натуральной кожи «плохой сохранности» или «истлевшем состоянии», т.е. археологические объекты (а.о.), обнаруженные в сухом культурном слое, что чаще встречается при раскопках памятников южных областей, А.В. Кирьянов предлагает следующий подход [15]. Археологический предмет необходимо смачивать в дистиллированной воде комнатной температуры, с целью – вернуть артефакту утерянную гибкость. Не высушивая, предмет максимально натянуть на деревянной доске, закрепляя булавками, как и в первом методе. После этого провести постепенную сушку предмета в естественной среде, до момента, когда кожа влажная, смазать поверхность копытным маслом с кисти. После этого процесса проводят прессование археологического

предмета из кожи. Так же для работы с кожами ветхого состояния сохранности в пособии впервые говориться о применении 2% раствора ПВБ, в этиловом спирте.

Рассматривая методы, приведенные в труде «Реставрация археологических предметов», стоит отметить, что ни один из этих «способов» не приведет к консервации в современном её понимании. Методы основные на вымачивании в дистиллированной воде, позволяют материалу стать «мягким» только ограниченное время, до полного его высыхания, т.к. вода не приводит к процессу восстановления физико-химических свойств. Учитывая натяжение предметов на доске, скорее приведет к разрыву волокнистой структуры материала и утрате памятника.

Метод, более близкий к консервации, обработка эмульсией, также не является эффективным, т.к. со временем кастровое масло начинает выделяться из дермы, портя экспозиционный вид объекта.

В настоящее время использование поливинилбутираля (ПВБ) в качестве консерванта для археологических предметов из натуральной кожи не является распространенной практикой. Это обусловлено тем, что процесс растворения поливинилбутираля требует применения этилового спирта, который обладает дубящими свойствами. В результате использования данного растворителя происходит пересыхание поверхности объекта, что негативно сказывается на его сохранности и структурной целостности.

В целом использовать методические рекомендации Кирьянова в современной лабораторной консервации не представляется возможным, не только по причинам, перечисленным выше, но и по ряду уже перечисленных выше недостатков. Во-первых, не указаны процентовки растворов. Во-вторых, не прописано время выдержки растворов. И самое главное автор рекомендует использовать необратимые материалы.

Рассматривая опыт реставрации археологических находок из натуральной кожи, полученный в разных странах, в первую очередь стоит обратить внимание на труд 1963 года под названием «Археология и микроскоп». Это

первое методическое пособие по реставрации и, главным образом, консервации археологических предметов из кожи. Leo Biek в своем труде описывает консервацию археологических предметов из кожи «плохой» сохранности методом погружения. Метод основан на замещении воды в объеме дермы консервантом. При погружении объекта из кожи в эмульсию происходит расслаивание раствора, отделяется масло от воды. Состав консерванта, используемый в методике: 50% водный раствор копытного масла; 2-3% эмульгатора. При погружении объект помещают в перфорированный кювет с эмульсией идерживают на середине. Процесс консервации завершается при условии, когда кожа остается в верхней части эмульсии, масляной части, а внизу остается вода, выделившаяся из эмульсии, в которой остаются вымытые соли из археологического объекта. Так же автор пишет, что цикл консервации нужно повторять до момента, когда на поверхности кожи начнет появляться избыток копытного масла. Обязательным условием является сушка, которая проводится на воздухе в естественных условиях, а предмет находится в конверте из фильтровальной бумаги. Сушка в данном случае позволит материалу «избавиться» от излишков консерванта – копытного масла. В случае, если после проведенной сушки, масло продолжает выделяться и оставляет жирные пятна на поверхности памятника, необходимо удалить их ватным тампоном с органическим растворителем [16].

Безусловным плюсом такого метода является сохранение светлого оттенка кожи (светло-коричневого). Вторым преимуществом метода можно назвать то, что археологических объект из кожи приобретает физико-химическую стабильность, но все же пропускает водяной пар. Недостатков значительно больше, во-первых, в качестве консерванта предлагается – копытное масло, действие которого является необратимым. Автор не указывает временных рамок в своем труде, во-вторых. И главным недостатком, такой консервации, является то, что при необходимости изделие невозможно отреставрировать. Копытное масло, выделяется в

течении всего времени хранения экспоната, удалить его излишки фактически невозможно. Как следствие, реставратор лишается возможности внести необходимые поновления, либо продублировать предмет в руинированном состоянии сохранности.

В 1964 г. при Национальном музее в Праге издаются методические указания для музейных сотрудников и археологов [17]. Методические указания, направленные на консервацию дермы, основываются на использовании в качестве пластификатора – глицерина. Но основная часть, этих рекомендаций разработана для очистки объема дермы от загрязнений, которые возникают при залегании предмета в культурном слое. Началом реставрационного процесса – является механическая очистка поверхности археологического предмета из кожи от легко удаляемых почвенных загрязнений и грибковых отложений. После чего предмет погружают в раствор:  $H_2O$  – 97%;  $KMnO_4$  – 3%. Целью процесса с применением перманганата калия, является – удаление загрязнений органического характера в объеме дермы, за счет механизма окисления. По завершению процесса окисления, необходима промывка с  $NaHSO_3$  (бисульфитом натрия). Эта процедура необходима, в связи с тем, что водный раствор  $KMnO_4$  придает фиолетово-коричневый цвет материалу.  $KMnO_4$  переводится в бесцветное состояние, с помощью  $NaHSO_3$  (бисульфит натрия). После проведенной операции для удаления оставшихся в объеме материала загрязнений объект обрабатывают раствором с составом: 5-10% водный раствор  $NaHCO_3$  (бикарбоната натрия). Для удаления известковых отложений используют раствор: 1%  $HCl$  (соляной кислоты) [21, 22]. Для нейтрализации текущих процессов рекомендуется обработка слабощелочным раствором  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  (углекислый аммоний, углекислый натрий и др.). Авторы подчеркивают, что, pH кислоты составляет 3-5, и следовательно раствор не безопасен для археологических предметов из кожи [18]. Последним этапом работы является обработка поверхности материала глицерином, в качестве пластификатора волокон. Обоснованием,

использования консерванта, является то, что глицерин удерживает содержание влаги, за счет которого материал остается эластичным. Затем объект медленно высушивают в нормальных условиях [17].

Одним из плюсов такой обработки можно назвать то, что кожа не теряет свой цвет полуфабриката растительного дубления [19]. В современной консервации эта методика используется крайне редко, так как она, во-первых, не достаточно эффективна, структура дермы не восстанавливается. Во-вторых, применима только для археологических предметов из кожи хорошей сохранности. В-третьих, в методике не указаны временные рамки и процентовка глицерина.

В Швейцарском Национальном музее в Цюрихе предлагается следующий метод работы – погружения, с кожей «плохой» сохранности, т.е. поднятую из заболоченной местности. Во-первых, поверхность археологического предмета из натуральной кожи механически очищают. Далее приступают к очистке объема дермы. Археологический предмет из кожи необходимо закрепить между металлическими сетками. Эта процедура производится для помещения объекта в ультразвуковую ванну с «чистящим» раствором. Если объект плотно не закреплять, есть вероятность его полной деструкции, и, следовательно, утрате. Дистиллиированную воду с ПАВ, заменяют на раствор  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  (этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевой соли). Время выдержки в ультразвуковой ванне 30 минут. После ультразвуковой обработки объект промывается дистиллированной водой, для очистки не вымытых остатков почвенных и минеральных отложений и раствора. Следующий этап обработки: погружение объекта в ацетон ( $C_3H_6O$ ), либо в метил-атилкетон ( $C_4H_8O$ ). Консервация завершается контрольным погружением, на несколько минут в четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ), содержащий фунгицид (химические вещества для борьбы с грибковыми болезнями растений, а также для пропаривания семян с целью освобождения их от спор паразитных грибов), например, можно

использовать трибутил нафтанат олова. Контрольное погружение в этом случае выступает в качестве антисептирования [18].

Такой метод работы, с использованием ультразвука позволяет качественно и быстро очистить поверхность и весь объем дермы от почвенных загрязнений и минеральных отложений. Однако, авторы указывают время обработки 30 минут, что является продолжительным временем обработки для археологических предметов из кожи. Следовательно, стоит поставить под сомнение этот метод для археологических предметов из кожи с ветхим состоянием сохранности. Так же авторы не приводят за счет каких механизмов и химических реагентов происходит пластификация разрушенных волокон.

В 1973 году реставраторы Государственного Эрмитажа Т.А. Баранова и К.Ф. Никитина выпустили публикацию в сборнике: Сообщения Государственного Эрмитажа, в которой описана методика реставрации кожи и меха эмульсией «РК» и дисперсией «ВА-2ЭГА». Состояние сохранности археологического предмета в статье описано, как «плохое». Описаны следующие разрушения эпидермиса: материал памятника усущен, мех отделился от кожи, местами одежда порвана и смята. Исходя из состояния сохранности исследователи определили цель реставрационных мероприятий – увлажнение археологического предмета из кожи и меха. Для достижения поставленной цели было принято решение работать с эмульсией, которая обеспечивает очень тонкое и равномерное распределение. Дисперсия «ВА-2ЭГА» представляет собой акриловый сополимер, характеризующийся пластичной плёнкой. Её использование для консервации оказывает воздействие на волокна коллагена, делая их более пластичными. Пластификация волокон происходит благодаря компоненту «2ЭГА», который способствует внутреннему размягчению сополимера. Эмульсия «РК» предназначена для жирования кожи и включает в свой состав ланолин, вазелиновое масло, спирт из жира кашалота, глицерин, стеарин и триэтаноламин. Методика консервации апробировалась на материалах

комплекса Оглахты VI, 1969 г. – «штаны из белого козлиного меха, с вставками овчины темного цвета и серого, возможно, собачьего меха». Первым этапом является укрепление мехового покрова с кисти дисперсией «ВА-2ЭГА». Далее приступали к механической очистке. С целью дополнительного укрепления в процессе очистки на бахтармый слой наносили раствор «ВА-2ЭГА» 10-12%. По завершению очистки, без предварительной сушки, бахтарму покрыли эмульсией «РК». С целью удалить въевшиеся загрязнения на лицевую слой нанесли дисперсию «ВА-2ЭГА» – 2-3%; раствор тимола в этаноле – 4%. Все операции повторили 2-3 раза. В результате проведенных операции предмет приобрел пластичность. Что позволило провести последующие реставрационные операции [20].

В 2004 году Ольга Львовна Швец применила этот метод для консервации и опубликовала работу «Подбор метода консервации «великовозрастной» кожи (на материалах могильника Уландрык I)». Описано применение эмульсии «РК» на предметах детской одежды. Извлечены объекты в 1968 году, на момент поступления в реставрационную лабораторию изделия имели удовлетворительное состояние сохранности. Кожа пересушена, с большим количеством деформаций и утрат. После сухой механической очистки, с целью удалённого увлажнения, объект поместили в камеру с холодным туманом. Далее объект пропитали эмульсии «РК». Консервацию завершили, когда объект приобрел пластичность, что позволило исправить множественные деформации [22].

У консервантов «РК» и «ВА-2ЭГА» есть недостаток – данные средства в настоящий момент сняты с производства. Так же в приведенных публикациях нет показателей временных рамок обработки.

В пособии «Химия в реставрации» представили множество рецептов и рекомендаций по восстановлению изделий из кожи, которые потеряли свои первоначальные свойства, такие как гибкость, прочность, цвет и устойчивость к изменениям температурно-влажностного режима. В этом

издании авторы разделяют процесс консервации на «реставрационное дубление» и «мягчение и жирование» [22].

Для проведения консервационного дубления, включающим дополнительное формирование структуры дермы, улучшения физико-механических характеристик и уплотнения лицевой поверхности кожи, приведены растительные и синтетические дубители. Растительные дубители, отмечают авторы, более распространены в реставрационной практике, например, таниды ивы, мимозы, бук, каштана. Для получения мягких кож после процесса реставрации, приводятся полифункциональные дубители и композиции на основе алкилсульфохлоридов с мочевиноформальдегидной смолой, акриловых и метакриловых кислот. Другой тип консерванта, который описывают авторы – водорастворимые полимеры. Их отличительной особенностью является структурирование дермы за счёт соединения молекулярных цепей, которое происходит в реакции консерванта с функциональными группами коллагена. Среди рекомендуемых водорастворимых полимеров можно выделить: ПВС; ПАК; ПМАК; стиromаль – сополимер стирола с малеиновым ангидридом; полиизоцианаты; продукты конденсации фурфуроевого спирта; аминосмолы; низкомолекулярные конденсаты мочевины или меламина с формальдегидом и другие. Для придания повышенной мягкости кожам предлагаются применять аминосмолы. Для придания мягкости и влагостойкости материалу применим 2,5% водный раствор глутарового альдегида, который способствует сшиванию полипептидных цепей коллагена [22].

Рекомендации по проведению реставрационного дубления, описанные выше, отражают большое количество различных консервантов, но не отражают концентрации, за одним исключением, временные рамки и методы проведения операций. Многие из представленных в труде реактивов в настоящее время сняты с производства.

Более подробно авторы описывают составы и методы жирования и мягкения археологических изделий из натуральной кожи, с целью

восполнения жировых веществ для повышения прочности, мягкости и пластичности кожной ткани. В работе приводится показатель оптимального содержания жиров в коже – 10-20 %. В первую очередь для консервации применяют жиры животного и растительного происхождения, однако, авторы отмечают, что жиры этой группы недостаточно прочно удерживаются в объеме дермы. Поэтому далее будут описаны рецепты композиций и эмульсий, на основе синтетических жиров, нефтепродуктов и натуральных жиров.

Для жирования кожи предлагаются составы Авилен-1 и Авилен-2, активный компонент которых – мездровый жир (песцовий и свиной, соответственно). Состав Авилен-1: трет-бутиловый спирт; цетиловый спирт; копытное масло. Состав Авилен-2: копытное масло; ланолин; пчелиный воск. Чтобы создать эмульсию, в состав вводят желатин, стеарат натрия и тетрахлорметан. Для дезинфекции используют спиртовой раствор тимола. Для консервации археологических изделий из кожи рекомендованы составы на основе глицерина. Для пластификации кожи авторы предлагают после процесса консервации, провести пластификацию следующим составом: копытное масло – 170 г.; турецкое красное масло – 200 г.; ланолин – 15 г.; ПЭГ-1500 – 50 г.; вода (теплая) – 1 г. Для работы с мягкими кожами, не утратившими пластичность, предлагается состав пластифицирующей смазки: пчелиный воск – 30-40 г.; копытное масло – 100 г.; антиокислитель – 0,15 г. Для задубевших кож состав изменяют: расплав янтаря – 25 г.; копытное масло – 100 мл. Для объемной очистки светлых кож и пергаментов предлагается наносить ланолиновую эмульсию с кисти: ланолин – 5 мл.; глицерин – 8 мл.; мыло нейтральное – 2 г.; этиловый спирт – 62 мл.; дистиллированная вода – 100 мл. Для пластификации, методом погружения, пересохших объектов: дистиллированная вода – 1 л; ПЭГ-400 – 40 г.; ПЭГ-1500 – 125 г. [22].

В пособии также упоминаются кремнийорганические соединения (КОС), которые применяются для обработки кожи с целью её жирования и

повышения водостойкости. Процесс обработки состоит из нескольких этапов. На первом этапе кожу обрабатывают 10% раствором ТБТ. Этот раствор служит катализатором для процесса отверждения и улучшает пластичность кожи. Далее следует этап медленной сушки кожи. После завершения сушки кожу обрабатывают раствором ГКЖ-94 (гидрофобизатор), ПМС-200 (силиконовое масло) или СКНТ (низкомолекулярный каучук) в бутилацетате [22].

Стоит отметить, что пособие «Химия в реставрации» является самым полным собранием реставрационных методик, на сегодняшний день. Однако, пособие имеет ряд недостатков. Во-первых, не все методики и рецепты описаны не полностью, в некоторых нет временных показателей обработки, в других метода применения, в-третьих, концентраций реагентов. Многие средства, рекомендуемые авторами, не производятся, другие считаются необратимыми, как копытное масло и глицерин. Однако, стоит отметить, что пособие описывает в полном объеме, те методики работы, которые используют специалисты в настоящее время. Например, методику с применением полиэтиленгликолей.

В 2009 году издано методическое пособие Т.И. Кимеевой и И.В. Окуневой, в котором приводятся несколько методик жирования кожи. Работать с заболоченной кожи рекомендуют водным раствором копытного масла – 50%. Для одновременной дезинфекции предлагают состав: копытное масло, пчелиный воск, антисептик (катамин-АБ, катапин, превентол) [23].

Для работы по консервации объектов в ветхом и удовлетворительном состоянии описан метод погружения в раствор глицерина и поливинилового спирта, как пишет Румянцев, в своей работе, которая описана выше [11]. Так же в статье приводятся жирующие средства на основе растительных и животных продуктов: «Британскую» и «Вильнюсскую» смазки. Первую применяют для пластификации кож сохранивших цвет или для светлых, кожаных переплетов книг. Объекты после консервации приобретают повышенные характеристики устойчивости к кислороду [23]. Рецепт с

пропорциями представлен в Е.В. Карпеевой: ланолин – 200 г.; пчелиный воск – 15 г.; кедровое масло – 30 мл.; гексан – 350 мл. Второй вариант смазки применяют для жирования после консервации: ланолин – 5 г.; пчелиный воск – 15 г.; глицерин – 5 г.; уайт-спирит – 25 г.; дистиллированная вода – 50 мл. [24].

Составы, предлагаемые в пособии не применимы для консервации археологических предметов из кожи. Применяемые консерванты – необратимы, отсутствуют концентрации и т.д. Самым главным минусом «Британской» и «Вильнюсской» смазки – быстрая деградация активного вещества, срок годности от трех до пяти лет [23].

В 2010 году вышла статья В.А. Тупициной, где описаны несколько способов пластификации [25]. Тупицына применила методы Фармаковского [8,26]. Например, использовала касторовое масло. Приводится способ погружения в эмульсию на двенадцать часов: измельченная смесь из дегтярного и антисептического мыла «Safeguard» (пропорции не указаны);  $C_2H_5OH$  – 40%,  $H_2O_{дист.}$  – 50%, глицерин – 10%. Эмульсия обладает пластифицирующим, антисептирующим и очищающим воздействием. Указано, что очищающие свойства применимы только для гуминовых загрязнений. Тупицына с целью пластифицировать археологические объекты из кожи приводит 39% растворов формальдегида. С той же целью применяют метод пропитки водным раствором, используемый в судебно-медицинской экспертизе: диметилсульфоксид; глицерин; формалин;  $C_2H_5OH$ ;  $H_2O_{дист.}$ . Затем предмет обрабатывают в ткань, хорошо впитывающую влагу и водонепроницаемую пленку. Такая методика помогает укрепить изделие перед реставрацией. Еще один метод консервации кожи представляет собой обработку с помощью раствора ледяной  $CH_3COOH$  – 50 мл.; 96%  $C_2H_5OH$  – 100 мл.;  $H_2O_{дист.}$  – 500 мл. Ледяную уксусную кислоту допустимо заменить на обычную. Благодаря данному способу, по мнению исследователя, кожа должна восстановить пластичность, первоначальные размеры и пропорции [25].

Работа показывает все возможные методы консервации археологических предметов из натуральной кожи, однако некоторые из указанных рецептов устарели и их эффективность не доказана [25]. Например, М. В. Фармаковский в своей работе подчёркивает, что использование формалина нежелательно, поскольку он обладает дубящими свойствами. Это может привести к пересыханию и растрескиванию поверхности предмета, который подвергается консервации [8].

В статье за 2012 год И.А. Карабаровой для восстановления кожи утиных и беличьих шкурок лоскутного палантина датируемых XIX-XX вв., применили раствор эмульсии с  $t = 40-45$  °C, один к трем: рыбий жир «Lowenol LFB», дистиллированная вода. На подготовительном этапе, с целью обеззараживания, кожу пропитали спиртом и накрыли пленкой. Во время процесса обработки эмульсией, с целью сохранения ее температуры, участки накрывали пленкой на 15 минут. Такой метод использовали с целью диффузии вещества к волокнам и равномерного распределения, и увеличения плотности связи пера с кожей. В дополнение к эмульсии применяли водный раствор клея Acrylkleber 360HV один к двум с добавлением 1% эмульсии, которую наносили после жирования. Так как кожа имеет неравномерную толщину, концентрацию воды изменяли [27].

Статья имеет уникальный характер, в связи с работой над объектом из кожи с волосяным и с перьевым покровами. Археологические предметы аналогичного состояния сохранности редко встречаются. Небольшим недостатком метода является фрагментарное отсутствие концентраций, в некоторых составах.

Основным современным консервантом, применяемым для консервации органических материалов, в настоящее время являются полиэтиленгликоли различной молекулярной массы. Развитие методов консервации с применением полиэтиленгликолов, необходимо рассмотреть подробнее, т.к. этот консервант широко применяется в консервации [78]. В рамках

консервации кожи (мокрой) полиэтиленгликоли впервые применили в 70-е годы XX века в Британском музее [24].

Полиэтиленгликоли –  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , полимеры с различной молекулярной массой:

- вязкие жидкости ( $\text{Mr} < 400$ );
- воскообразные вещества ( $\text{Mr} 200 \text{ ч } 2000$ );
- кристаллические термопластичные полимеры ( $\text{Mr} > 2000$ ).

Полиэтиленгликоли (ПЭГ), как класс высокомолекулярных соединений, характеризуются исключительной растворимостью в широком спектре органических растворителей, таких как бензол, четырёххлористый углерод, хлороформ, диметилформамид и ацетонитрил. Их гидрофильные свойства также позволяют им эффективно растворяться в воде, что значительно расширяет область их применения. ПЭГ находят широкое использование в различных отраслях, включая фармацевтику, косметологию, химическую промышленность и медицину. В этих сферах они применяются в качестве растворителей, стабилизаторов, эмульгаторов и увлажнителей, благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам, таким как высокая вязкость, низкая токсичность и способность образовывать стабильные комплексы с различными веществами. Однако с увеличением молекулярной массы полимера, растворимость полиэтиленгликолей становится менее выраженной. Полиэтиленгликоли подвержены деструкции при процессе интенсивного смещивания и под действием  $\text{O}_2$  и  $T \geq 310$  °C. Также полиэтиленгликоли могут создавать соединения с солями металлов, относящихся к группам I и II периодической таблицы, а также с хлоридом ртути, тиокарбамидом и полиакриловой кислотой.

Для консервации археологической кожи применялись полиэтиленгликоли разной молекулярной массы: низкомолекулярные 200-600, среднемолекулярные 1000-1500 и высокомолекулярные 3600-6000.

Эффективнее всего консервация на основе ПЭГ показывает себя на объектах из мокрого или влажного культурного слоя, за счет

гидрофильности консерванта происходит замещение воды [29]. Главным преимуществом можно назвать высокую степень пластичности, после консервации, удалении въевшихся загрязнений. ПЭГ с высокой молекулярной массой вязкий и труднорастворимый. ПЭГ с молекулярным числом выше 600 требует нагрева. Растворы нужно добавлять антисептики, чтобы предотвратить рост плесени и грибков. [30]. В настоящее время полиэтиленгликоли наиболее распространены в реставрационной практике, чаще всего его применяют для консервации объектов из ВМС.

В настоящее время методы консервации, основанные на применении полиэтиленгликолов, не отвечают многим критериям, которые предъявляются к процессу консервации. В частности, они не обеспечивают необходимую продолжительность процесса консервации и стабилизации консерванта, не гарантируют долговременную механическую прочность, а также не содержат дополнительных ингредиентов, которые могли бы придать консервирующей смеси защитные свойства. Далее приведем описание становления современных методов работы с полиэтиленгликолями.

Первое использование ПЭГ применено к археологическим предметам из мокрого дерева [31]. В российской специальной литературе ПЭГ впервые приводится в пособии «Химия в реставрации». Метод применения: погружение предметов с удовлетворительным состоянием сохранности в водные растворы разных молекулярных масс: дистиллированная вода 1л; ПЭГ-400 40г. или ПЭГ-1500 125г. [25].

Другой метод работы, задействует глицерин, необходимо влажную кожу обработать с кисти раствором: 50% раствором глицерина. После впитывания первого раствора объект помещают в раствор на 10-30 минут: теплая дистиллированная вода 1л, турецкое красное масло 200 г, копытное масло 170 г.; ПЭГ-1500 50 г. Далее погружают предмет в смесь трет-бутилового, мирицилового и цетилового спирта. Этот метод приводится в пособии Кимеевой и Окуневой [24].

Авторы пишут о методе консервации, который обеспечивает поддержание влажности кожи. Консервантами выступают: метилфенилсилоксановые олигомеры К-9 и К-42 в растворах ПЭГ-400 – ПЭГ-1500 в спирте, соответственно [27]. Однако, использовать консервирующие растворы со спиртом в составе не рекомендуется в настоящее время. Спирт способствует усыханию археологического предмета из кожи. Заменяют его антисептиками различных марок.

В 2010 году был описан метод погружения кожаных предметов в растворы ПЭГ 300 и ПЭГ 1500 для консервации [32]. Н.П. Синицына в 2005 году описала применение ПЭГ различной конфигурации. Для консервации пересушенных и деформированных кож использовали ПЭГ-300 и ПЭГ-1500. Процесс включал два этапа. Сначала, погружение в раствор: 25% – ПЭГ-300, 10% – ПЭГ-3000, 15% – этанола, 50% – воды) на 5 недель. Далее, сушка вымораживанием при -6-10°C в течение 4 недель. После сушки вымораживанием при -6-10°C в течение 4 недель начался второй этап реставрации – выдерживание в растворе 10% – ПЭГ-1500, 40% – ПЭГ-400, 10% этанола и 40% – дистиллированной воды в течение 10 недель [30].

Сушка вымораживанием при температуре от -6 до -10°C на протяжении 4 недель позволяет удалить остатки воды из предмета, переводя её из твёрдого состояния в газообразное (возгонка) без перехода в жидкую фазу [29]. Для защиты волокон кожи от повреждений, вызванных замерзанием, используется полиэтиленгликоль (ПЭГ). После извлечения предметов из раствора и их очистки кистью, они подвергаются дополнительной сушке методом вымораживания при температуре от -6 до -10°C в течение 4 недель. Для обработки и придания коже пластиичности и мягкости применяется смазка, состоящая из криолана – 12 г., ланолина – 7 г., пчелиного воска – 1 г., синтанола – 8 г., дистиллированной воды – 72 г. Этот процесс позволяет устраниить деформации и завершить реставрацию. Использование как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного ПЭГ объясняется наличием в коже как крупных, так и мелких повреждений клеточных стенок [30].

Консервация детского сапога проводилась с применением раствора: ПЭГ-400 – 25%, ПЭГ-1500 – 10%, этанол – 15%, дистиллированная вода – 50%. Сапог находился в этом растворе 8 недель. Далее провели криогенную сушку при той же температуре на протяжении 6 недель. Затем кожу обработали смесью: криолан – 60 г., вазелиновое масло – 40 г., пчелиный воск – 5 г. [30]. В конце статьи автор также предлагает использовать раствор: ПЭГ-300, 5% спирта, 5% превентола для полевой консервации. Это позволит обеспечить их лучшую сохранность до проведения реставрационных работ.

Н.П. Синицына и Н.В. Соломатина в своей статье описывают метод консервации кожаной сумочки с использованием водного раствора ПЭГ. Этот метод консервации с использованием ПЭГ-400 и ПЭГ-4000 позволяет сохранить пластичность кожи и подготовить предмет к последующим реставрационным работам. Процесс консервации включал два этапа методом погружения. Сначала объект поместили в раствор с концентрацией ПЭГ-400 – 15% и ПЭГ-4000 – 3% на 7 суток. Затем в раствор с концентрацией ПЭГ-400 – 30% и ПЭГ-4000 – 5% на 7 суток. После завершения этапов погружения сумочка высушена в криогенной камере при температуре 10 °С в течение 10 суток. Этот процесс восстановления пластичности позволил авторам приступить к реставрации сумочки [9].

В статье Синицыной Е.С. описывается реставрация кожаных сосудов из национального музея Республики Алтай им. А.В. Анохина [32]. Эти сосуды находились в хорошем состоянии, но были сильно загрязнены и деформированы. Для консервации применили раствор: ПЭГ-400 – 45%, ПЭГ-4000 – 5%, дистиллированной воды – 50%. После консервации деформация сосудов полностью устранена, и они приобрели первоначальную форму. Время выдерживания в растворе и способ сушки не указаны. Антисептик в раствор не добавлялся [32].

Похожий состав раствора ПЭГ демонстрирует в своей статье 2010 года Т.А. Левыкина [33]. В публикации описывается реставрация археологических сапог из кожи. Консервацию проводили, тем же методом, что описан выше в

статье Синициной Н.П. Состав консервирующего раствора на первом этапе ( $t = 14$  суток): водный раствор ПЭГ-400 – 40%/ПЭГ-1500 – 5%. Состав консервирующего раствора на втором этапе ( $t = 21$  сутки): ПЭГ-400 – 30%/ПЭГ-1500 – 20%. Сушку проводили в криогенной камере  $t = 10$  суток;  $T = 10^{\circ}\text{C}$ . При необходимости, в случае загрязнения почвенными остатками, раствор меняли, предметы очищались вручную. Далее поверхность кожи покрыли смазками с составом: криолан – 20 г.; вазелиновое масло – 50 мл.; пчелиный воск – 1 г. и Cire 213 (реставрационный крем для кож и переплетных пергаментов на основе коровьего жира) [33].

Так как Синицина Н.П. и Левыкина Т.А. проводили свое исследование совместно на базе ВХНРЦ им. Грабаря одновременно, соответственно у методов есть существенные недостатки. Недостатками приведенных выше методов работы является применение этилового спирта, способствующий дальнейшему протеканию деградационных процессов. Автор не приводит полного временного цикла проведения консервации.

Двух этапный метод консервации применили для сохранения этнографических сумок с мехом из коллекции В.К. Арсеньева [34]. Для одной из сумок в пересушенном состоянии, применен метод пластификации с «отдаленным» увлажнением. Сумка помещалась в камеру с сосудами, наполненными водой, для испарения влаги. Через восемь дней кожа приобрела повышенную увлажненность и эластичность. Затем поверхность сумки обработали водным раствором электролитного жира "Креполь-МК" в пропорции один к двум. Для другой сумки применили водно-спиртовой раствор: ПЭГ-400 – 5%, который наносили с помощью пульверизатора. После этого деформацию сумки корректировали с помощью грузов с песком [34].

В работе представлен электролитный жир Креполь-МК, но не указаны его характеристики. В настоящий момент этот продукт на рынке недоступен. Пластификация археологического предмета из кожи методом удаленного увлажнения совершенно не применимый вид консервации.

В статье, посвященной исследованию материалов могильника Уландрый I, представлен детальный анализ методики работы с пересохшими артефактами, включающей применение ПЭГ. О.Л. Швец применяет метод, сочетающий в себе пластифицирующие и консервирующие свойства, значительно упрощая и оптимизируя процесс реставрации органических материалов, в частности, кожи. В исследовании использовались ПЭГ-400 и ПЭГ-1500, что позволило достичь высокой степени восстановления микроструктуры и эластичности объектов. Применение данной методики позволило не только восстановить структурные характеристики кожи, но и значительно улучшить ее механические свойства, что, в свою очередь, создало условия для последующего дублирования поврежденных участков. Таким образом, предложенный подход имеет высокую эффективность в сохранении и восстановлении археологических объектов, требующих деликатного обращения [21].

В другой работе Швец представляет результаты нового эксперимента по применению ПЭГ на примере сапог из могильника Горноправдинский, расположенного в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре. Первоначальное состояние кожаных предметов характеризовалось высокой влажностью, что потребовало проведения сухой очистки на этапе полевых работ. Артефакты были упакованы в целлофановую пленку и размещены в индивидуальные контейнеры для транспортировки. Однако, в процессе транспортировки кожа подверглась значительным изменениям, приобретая хрупкость и жесткость. В попытке нивелировать негативные последствия, автор описывает использование раствора сульфосалициловой кислоты (ССК), но отмечает его недостаточную эффективность. Дальнейшая очистка водой усугубила проблему, поскольку глинистые компоненты кожи начали абсорбировать влагу, что привело к ее расслаиванию. В условиях возникших сложностей принято решение о применении ПЭГ, который способен проникать в структуру материала, обеспечивая равномерное распределение влаги и предотвращая дальнейшее разрушение кожи. Экспериментальные

результаты продемонстрировали значительное улучшение состояния артефактов, подтверждая перспективность использования ПЭГ в консервационных процессах. Первый этап – отчистка, путем промывания с помощью кистей разной жесткости. Каждый фрагмент погружался в раствор: дистиллированная вода – 50% спирт – 40%, ПЭГ-400 – 5%, антисептик – 5%. По окончании этого этапа кожа приняла первоначальную мягкость и пластичность. Далее кожу погрузили в водный раствор ПЭГ-400 – 20% + антисептик. В течение 6 недель раствор доводился до 50%. После достижения показателя концентрации ПЭГ-400, введен ПЭГ-1500 для увеличения общей концентрации до 10% в течении трёх недель. Далее фрагменты оставлены для дополнительной пропитки на девять недель. В последующем этапе предметы подверглись криогенной сушке при температуре в диапазоне от -4 до -7 °С. На третьей неделе данного процесса было инициировано жирование: ланолин – 55%, вазелиновое масло – 40%, пчелиный воск – 5%. Эта процедура повторялась еженедельно в течение последующих восьми недель. Настоящая статья представляет собой детальное исследование всех этапов консервации археологической кожи, демонстрируя глубокое понимание методологии и техники данного процесса [35].

Основными минусами в применении ПЭГ является добавление в водный раствор спирта. Так же применение перед очисткой раствора СВГ в состав которого входит этиловый спирт и глицерин является недопустимым, т.к. как эти химические реактивы приводят к усушке дермы, как в объеме, так и на поверхности. Большим плюсом публикации Ольги Львовны является постепенное увеличение концентрации ПЭГ, т.к. такой метод позволяет более равномерно провести процесс консервации.

Консервация кожаной обуви из Малорязанского могильника проводилась ПЭГ. Для очистки от почвенных остатков объект поместили на две недели в раствор: ПЭГ-400 – 40%, антисептик – 5%, дистиллированная вода – 55%. После достижения цели объект расчистили кистью, однако при этом, кожа

расслоилась и распадалась. Объект поместили в тот же раствор еще на 2 недели. Далее переместили на три недели в раствор: ПЭГ-400 – 30%, ПЭГ-1500 – 10%, дистиллированная вода – 60%. Следующий этап – криогенная сушка. По завершению процесса консервации коже не удалось придать равномерную пластичность, лицевой слой усел. В этой связи принято решение о дополнительном жировании криолановой смазкой с многократными повторениями операции. Жирование так же не привело к пластичности кожи. Так как предыдущие методы консервации оказались не эффективными предметы поместили в камеру удаленного увлажнения на 48 часов. Процесс завершили, так как на поверхности появилась плесень. На этом процесс консервации завершили, провели антисептирование [36].

В данной статье применена корректная методика работы с ПЭГ. Однако, концентрация ПЭГ-1500 – 10% слишком мала для пластификации кожи, основываясь на опыте реставраторов. Однако, состояние сохранности данного экспоната недостаточно описано. Можно предположить, что дерма – хорошей сохранности и тонкая.

В международной практике метод с применением ПЭГ применяется с 60-х годов и является предметом интенсивных исследований и модификаций. В статье исследователь Эмили Уильямс провела детальный сравнительный анализ двух методологических подходов к консервации кожаных артефактов. Первая коллекция колониального города Уильямсбурга, объекты обработали касторовым маслом в период 50-60-х годов. Вторая и третья коллекции, хранящиеся в Музее штата Мэн и Лаборатории археологической консервации штата Мэриленд в Музее парка Джейфферсона Паттерсона, которые обработаны ПЭГ в 70-90-х годах [37].

Сравнительный анализ эффективности различных методов консервации установил, что материал, обработанный ПЭГ после касторового масла, имеет более высокую степень сохранности, а общий процент деградации менее 4%. Образцы, обработанные только ПЭГ пять лет назад, имеют стабильное состояние сохранности, что свидетельствует о долгосрочной стабильности

метода. Однако, кожи, обработанные ПЭГ восемнадцать лет назад, ухудшили свои физико-механические показатели на 6%.

В то же время, объекты, обработанные касторовым маслом, показали значительно более выраженную динамику деградации за то же время. Десятилетние образцы имели 7% случаев разрушения, тридцатилетние – 33,33%, а сорокалетние – 54%. Эти данные указывают на наличие корреляции между состоянием материалов, обработанных касторовым маслом, и временным интервалом с момента консервации. Данная зависимость менее очевидна для материалов, обработанных полиэтиленгликолем и подвергшихся сублимационной сушке [37].

Данная работа дала возможность исследовать применение ПЭГ для консервации археологических предметов из кожи. Представленные данные свидетельствуют о наличии корреляционной зависимости между состоянием материалов, подвергнутых обработке касторовым маслом, и временным интервалом с момента проведения консервационных мероприятий. Данная закономерность менее выражена для материалов, обработанных полиэтиленгликолем и подвергнутых сублимационной сушке, что может быть обусловлено спецификой молекулярной структуры и физико-химических свойств используемых консервантов.

Обращаясь к зарубежным источникам, применение ПЭГ для консервации археологических предметов из кожи описано в публикации 1969г. Метод основан на использовании полиэтиленгликолей. Перед процессом консервации объект механически очищается от поверхностных загрязнений. Далее происходит погружение археологических предметов из кожи в расплавленный полиэтиленгликольный воск на продолжительное время. При этом поддерживается постоянная температура 30-40 °С. Вместо погружения, так же, можно использовать обработку с кисти водным 50% раствором полиэтиленгликольного воска. Длительность такой консервации для каждого объекта индивидуальна, т.к. окончанием процесса, считается момент, когда воск заместит воду. Далее объект просушивается на воздухе, избытки воска

можно удалить с помощью ксилола ( $C_8H_{10}$ ). Так же при помощи полиэтилен гликолов, методом погружения, проводить консервацию предлагает Мюлетеалер [38]. В 50% водный раствор полиэтиленгликоля погружается объект на 6 недель, в течении всего процесса постепенно повышается температура до 60 °С. Кожа приобретает гибкость и мягкость. Помимо этого метода, Мюлетеаллер, так же предлагает методику в которой перед процессом консервации, археологический объект вымачивают в дистиллированной воде с добавлением дезинфектора. После этого он предлагает погружать объект в водный раствор полиэтиленгликолов различного молекулярного веса. При обработке устанавливается постоянная температура 38-40 °С. Процесс длится до полного выпаривания воды, после чего температуру повышают до 40-50 °С. На этом этапе консервации заканчивается, объект просушивают на воздухе.

В публикации представлены два метода работы с применением полиэтиленгликолов. Однако, не представлены концентрации и марка ПЭГ, указано агрегатное состояние, из чего можно сделать вывод, что этот ПЭГ с молекулярной массой 1500-2000. В статье представлен метод работы с ПЭГ, который ускоряет процесс консервации – постепенное увеличение температуры раствора. Этот прием используется и в современных реставрационных работах.

Еще одно применение полиэтиленгликоля, в качестве консерванта отражается в работах Шалаи. Процесс начинают с того, что кожу после механической очистки, во влажном состоянии жириют 50%-ным глицерином ( $C_3H_8O_3$ ). После впитывания глицерина, объект погружают в теплый (комнатной температуры) водный раствор копытного масла, ланолина, турецкого красного масла и высокомолекулярного полиэтиленгликоля (ПЭГ-1500). В растворе объект поводят от 10 до 30 минут. После извлечения из раствора кожу помещают в смесь, состоящую из третичного бутилового спирта ( $C_4H_{10}O$ ), цетилового спирта ( $C_2H_6O$ ), мерицилового спирта ( $C_{31}H_{63}OH$ ) [39].

Большим недостатком этого метода, несмотря на крайнюю мягкость кожи, является невозможность дальнейшей реставрации. Однако, Шалаи предлагает усовершенствований метод, при котором реставрация возможна. После извлечения из водного раствора глицерина, кожу помещают в раствор третичного бутилового спирта ( $C_4H_{10}O$ ), мерицилового спирта ( $C_{31}H_{63}OH$ ), копытного масла, пентахлорфенола ( $C_6HCl_5O$ ). Так же Шалаи отмечает, что успех консервации на прямую зависит от метода высушивания археологического объекта. Результаты некорректной процедуры сушки невозможно исправить методами консервации. При неравномерной просушке консервант, используемый для обработки кожи, будет концентрироваться в центральной части. Это приведёт к деформации межволоконных промежутков, что, в свою очередь, вызовет склеивание волокон и, как следствие, повышение хрупкости и ломкости кожи [39]. Сушка должна происходить таким образом, что бы все его стороны одинокого контактировали с воздухом. При таком высушивании, все вещества, поникшие в объем кожи будут вытягиваться к краям материала. Это движение, зависит от наполненности кожи консервантами. Для этого он советует, при сушке оборачивать кожу фильтровальной бумагой.

Шалаи пишет о соблюдении условий сушки предмета, описывает последствия не правильно проведенной сушки, что помогает современным поколениям реставраторов проводить свою работу с наилучшим результатом. Однако, использование глицерина и копытного масла, как написано ранее в тексте, недопустимо.

В зарубежной работе «The Elements of Archaeological Conservation» представлены несколько методов консервации. В качестве превентивного метода предлагается поддерживать относительную влажность 50-60% кожи. Такой показатель позволит объекту не пересыхать и оставаться защищенным от воздействия микроорганизмов. Условия хранения: герметичный контейнер, Т от двух до -10 °C. Переходя к другим методам, в статье замечено, что превентивная консервация в случае объектов из кожи – не достаточная мера,

заполнение кожи консервантом неизбежная необходимость. При этом, применение химических реагентов в больших концентрациях может оказать деструктивное влияние на цвет – затемнение. В качестве допустимых составов рассмотрены: различные ланолиновые смазки, пластификаторы – глицерин, сорбитол, низкомолекулярный ПЭГ. При выборе полиэтиленгликоля обязательным условием подчеркивают, соблюдения параметров относительной влажности. При резком снижении показателя кожа пересохнет [40].

В работе приводят методы работы с мокрыми археологическими объектами. Необходимо начинать с фиксации формы. Такой технологический прием позволит повысить качество консервации и уменьшить процент усадки. Приводится два метода стабилизации. Первый допускает обработку низкомолекулярным ПЭГ, глицерином, сорбитолом. Основан на замещении воды, за счет содержания растворителя в смеси, на консервирующий агент. Второй имеет подобный механизм, однако предмет сначала обрабатывают растворителем, а затем обрабатывают консервирующим средством. Этот метод рассматривается как более удачный, так как несет меньшее количество разрывов коллагеновых волокон. При замещении воды в порах с более низким поверхностным натяжением, сушка объекта проходит более бережно. Далее в случае обоих технологий применяют метод сублимационной сушки. С целью бережного воздействия, за счет предотвращения сшивания коллагеновых волокон, при замораживании к воде вводят пластификатор. По завершении процесса кожа имеет высокие характеристики пластичности без дополнительной процедуры жирования [40].

Применение спирта для сушки дермы – недопустимо. В настоящее время этот метод не используют, т.к. существует безопасная альтернатива – криогенная сушка.

С целью повышения показателя влаги в материале, в статье прорабатывается метод использования водного раствора ПЭГ-400 – 15% и

глицерина. Тот же автор предлагал так же методику с концентрацией ПЭГ-400 – 20%. Из этих растворов созданы составы: ПЭГ-400 – 15%-20%; глицерин – 15%-20%; смесь ПЭГ-400 – 7,5%-10%; глицерин – 7,5%-10%. В результате исследования выбрана ПЭГ-400 – 15%; глицерин – 7,5%. Показатель гигроскопичности смеси значительно ниже, чем у растворов, содержащих только глицерин в концентрации от 15% до 25%. Восстановление объекта начали с влажной чистки дистиллированной водой и кистей. Затем объект опустили в эмульсию с хелатирующими свойствами M Disodium. По завершении обработки кожу промывали в проточной воде в течении 7 суток. Консервацию провели в течении 96 часов в водно-спиртовом растворе: ПЭГ-400 – 15%; глицерина. Далее объект промыли, просушили и поместили в криогенную камеру, приступили к сублимационной сушке. По завершении процесса сублимационной сушки кожа отлежалась, после чего удалены остатки почвы, разрыхленные в процессе сублимационной сушки. Следующим этапом является помещение объекта в вентилируемые пакеты, пакет укладывают в бокс из нейтрального картона. В заключении работы сделан вывод о удовлетворительном результате консервации ПЭГ и глицерином. Глицерин из-за высокой гигроскопичности при высоких концентрациях оказал негативное влияние, однако, ПЭГ сбалансировал показателя, что подтверждается результатами исследования [41].

В этой работе авторы описывают применение глицерина, Disodium EDTA. Одно из этих веществ недоступно к приобретению. А глицерин является опасным консервантом, о его свойствах написано выше.

Для консервации влажных кож применяется двухэтапная консервация с ПЭГ-400 и глицерином (описание в лондонском издании 2006 г.). Сушка осуществляется сублимационным методом, сохраняющим мелкие детали отделки и износа. Для дополнительной мягкости после обработки в растворах кожу обрабатывают ПЭГ-1500 [42]. Сушка производится путем помещения объекта в акриловый бокс с ацетоном. Постепенно вакуумным

методом происходит замещения растворителя на силиконовое маслом. Масло возможно извлечь из материала двумя путями. Методом полимеризации, до твердого состояния, либо путем введения паров катализатора (под вакуумом), Методом обработки с кисти жидкого катализатора. Такой метод консервации оценивается, как эффективный. Однако, не проведены исследования о устойчивости эффекта и полной обратимости консерванта. Для пересохшей кожи предлагают применять консервацию и последующие жирование с составами на основе акриловых и целлюлозных смол. Например, Paraloid B72, Paraloid F10, Pliantex; Cellugel, Klucel G, Mowital B30H.

Применение акриловых смол допустимо только в случае минерализации дермы, т.е. полной утраты органических волокон. В противном случае, обработки смолами, предмет теряет свои физико-механические свойства и не пригоден для реставрационных мероприятий. Говоря о применении ПЭГ, авторы не указывают концентрации, временные рамки, и даже метод консервации.

C. Smith в своей работе описывает различные методы консервации предметов из кожи. Для жестких и сухих кож предлагают применять обработку на основе глицерина. Такой метод позволяет в течении незначительного времени восстановить поврежденную структуру, за счет замещения деградировавших жиров. Кожи в плохом состоянии сохранности предлагают обрабатывать не в водных, а спиртовых растворах, так как физико-механические показатели у таких предметов низкие, и в воде они могут расслоиться. После консервации в ПЭГ объект необходимо подвергнуть сублимационной сушке. Перед сушкой рекомендуется обработка составом: дистиллированная вода, ПЭГ-400 – 15-20%. После сушки, которая длится несколько суток, объект вынимают и дополнительно сушат в естественных условиях с целью стабилизации. Так же в статье описывают опыт применения, с целью придания объекту устойчивости к перепадам температуры и влажности и придания эстетически мягкого блеска – BML, рецепт состава указан выше с названием «Британская смазка» [23,24].

Однако в данной работе состав указан подробно: 1 часть (безводный ланолин – 200 г., масло кедрового дерева – 30 мл., растопленный пчелиный воск – 15г.); 2 часть (диэтиловый эфир – 350 мл. или гексан – 330 мл.). В первую часть добавляют вторую, охлаждают смесь. Состав наносят на поверхность кожи вбивающими движениями [43].

В работе так же описывается работа с ПЭГ. Уточняют, что в современной практике обработка проходит при  $T = 21\text{--}25^{\circ}\text{C}$ , в сравнении с более ранними упоминаниями консерванта, пропитку проводили при  $T = 80\text{--}85^{\circ}\text{C}$  [43]. При такой обработке концентрацию водного раствора ПЭГ постепенно (на 10%) увеличивают до 30-40%. Время обработки – несколько дней, после достижения оптимальной концентрации. После консервации кожу очищают и сушат в лабораторных условиях. Так же этот раствор можно применять для точечной обработки пересохших участков, при этом данные участки изменяют цвет на более темный.

Другой метод, описанный в работе, основан на пассивации кожи полимерами – силиконовыми маслами [43]. Обработка силиконовым маслом представляет собой сложный процесс, направленный на удаление воды из кожи посредством ванн с растворителями, такими как ацетон или спирт. Этот этап является критически важным для эффективности методов и материалов, применяемых в данной области. После пропитки кожи растворителем артефакт быстро погружается в раствор силиконового масла и оставляется при комнатной температуре до полного исчезновения выделения растворителя (пузырьков). В процессе обработки можно варьировать процентное соотношение силиконового масла и ацетона в водном растворе, что позволяет достигать требуемых результатов. Данный метод основан на принципах химической адсорбции и вытеснения, где растворитель играет ключевую роль в удалении влаги из пористой структуры кожи. Адсорбционные свойства растворителя обеспечивают эффективное удаление молекул воды, что позволяет последующим компонентам, таким как силиконовое масло, проникать в поры и формировать защитный слой. Важно

отметить, что при изменении процентного соотношения силиконового масла и ацетона в растворе можно регулировать степень гидрофобности обработанной поверхности. Это позволяет адаптировать процесс к различным условиям и требованиям, обеспечивая оптимальные результаты в зависимости от специфики обрабатываемого материала и условий эксплуатации. Таким образом, обработка силиконовым маслом представляет собой высокотехнологичный процесс, требующий глубокого понимания химических и физических свойств используемых материалов и растворителей. Данный метод позволяет достигать высокой степени гидрофобности и долговечности обработанных поверхностей, что делает его востребованным в различных отраслях промышленности и науки.

Стоит отметить, что в настоящее время данный метод и консерванты не рекомендованы к применению в качестве консервационных материалов. Применение спирта, как упомянуто ранее, приводит к пересушиванию дермы, как во время процесса консервации, так и после его завершения. Применение силиконов и масел на их основе не позволяют провести повторную консервацию, так как консервант взаимодействует со структурой коллагеновых волокон.

На следующем этапе обработки артефакт подвергается воздействию паров катализатора, основу которого составляет дибутилтиндиацетат (DBTDA) - оловосодержащее соединение. Данный процесс, известный как диффузионное осаждение паров, характеризуется значительной продолжительностью, варьирующейся в зависимости от физико-химических характеристик поверхности обрабатываемой кожи. В ряде случаев продолжительность данного этапа может достигать 24 часов или более, что обусловлено необходимостью достижения оптимального уровня проникновения активных компонентов катализатора в структуру материала. Заключительный этап консервации заключается в экспозиции обработанного объекта на открытом воздухе при естественной вентиляции, что способствует

завершению сложных химических реакций и стабилизации конечного состояния материала [43].

Атмосферная влага играет ключевую роль в завершении большинства реакций полимеризации, что является фундаментальным аспектом в химии полимеров. Воздействие свежего воздуха способствует нейтрализации стойких неприятных запахов, что значительно улучшает эксплуатационные характеристики обработанных материалов. После обработки силиконовым маслом кожа приобретает высокую степень устойчивости к внешним факторам, что подтверждается отсутствием необходимости в специальных условиях длительного хранения. Изменения температуры и влажности окружающей среды не оказывают существенного влияния на стабильность обработанной кожи, что свидетельствует о её высокой адаптивности к различным климатическим условиям. Кроме того, атмосферные загрязнения, включая пыль, дым и другие механические примеси, а также колебания ультрафиолетового излучения, не вызывают деструктивных изменений в структуре обработанной кожи. Это делает её идеальной для использования в условиях повышенной экологической нагрузки, что особенно актуально в современных мегаполисах и промышленных зонах.

Данная методика, основанная на применении полимерных химических веществ, вызвала критику среди профессионалов в области реставрации. В частности, было отмечено, что данные полимеры являются необратимыми, что делает их непригодными для обработки артефактов, требующих деликатного подхода. Однако стоит подчеркнуть, что многие традиционные материалы и методы консервации также представляют собой химические соединения на основе полимеров, что ставит под сомнение их обратимость. Смит, исследуя данный вопрос, обращает внимание на парадоксальность ситуации: современные реставраторы, как правило, не поддерживают использование полимеров из-за их необратимости, одновременно прибегая к методу консервации с применением полиэтиленгликоля, который сам является полимером. Этот аспект вызывает определённую иронию в

контексте современных тенденций в реставрационной практике. Таким образом, проблема выбора материалов и методов для консервации артефактов остаётся актуальной и требует дальнейшего изучения и обсуждения в профессиональном сообществе.

В специальной литературе описано большое количество методов и технологий консервации археологических предметов из натуральной кожи, однако основной проблемой описанных ниже методов являются следующие факторы [7-43]. Во-первых, во многих исследованиях не прописан рецепт или пропорции, не указаны временные рамки обработки. Во-вторых, применение консервирующих агентов, указанных в ряде методов недопустимо, в связи с их необратимостью, т.е. применение данных методов не допускает последующих реставрационных вмешательств и с течением времени запустит процесс деградации археологических предметов из кожи внутри материала.

В настоящее время отсутствует унифицированная методологическая база для консервации археологических объектов из высокомолекулярных материалов, что обусловлено их уникальной природой и специфическими характеристиками. Эти особенности определяются комплексом факторов, включая климатические условия региона находки, геологические и геоморфологические условия залегания, временные рамки и локализацию обнаружения, технологические аспекты обработки и производства кожевенного сырья, а также наличие сопутствующих неорганических материалов, таких как медь или железо. На данном этапе выбор методологического подхода к консервации, осуществляемый квалифицированным специалистом, имеет решающее значение для сохранения аутентичности и целостности памятника. Ключевым аспектом в данном контексте является приостановление процессов дегазации, происходящих в органическом материале, что является одной из основополагающих целей консервационных мероприятий.

## 1.2 Историография сырьевой базы для выделки кожевенно-мехового полуфабриката

В Средние века сырьё для производства кожевенно-мехового полуфабриката было тесно связано с организацией ремесленной деятельности и спецификой быта сельского и городского населения. Эти особенности подробно рассмотрел Курбатов Александр Валентинович – доктор исторических наук, в труде выпущенном в 2010 году [44]. В своей работе автор отмечает, что первоисточниками для составления сырьевой базы могут выступать материалы археологических экспедиций в виде находок и письменные источники.

В настоящее время археологические исследования более развиты на территории как современных, так и древних городов. Археологическое исследование сельской местности затруднено. В разных регионах, специализирующихся на разведении определенных видов домашних животных, шкуры именно этих животных должны преобладать в кожевенном сырье. Предметы материальной культуры несут большую источниковую базу, которая в свою очередь разделена на: костные остатки животных и археологические изделия из натуральной кожи.

Рассмотрим, в первую очередь, состав костных остатков в городах. Автор отмечает, что этот тип археологических источников отражает главным образом пищевой рацион, преобладающий в каждый исторический период. Однако эти источники позволяют изучить преобладающие породы в скотоводстве. При изучении костных остатков важно учитывать следующие параметры: возраст животного, кормовая база, средний размер костей. Эти характеристики позволяют палеозоологам выдвигать гипотезы о пищевом поведении древнего поселения, сферы использования домашнего скота и погодных условиях. Например, в кухонных отходах было найдено большое количество костей молодых особей. Это говорит о том, что в этом регионе скотоводство направлено на производство мяса. Однако наличие останков

взрослых и старых животных указывает на то, что в этой местности также развито молочное производство или активно используются тягловые животные. [45]. В средневековой Казани мелкопородность домашних животных, выявленная на основе анализа костных останков, связывается с преобладанием русского населения [46]. Говоря о Республике Татарстан, необходимо добавить, что на средневековых памятниках Среднего Поволжья – в Болгаре и Биляре частой находкой являются – костные останки верблюда [47].

Теперь рассмотрим более информативный источник: археологические изделия из натуральной кожи. Для видовой идентификации археологических изделий из натуральных кож Александр Валентинович предлагает следующие методы. Первым и точным способом идентификации является – гистология шкур [48,49]. Однако этот анализ могут провести только специалисты в данной области.

Второй предложный автором метод, не так точен, – органолептический, в основе которого лежат основные признаки своеобразия лицевого слоя кожи – мереи, по форме и расположению каналов волосяных стволов и индивидуального рисунка. А.В. Курбатов пишет о простоте этого метода, который не требует применения сложной аппаратуры или методики, хотя применение оптического микроскопа позволяет лучше рассмотреть поверхность. Применяя органолептический метод и метод оптической микроскопии автор исследовал мерею археологических изделий из натуральной кожи, полученных в ходе археологических памятников: Тверской кремль, 1993-1997 гг.; Новгород и на Рюриковое Городище; Псков, 1958 г.; Ивангород, 1988 г.; Чернигов. Анализ коллекций, относящихся к средневековой Руси, показывает, что для различных изделий преимущественно использовались шкуры крупного рогатого скота и, в меньшей степени, мелкого рогатого скота. Шкуры крупного рогатого скота обладают высокоструктурированной коллагеновой матрицей, что делает их пригодными для производства элементов обуви и других изделий,

подверженных значительным механическим нагрузкам. Для верха и низа обуви использовали шкуры крупного рогатого скота, обеспечивая прочность и долговечность. Шкуры мелкого рогатого скота, мягкие и эластичные, подходят для деликатных изделий, таких как мягкие туфли, сумки, кошельки и аксессуары, не требующие высокой механической устойчивости. Выбор данного материала был обусловлен приоритетом эстетических и комфортных характеристик изделия. В дополнение к вышеуказанным видам сырья, были обнаружены отдельные экземпляры сыромятной кожи свиньи, конской шкуры и бобрового хвоста, что свидетельствует о широком спектре применяемых материалов в исследуемой области [50-57].

Следующим источником изучения сырьевой базы для выделки кожевенно-мехового полуфабриката являются письменные источники. В них, так же, как и в археологических памятниках слабо отражена сельская культура быта, но фрагментарно сохранились записи городского населения.

Самым распространенным видом сырья является *крупнорогатый скот*, записи о шкурах КРС, в которых сохранились названия кож по возрасту и часто — по топографии шкуры. Указано какие топографические участки использовать для изготовления деталей предметов быта, соответственно.

Следующий вид животного сырья *козы и бараны*. В сохранившихся документах, датируемых XVI-XVII вв., известна классификация по методу выделки козлины: дубленые (красные), замшевые, сафьян. Иногда уточняется вид обработки и цвет — сырье, белые, красные, вишневые [58].

*Конские шкуры*, описаны в источниках, как белые, дубленые, небольшие мячилные, выростки, камасы. Указана классификация шкур по возрасту: конины и жеребок, эта классификация использовалась, в качестве характеристики материала [58]. В некоторых источниках описаны топография и характеристики хаза.

Упоминание *свиной шкуры* в источниках XVI-XVII вв. сохранилось только в одном документе: таможенной книге Тихвинского монастыря [44,60].

*Верблюды* упоминаются в Ипатьевской летописи в конце 1410-х – начало 1420-х гг. Далее в Псковской летописи в 1464 году. Но первое упоминание о верблюде, как о сырье кожевенного производства в русских средневековых письменных источниках датируют XVII в. Намного раньше животное зафиксировано в памятниках изобразительного искусства: фреска (Киев, Софийский собор, XI в.), «Четырехчастной» икона, (Московский Кремль, Благовещенский собор, 1547-1551 гг.) [61,62].

*Шкуры лосиные и оленьи* описаны во многих документах XI-XVII вв., в основном, эти документы относятся к регионам Сибири и Русского Севера [44]. Сохранились источники с указанием вида продукции, которую изготавливали из калги – шкура оленя с меховым покровом, упоминаются другие животные из семейства оленей, например, кабарги (СПЛ XV-XVII в., 2: 62-67). Большинство наименований, классификаций и характеристик шкур лосей и оленей велись на языках народов Сибири и Севера.

*Шкуры медведя* очень редко встречаются в письменных источниках. Известны упоминания меховых шкур медведя и изделий из них. Однако из записей сапожника в Ярославле, 1668 г. выявлено использование шкуры медведя для выработки кож, которые использовали для рукавиц и заплат [63].

Большое количество источников сохранили записи о *шкурах бобра*. В связи с дороговизной данных изделий, их описания говорят о классификации по возрасту (взрослых, молодых и годовалых). В Ипатьевской летописи (1410 -1420 гг.) присутствует упоминание изделий из бобра. С XVI века упоминаются изделия из хвостов и меховых шкур бобров [64].

*Шкуры зайца* описаны в источниках XVI-XVII вв., как сырье для скорняка. Известно, что производили кожевенный полуфабрикат. Шкуры *собак и кошек* использовали как меховое, так и кожевенное сырье. Большинство документов указывающих на это относятся территориально к Северным регионам России. Известен сорт кожи из шкуры собаки в XVII в., отличающийся мягкостью – «собачка». Шкуры кошек в документах средневековья описывают породы животных семейства кошачьих. В Устюге

существовала специализация по скупке мехов – кошечник. Сохранился только один источник с описанием *шкуры сайгака* – «Астраханские акты». Большое распространение, исходя из текстов документов Севера и северо-запада России начиная с IX в., имели *шкуры морских животных* [58]. Описаны следующие животные: нерпа, морж, морской котик, тюлень. К Европейской части относятся документы: Берестяная грамота №133 (Новгород, XIV в.), приходно-расходная книга Кирилло Белозерского монастыря (1567 г.). *Шкуры рыб* представлены малочисленными записями в письменных источниках XVII-XVIII в. Из них ясно, что кожи из шкур рыб использовали для шитья одежды, мешков, кошельков, а также их применяли в качестве остекления.

Показательным письменным источником является «Пособие для скорняжных мастерских и скорняков-кустарей» 1911 г. издания. В нем описаны основные виды пушных зверей, выделкой которых занимались на территории Руси за долго до выхода пособия. В нем приведена разрядность сырья, наиболее распространенного для изготовления кожевенно-мехового полуфабриката [65]:

1) Меха первого разряда – дорогие меха: черная и голубая лисица, серебристая крестовка; черный, бурый, серый и белый медведь; виргинский хорек; шиншилла; американский и сибирский соболь; американская норка; куница; бобр; ручная выдра; шведская рысь; ангорская коза; белый и черный волк.

2) Меха второго разряда: белая и красная лисица; каменная куница; европейский и азиатский хорек; американская и русская рысь; выхухоль; скунс; росомаха; белый мех; мерлушка.

3) Меха третьего разряда: русская норка; американский барсук; дикая кошка; заяц; кролик и др.

В пособии описывают качественные характеристики и классификации некоторых из приведенных выше видов животного сырья. Рассмотрим

характеристики и классификации, тех видов, которые обитают на территориях Российской Федерации в настоящее время.

Род *лисъих пород* обладает мягким и пушистым волосом. Различают 4 сорта: 1 – обыкновенная лисица, коричнево-красного цвета; 2 – крестовик, рыжего или темно-рыжего цвета; 3 – черно-бурая с черным или с черно-бурым с сединой мехом; 4 – полярная лисица или писец – мех землисто-серый летом и белоснежный зимой. Отмечаются наиболее дорогие виды полуфабриката: черно-бурая с черным или с черно-бурым с сединой мехом, полярная лисица. Шкуры *медведя* классифицируют по цвету: бурые, серые, черные и белые; по стоимости полуфабриката: 1 – белый медведь; 2 – черный медведь; 3 – бурый и серый. Территориально *хорек* распространен на территории Сибири (начало XX в.). Указаны качественные характеристики мехового полуфабриката: мех теплый и прочный, верхний волос быстро опадает. *Соболь* описывается, как дорогой длинный мех. Его стоимость зависит от качественных характеристик цвета, густоты, мягкости волоса. Белые соболя указываются, как самые дорогие. В источнике приводят территориальные данные обитания *куницы* – юг России, средняя полоса до Урала. Мех такой куницы отличается серовато-бурым волосом с белым подшерстком. *Бобр* в качестве сырья для кожевенно-мехового производства, описан подробно. Приведены его территориальные рамки обитания: Камчатка, бассейны рек Оби и Иртыша в Сибири; ценность – камчатский бобр, более дорогой. Описан мех животного: густой, пушистый подшерсток, редкие длинные блестящие остьевые волосы. Цвет: на спине шерсть имеет темно-каштановый, переходящий на подшерстке в сероватый. Описаны некоторые технологические операции: удаление, способом стрижки или выдергивания, остьевых волос. *Выдра* обитает на всей территории земного шара, кроме крайнего Севера и Австралии. Мех характеризуется, как густая короткая шерсть из темно-бурых жестких волос и тонких волос подшерстка. Изделия из этого меха дорого оценивали. Мех *волка* характеризуется по цвету волоса: грязно-серо-желтый с примесью черных волос. Мех волка

использовали для изготовления полостей и ковров. *Выхухоль* – обитает в бассейнах рек Волги и Дона. Мех состоит из мягкого подшерстка и гладкого верхнего волоса. Цвет меха: сверху бурый с красноватым оттенком, снизу серебристо-блестящий и пепельно-серый. Мех *горностая* с территории Сибири отмечен как лучший, превосходящий мех из северных Европы и Азии. Мех различен по цвету, в зависимости от времени года: зимой – белого цвета, а летом хребет и половина хвоста – рыже-бурого цвета. Кончик хвоста – черный. *Морской котик* – морское животное, обитающее у островов вблизи Сахалина. Описаны цвет меха: темно-бурый, характеристики меха: верхний волос жестковат, подшерсток мягкий и нежный. Особенности выделки: удаление верхнего жесткого волоса. Мех зайца представлен описанием двух пород. *Заяц-русак* с буро-желтой окраской и *заяц-беляк* с мехом белого цвета, в летний период мех становится светло серым. *Белка* – описана как животное с мехом различного цвета, в зависимости от времени года и ареала обитания. В Сибири окраска белки бывает серовато-белая без примеси рыжих и темных волос – такой мех считается высокой сортности. Низший сорт белки обитает в Вологодской губернии. Все виды семейства кошачьих указываются как «кошка». Породы семейства кошачьих в меховом производстве: 1 – дикая кошка, с шерстью сероватого цвета с черными поперечными полосками; 2 – домашняя кошка, шерсть разных цветов; 3 – ангорская кошка с длинным, мягким, как шелк волосом белого цвета, за редким исключением [65].

В пособии большое внимание уделяется описанию меха и методов выделки *овец*. На территории России разводят большое количество пород данного домашнего животного. Мех овцы белого, серого и черного цвета различной густоты, длины и мягкости. Самой ценной считается каракулевая овца с коротким, блестящим, вьющимся волосом. Приведена классификация по возрасту забоя: шкурки малых ягнят – мерлушки, если их кудри мелки, то их называют смушками; шкурка молодого ягненка, начавшего линять – линяк; шкура взрослой овцы или барана – овчина [59, 65].

Исходя из представленных выше данных, основанных на археологических и письменных источниках, можем сделать вывод, что кожевенно-меховое производство на территории современной Российской Федерации существовало, как минимум с IX века. Сырье для производства кожевенно-мехового полуфабриката представлено домашним животноводством, охотой. Более старые письменные источники, указывают на те же виды животных, что и более поздние документы начала XX века. Археологические изыскания и проведенные исследования по определению вида животных, используемых в производстве изделий из кожи, подтверждают данные письменных источников. Однако метод применяемый с 2010 года А.В. Курбатовым, не показателен, по причине исследования только лицевого слоя археологических изделий из натуральной кожи. Мережа лицевого слоя претерпевает изменения различного характера в процессе пребывания в культурном слое. Соответственно исследовать археологические изделия из кожи на предмет видовой идентификации следует по поперечному, продольному срезу и лицевому слою [67].

### **1.3 Историография методов выделки кожевенно-мехового полуфабриката**

Изготовление изделий из кожи и меха берет свое начало с древних времен, когда человек приобрел навык, превращения шкуры животного в кожу. Эти данные подтверждают многочисленные археологические находки в разных частях мира – древние клинописные надписи, найденные в египетских гробницах, храмах и других исторических местах. На этих рисунках изображены кожаные предметы. [51]. Самым ранним способом выделки кожевенного полуфабриката можно считать технологию, при которой шкуру пропитывали мозгом и жиром животного и мяли руками. Иногда для придания кожевенному полуфабрикату эластичности, его жевали [79]. Этот способ можно отнести к примитивному, но все же, жировому дублению. Ремесло кожевника возникло, как свидетельствуют документы в Древнем

Египте и Индии, откуда уже передалось в Европу. Уже за 3000 лет до нашей эры в Индии было известно растительное дубление. Его осуществляли с помощью листьев и веток растений [80, 81]. Из архивных документов и археологических находок можно многое узнать о древних рецептах и натуральных материалах, что может повысить экологичность производства. Тем более в наши дни особенно остро стоит эта проблема. Технологические решения дают узнать обо всех этапах превращения шкуры животного в изделие: организации правильного убоя, съема шкуры, консервирования и хранении сырья, технологии выделки, раскюре и пошиве изделий из меха.

На протяжении долгих веков кожа остается самым популярным материалом для производства предметов, как бытования, так и искусства. Тысячелетиями человек накапливал опыт выделки кожи из шкур животных, от консервации до окрашивания.

На Руси выделка кожевенно-мехового сырья и изготовление различных предметов бытования известны так же с древних времен. Пролегание шелкового пути и искусных мастеров кожевников из Болгар оказали существенное влияние на развитие в России кожевенного и мехового производства [82]. В Киевском княжестве с начала IX века существовало скорняжное и прочее ремесло. Изготавливали ножны, различные виды обуви, сбруи для лошадей [83]. До наших дней так же дошли документы второй половины XVII века, в которых описаны технологии производства, это свидетельствует о высокой технической грамотности ремесленников [80]. В этот период по качеству выработки кожи наша кожевенная промышленность превосходила зарубежную, и некоторые виды кож (юфть и сыромята) пользовались мировой известностью [81]. Экономическое положение России начала XV конца XVII веков довольно сильно зависело от кожевенно-мехового производства. Значительное количество произведённых изделий вывозилось купцами за границу [84]. Ко второй половине XIX века на территории России находились около 130000 заводов по производству пушно-меховой промышленности.

В письменных источниках XVI-XVII веков термины «кожа» и «скора» использовались для обозначения кожного покрова животных. Слово «скора» имеет древнерусские, церковнославянские и общеславянские корни, что свидетельствует о его глубоком историческом происхождении. Этимологически оно родственно литовскому «skara» (лоскут) и латинскому «scortum» (шкура), что подтверждает его принадлежность к индоевропейской языковой группе [85]. Термин «скорняк», обозначающий мастера по выделке кож, происходит от древнерусского «скорынь», что означает «сапог». Это слово, в свою очередь, восходит к корню «скора», охватывающему меха, шкуры и кожи. В сохранившихся источниках термин «скорье» использовался для обозначения невыделанных кож или шкур, что указывает на его первичное значение, связанное с необработанным сырьем. Термин «кожа», в свою очередь, имеет двойственное значение в зависимости от контекста. В одном документе XVI века он используется для обозначения шкуры с шерстью, тогда как в других источниках под кожей подразумевается уже выделанная шкура животного. Это различие в значениях отражает эволюцию понятий, связанных с обработкой и использованием кожи, в указанный исторический период.

По дошедшим до нас источникам письменности XVI-XVII вв. известно, что существовали понятия о «топографии шкуры»; делении шкур «по возрастной изменчивости», «размерам» и «весу».

Топографические участки – соответствующие определенным частям тела животного и отличающиеся совокупностью свойств участки [176]. В XVI-XVII вв., согласно сохранившимся записям, различали следующие топографические участки шкуры. *Спинная часть. Брюшная часть* – «почеревье», «пашина» – кожа с паховой части брюха животного. Пашину пускали на второстепенные детали по причине не прочности материала. *Головная часть* – «лбина» или «лобъ». Часть, отрезаемая от целой конской шкуры в процессе дубления. Использовали для второстепенных обувных деталей. По способу дубления различали сыромятные и дубленые. *Вороток*

обозначался терминами «передовые кожи» и «воротовые кожи». Были описаны полы различные выделки (красные, белые, мячинные, дубленые) и видовой принадлежности (конские, телячий). *Огузок* – «савер» или «савёр», а в кожевенном деле – «шпигель» [87]. Слово происходит из тюркских языков – «кожа со спины лошади» [85]. Позднее использовали французское название – шагрень [85;89]. Слово *хаз* – хоз использовалось для названий шкур различных животных, в том числе козьих [85]. Особые названия имели шкуры с ног животных. «*Портки*» – часть шкуры с задней части ног лошади от бедра до колена.

Следующие названия топографических в XI-XVII вв. встречаются крайне редко. «*Половинная кожа*» – полотнище меха или кожи, сшитое из определенных (брюшных, горловых) частей шкурки животного. «*Мошонки*» – кожа семенного мешочка мужских особей млекопитающих, встречаются среди археологических находок [58].

Нам известно, что обозначение шкур по периодам жизни и взросления животных, применялось с XI в. К особой группе относят морских животных. Годовалый тюлень – «серка», двухлетний тюлень – «лысан». Остальные можно разделить на группы [89]:

Первая возрастная группа: молодые животные, еще не родившиеся особи. – «выпороток». Вторая возрастная группа: молодые животные, питающиеся молоком матери. Сырая или выделанная шкура теленка считалась высокосортной – опоек. Шкуры молодых лосей и шкурки молодых пушных зверей. Применение – отделка края одежды. Пыжик – шкура оленя или теленка 3-6 месяцев, не имеющего рогов [91]. Третья промежуточная возрастная группа: телятины, телятинки – шкуры теленка, иногда с уточнением размеров (малые и большие). По способу выделки различали белые и дубленые. Четвертая возрастная группа: выросток – шкура животного годовалого возраста. Животные, не достигшие этого возраста – «недоростокъ». Пятая возрастная группа: яловица – шкуры взрослых молодых коров. Как сырье, так и выделанные кожи, разделяли по размеру:

на кожи малой и большой руки. Короветина – шкуры взрослых коров. Использовали для пошива обуви, деталей одежды и хозяйственных нужд, в т. ч. для обивки дверей. Бычина – наиболее толстые и большие по площади шкуры. Из сырой кожи изготавливали ремни, конские упряжи, прочные подошвы и рукавицы [91].

Размер скота для кожевенно-мехового производства XI-XVII вв. влияет на качество кожевенного сырья и сохранность археологического артефакта из кожи. Материалы остеологических исследований находок полученных с Рюрикова Городища в 1979 и 1993 гг., Троицкого раскопа Новгорода говорят о преобладании низкорослого скота с тонкой шкурой, относительно современных особей. Сохранились записи иностранцев о скоте и животноводстве на территории Древней Руси. Лошади – размером с крупных пони [92]. Важной частью отрасли кожевенно-меховой промышленности в 1906 г. описывают выделку лосиных шкур. Такой выбор сырья происходил по причине большего размера, в сравнение с коровьей [93]. Размер коровы 1898 года соизмерим с современным размером теленка [94]. Причиной низкорослости скота является круглогодично холодный климат.

Ф. И. Резников приводит данные о размерах и весе новгородского и холмогорского КРС первой половины — середины XVIII в. Холмогорские: средняя высота в холке – 120-129 см, новгородские – 101,9 см. Средний вес быков холмогорских – 549 кг., новгородских – 214 кг.; Средний вес новгородских коров – 183 кг. [95].

Археологические находки на территориях крупных поселений несут в себе информацию о техническом оборудовании скорняжной мастерской. Письменные источники владеют информацией о применении материалов, инструментов и оборудования. Археологи-исследователи выдвигают гипотезу о выносе скорняжных мастерских за черту жилой застройки, ввиду небольшого количества находок скорняжных инструментов. Такое место положение можно объяснить необходимостью проточного водоснабжения: слияния сточных вод и подача чистой воды, специфический запах

производственного процесса. Именно такое место положение имеет мастерская на гравюре 1568 г. (г. Гродно) [44].

Обнаруженные археологические инструменты сложно идентифицировать, так как большинство находок отличаются плохим и руинированным состоянием. Особенно это касается органических материалов, таких как дерево, кожа, текстиль, кость. Основу всех находок составляют археологические предметы из металла.

Письменные источники XVI-XVII вв. несут большой объем информации о производстве кожи и меха. Но также и усложняют процесс атрибуции. Описанные инструменты сложно распознать по способу их применения [97-99].

*Зола и известь* использовались для разрушения связей между волосами и дермой. Это способствовало частичному распаду липидных компонентов, удалению веществ между волокнами и делению крупных структурных элементов дермы на более мелкие части. Применение этих материалов известно из торговых документов конца XV в. Согласно архивным документам центрами подготовки золы являлись Новгород и Казань. Для золения древесную золу смешивали с известью – белым известняком. Самостоятельно известь использовали для отбеливания меха. Золение является важным элементом подготовки к последующему дублению, поскольку в результате золения повышается проницаемость дермы для проникновения в неё дубителей.

Для дубильных процессов применяли различные составы [44].

*Корье* – кора дуба, растительный дубитель. Упоминается в источниках с XVI в. с определением – кора деревьев. Для дубления применяли корье из ивы, которую использовали и в изготовлении лаптей. Заготовка коры из ивы проводилось в течении 24 часа в бане или сушильне, с постоянной циркуляцией воздуха. Затем кору измельчают в порошок – «дуб» [101].

*Ворвань, дегать* применяли предохранения кож от гниения. Одна из археологических находок – баночка с остатками дегтя, обнаруженная в Полоцке в XIII в. [97].

Для выделки юфти и окрашивания кож применяли деготь, начиная с XVIII в., согласно первому найденному источнику.

*Квасцы* применяли как для крашения кож для получения наиболее красивых цветов. Другое их применения – выделка кож типа сафьян с XVI в. (1660 г.).

Письменных памятников XI-XVII вв. указывающих на окрашивание кожи, как технологическую операцию – не обнаружено. В России была известна *рета* – красная краска из корней марены. Записей о ее использовании нет, но оно возможно. *Сандал* – использовался в крупнейших ремесленных центрах для окраски кож. Среди минеральных красителей для кожи известен *купорос зеленый сапожный* – железный купорос или сернокислая закись железа. С XVIII в. окрашивание готовых кож и кожаной обуви становится применимым повсеместно, в источниках указываются разнообразные вещества для этого, например зола [44].

Обработка шкуры в XI-XVII вв. начиналась с процессов консервации. В письменных источниках присутствуют записи о нескольких видах консервации сырья.

Тузлукование – консервация солевым раствором. Но до XVIII в. этим словом отмечали только способ заготовки рыбы и рыбной икры. Высушивание – единственный ранним способ сохранения сырья, записи встречаются в таможенных книгах [89].

Процесс дубления с XI века разделяли по названиям готовых кож.

*Сыромять.* Существует гипотеза о различных методах выделки, в зависимости от регионов. По данным археологических источников сыромятные кожи представлены малым количеством находок. Это связано с деградацией материала, т.к. этот вид выделки схож с кожами танидного дубления. Сходство археологических находок вызвано дубящими

растительными веществами, которые окрашивают его, в процессе пребывания изделия в культурном слое. Найдки из свиных шкур Тверского кремля характеризуются более рыхлой и светлой окраской объема дермы, по сравнению с другими находками этого раскопа [54].

В письменных источниках мячина — сыромятная кожа имела и другое устойчивое и широко распространенное наименование. Название происходит от основных процессов, которые выполняются при обработке материала — разминание, размягчение. В писцовой книге Ярославля 1646 г. и в переписной книге Кадашевской слободы 1631 г.

*Кожа квашеная* — кожа, обработанная квасной гущей (кислый раствор муки с квасцами или смесью кислот). Стоит упомянуть, что под «квашеными кожами» в XV-XVII вв. имелась ввиду и *сыромять* [87]. Такую терминологию подтверждают записи XX в.

*Кожи жирового дубления* производят по технологии с применением жиров и масел в качестве дубильных агентов, что придает коже уникальные свойства, такие как повышенная мягкость, эластичность и водоотталкивающие характеристики. Подобный вид обработки так же называли — лайковое дубление, применяют квасцы, жир и муку. *Замша*, как вид кожи, выделываемой с использованием жиров, была описана Г. Поварниным как «дубленая жиром кожа». Этот метод обработки был широко известен и применялся в русских деловых записях первой половины XVII века. В терминологическом аспекте, замша представляет собой продукт жирового дубления, отличающийся высокой степенью мягкости и бархатистости [87]. Еще одним названием замши, исследователи считают термин — ирха, такой вид кожи получали из шкур овец или коз. Однако, этот термин получил широкое распространение лишь на нескольких территориях (Калужской, Вятской, Нижегородской и Новороссийской губерниях). В русских деловых документах упоминание названия «ирха» датируется второй половиной XVI века. Эти материалы применялись в различных сферах, включая переплет книг, пошив кафтанов, шуб, рукавиц, головных уборов и

кошельков-мошон [85]. *Ровдуга, ролдуга* – оленых кож жирового дубления, близких замше. Окрашивали кожи краской из коры ольхи. Начиная с первой половины XVII в. замшу обозначали, как *мякотную кожу*. В хозяйственных документах это название фигурирует до XX в.

*Кожи квасцевого дубления* – кожа, дубленая квасцами (раствором сернокислого алюмо-калия) [87]. Квасцы применяли для защиты сырья от гниения использовали различные соли, в том числе и квасцы. В качестве альтернативы каменной соли применяли алюмокалиевые квасцы.

Для дубления квасцами – длительное время выдерживали в растворе. Тим – вариант выделки квасцевых кож [102]. В литературе упоминание цветов таких кож, дает понятие о применении крашения [87]. *Такая кожа считалась дорогостоящей.*, *изделия из тимов* говорит о том что, человек занимал высокое положение в обществе [103].

*Кожи танидного дубления.* В средневековой русской кожевенной традиции дублёнными обозначались кожи, подвергшиеся специальной обработке растительными экстрактами, такими как танины, содержащиеся в коре дуба, ивы и ольхи. Этот технологический процесс, известный как квасцевание или дубление, приводил к значительным изменениям в структуре кожи, придавая ей уникальные древесные оттенки и повышенную прочность. В литературе того времени данный метод выделки получил название «краснодубные кожи», что свидетельствует о специфическом окрашивании, характерном для данного вида обработки. Также в исторических документах встречаются упоминания о «чёрных кожах», которые, вероятно, также подвергались аналогичной обработке, но с использованием других химических компонентов или методик, приводящих к иному визуальному эффекту [104]. Период активного развития технологий дубления в России приходится на XVI-XVII века, когда кожевенное производство достигло значительного прогресса, обусловленного как совершенствованием существующих методов, так и внедрением новых, более эффективных технологий. Этот этап характеризовался не только улучшением

качества конечного продукта, но и расширением спектра применения дублённых кож в различных отраслях, включая производство одежды, обуви и предметов быта.

*Юфть* – сорта русских кож таннидного дубления XVI-XVII вв. В Московском государстве такие кожи определяли как краснодубная кожа или краснодубный товар. Технологическое метод дубления кож парами заключается в обработке бахтармы измельченной корой дуба, кожи раскладывались бахтармой друг на друга. *Подошвенные кожи* различают по виду сырья [105]. *Кордуан* – сорт кожи, который применяли для пошивки обуви [59]. *Марокен* – тисненый сафьян. *Сафьян* – дубленая козлиная или баранья кожа [87]. В 1666 г. на Москве-реке, открыт первый сафьянный « завод» [106]. Однако, по литературным источникам известно, что на протяжении XVII-XVIII вв. сафьян на территории современной России не изготавливали [87]. *Хоз* – козловая выделанная кожа, подобная сафьянам. Применялась для изготовления поясов, сапог, ножен, обшивки и т.п. Эти кожи окрашивали в белый, зеленый, черный, желтый цвета. *Булгара* – вид кожи высокого качества ярко красного цвета, изготавливаемой в г. Болгар, столице Волжской Болгарии [44].

*Пергамент* – кожа, выделанная методом, который заключается в удалении из кожи жира при золении, с последующим натиранием сухой кожи мелом или известью [87]. Выделяли из шкур различных животных – телят, баранов и ослов и окрашивали в красный, лиловый и пурпурный цвета, реже – в черный и голубой [44].

Изучение письменных и материальных источников позволяет сделать вывод о том, что технологии выделки кожевенно-меховых материалов оставались неизменными на протяжении XV-XVIII вв. Различия в методах выделки можно характеризовать территориальными различиями, которые включают в себя сырьевую базу и химические реактивы. Такое стабильное состояние технологий выделки связано в большей степени с ремесленным родом деятельности скорняков, передачи знаний в устной форме внутри

семьи или рода – группы людей, занимающих одну территорию и занимающихся одним видом ремесленного промысла на протяжении длительного времени. Стоит отметить, что такая форма передачи информации ни как не повлияла на огромный ассортимент в масштабах Российской Империи, каждый регион занимался выделкой определенных видов сырья, которые использовали в основном для импорта товаров. Однако и внутренний рынок наполнялся многочисленными кожевенно-меховыми изделиями, которые отличались более низким качеством, но не ассортиментом.

#### **1.4 Современные методы консервации археологических объектов из материалов на основе высокомолекулярных соединений**

При обнаружении в раскопе археологических объектов из кожи, артефакт необходимо законсервировать. Таким кожам характерны следующие параметры: влажность, загрязнения, как на поверхности, так и внутренние, цвет темно-коричневый. На объектах может наблюдаться плесень, грибки [62]. Для оказания «первой помощи» таким артефактам использовали, и используют различные методики.

Для оценки и характеристики современных методик сохранения а.о. из натуральной кожи обратимся к состоянию сохранности объектов при поступлении в реставрационную лабораторию. Состояние сохранности объекта – ключевой фактор, определяющий работу реставратора в настоящее время. Сохранность материала зависит от одновременно несколько переменных факторов. Разделить их можно на две основные группы первая – «факторы деградации», вторая – «факторы сохранности».

Рассмотрим первую группу факторов, которые можно определить, как факторы деградации материала и разделить на факторы, обусловленные совокупностью условий, которые влияют на а.о.:

- 1) в процессе его использования (бытования);

2) в процессе взаимодействия объекта с культурным слоем (попадание, залегание, извлечение);

3) в процессе фонового хранения, экспозиционной эксплуатации;

В процессе бытования, т.е. непосредственного использования изделия из натуральной кожи, материал подвергается физическому влиянию. В настоящее время у нас есть возможность оценить натуральную кожу и изделия из нее по номенклатуре показателей качества [67]. Однако при оценивании качества натуральной кожи и изделий из нее в археологическом контексте, мы можем выдвинуть гипотезу, о её использовании. Предметы быта из натуральной кожи изготавливаются человеком примерно 120 000 – 90 000 лет. Письменные источники, которые позволяют исследовать технологии изготовления изделий и методов выделки кож на территории РФ датируются XVI в., более поздние источники XVI-XVIII вв. отрывочны, выборочны и неравномерны по регионам [68]. Основной изучения факторов, оказывающих влияние на состояние археологических предметов из натуральной кожи в период их бытования являются археологические находки. К ним можно отнести: трещины лицевого слоя, сквозные трещины, расслоение дермы, разрывы оттисков шва, утрата части материала, разрыв материала, утрата лицевого слоя, деформация изделия. Приведенные выше «дефекты» объединяет в группу условия выработки кожевенного материала – нарушение технологического процесса выделки, эксплуатация изделия по прямому назначению. Например, в случае несоблюдения параметров технологического процесса выделки, реставратор сталкивается с расслоением кожи, нехарактерными утратами лицевого слоя. Такие «дефекты» могут быть спровоцированы некачественно произведенной отмоткой сырья, большое количество микроорганизмов, содержащихся в дерме, при попадании во влажную среду активируются, интенсивно размножаются и этот процесс усугубляется присутствием в шкурах крови, грязи, растворимых белков, жира, являющихся благоприятной средой для развития бактериальных процессов. Такие «дефекты», как трещины лицевого слоя, сквозные трещины,

разрывы оттисков шва, утрата фрагментов материала, разрыв материала, деформация изделия – в контексте бытования предмета, можно идентифицировать по заплатам, деформации обувных и пр. деталей, единичным разрывам оттисков швов, разрезам и различным видам утрат материала памятника.

При нахождении объекта в культурном слое на него могут воздействовать условия: перепады температурно-влажностного режима, подземные воды, минеральные вещества, жизнедеятельность высших растений, микроорганизмов, бактерий, животных и насекомых. Эти условия могут сохраняться постоянно, либо оказывать влияние попеременно.

С момента контакта с поверхностным слоем почвы начинается интенсивное разрушение археологических артефактов, под влиянием нескольких одновременных факторов: атмосферные осадки, УФ-излучение, разница  $T$ , агрессивное вмешательство животных и микроорганизмов [69;70]. Одним из важнейших факторов является культурный слой, период восемь-девять веков погребает объект на глубину от двенадцати до пятнадцати метров [71, 72]. Не смотря на все факторы деградации в момент установления термодинамического равновесия, гниение объекта из кожи существенно замедляется. Это происходит по ряду причин: незначительное количество  $O_2$ , относительно постоянные  $T$  и влажность [49, 73-75]. В грунтах, с активным движением  $H_2O$ , происходит вымывание дубящих веществ – раздубливание [19]. В связи с этим хорошо сохраняются форма и лицевой слой предмета, однако структура коллагеновых волокон очень хрупкая. Цвет таких находок неравномерный от темно-коричневого до светло-коричневого [8]. Среди объектов из кожи так же есть экспонаты существующие тысячелетия. Такие объекты, обычно, хранились в условиях изоляции от действия атмосферных факторов. В готовой коже, прошедшей обработку, достигается баланс между коллагеном и дубильными веществами, а также между содержанием воды и жира. Если этот баланс нарушается, кожа начинает разрушаться.

Разрушение артефактов из натуральной кожи активируют окислительные процессы, приводящие к разрушению коллагенового волокна. Изменения, связанные с рН являются наиболее разрушительными [49, 73-75].

При хранении и экспонировании археологических изделий из кожи возникает ряд проблем, связанных с несоблюдением нормативов. Температурно-влажностной режим:  $T \geq 18^{\circ}\text{C}$ ,  $\phi \geq 65\%$ ,  $E \geq 50$  ЛК. Важно защитить кожу от прямого воздействия света, как от искусственных источников, так и от солнца. Длительное воздействие ультрафиолетовых лучей может привести к усыханию и изменению цвета объекта. Проблема освещенности помещения важна не столько при фондовом хранении объекта, где его можно поместить в бокс, сколько при периодах экспонирования, когда уровнем освещенности пренебрегают, в пользу художественной постановки. Изменение температуры и влажность может создать условия для размножения микроорганизмов и насекомых.

К факторам сохранности археологических предметов из натуральной кожи можно отнести, условия в период залегания в культурном слое:

- 1) Термодинамическое равновесие с окружающей средой;
- 2) Отсутствие нескольких или одного существенного факторов деградации;
- 3) Близкое залегание с естественными консервирующими материалами;
- 4) Экстремальные условия.

В настоящее время активно применяются методы, основанные на глицерине, полиэтиленгликолях и других полимерах [107-112]. Рассмотрим основные из них.

Метод консервации, который идеально подходит для пересушенного и утратившего свои свойства кожевенного материала основан на попаременном насыщении водой. Однако, наполнение материала влагой с ее постоянным испарением может привести к разрывам коллагеновых волокон. Технология обработки состоит из двух этапов, обработку производят вбивающими движениями с кисти. На первом этапе применяют раствор СВГ:

этиловый спирт 10%, дистиллированная вода 60%, глицерин 30% [76]. За счет увлажняющего действия водного раствора глицерина объект приобретает пластичность. Спирт в составе позволяет очистить глубокие загрязнения и выполняет роль антисептика. На втором этапе объект обрабатывают раствором ланолиновой эмульсии, состав описан в справочном пособии «Химия в реставрации». Эта эмульсия эффективно восстанавливает эластичность кожи, придавая ей мягкость, и характеризуется высокой скоростью впитывания, что позволяет оперативно вернуть материалу его первоначальные физико-химические свойства.

Данный метод позволяет в кратчайшие сроки восстановить первоначальную пластичность кожи, очистить её от загрязнений и устраниć деформации, минимизируя риск дополнительного повреждения материала. Тем не менее, многие специалисты в области реставрации выражают обеспокоенность относительно безопасности использования данного раствора, ссылаясь на высокое содержание этилового спирта, что может приводить к дегидратации кожи и дальнейшему разрушению её структурных волокон. Кроме того, присутствие глицерина в составе эмульсии вызывает опасения из-за его гигроскопических свойств, способствующих поглощению влаги из объема кожи, что также может негативно сказаться на её состоянии. Подробное обсуждение недостатков применения глицерина в параграфе 1.1.

В настоящее время реставраторы применяют множество методик на основе ранее описанных материалов [59, 71, 74, 86, 96]. Наиболее часто применяют метод консервации – погружения в ПЭГ различной молекулярной массы [32]. Перед началом консервации необходимо тщательно очистить поверхность, и по возможности объем дермы. Возможно три метода очистки: сухая чистка щетинными кистями, ватными тампонами и т.д.; влажная очистка – промывка в  $H_2O_{дист.}$  или водных растворах; очистка в ультразвуковой ванне с  $H_2O_{дист.}$  или водных растворах. Стоит отметить, что все виды с применением воды обязательно необходимо сочетать с сухой очисткой. Далее погружают предмет в консервант в два этапа:

Первый этап.  $t = 1\text{-}6$  месяцев. Состав консерванта: водный раствор ПЭГ-400 – 40% / антисептик (при необходимости). Сушка в естественных условиях  $t = 30\text{-}120$  мин. Криогенная сушка  $t = 10\text{-}21$  суток,  $T = -10^{\circ}\text{C}$ . Сушка в лабораторных условиях  $t = 120$  мин.

Второй этап.  $t = 1\text{-}6$  месяцев. Состав консерванта: водный раствор ПЭГ-400 – 25% / ПЭГ-1500 – 15% / антисептик (при необходимости). Сушка в естественных условиях  $t = 30\text{-}120$  мин. Криогенная сушка  $t = 10\text{-}21$  суток,  $T = -10^{\circ}\text{C}$ . Сушка в лабораторных условиях  $t = 1\text{-}2$  суток.

Для ускорения проникновения ПЭГ в глубь объема дермы бахтармянью поверхность приподнимают тупым скальпелем – шерфуют бахтармянью поверхность. Процесс консервации считается завершенным, когда материал объекта достиг состояния пластиичности. Характеристики археологических объектов после консервации в ПЭГ, говорят о высокой степени пластиичности материала, что дает ему возможность многократно изменять свою форму – за это качество он и ценится в реставрационной практике. Не смотря на плюсы данный консервант имеет и ряд недостатков: характеристики пластиичности и прочности сохраняются ненадолго, раствор не имеет антисептических свойств, процесс длительный (до 3 лет), объекты после консервации не приобретают защитных свойств, достаточных для стабильного хранения.

Самый большой минус с точки зрения работы реставраторов и археологов, конечно же, в долговременности процесса консервации. Все объекты имеют индивидуальные свойства, поэтому рассчитать точное время достижения пластиичности в растворе полиэтиленгликоля невозможно. Время консервации может варьироваться от полугода до двух и более лет. Это безусловно, затрудняет дальнейший процесс реставрации и работу археолога с объектом. С точки зрения археологов-исследователей каждый объект, поступивший в реставрацию, имеет огромную ценность для культурного фонда, и длительное «отстранение» от непосредственной работы с объектом сильно замедляет этот процесс. При рассмотрении другого недостатка: недолговечности физико-механических свойств, достигнутых в процессе

консервации, так же приводит к ряду проблем. Во-первых объект, прошедший процесс реставрации, подготавливают к экспонированию, т.е. выставляют в музее. Тут уже затрагивается другая сторона работы с изделиями культурного наследия, это сторона – музеологии. Работники выставочных центров, музеев и д.р. готовя изделие к экспонированию, собирают масштабные коллекции, в которые входят объекты разного бытования и различной химической природы. Поэтому частое извлечение изделия из коллекции для дополнительной консервации, значительно затрудняет как его экспонирование, так и экспонирование всей коллекции.

Перечисленные минусы достаточно затрудняют работу с объектом, однако, самыми губительными и большими недостатками являются отсутствие защитных и бактерицидных свойств полиэтиленгликоля. При извлечении объекта из культурного слоя, как было описано ранее, он подвергается целому ряду разрушительных факторов, таких как микроорганизмы. При попадании кожи в окружающую среду – на воздух. Начинается стремительное его разрушение различными микроорганизмами, плесенью, грибком. Использование спирта для их уничтожения, очень пагубно влияет на кожевую ткань, спирт ее сушит. Кожа извлеченная из земли и без его использования быстро высыхает, а спирт только ускоряет этот процесс. Что в дальнейшем увеличивает время консервации и ведет за собой множество последствий, описанных ранее. Также на археологический объект, пагубное воздействие исходит от солнечных лучей. Излучение разрушает поверхность дермы, причем не только до процесса консервации. После процесса консервации изделие, часто оказывается в условиях при котором на него попадают прямые солнечные лучи. Несмотря на то, что в рекомендациях по хранению археологических находок контроль уровня освещенности является одним из основных параметров, который не должен превышать 50 ЛК, к сожалению, это часто не соблюдается. Следовательно законсервированный объект, начинает быстрее терять свою пластичность, и время для дополнительной консервации уменьшается [78].

Исходя из характеристик, сырьевой базы и технологических приемов выделки, описанных выше, наблюдается сходство с современными процессами кожевенно-обувной промышленности. Метод заполнения объема кожи с сырьевыми дефектами или кожи низкого качества, решает задачу пониженных эксплуатационных характеристик. Для решения этой задачи применяют плазменную модификацию дермы и заполнение аминосмолами. В работах [113-117] рассмотрена возможность применения модифицированных и не модифицированных смол для процесса додубливания кож и шубной овчины. Исследование структуры кожевенных материалов показывает, что данная обработка позволяет структурировать дерму, снизить разнотолщинность при сохранении гигиенических показателей. Так же отмечается быстрое проникновение в объем материала, даже на образцах шубной овчины.

В современной научной реставрации специалисты не пришли к единой методике обработки объектов с единым состоянием сохранности. При этом сформулирован принцип консервационной обработки – наполнение материала пластификатором. Общий подход к а.о. из кожи содержит обязательные пункты реставрационных операций: механическая и водная очистки, пластификация, пост консервационное жирование. Разработка единой технологии потребует большого количества усилий и кооперации специалистов в области сохранения культурного наследия и химиков-технологов для проведения комплексных исследований, проверки и научного обоснования. Ситуацию усложняет фактор «индивидуальности» каждого объекта, даже обнаруженных в единых условиях.

Анализ представленных данных позволяет констатировать, что выбор оптимального метода консервации кожи представляет собой сложный многофакторный процесс, требующий учета ряда специфических параметров. К ним относятся вид и толщина дермы, метод дубления, а также среда, из которой был извлечен артефакт (саркофаг, вечная мерзлота, болотистая местность, сухой песчаный грунт и другие). Не менее важными факторами

являются время проведения археологических раскопок, наличие предварительной полевой консервации и скорость транспортировки предмета в реставрационную лабораторию.

Следует отметить, что методологические подходы к консервации кожи во многом зависят от профессиональной компетенции реставратора и его практического опыта работы с различными техниками. Несмотря на невозможность прогнозирования условий, в которых будет обнаружена кожа, тщательно разработанная стратегия консервации, включающая последующие этапы бережного обращения и обработки, может существенно повлиять на качество и достоверность археологических данных. Это, в свою очередь, способствует расширению наших знаний о культурных традициях и историческом наследии прошлых цивилизаций.

### **1.5 Теоретические основы плазменной модификации материалов на основе высокомолекулярных соединений**

Применение плазменной обработки на предметах культурного наследия – археологических памятников в настоящее время мало изучено. В иностранных источниках применение плазмы используют для поверхностной очистки материалов и модификации объема.

Очистку можно рассматривать как ключевую операцию в процессе реставрации, т.к. её качество влияет на последующие консервационные и реставрационные мероприятия. Задача очистки: удаление примесей и отложений различного происхождения и химического состава. Примеси механические, биологические или химические препятствуют функциональности объектов и, прежде всего, способствуют ускорению деградации материалов и старению объектов культурного наследия [118]. В статье К. Шмидт-Отта сотрудника Швейцарского национального музея описано применение плазмы для консервации металлов [119].

Газовая плазма была предметом различных исследований с момента ее первоначального применения для консервации металлов в 1979 году [120].

С 1994 года плазменная обработка стала неотъемлемой частью процедур по консервации железа при археологических раскопках в Национальном музее Швейцарии. У использования плазменной обработки железных артефактов есть два основных преимущества.

Во-первых, сокращение окислов в слое конгломерата и последующее облегчение механического удаления деформирующих коррозионных слоев. Во-вторых, преимущество заключается в ускорении процесса консервации [121].

Для мониторинга плазменного процесса использовалась современная оптическая эмиссионная спектроскопия (OES) [122]. Этот метод позволил изменить и улучшить применяемые параметры плазмы. Наблюдаемые эффекты перепроверены с помощью металлографических образцов археологических железных артефактов до и после плазменного восстановления.

Атомарный водород считается ключевым радикалом, образующимся в водородной плазме, который приводит к химическому восстановлению продуктов коррозии. Применяемая плазма вырабатывается мощным генератором с частотой 27 МГц в емкости объемом 0,7 м<sup>3</sup> кварцевый сосуд с давлением газа от 15 до 50 Па. Этот реактор оснащен газозаборниками и массовыми расходомерами водорода и аргона, а также насосной системой. Источники питания, согласующая сеть, термопары для прямого измерения температуры и цифровая запись всех параметров обработки являются составными частями этой системы [121].

В целях консервации используется плазма с низкой ионизацией, образованная смесью ионов, электронов и нейтрального газа. Помещенный в плазму объект заряжается отрицательно. Этот эффект связан с более высоким содержанием электронов в плазме подвижности, чем подвижность ионов в газе. Как следствие, положительные ионы бомбардируют поверхность объекта и, поскольку они при нейтрализации действует как сильный восстановитель в случае образования атомарного водорода. Таким образом,

продукты коррозии могут быть химически восстановлены до более низкой степени окисления, а продукты коррозии серебра – до металлического серебра.

Газовые смеси, использующие в методике: метан и/или азот с водородом и аргоном, которые ранее были предложены для защиты поверхности [123], сегодня считаются далеко не идеальными. Это связано с тем, что они могут вносить углерод и азот в изделие и, следовательно, изменять содержащуюся в нем металлургическую информацию. Температура является основным показателем, который непрерывно определяется на самих объектах в процессе плазменной обработки. Использование термопар позволяет в режиме реального времени измерять температуру изделий по отношению к применяемые параметры плазмы, а также состояние поверхности и состав каждого артефакта.

Апробация метода проводилась на белом металле – серебре и черном металле – железе. Все образцы хранились в контролируемом силикагеле в течение десяти месяцев до начала проведения обработки.

Затем предметы из черного металла разделены на 3 группы. Контрольную группу подвергли сушке в вакуумной печи при температуре около 80 °С в течение 6 часов. Вторую группу предварительно высушили в силикагеле. Затем обработали с параметрами: водородно-argonовой плазмы с нормальной производительностью 6 литров в час (л/ч) водорода и 0,6 л/ч аргона, мощностью 1100 Вт, при среднем давлении 34 Па. Третью группу предварительно высушили в силикагеле. Затем обрабатывали в плазме чистого водорода производительностью 2 л/ч и мощностью 1100 Вт. Из-за меньшего расхода газа давление было ниже (около 15 Па). Схема установки представлена на рисунке 1.1.

Наблюдения за поверхностью образцов до и после плазменного воздействия проводились с помощью поляризованного светового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа (SEM, Amray 3200 ECO-SEM).

Ряд предметов из серебра обработаны в чистой водородной плазме.

Первый объект обрабатывали в течение 90 минут в плазме чистого водорода (4 л/ч водорода, 20 Па, 770 Вт, максимальная температура артефакта составляла 82 °С).

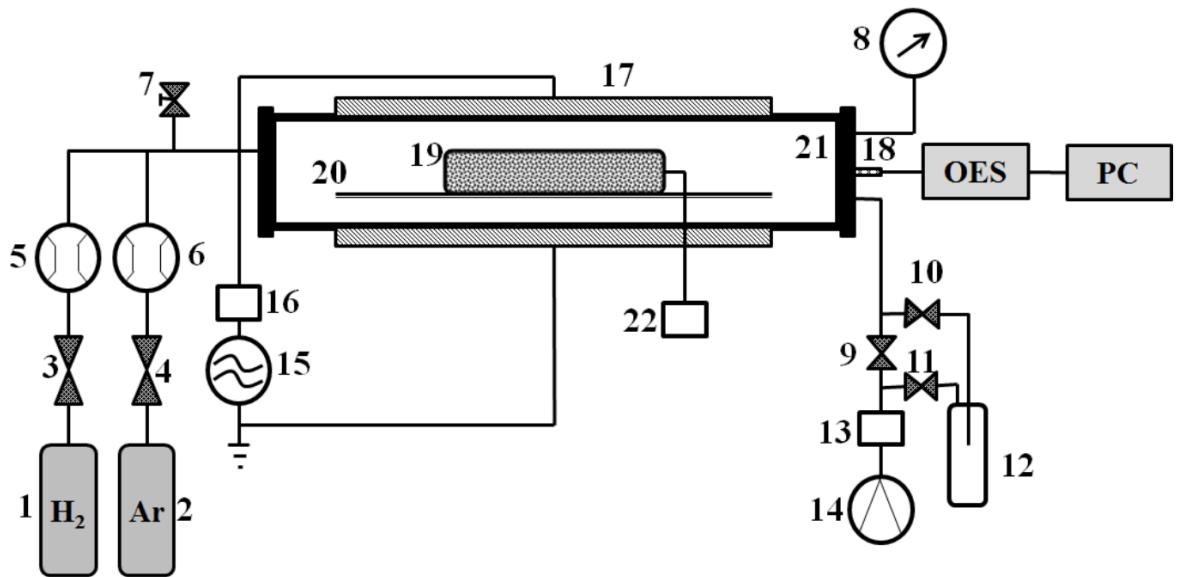


Рисунок 1.1 – Схема ННТП установки, где

1, 2 – баллоны высокого давления; 3, 4 – клапаны включения/выключения; 5, 6 – регуляторы массового расхода; 7 – игольчатый клапан; 8 – датчик емкости; 9, 10, 11 – клапаны включения/выключения; 12 – ловушка для жидкого азота, заполненная алюминиевыми проволоками; 13 – дроссельная заслонка, 14 – роторный масляный насос, 15 – радиочастотный генератор; 16 – согласующая сеть; 17 – медные электроды; 18 – кварцевое оптическое волокно; 19 – обработанный образец; 20 – держатель стеклянной сетки; 21 – кварцевый реактор; 22 – термопара.

Второй предмет обработали в водородной плазме в течение 2,5 часов. Параметры обработки: расход водорода 6 л/ч, около 29 Па, мощность 1030 Вт и максимальная температура объекта 85 °С. Этот артефакт выбран из-за его трехмерной формы, чтобы посмотреть, может ли плазменное восстановление, применяемое к более мелким серебряным изделиям, удалить уродующий сульфидный слой со всех сторон такого предмета за один раз или же его необходимо переворачивать между обработками.

Все образцы показали четкую стратиграфию между внешними, деформирующими коррозионными слоями, исходной поверхностью и металлическими стержнями, если они все еще существуют.

Изображения, полученные с помощью СЭМ, представляли особый интерес, поскольку электронная томография с обратным рассеянием (BSI) показывает различные степени коррозии. При сканировании образца электронным пучком также образуются рассеянные в обратном направлении электроны. Их интенсивность зависит от атомного номера возбуждаемого элемента. Светлые участки на изображениях электронов с обратным рассеянием соответствуют высоким средним атомным номерам. Таким образом, участки с металлическим ядром являются светлыми, сильно проржавевшие участки выглядят темнее (атомный номер железа равен 26, кислорода – 8, водорода – 1).

Результаты между двумя группами, подвергшимися восстановлению в водородной и водородно-argonовой плазме, не показали существенных различий. Во многих случаях после плазменного восстановления как для чистого водорода, так и для смеси водорода и аргона наблюдалось четкое отделение внешнего коррозионного слоя от исходной поверхности. Можно предположить, что такое отделение способствует упрощению механической очистки.

Металлографические образцы железа, которые подвергнуты только предварительной сушке, не показали существенных изменений в их структуре или стратиграфии. Из этого можно сделать вывод, что предварительная сушка при температуре около 80 °C, которая обычно применяется к археологическим артефактам из железа перед плазменным восстановлением, не приведет к улучшению процесса удаления коррозионных слоев.

Перед восстановительной обработкой серебряных артефактов на поверхности заметны сильные царапины, вызванные предварительной обработкой. При увеличении в 500 раз не видно изменений структуры

поверхности или дополнительных повреждений. Как и ожидалось, в спектре EDS до плазменного восстановления видны линии серебра и золота, а также серы, ртути и меди. После плазменной обработки спектр EDS показывает, что сера была удалена, в то время как серебро, золото, ртуть и медь все еще присутствуют в изделиях. Здесь присутствие ртути указывает на используемый метод золочения [123].

В тексте тезисов «Оценка воздействия высокочастотной плазмы для консервации объектов культурного наследия с органическим наполнителем» авторы пишут о применение холодной высокочастотной плазмы для обеззараживания и очистки объектов культурного наследия. Цель их работы – изучение влияния высокочастотной плазмы на сохранение объектов из органических материалов с помощью специальных биологических и физико-химических анализов (СЭМ-микроскопия, спектроскопия, оптическая микроскопия, хроматография) [66, 124-125].

Новые методы и технологии, основанные на использовании воздействии низкотемпературной плазмы на различных неорганических и органических материалах, представляется многообещающей. Метод очистки с применением неравновесной низкотемпературной плазмы позволяет применить экологически чистые решения – отказ от органических, токсичных веществ. И устранить сохраняющееся неравенство между темпами деградации объектов и их охранного потенциала. Следует отметить, что каждое природоохранное вмешательство приводит к изменению свойств археологического объекта.

Поэтому при исследовании и внедрении новых методов и технологий, важно обеспечить безопасность технологий консервации археологического объекта. Такие методы должны не только создавать условия, которые эффективно удаляют нежелательные вещества из материала, но и предотвращать воздействие возможных неблагоприятных факторов на обрабатываемый материал, даже в долгосрочной перспективе относительно продления срока службы исторических артефактов.

## 1.6 Задачи диссертации

В настоящее время реставрация и консервация археологических объектов из органических материалов активно развивается. Благодаря междисциплинарным исследованиям реставраторы могут применять современные аналитические, естественно-научные и лабораторные анализы с целью сохранения археологических объектов на основе натуральных высокомолекулярных соединений. Наиболее успешные разработки в области сохранения археологических находок на территории бывшего СНГ направлены на предметы из дерева и родственных материалов. Им уделяют внимание реставрационно-аналитический отдел Государственного научно-исследовательского института реставрации (ГосНИИР, г. Москва), Реставрационно-хранильский центр «Старая деревня» (Государственный Эрмитаж, г. Санкт-Петербург), Археологический музей Берестье (г. Брест, Республика Белоруссия).

Однако, такой археологический материал, как натуральная кожа не имеет ни одной единой методики и технологии консервации на территории стран бывшего СНГ. Это приводит к разночтению доступных и опровергнутых методов и разработок. Столкнувшись с данной проблемой, было принято решение о исследовании возможности разработки новой методики консервации археологических объектов из натуральной кожи.

Актуальность работы обусловлена отсутствием единого подхода к консервации археологических объектов из кожи. В настоящее время на территории РФ не существует технологии консервации, которую можно применять к объектам с удовлетворительным состоянием сохранности, для придания им физико-механической и химической устойчивости, остановке или замедления деградационных процессов в объеме дермы. Еще одной проблематикой в области консервации а.о. из кожи является определение характеристики состояния сохранности, как перед реставрационными мероприятиями, так и в постконсервационный период.

Целью работы является разработка технологических основ консервации археологических объектов из кожи, позволяющих обеспечить сохранность их характеристик на неограниченный срок путем модификации потоком низкоэнергетических ионов и использования акриловой дисперсии.

Для достижения поставленной цели решены следующие научно-исследовательские и практические задачи:

1. Анализ материалов и технологий консервации и реставрации археологических объектов из натуральной кожи и историографии сырьевой базы, технологий выделки кожевенного полуфабриката.

2. Исследование характеристик археологических объектов из натуральной кожи. Обоснование возможности модификации потоком низкоэнергетических ионов свойств археологических объектов из натуральной кожи перед и после процесса консервации.

3. Экспериментальные исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики археологических объектов из натуральной кожи перед и после процесса консервации. Исследование физико-механических и органолептических характеристик археологических объектов из натуральной кожи, модифицированных низкоэнергетическими ионами. Экспериментальные исследования влияния водного раствора акриловой смолы на характеристики археологических объектов из натуральной кожи.

4. Разработка технологии консервации археологических предметов из натуральной кожи с применением потока низкоэнергетических ионов и акриловой дисперсии.

## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ

В главе описаны метод ННТП обработки и характеристика археологических объектов из натуральной кожи. Представлена математическая модель воздействия ВЧЕ плазменной обработки на археологические объекты из натуральной кожи. Приведены методики изучения влияния ВЧ разряда и акриловой смолы на археологические объекты и методики исследования их свойств [126-141].

### 2.1 Характеристика объектов исследования

В настоящее время методы консервации археологических изделий из натуральной кожи, описанные в параграфе 1.5, имеют недостатки: длительное время консервации, необратимость консерванта, применение недопустимых реагентов. Однако применение комплексного подхода к консервации позволит значительно улучшить химические и физико-механические свойства кожи.

Археологические находки из натуральной кожи относят к группе органических материалов. При извлечении таких находок из культурного слоя процессы деградации материалов стремительно ускоряются в связи с резким нарушением термодинамического равновесия (параграф 1.1). Группу органических находок рекомендовано консервировать в ближайшее время после извлечения. Допустимо применение превентивных или полевых консервационных мероприятий, но они не являются заменой лабораторной консервации археологических объектов. Важнейшей причиной деградации археологических объектов из натуральной кожи является потеря воды, жижающих веществ и дубителя. Это приводит к резкому усыханию изделий после извлечения из почвы и неудовлетворительному состоянию сохранности [141, 143].

Состояние сохранности археологических объектов, далее а.о., из натуральной кожи оценивают визуально, лабораторными и аналитическими методами. При поступлении объекта в реставрационную лабораторию

визуально оценивают основные характеристики как самого изделия, так и дермы. Для проведения процесса консервации необходимо в первую очередь определить следующие характеристики: вид почвы, загрязненность, цвет кожи, состояние лицевой поверхности, содержание влаги, функциональные особенности изделия, деформации и утраты (параграф 1.2). Все перечисленные характеристики оцениваются органолептически. Лабораторные и аналитические методы исследования, применяют значительно реже, ввиду экономических причин, недоступности аналитического оборудования. В случае лабораторных методов, большая площадь отбора образцов является недопустимым вмешательством в объект культурного наследия.

## **2.2 Методики исследования структуры и свойств археологических предметов из натуральной кожи**

Оценивались органолептические, химические и физико-механические параметры археологических образцов из натуральной кожи до и после обработки потоками низкоэнергетических ионов. Изучение включало: структуру, состав, механические, физические и другие параметры образцов. Особое внимание уделялось влиянию влажности на свойства кожи, так как она может существенно изменяться при увлажнении и высушивании. Для исследования характеристик свойств дермы задавались нормальные условия (температура  $20 \pm 3$  °C, относительная влажность воздуха  $65 \pm 5$  %). Контроль за условиями окружающей среды осуществляли с помощью пьезосорбционного гигрометра, установленного в испытательной лаборатории [144].

Изучение свойств археологических объектов из кожи проводили с использованием следующих материалов и оборудования, методов исследования и испытаний.

Элементы материала подвергались осмотру для выявления дефектов, влияющих на результаты эксперимента. Оценивается целостность, отсутствие трещин, разрывов, складок и других дефектов. Подготовка а.о. включает водную очистку в ультразвуковой ванне. Для определения линейных размеров используют масштабные линейки [145].

Измеряли длину, ширину и толщину образцов.

Фиксировали результаты измерений с точностью до миллиметра. Площадь образцов рассчитывают, исходя из линейных размеров. Результаты измерений и расчетов записывают в протокол испытаний. Указывают дату, номер образца, измеренные размеры и рассчитанную площадь.

Размеры элементов дермы определяли *толщиномером* индикаторного типа в пяти точках с погрешностью не более 0,1 мм [146]. Р подвижной площадки прибора на элемент материала формируется пружиной на неподвижной площадке. Толщина образца имеет существенное значение для определения её назначения при проведении испытаний и оказывает влияние на физико-механические характеристики материала [147].

Подготовка а.о. осуществлялась в несколько этапов:

- 1) механическая очистка щетинной кистью с целью удаления крупных почвенных отложений и прочих загрязнений;
- 2) водная очистка в ультразвуковой ванне UZV-3030.4-T (2 цикла).

Очистку в ванне проводили при параметрах: время 15 минут, постоянная температура 20 °С. Объект помещали в установку (рис 2.1) с водным раствором обратимого ПАВ с заданными параметрами. После завершения обработки, сливали воду и промывали а.о. в дистиллированной воде с теми же параметрами ванны. Очистку продолжали до чистых сливных вод [148].

После проведения очисток археологические фрагменты высушивались при нормальных условиях в конвертах из фильтровальной бумаги в течении суток.

После сушки объектов, подготовили образцы из а.о. с параметрами: длина 4,5-6 см, ширина 2-2,5 см, толщина 0,2-0,3 мм. Диапазоны в размерах образцов связаны с неоднородностью археологических объектов и их состоянием сохранности.

Температуру растворов измеряли *ртутным стеклянным лабораторным термометром* – ТЛ 2 (ГОСТ 215–73) [149]. Основные параметры и размеры

термометров должны соответствовать указанным в ГОСТ 215-73. Пределы измерения термометра варьируются от 0 до 360 °С с ценой деления 1.

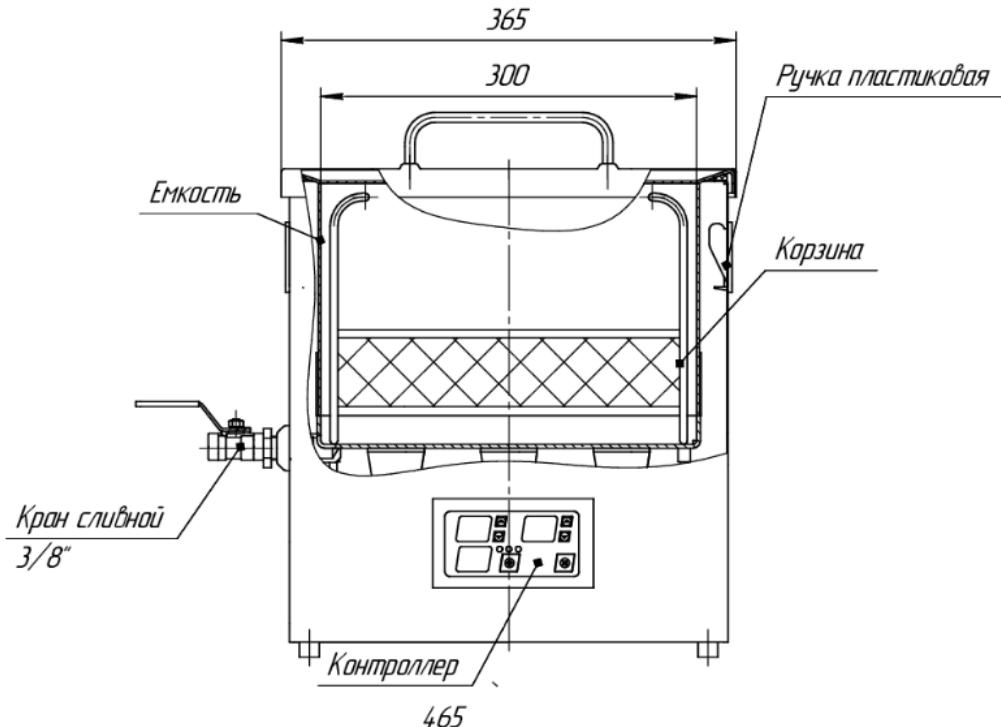


Рисунок 2.1 – Функциональная схема ультразвуковой ванны UZV-3030.4-T

Массу образцов измеряли *аналитическими весами* фирмы ACCULAB – ALC-210d4 с возможностью контроля температуры и параметрами: цена деления – 0,1 мг., калибровочным весом – 200 г. и максимальной нагрузкой 210 г. Основные параметры весов соответствуют ГОСТ 24104-2001 [150].

Для решения проблемы длительной консервации и придания защитных свойств объектам после консервации применили ВЧЕ плазменную обработку. Обработка перед процессом консервации позволит образцам приобрести гидрофильные свойства, за счет которых жидкостной процесс сократится. Обработка после консервации, позволит модифицировать поверхность и придать ей гидрофобность. Так как основным фактором деградации волокон является потеря влаги, то определённые межфазные взаимодействия, могут либо способствовать, либо препятствовать проникновению жидкостей через материалы [151].

Обработку ННТП проводили следующим образом, согласно рисунку 2.2: археологические объекты располагали между 7 и 8 в вакуумном отсеке – 1,

который закрывается фланцем – 2. Откачная система создает вакуум в камере – 1, напускается плазмообразующий газ, устанавливается Р и запускается ВЧ генератор. Режим плазменной обработки регулировали изменением параметров:  $W_p$ ,  $G$ ,  $P$ ,  $t$  [153]. Археологические образцы, подвергаемые обработке, размещаются между электродами в зоне горения разряда.

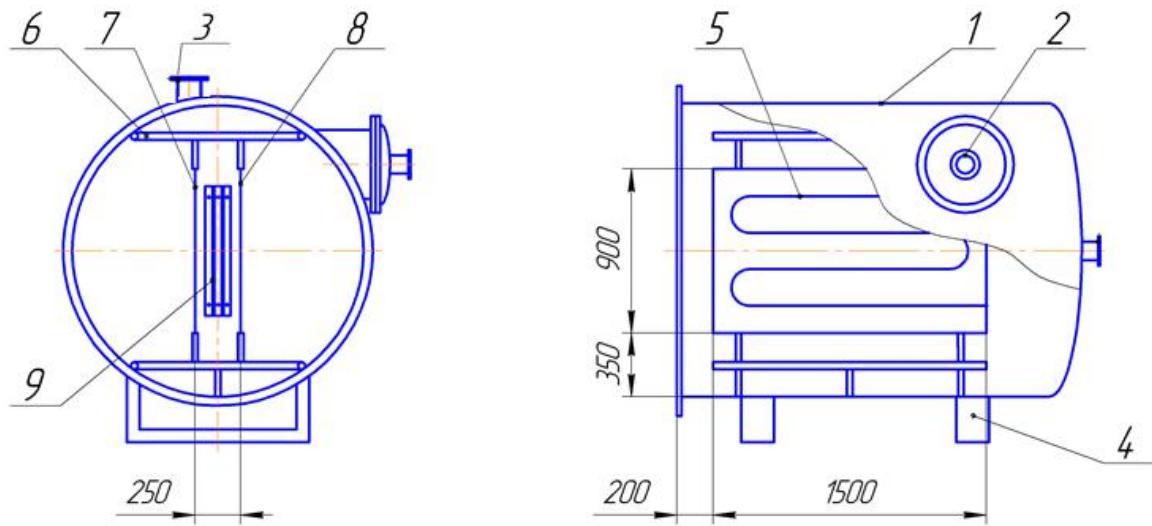


Рисунок 2.2 – Функциональная схема ВЧ плазменной установки, где:

1 – вакуумное отделение; 2 – фланец вакуумной системы; 3 – вакуумный электрический ввод; 4 – конструктивный элемент; 5 – система отвода тепла; 6 – устройства для обеспечения электрической изоляции; 7 – ВЧ электрод, 8 – устройство для обеспечения электрической связи электроустановки с землей; 9 – археологический объект

С целью плазменной модификации археологических объектов из натуральной кожи применяли ВЧЕ установку опытно-промышленного назначения, созданную на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ». Обработку проводили в следующих режимах с параметрами:

- 1) газ – воздух;  $W_p$  – 500 Вт;  $G$  – 0,04 мг/с;  $P$  – 19,1 Па;  $t$  – 5мин.;
- 2) газ – аргон;  $W_p$  – 500 Вт;  $G$  – 0,04 мг/с;  $P$  – 20,7 Па;  $t$  – 5 мин;
- 3) газ – аргон/пропан-бутан (70:30);  $W_p$  – 700 Вт ;  $G$  – 0,018 мг/с;  $P$  – 21,9 Па;  $t$  – 5 мин.

Для обработки а.о. применяли следующие газы:

Воздух – не имеет запаха и цвета в естественном состоянии. Аргон – нетоксичный, не взрывоопасный газ, представляет угрозу для жизни при

вдыхании [152]. Пропан и бутан – нефтяные углеводородные газы. Применяются в смеси соотношением 70:30 – бесцветный, не ядовитый газ [153].

С целью исследования устойчивости к конденсирующейся влаге или «тропическому климату» использовали камеру модели СН-300 (рисунок 2.3) с параметрами: диапазон температуры окружающей среды – 60 °С; влажность – 100 %; напряжение – 220 Вольт; частота – 50 Герц; мощность – 0,55 кВт; сила тока – 2,4 А.

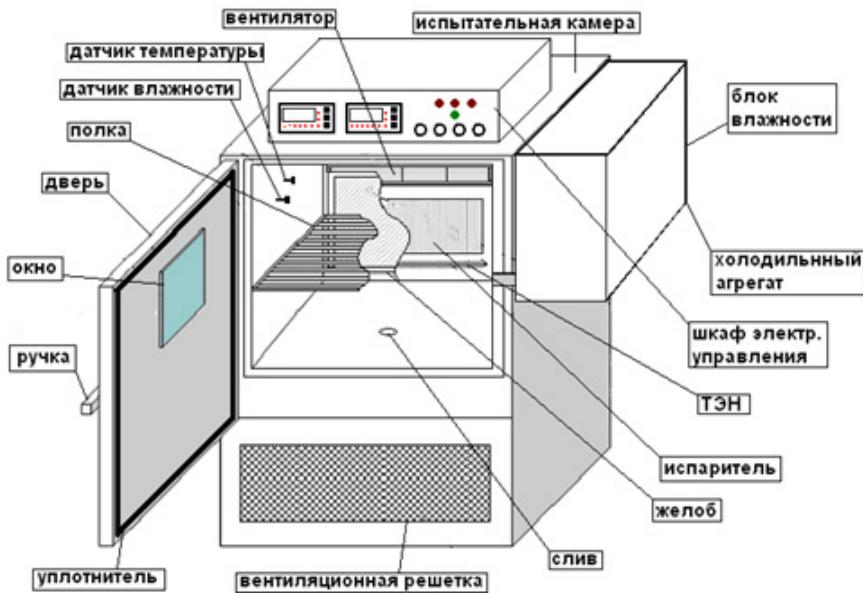


Рисунок 2.3 – Функциональная схема климатической камеры

В качестве консервантов выбраны – смазочное вещество для додублиивания, с возможностью применения в водном растворе, и полиэтиленгликоль различной молекулярной массы.

Свободная от алкилфенолэтоксилата смазочная акриловая смола (АС) представляет собой эмульсию светло-кремового цвета с характеристиками, приведенными в таблице 2.1

Низкомолекулярный ПЭГ – прозрачная вязкая жидкость, немного желтоватого цвета, со следующими характеристиками (Таблица 2.2). Применение ПЭГ– 400 в качестве консерванта описано в параграфе 1.5.

Высокомолекулярный ПЭГ – воскообразное твердое вещество, молочно-белого цвета, со следующими характеристиками (Таблица 2.3). Применение ПЭГ– 1500 в качестве консерванта описано в параграфе 1.5.

Таблица 2.1 – Характеристики смазочного вещества для додублиивания

Наименование, производителя	DRASIL Lp
Концентрация водного раствора, %	$36 \pm 1$
Значение pH водного раствора	$5 \pm 0,5$
Ионогенность	Анионное соединение
Срок хранения, месяцев	12

Таблица 2.2 – Характеристики низкомолекулярного полиэтиленгликоля

Наименование, производителя	ПЭГ– 400
Содержание воды, %	$\leq 1,0$
Значение pH 1% водного раствора	$5,0 - 7,0$
Молекулярный вес	$360 - 440$
Ледяная точка, °C	$4 - 10$

Таблица 2.3 – Характеристики высокомолекулярного полиэтиленгликоля

Наименование, производителя	ПЭГ–1500
Содержание воды, %	$\leq 1,0$
Значение pH 1% водного раствора	$5,0 - 7,0$
Молекулярный вес	$13:50 - 16:50$
Ледяная точка, °C	$43 - 46$

Процесс консервации археологических образцов проводили методом погружения подготовленного образца из кожи в водный раствор консерванта на 2 часа. Процесс взвешивания повторяли после процесса обработки и сушки в естественных условиях в течении суток. Метод консервации полиэтиленгликолями описан в параграфе 1.5. Перед началом экспериментального исследования определяли массу образца *аналитическими весами* с точностью до третьего знака. Образец помещали в пробирку с консервирующим раствором. Объем раствора  $\pm 40$  мл., на одну единицу (образец), площадью  $\pm 14$  см<sup>2</sup>.

Изучение свойств археологических объектов из кожи проводили с использованием следующих методов исследования и испытаний.

*Метод определения краевого угла смачивания ( $\theta$ ).* Краевой угол смачивания  $\theta$  или  $\cos\theta$  – это показатели характеризующие большее или меньшее сродство к молекулам воды, чем к молекулам масла или другой жидкости. Значение краевого угла смачивания имеет важное значение для определения поверхностных свойств твёрдого тела. Он измеряется от касательной, проведённой на границе трёх фаз, в сторону жидкой фазы (рис. 2.4).

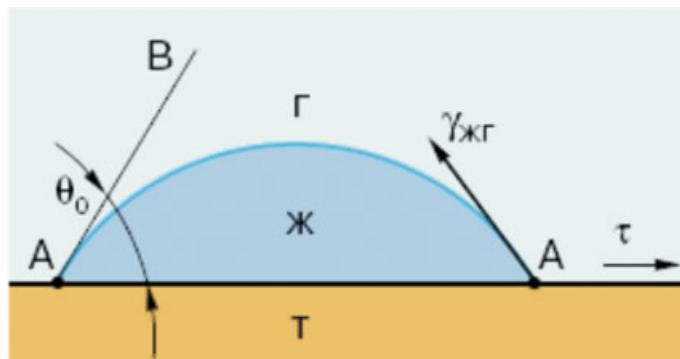


Рисунок 2.4 – Краевой угол смачивания  $\theta_0$  капли дистиллированной воды (жидкая фаза) на поверхности испытуемого образца (твёрдая фаза) в воздушной среде (газовая фаза)

*Подготовка к испытанию.* Перед началом испытания нужно подготовить следующие оборудование и материалы:

- а.о. из натуральной кожи;
- установка для определения  $\theta$  (рисунок 2.5);
- дистиллированная вода;
- микро шприц.

Образцы из а.о. подготовлены согласно требованиям методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений, размеры: длина = 10 мм, ширина = 10 мм.

*Проведение испытания.* Перед проведением испытания необходимо установить измерительную ячейку на столик-держатель. Далее закрепляют

археологический образец в измерительной ячейке. Включают осветитель, на период измерения краевого угла. Фиксируют и закрепляют винтами зрительную трубу на испытуемом образце с помощью объектива. Фокусируют держателем и винтом изображение в окуляре-микрометре. Кювет заполняют дистиллированной водой – 20 мл, а на поверхность микро шприцом наносят 1  $\text{мм}^3$  дистиллированной воды. Кювет закрывают крышкой.

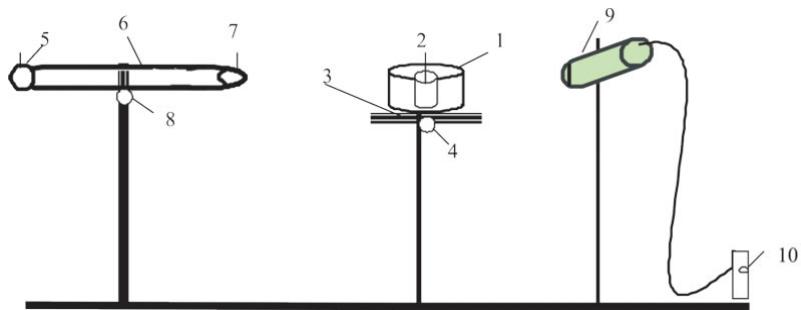


Рисунок 2.5 – Функциональная схема определения угла смачивания, где 1 – закрывающаяся емкость; 2 – исследовательская емкость; 3 – устройство для размещения исследовательской емкости; 4 – крепежное устройство; 5 – окуляр-микрометр; 6 – оптическая трубка; 7 – объектив; 8 – крепежное устройство; 9 – источник света; 10 – катетометр

При исследовании  $\theta$  фиксируют  $h$  – высоту капли и  $d$  – диаметр. Каплю помещают в область окуляра между делениями 0 и 10. Определяют крайние углы слева и справа капли и определяют  $d$ , также устанавливают  $h$ .

$\cos \theta$  вычисляют по формуле:

$$\cos \theta = (d/2)^2 - h^2 / (d/2)^2 + h^2, \quad (2.1)$$

где  $\cos \theta$  – краевой угол смачивания,  $^{\circ}$ ;

$h$  – высота капли, мм;

$d$  – диаметр основания капли, мм.

Метод определения впитываемости поверхностью материала капли воды. Впитывающая способность поверхности материала определяется временем, за которое капля дистиллированной воды проникает через лицевую поверхность кожевенного материала до полного его впитывания. Погрешность

составляет  $\pm 1$  секунду. Это быстрый метод определения способности кожи противостоять воздействию воды.

*Проведение испытания.* На поверхность а.о. наносят каплю дистиллированной воды объёмом 1 мл. Засекают время на секундомере. Испытание считается завершенным при полном впитывании воды материалом.

*Метод определения паропроницаемости (A).* Относительная паропроницаемость представляет собой характеристику материала, выражающую его способность пропускать пары воды. Этот параметр позволяет определить, какое количество влаги способно пройти через материал за определённый промежуток времени. Для измерения относительной паропроницаемости необходимо создать условия, при которых пары воды будут стремиться диффундировать в разные стороны от поверхности материала. Затем следует провести измерения и определить количество влаги, прошедшей через материал за установленный период времени. Для получения более точных результатов необходимо учитывать дополнительные факторы и условия, влияющие на процесс диффузии паров воды через материал.

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи (диаметр = 55 мм);
- замкнутый сосуд ( $d$  внутр. = 25 см);
- емкость для исследования (рисунок 2.5);
- 100%  $H_2SO_4$  с плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>;
- дистиллированная вода;
- термостат;
- толщинометр;
- высокоточные весы с точностью 0,001 г.

Испытуемые образцы круглой формы, подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений, размер внешнего диаметра = 55 мм. Перед началом испытания необходимо

измерить толщину образца и провести кондиционирование (ГОСТ 938.14-70) [154].

Стакан с завинчивающейся крышкой для определения паропроницаемости изготовлен из нержавеющей стали с высотой 60 мм, внешним диаметром 55 мм, диаметр стакана 55 мм, диаметр отверстия в крышке 36 мм (рисунок 2.6).

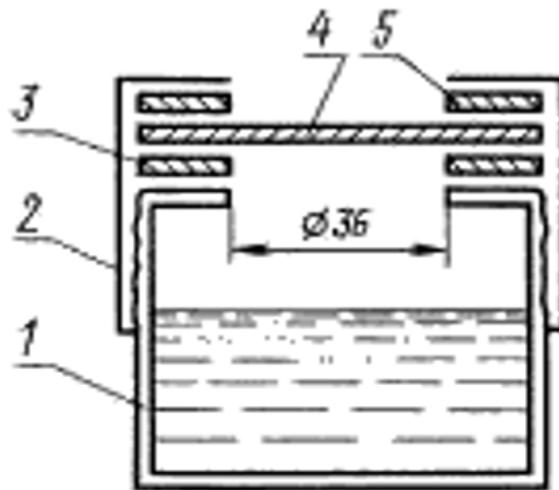


Рисунок 2.6 – Схема стакана для определения паропроницаемости материалов,  
где: 1 – стакан; 2 – крышка с отверстием; 3 – резиновая прокладка;  
4 – испытуемый образец; 5 – металлический круг с диаметром = 55 мм

*Проведение испытания.* Стакан для определения паропроницаемости наполняют дистиллированной водой на высоту 30 мм. В крышку с отверстием закрепляют археологические образцы из натуральной кожи лицевой стороной вверх, согласно схеме на рисунке 2.5.

Замкнутый сосуд наполняют 1 дм<sup>3</sup> 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>. Стаканы с а.о. (не менее 8 единиц) и стакан без образца (1 единица) размещаются в сосуде, чтобы обеспечить равномерное распределение паров воды (рисунок 2.7).

Эксикатор помещают в испытательную камеру – термостат при характеристиках: температура 20 ± 3°C; t<sub>экспонирования</sub> = 18 часов. Замкнутый сосуд после этого вынимают из термостата и определяют массу исследуемых

стаканов. Далее их снова помещают в замкнутый сосуд (рис. 2.6) и проводят повторное термостатирование:  $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 6$  часов.

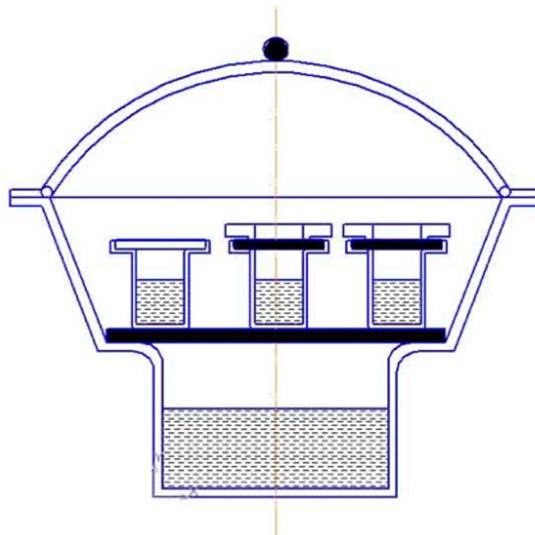


Рисунок 2.7 – Схема расположения стаканов для исследования паропроницаемости в замкнутом сосуде

*Обработка результатов испытания.* Паропроницаемость археологических образцов из натуральной кожи измеряли согласно ГОСТ 938.17-70. Этот стандарт определяет два метода измерения паропроницаемости. Методом с использованием миллиграммов воды измеряется количество воды, прошедшее сквозь  $S = 1 \text{ см}^2$  за 1 час. Размерность – миллиграммы. Второй метод сравнения –  $\% m$  паров  $\text{H}_2\text{O}$ , вышедшей из кожи к  $\% m$   $\text{H}_2\text{O}$ , испарившейся с поверхности кожи в равных условиях. Размерность – %.

Эти методы позволяют количественно оценить способность кожи пропускать пары воды, что важно для оценки её качества и долговечности в археологических и реставрационных целях [155]. Относительную паропроницаемость, определяли:

$$C = m \times 100/m_1, \quad (2.2)$$

где  $m$  –  $m$  паров  $\text{H}_2\text{O}$ , прошедшая сквозь кожу за 6 ч, г;

$m_1$  –  $m$   $\text{H}_2\text{O}$ , прошедшая через свободную  $S$  стакана за 6 ч, г.

А за 1 ч. определяли:

$$A = m / \pi r^2 = m / 61, \quad (2.3)$$

где  $A$  – паропроницаемость, %;

$m$  –  $m$  паров  $H_2O$ , прошедшая сквозь кожу за 6 ч, мг;

$t$  –  $t$  эксп., ч;

$\pi r^2$  –  $S$  кожи,  $cm^2$ .

*Метод определения пароемкости ( $A_{wv}$ ).* Пароемкость –  $m$  пара  $H_2O$ , поглощенного кожевой тканью при установленных условиях за заданное время. Перенос паров  $H_2O$  дермы идет за счет поглощения и высвобождения.

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи (диаметр = 55 мм);
- емкость для исследования (рисунок 2.5);
- дистиллированная вода;
- термостат;
- высокоточные весы с точностью 0,001 г.

Испытуемые образцы круглой формы, подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, описанной выше (*Метод определения паропроницаемости*).

*Проведение испытания.* Определяют вес испытуемых археологических образцов из натуральной кожи. Стакан для определения паропроницаемости наполняют дистиллированной водой на высоту 30 мм. В крышку с отверстием закрепляют археологические образцы из натуральной кожи лицевой стороной вверх, согласно схеме на рисунке 2.1. Стаканы помещают в испытательную камеру – термостат при  $T = 20 \pm 3^\circ C$ ;  $t_{\text{эксп.}} = 8$  часов. Затем вынимают а.о. из емкости и определяют массу.

## *Обработка результатов испытания.*

*A<sub>wv</sub> вычисляют:*

$$A_{wv} = ((m_2 - m_1)10^5) / \pi d^2, \quad (2.4)$$

где  $A_{wv}$  – пароемкость,  $мг/см^2$ ;

$m_1$  – *т образца до начала испытания, г;*

$m_2$  – *т образца после испытания, г;*

$d$  – *диаметр рабочей части образца, мм.*

*Метод определения гигроскопичности (Г) и влагоотдачи (В).*

Гигроскопичность — это способность материала поглощать влагу из воздуха. Она измеряется в процентах и показывает, какое количество влаги может впитать материал относительно своей массы в воздушно-сухом состоянии. Влагоотдача — это способность материала отдавать влагу в окружающую среду. Она также измеряется в процентах и показывает, какое количество влаги материал может потерять относительно своей массы в воздушно-сухом состоянии. Эти характеристики выражают паро-(влаго)обменные свойства кожи [156].

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи;
- стакан стеклянный;
- дистиллированная вода;
- термостат;
- высокоточные весы с точностью 0,001 г.

Испытуемые образцы подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений, длина = 10 мм, = образца 10 мм.

*Проведение испытания.* Стакан наполняют дистиллированной водой на высоту 30 мм и помещают в него образец до тех пор, пока он не достигнет равновесного состояния с окружающей средой. Далее определяют вес испытуемого образца. Помещают образец в испытательную камеру –

термостат при параметрах: температура 18 °C; относительная влажность 65%; время экспонирования 8 часов. Извлекают археологические образцы и проводят взвешивание.

*Обработка результатов испытания.*

Гигроскопичность рассчитывается по формуле с погрешностью  $\pm 0,1\%$ :

$$\Gamma = 100 \times (m_1 - m) / m, \quad (2.5)$$

где  $\Gamma$  – гигроскопичность, %;

$m_1$  – масса образца с 100% влажностью, г;

$m$  – масса образца в воздушно-сухом состоянии, г.

Влагоотдача рассчитывается по формуле с погрешностью  $\pm 0,1\%$ :

$$B = 100 \times (m_1 - m_2) / m, \quad (2.6)$$

где  $B$  – влагоотдача, %;

$m_2$  – масса образца в воздушно-сухом состоянии, г.

*Определение температуры сваривания (Тсв.).* Важной структурной характеристикой а.о. из натуральной кожи является температура сваривания. При процессах сушки и додубливания или консервации для археологических объектов из натуральной кожи происходит образование межмолекулярных связей, в результате происходит повышение температуры сваривания.

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи;
- установка для определения температуры сваривания (рисунок 2.6);
- дистиллированная вода;
- газовая горелка;
- термометр.

Испытуемые образцы подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений, длина образца 50 мм, ширина образца 3 мм (ГОСТ 938.25-73) [157]. На концах образца делают отверстия диаметром 1 мм. Закрепляют испытуемые образцы на крючках (рисунок 2.8).

*Проведение испытания.* Стеклянный химический стакан наполняют дистиллированной водой, помещают в него археологические образцы, закрепленные на крючках, согласно схеме на рисунке 2.6. Далее закрепляется термометр. Стакан с водой нагревают горелкой со скоростью  $5^{\circ}\text{C}$  в минуту. В момент деформации испытуемого образца и отклонения стрелки 6 на шкале 7 (рисунок 2.7) фиксируют значение ртутного столба термометра. Этот показатель равен температуре сваривания испытуемого образца.

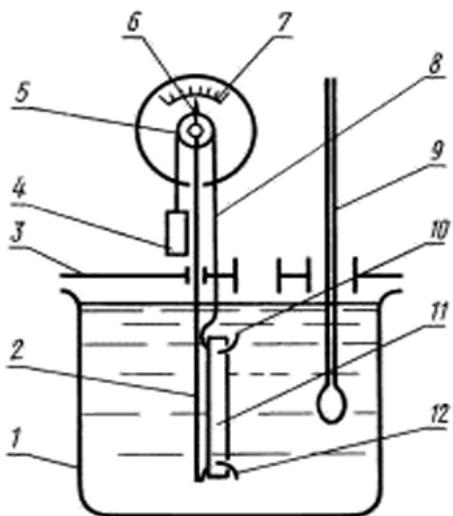


Рисунок 2.8 – Функциональная схема установки для измерения Тсв., где  
 1 – стеклянный сосуд; 2 – ось; 3 – крышка; 4 – гиря; 5 – веревка;  
 6 – измерительный элемент; 7 – шкала; 8 – веревка; 9 – градусник; 10 – зацеп;  
 11 – археологический образец; 12 – зацеп

*Метод определения содержания несвязанных жировых веществ (с.н.ж.в.).*

С. н. ж. в. — это количество жировых веществ, извлечённых из проб кожи методом экстракции, измеренное в граммах. Этот метод позволяет извлечь жировые вещества из проб кожи и определить их содержание путём измерения массы экстракта.

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи (масса 0,5 – 0,6 г.);
- коническая колба с обратным шаровым холодильником;

- эксикатор;
- высокоточные весы с точностью 0,0001 г.

Испытуемые образцы, подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений, измельчены в навеску массой 0,5 – 0,6 г., согласно ГОСТ 938.5 [158].

*Проведение испытания.* Измельченную навеску археологического образца взвешивают и закрепляют в конической колбе в гильзе из фильтровальной бумаги и соединяют с холодильником. В холодильник через воронку из ватного тампона заливают 50 см<sup>3</sup> хлороформа. Нагревают на водяной бане в течении 45-60 минут, таким образом, что бы растворитель, вскипая и охлаждаясь стекал в центр гильзы. Далее сосуд убирают из холодильного оборудования и размещают в замкнутом сосуде и доводят до T = 22 °C.

*Обработка результатов испытания.*

С.н.в.ж. вычисляли по формуле:

$$T_I = g_I/a, \quad (2.7)$$

где  $T_I$  – содержание несвязанных жировых веществ, г.

$a$  – масса дермы, г;

$g_I$  – масса жирового остатка, г.

*Метод определения пористости.* Пористость — отношение объёма пор к общему объёму материала. Для определения показателя применяли метод измерения с помощью пикнометра (рис. 2.9.) Данный прибор представляет собой стеклянный сосуд с крышкой [159].

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи (масса 1 – 2 г.);
- пикнометр стеклянный (рис. 2.9);
- эксикатор;
- дистиллированная вода;
- керосин технический;

- высокоточные весы с точностью 0,0001 г.

Испытуемые образцы, подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений, измельчены в навеску массой 1 г.

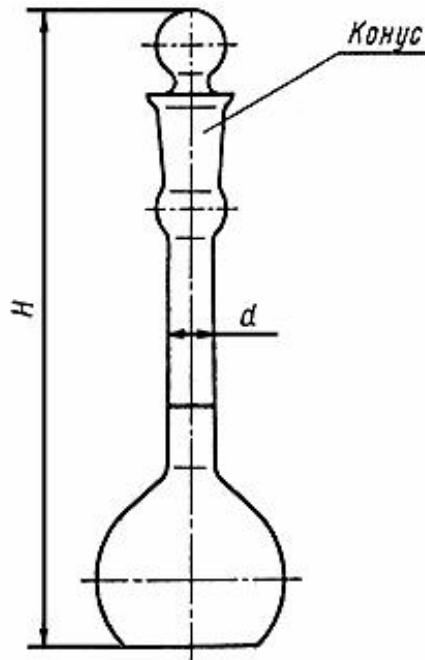


Рисунок 2.9 – Функциональная схема пикнометра стеклянного

*Проведение испытания.* Сосуд (рис. 2.9) взвешиваем, греем до  $T = 20$   $^{\circ}\text{C}$  в воде. Взвешиваем сосуд вместе с налитой в него водой. Сливаем воду и сосуд высушиваем в муфельной печи при  $T = 100$   $^{\circ}\text{C}$ , до испарения влаги. Наливаем в сосуд керосин, повторяем действия, описанные выше. Определяем плотность.

Далее проводим последовательность действий с навеской из а.о., пропитанного керосином.

*Обработка результатов испытания.*

Пористость вычисляли по формуле:

$$P = m_1 / V, \quad (2.8)$$

где  $P$  – пористость дермы, %;

$m_1$  – масса дермы, г;

$V_1$  – объем дермы,  $\text{см}^3$ .

*Метод определения физико-механических свойств.* Прочностные характеристики археологических артефактов, изготовленных из натуральной кожи, представляют собой комплекс свойств материала, определяющих его способность противостоять различным механическим воздействиям. Эти свойства имеют ключевое значение для установления возраста и условий хранения археологических находок, а также для их консервации. Параметры прочности а.о. измеряли в соответствии с ГОСТ 938.11–69 [160]:

Предел прочности при растяжении ( $\sigma$ , МПа) – это максимальное напряжение, которое может выдержать материал перед разрушением;

Относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon, \%$ ) – это отношение приращения длины образца материала после разрыва к его первоначальной длине, выраженное в процентах. Этот показатель характеризует пластичность материала и его способность к деформации без разрушения.

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи (размер 50 x 25 мм);
- разрывная машина;
- толщиномер.

Испытуемые образцы, подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений. Испытуемые образцы вырезаются согласно рисунку 2.10 с размерами согласно таблице 2.4.

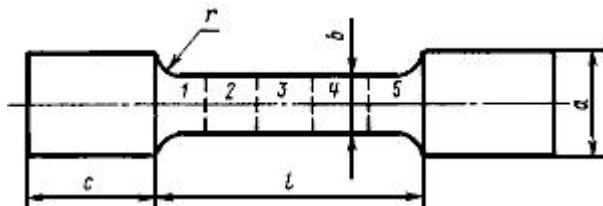


Рисунок 2.10 – Стандартная форма испытываемого на растяжение образца

Нагрузку при разрыве испытуемого образца исследовали с помощью универсальной испытательной машины Shimadzu AGS-5 kN (рисунок 2.11) с максимальной нагрузкой 5 кН, автоматической калибровкой усилия и измерительными приборами.

Таблица 2.4 – Размеры испытываемого на растяжение образца кожи

Обозначение участка образца	Размер участка, мм
1	50
b	10
c	25
a	20
r	5

*Проведение испытания.* А.о. устанавливают с помощью креплений, чтобы геометрическая ось совпала со средними точками крепления, а линии, ограничивающие рабочий участок, с их гранями. Перемещение подвижной траверсы вызывает воздействие на образец подвижного приспособления, а, следовательно, его деформацию вплоть до разрушения. В момент разрыва образца машина останавливает эксперимент, фиксируя то усилие, при котором произошел разрыв, и деформацию образца.



Рисунок 2.11 – Разрывная испытательная установка «Shimadzu AGS-5 kN»

## Обработка результатов испытания.

σ вычисляли:

$$\sigma = P/S, \quad (2.10)$$

где  $\sigma$  – предел прочности при растяжении, Па;

$P$  – нагрузка при разрыве образца, Н;

$S$  – площадь поперечного сечения образца,  $\text{м}^2$ .

Для измерения производят замер ширины (b) и толщины (d) а.о. в месте разрыва в миллиметрах. Определяют  $S$  поперечного сечения.  $P$  определяет разрывная машина. В случае разрыва а.о. около линии, делящей два участка, то  $d$  и  $b$  определяют как среднее арифметическое результатов измерений толщины и ширины этих участков [161].

ε вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = \Delta l / l * 100 \%, \quad (2.11)$$

где  $\varepsilon$  – относительное удлинение при разрыве, %;

$\Delta l$  – деформация при разрыве, мм;

$l$  – рабочая длина образца до начала испытания, мм.

*Метод определения размера пор сканирующим давлением.* При определении сквозных пор в образце использовался газожидкостной порометр POROLUX™100. Данный прибор широко используется для измерения пористости, распределения пор по размерам и газопроницаемости с повышенной точностью и воспроизводимостью.

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи ( $d=25\text{мм}$ );

- газожидкостной порометр POROLUX™100.

Испытуемые образцы подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений,  $d = 25\text{мм}$ .

*Проведение испытания.* Точка данных записывается, когда алгоритмы стабильности (определенные пользователем) выполняются как для давления, так и для расхода. В данном устройстве определяется, когда пора опорожняется

при определенном давлении, и ждет, пока все поры одного диаметра не будут полностью опорожнены, прежде чем принять точку данных. Измеряемый размер пор варьируется от эквивалентного диаметра от 90 нм до 500 мкм. Стандартный диапазон давления и скорости потока 0–7 бар с расходом до 100 литров в минуту [162].

### *Метод ИК-спектроскопии.*

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- археологические образцы из натуральной кожи;
- Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08».

Испытуемые образцы, подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений. Помещаются в отсек для образцов спектрометра (рисунок 2.12).

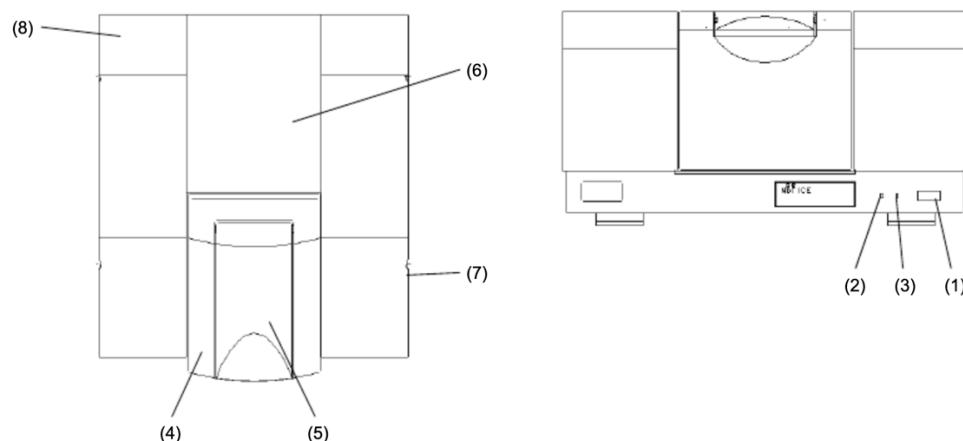


Рисунок 2.12 – Внешний вид (вид спереди и сверху) спектрометра IRAffinity-1, где 1 – выключатель питания; 2 – индикатор питания; 3 – индикатор влажности; 4 – крышка отсека для образцов больших размеров; 5 – крышка отсека для образцов малых размеров до 10 мм; 6 – отсек с силикагелевыми фильтрами; 7 – крышка выхода внешнего луча; 8 – разъем USB

*Проведение испытания.* Испытание проводят при комнатной температуре. Спектр а.о. исследует значительные длины волн. Спектр исследует согласно справочным данным [163].

Оптическая система спектрометра, устроена следующим образом. Источник света испускает инфракрасный луч. Сферическое зеркало отражает луч, фокусируя его в положении диафрагмы, которая пропускает сфокусированный луч и направляет его в коллиматор. Коллиматор формирует параллельный луч. Интерферометр Майкельсона делит параллельный луч на два интерферирующих луча. Светоделитель разделяет луч на движущийся и неподвижный лучи, через зеркала. Движущееся и неподвижное зеркало отражают часть луча, изменяя его фазу и вторую часть луча, поддерживая его фазу постоянной, соответственно. Плоские зеркала отражают интерферирующие лучи обратно к светоделителю, создавая интерференционную картину.

В интерферометре Майкельсона угол падения инфракрасного луча составляет 30 градусов от нормали к поверхности светоделителя. Это важный параметр, который определяет качество интерференции и точность измерений. Это всегда обеспечивает максимальную эффективность создания помех. С помощью сходящегося зеркала параллельный инфракрасный интерферирующий луч формирует изображение источника света в центр отсека для образцов. Обычно образец помещают в центр отсека для образцов отсек, затем измерьте его. Луч, прошедший через образец, отражается от сходящегося зеркало, сходящееся в детекторе, затем регистрируется как интерферограмма. Размер диафрагмы выбирается автоматически в соответствии с измерениями и разрешением. Размер диафрагмы диафрагму можно установить вручную без учёта измерений и разрешения.

*Метод конфокальной микроскопии (к.м.). Конфокальная микроскопия – способ получения увеличенного изображения объектов при помощи пучка электронов. Исследование структуры археологических объектов из натуральной кожи проводилось с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа отражённого света Olympus LEXTOLS 4000. К.м. исследует в режимах 2D и 3D в интервале от 1 мкм до 1,5 мм, что позволяет исследовать различные параметры объектов: толщину; глубину — измерение*

рельефных структур; площадь: Определение площади объектов или их частей; углы наклона поверхностей; радиусы кривизны поверхностей; общую форму и структуры объектов. Микроскоп также обеспечивает бесконтактный анализ шероховатости как гладких, так и грубых поверхностей, что делает его универсальным инструментом для различных областей науки и техники.

*Подготовка к испытанию.* Перед началом тестирования необходимо подготовить следующие оборудование и материалы:

- сканирующий микроскоп Olympus LEXTOLS 4000 (рис. 2.13);
- археологические образцы из натуральной кожи;
- провести настройку фокусного расстояния.

Испытуемые образцы подготовлены в соответствии с требованиями методики испытания, очищены от поверхностных загрязнений.



Рисунок 2.13 – Сканирующий микроскоп Olympus LEXTOLS 4000

*Проведение испытания.* Устанавливается конфокальный модуль на микроскоп. Далее производится сканирование образца а.о. Точечный источник света (лазер) излучает свет через точечную диафрагму на образец. Свет, отражённый или прошедший через образец, собирается объективом микроскопа. Отраженный свет проходит через систему линз и попадает на

детектор, который регистрирует интенсивность света. Детектор формирует изображение, в котором каждый пиксель представляет собой интенсивность света, прошедшего через образец в данной точке.

*Обработка результатов испытания.* П.о. к.м. позволяет проводить статистическую обработку данных. Полученные данные обрабатываются: улучшение качества изображения, контраста и чёткости. Результаты эксперимента могут быть документированы в виде фотографий, видео или других форматов для последующего анализа.

## **2.3 Исследование и характеристика археологических объектов из натуральной кожи**

### **2.3.1 Характеристика археологических объектов из натуральной кожи по внешнему виду и факторов сохранности**

Исследование влияния потока низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) на археологические объекты из кожи проводили, используя образцы. Для отбора образцов провели изучение массового материала невысокой художественной ценности, обнаруженного с 2011 по 2014 года при раскопках «Татарской Слободки». Территория раскопа располагается в Государственном историко-архитектурном и художественном музее-заповеднике «Остров-град Свияжск», Республика Татарстан, Россия. При исследовании обнаружено более девяти тысяч изделий из кожи, разного состояния сохранности и бытового назначения. Первоочередной задачей стал отбор изделий одного вида назначения и состояния сохранности, что позволит предположить одинаковые условия бытования и залегания в почве. Для исследования отобраны детали верха обуви – голенища, с параметрами: средняя толщина 0,2-0,3 мм, датировка конец XVII – начало XVIII века. Параметры почвы: тяжелая глина, pH 6-7, высокая степень влажности.

Исследование образцов кожи выявило видовую принадлежность сырья – КРС, дубленные танидным способом. Большинство найденных образцов также

изготовлены из этого материала, что является типичным для данной местности. Такая кожа часто использовалась для создания различных предметов домашнего обихода. Идентификация видовой принадлежности а.о. производился методом сравнительного анализа микрофотографий, который базируется на структурных особенностях волокнистого строения различных видов сырья.

Микроструктурные изображения а.о. приведены рис. 2.14 и 2.16. Лицевая поверхность а.о. представляет собой мелорельефную структуру, с множеством почвенных загрязнений и минеральных остатков. Однако, мерея шкуры просматривается и характеризуется негустым волосяным покровом. Волос крепился под небольшим углом относительно дермы. Поперечный срез а.о. подвергся существенному разрушению, при этом границу сосочкового и сетчатого слоёв возможно определить. В этой области наблюдаем расслоение, вызванное хаотичным расположением пучков волокон. Размер сетчатого слоя, превышают размеры сосочкового, фолликулы волос расположены неглубоко, что подтверждает их расположение на мерее.

С целью исследования характеристики структуры а.о. из натуральной кожи провели сравнительный анализ микрофотографий (рис. 2.14 и 2.16) с микрофотографиями (рис. 2.15 и 2.17), с изображением структуры кожи из шкуры КРС с характеристиками: толщина 1,2-1,4 мм; массовой долей влаги 10-16%; Тсв. <100 °C; цвет: темно-коричневый.

Микроструктурные изображения кожи из КРС четкие, не содержат загрязнений. Лицевая поверхность гладкая, мерея соответствует шкуре КРС. Поперечный срез содержит сосочковый и сетчатый слои, которые не имеют чёткой границы. Дерма состоит из пучков коллагеновых и эластиновых волокон. Сосочковый слой значительно меньше сетчатого, на изображении видны переплетение тонких волокон и элементы клеточного строения. В сетчатом слое видно плотно переплетенные ромбовидной связью пучки коллагеновых волокон.

Сравнительный анализ микроструктурных изображений показал, что можно сделать вывод, о происхождении археологических изделий. Объекты изготовлены из шкур крупного рогатого скота, исходя из признаков рисунка мереи и расположения коллагеновых волокон [128].



Рисунок 2.14 – Микроструктурное изображение поверхности лицевого слоя археологического образца XVIII в. (100<sup>х</sup>)

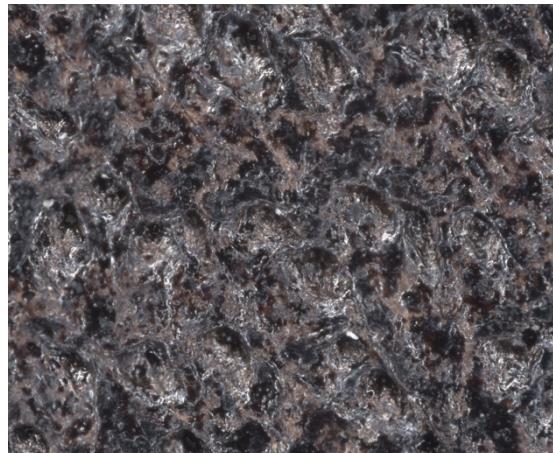


Рисунок 2.15 – Микроструктурное изображение поверхности лицевого слоя образца из шкур КРС XXI в. (100<sup>х</sup>)

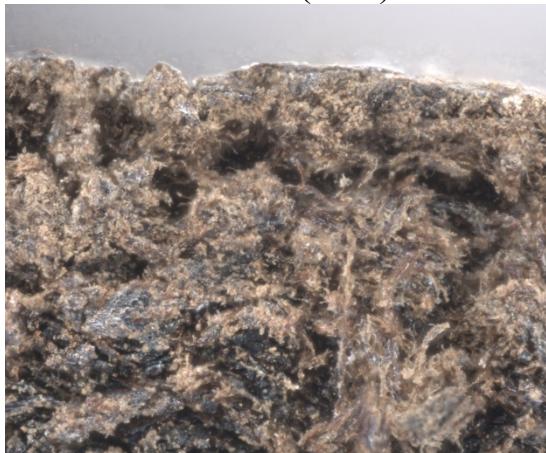


Рисунок 2.16 – Микроструктурное изображение поверхности поперечного среза археологического образца XVIII в. (100<sup>х</sup>)

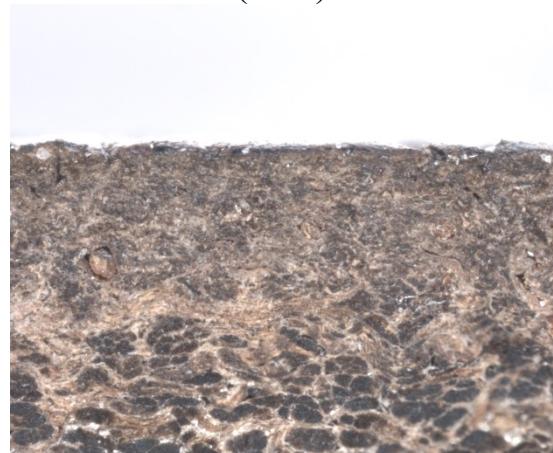


Рисунок 2.17 – Микроструктурное изображение поверхности поперечного среза образца из шкур КРС XXI в. (100<sup>х</sup>)

Археологические изделия из натуральной кожи имеют неравномерный цвет от темно-коричневого до светло-коричневого. Более светлые участки имеют механические повреждения поверхности лицевого слоя, повреждения бахтармы. Изделия деформированы во время эксплуатации и в почве. По

периметру каждого фрагмента просматриваются шовные отверстия. У одного фрагмента присутствуют декоративные круглые отверстия с оттисками шва в верхней части изделия. В процессе бытования получены характерные заломы вдоль центральной линии и смятость у основания изделия – что определяет деталь – голенище обуви. При залегании в культурном слое, детали обуви изменились в объеме, края загнуты во внутрь изделия. Лицевой слой кожи фрагментарно утрачен – в связи с эксплуатацией объекта (потертости, заломы, трещины). Отдельные части имеют небольшие утраты кожевенного материала, выраженные в разрывах и сквозных отверстиях. Такие дефекты получены как в процессе бытования, так и в процессе залегания в культурном слое. Все фрагменты деталей обуви – усохли, утратили пластичность. При нажатии на свободные края изделия – лицевой слой трескается.

Состояние сохранности отобранных археологических деталей обуви из кожи – не удовлетворительное. Необходимо провести комплекс консервационных мероприятий для придания объектам физико-механической устойчивости.

### **2.3.2 Характеристика физико-механических параметров археологических объектов из натуральной кожи**

Методы аналитических и лабораторных исследований позволили дать характеристику физико-механических и гигиенических свойств археологических объектов из натуральной кожи перед процессом консервации. В таблице 2.5 и 2.6 показаны сравнительные характеристики а.о. из кожи и современных кож, согласно литературным данным и ГОСТ 939-2021 «Кожа для верха обуви» [124-126]. Показатели времени впитывания капли – 35 мин. и краевого угла смачивания – 136,8<sup>0</sup> говорят о гидрофобности поверхности кожи.

На основании полученных данных делаем вывод, что археологический объект из натуральной кожи является принципиально другим материалом по своим характеристикам, чем современная кожа, выделанная из КРС. Показатель содержания жировых веществ предельно низкий, что говорит о

потере кожевой тканью влаги, дубителя и жириующих веществ. Предел прочности выше, по сравнению с показателем современных кож на 80-84%, а показатель пластичности остается в диапазоне допустимого значения. Физико-механические параметры говорят о хрупкости волокон дермы, но в тоже время допустимом значении пластичности.

Таблица 2.5 – Показатели качества гигиенических свойств археологических образцов из натуральной кожи толщиной 0,2-0,3 мм, датируемые концом XVII – началом XVIII веками и кож из шкур КРС XXI века

Наименование показателя	Значение показателя кожи из шкур КРС	Значение показателя необработанного археологического образца
Гигроскопичность, %	4,5 – 7,0	2,4 – 2,8
Влагоотдача, %	4,5 – 5,9	2,8 – 3,0
Паропроницаемость, %	не менее 25	3,9 – 4,4
Пароемкость, мг/см <sup>2</sup>	не менее 8,5	2,7 – 3,1
Содержание несвязанных жировых веществ, %	3,7 – 10	0,06 – 0,07

Таблица 2.6 – Показатели качества физико-механических свойств археологических образцов из натуральной кожи толщиной 0,2-0,3 мм, датируемые концом XVII – началом XVIII веками и кож из шкур КРС XXI века

Наименование показателя	Значение показателя кожи из шкур КРС	Значение показателя необработанного археологического образца
Размер пор, мкм.	18 – 23	0,24 – 6,24
Температура сваривания кожевой ткани, °С не менее	75	58
Прочность при разрыве, 10 МПа	1,4 – 1,8	5,9 – 9,6
Относительное удлинение, %	15 – 40	21,0 – 23,9

Гидрофобность археологических объектов, может говорить о закрытых порах на поверхности образца. Так как археологический объект длительное время провел под давлением в слое почвы, грязевые массы, фрагменты жизнедеятельности животных, бактерий и растений проникли в объем материала. Такое состояние объекта существенно повлияет на процесс консервации.

## 2.4 Математическая модель воздействия ВЧЕ плазменной обработки на археологические объекты из натуральной кожи

### 2.4.1 Физический механизм взаимодействия ВЧЕ-плазмы пониженного давления с поверхностью кожи

Основываясь на исследованиях, проведённых в области улучшения свойств кожи до и после процесса консервации, можно сделать вывод о перспективности применения неравновесной низкотемпературной плазмы и додубливающего агента при консервации а.о. [126-143].

В условиях высокочастотного емкостного (ВЧЕ) плазменного разряда у плазмы есть постоянный положительный потенциал относительно электродов, который может быть оценен по следующему соотношению [164]:

$$\bar{V}_p \approx \frac{3\pi e n_e \mu_e^2 E_a^2}{\omega^2}, \quad (2.11)$$

где  $n_e$  – концентрация электронов;

$\mu_e = \frac{e}{m_e v_m}$  – их подвижность в плазменной среде;

$e$  – элементарный заряд;

$E_a$  – амплитуда колебаний электрической напряженности;

$\omega$  – круговая частота электромагнитного поля.

Потенциал ВЧЕ-плазмы пониженного давления можно вычислить по формуле:

$$\bar{V}_{p,3} = \Delta V_p + \frac{kT_e}{2e} \ln \left( \frac{m_i}{\gamma m_e} \frac{kT_e}{2\pi e \Delta V_p} \right), \quad (2.12)$$

Потенциал ВЧЕ-плазмы пониженного давления относительно активного электрода отличается от  $\bar{V}_{p,3}$  дополнительным вкладом:

$$\bar{V}_{p,H} = \frac{V_a + V_{dc}}{2} + |V_{fl}| + \frac{kT_e}{4e} \left[ \ln \left( \frac{kT_e}{2\pi e \Delta V_p} \right) + \ln \left( \frac{kT_e}{2\pi e (V_a - \Delta V_p)} \right) \right], \quad (2.13)$$

а относительно образца а.о.:

$$\bar{V}_{p,обр} = 2|V_{fl}| + \frac{kT_e}{4e} \left[ \ln \left( \frac{kT_e}{2\pi e \Delta V_p} \right) + \ln \left( \frac{kT_e}{2\pi e (V_a - \Delta V_p)} \right) \right], \quad (2.14)$$

Здесь  $\Delta V_p$  – амплитуда колебаний мгновенного потенциала плазмы  $V_p(t) = \bar{V}_p + \Delta V_p \sin \omega t$ , а  $V_{dc}$  – потенциал самосмещения. Для рассматриваемых параметров разряда характерны значения:  $\bar{V}_{p,3} = 100 - 200$  В,  $\bar{V}_{p,H} = 200 - 400$  В,  $\bar{V}_{p,обр} = 50 - 100$  В.

При помещении образца археологической кожи в межэлектродное пространство оно разделяется на две области. При этом на поверхности к появляется отрицательный заряд вследствие того, что  $\mu_e \gg \mu_i$  [165]. Образец приобретает плавающий потенциал

$$V_{fl}[\text{В}] = -\frac{kT_e[\text{К}]}{2e} \ln \left( \frac{m_i}{\gamma m_e} \right), \quad (2.15)$$

где  $m_e$  – масса электрона;

$m_i$  – масса иона;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T_e$  – электронная температура;

$e$  – элементарный электрический заряд;

$\gamma \approx 4,04$  – константа, учитывающая распределение ионов по скоростям на границе в СПЗ.

Упрощенная оценка дает  $V_{fl} \approx 6,3 \cdot T_e$ , что для ВЧЕ-разряда пониженного давления соответствует 12–19 В, такой потенциал образец приобретает, когда плотность поверхностного заряда  $\sigma = 0,5 - 0,8$  Кл/м<sup>2</sup>.

Известно, что электрический заряд создает электрическое поле. Это поле распространяется как вне образца, так и внутри него. Внутри образца а.о. напряженность электрического поля

$$E_\sigma = \frac{\sigma}{2\epsilon_0 \epsilon_{\text{обр}} h^2}, \quad (2.16)$$

Здесь  $\epsilon_{\text{обр}}$  – относительная диэлектрическая проницаемость образца;

$h$  – расстояние от поверхности вглубь образца.

Так как максимальные значения  $|\sigma(t)|$  на противоположных сторонах достигаются в разные моменты времени, то направление индуцированного ими поля также периодически меняется на противоположное.

Электроны в ВЧЕ-разряде совершают колебательное движение с амплитудой  $A = eE_a/m_e v_m \omega$ , что приводит к формированию слоя положительного заряда (СПЗ) у поверхности образца, аналогичного приэлектродным слоям ВЧ-емкостного разряда [166]. Напряжение, приложенное к электродам  $V_a = 200 - 400$  В определяет толщину СПЗ. При давлении  $p = 13,3 - 133$  Па она составляет  $A \approx 1,5 - 5,0$  мм, что подтверждено экспериментальными измерениями [167].

СПЗ с разных сторон образца изменяются в противоположных направлениях: при уменьшении толщины по одну сторону образца, с противоположной стороны толщина СПЗ увеличивается. Синхронно с изменением толщин СПЗ изменяются их потенциалы  $\varphi_s^{(1)}, \varphi_s^{(2)}$ . Амплитуда их разности  $\Delta V_{p,\text{обр}} = \varphi_s^{(1)} - \varphi_s^{(2)}$  достигает значений 100–200 В. Поэтому внутри а.о. возникает высокочастотное поле:

$$E_{sp} = \frac{2\Delta V_p \sin 2\omega t}{\epsilon_{\text{обр}} h_{\text{обр}}}, \quad (2.17)$$

где  $E_{sp}$  – напряженность поля поляризации;

$h_{\text{обр}}$  – толщина образца.

Таким образом, при плазменной воздействии плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления на археологическую кожу внутри нее существует импульсно-периодическое электрическое поле  $E_{in} = E_\sigma + E_{sp}$ .

## 2.4.2 Физический механизм воздействия ВЧЕ-плазмы пониженного давления на пористый объем кожи

Кожа обладает сложной капиллярно-пористой структурой, основу которой составляет коллаген. Его организация включает четыре уровня: первичный (последовательность аминокислот), вторичный (полипептидные цепи), третичный (тропоколлаген) и четвертичный (фибриллы диаметром 50–500 нм) [164]. Фибриллы объединяются в первичные (1–12 мкм) и вторичные (20–100 мкм) волокна, формируя трехмерную сеть (Рис. 2.18, Табл. 2.7).

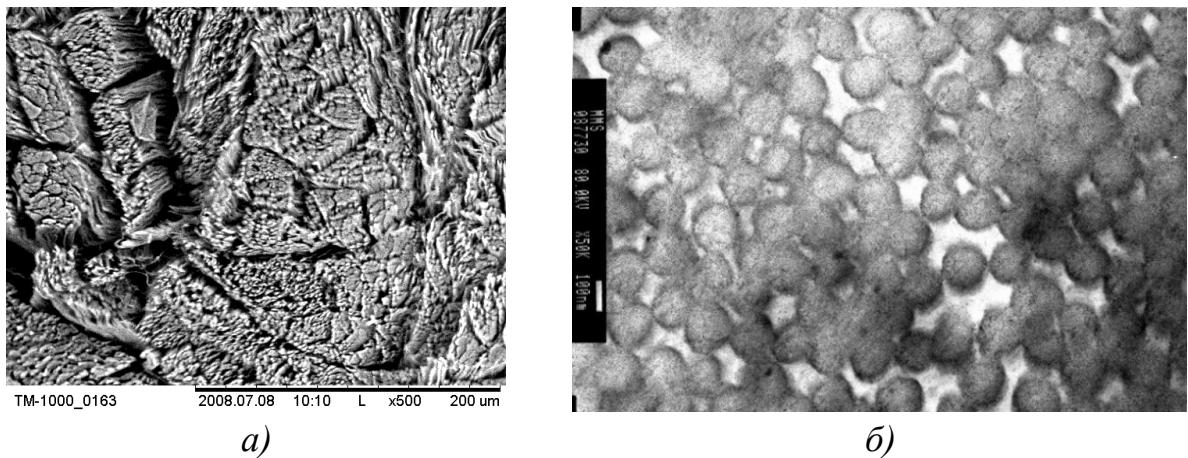


Рисунок 2.18 – Поперечный срез сетчатого слоя археологического образца танидного дубления кожи: *a)*  $\times 500$ , *б)*  $\times 50000$

Геометрически поры и капилляры между фибриллами в поперечном сечении аппроксимируются областями, ограниченными тремя или четырьмя соприкасающимися окружностями (Рис. 2.20, 2.21). Расстояния между элементами пористой структуры определяется как минимальное расстояние между поверхностями, ограничивающими пору.

Коллаген, будучи полярным диэлектриком и электретом [168,169], поляризуется в поле  $E_{in}$ . Согласно законам электромагнетизма [170], на границах раздела диэлектриков возникают поверхностные связанные заряды, плотность которых

$$\sigma' = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{\text{обр}} - 1)E_{in}}{\varepsilon_{\text{обр}}}. \quad (2.18)$$

Эти заряды, в свою очередь, индуцируют локальное поле внутри поры напряженностью

$$E_{cb}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sigma'}{r^2}, \quad (2.19)$$

где  $r$  – расстояние от внутренней поверхности поры.

Оценки показали, что напряженность электрического поля  $E_p$ , являющегося суперпозицией поля поверхностного заряда образца  $E_\sigma$ , поля, созданного разностью потенциалов СПЗ  $E_{sp}$  и поля связанных зарядов на поверхности пор, составляет  $10^9$ – $10^{10}$  В/м, что объясняется небольшой толщиной образца и зависимостью напряженности поля от расстояния типа  $\sim r^{-2}$ .

Таблица 2.7 – Размеры элементов капиллярно-пористой структуры кожи

Структурные элементы	Диаметр, нм	Размеры поперечного сечения пор, нм	Количество элементов предыдущего уровня
Макромолекулярная спираль	1,5–2	-	-
Микрофибрилла	3,5–10	до 1,5	7
Субфибрилла	10–50	1,5–3	5–15
Фибрилла	50–500	3–40	20–50
Элементарное волокно	1 000–12 000	40–1000	50–250
Пучок волокон	$(2–10) \cdot 10^4$	более 1000	$10^2$ – $10^3$

Для ионизации макромолекулы коллагена на нее достаточно энергии  $\approx 0,2$  эВ [168]. При напряженности поля  $E_{in} \sim 10^9$  –  $10^{10}$  В возникает туннельный эффект, который приводит к эмиссии электронов (автоэлектронная эмиссия) [171]. Таким образом, в поре появляются свободные электроны.

Появившиеся свободные электроны под влиянием локального электрического поля движутся к противоположной стенке поры, где стимулируют десорбцию ионов (электронно-стимулированная десорбция ионов [172]). Уравнения движения заряженных частиц имеют вид

$$\frac{d\mathbf{v}_{i,e}}{dt} = \pm \frac{e\mathbf{E}_{cb}}{4\pi\epsilon_0 m_{i,e}}, \quad \mathbf{v}_{i,e}(0) = \mathbf{v}_{i,e}^0, \quad (2.20)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_{i,e}}{dt} = \mathbf{v}_{i,e}, \quad \mathbf{r}_{i,e}(0) = \mathbf{r}_{i,e}^0, \quad (2.21)$$

где  $\mathbf{v}_{i,e}(x, y, z)$  и  $\mathbf{r}_{i,e}(x, y, z)$  – скорость и радиус-вектор частицы (иона  $i$  или электрона  $e$ ;

$m_{i,e}$  – масса, а верхний индекс 0 обозначает начальные условия.

По достижению противоположной поверхности энергия заряженных частиц вычисляется по формуле

$$W_{i,e} = \frac{m_{i,e} v_{i,e}^2}{2}, \quad (2.22)$$

где  $v_{i,e}^2 = |\mathbf{v}_{i,e}|^2$ .

На рис. 2.19 показаны траектории электронов и ионов в поре и их энергии. Изображено 2 этапа развития пробоя пористого объема: после эмиссии электрона с отрицательно поляризованной части внутренней поверхности поры он движется к положительно поляризованной части границы поры. Энергия электрона, достигшего стенки равна  $\approx 9,5$  эВ (рис. 2.19a). Энергия разрыва ковалентных связей не превышает 5 эВ, поэтому дополнительная энергия, которую доставляет электрон макромолекуле коллагена стимулирует десорбцию ионов (механизм электронно-стимулированной десорбции ионов описан в работе [172]).

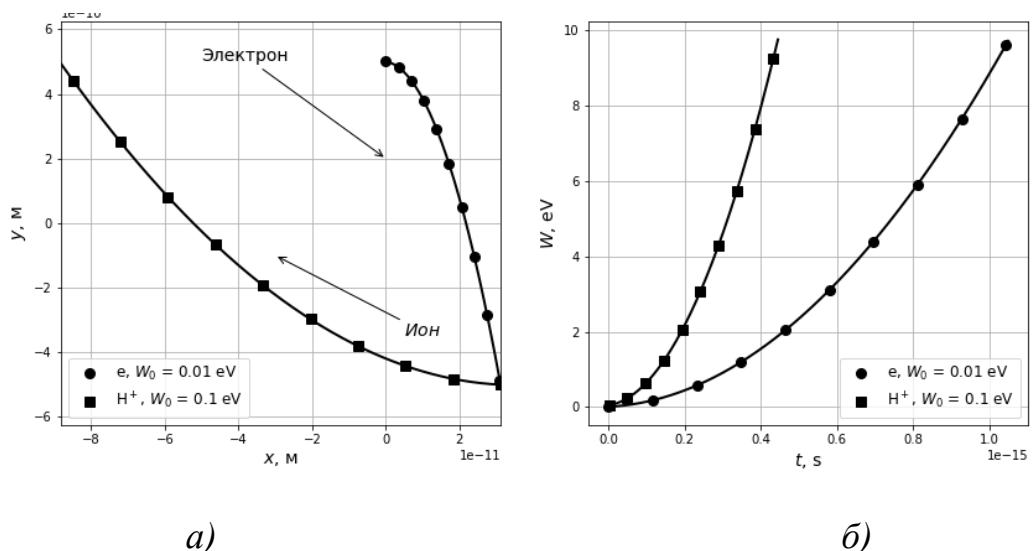


Рисунок 2.19 – Траектории заряженных частиц при движении в локальном электрическом поле поры (а) и графики их энергий (б)

На графике энергии (рис. 2.19 *б*) время приведено к началу движения каждой частицы. Видно, что энергию иона, десорбированного с поверхности поры, составляет  $\approx 9,5$  эВ. Такой энергии достаточно для того, чтобы вызвать разрыв связей в макромолекуле коллагена, конформационные изменения и вторичную электронную эмиссию. Таким образом, имеет место последовательность процессов эмиссии электронов и десорбции ионов, приводящая к модификация внутренней поверхности пор.

#### **2.4.3 Механизм модификации поверхности**

Изменение показателей смачиваемости, прочности, капиллярности и других характеристики а.о. в результате ВЧЕ-плазменной обработки объясняется модификацией его внешней и внутренней поверхностей.

Механизм модификации внешней поверхности кожи заключается в бомбардировке ее ионами плазмообразующего газа с энергией 50-100 эВ. Этой энергии недостаточно для полной деструкции кожи, так как плотность ионного тока мала, от 0,3 до 1,5 А/м<sup>2</sup>. Такая плотность ионного тока соответствует потоку ионов плотностью 2-10 ион/нм<sup>2</sup>с. Поэтому модификации подвергаются несколько молекулярных слоев, непосредственно прилегающих к поверхности образца.

Механизм объемной модификации заключается в возбуждении пробоя пористого объема в результате генерации в нем высокочастотного электрического поля при периодическом изменении поверхностного заряда образца и потенциала СПЗ у его поверхности.

Преобразование кинетической энергии ионов и энергии рекомбинации в энергию колебаний атомов в макромолекуле коллагена приводит к диссоциации молекул. Это вызывает появление на внешней и внутренней поверхностях а.о. свободных связей, которые впоследствии взаимодействуют с воздухом и присоединяют гидрофильные радикалы, облегчающие смачивание и пропитку а.о. различными растворами.

Согласно приведенной модели, результат обработки существенно зависит от относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{обр}}$  материала. Этот параметр определяется исходным состоянием археологического объекта и типом кожевенного сырья. Исторические методы выделки, связанные с пропиткой различными составами, изменяют диэлектрические свойства кожи, поэтому режимы ВЧЕ-плазменной обработки для археологических объектов могут значительно отличаться от применяемых для современных материалов.

## 2.5 Определение погрешности измерений

В качестве примера рассмотрим погрешности при исследовании т а.о. Устройство: аналитические весы.

Погрешность ( $\delta$ ) определения не превышает  $\pm 5 \times 10^{-4}$  г.

Усредненное значение исследуемого параметра определяли по формуле:

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i \quad (2.23)$$

Среднеквадратическое отклонение данных серии измерений вычисляли по формуле, г.:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m - m_i)^2}{n-1}} \quad (2.24)$$

Задавая Р = 0,95 и n = 10,  $t_{a,n} = 2,3$

$$\begin{aligned} \Delta m &= t_{a,n} \times S_n; \\ \Delta m_2 &= \pm 3 \times 10^{-5} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Суммарная погрешность экспериментов и приборов вычисляется по формуле, г.:

$$\begin{aligned} \Delta m_1 &= \delta + 2\Delta m; \\ \Delta m_1 &= 5 \times 10^{-4} + 2 \times 3 \times 10^{-5} = 5,6 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Погрешности характеристик измеряемых механических характеристик, определялись:

а) при определении веса химических материалов, г.

$$\Delta m_2 = \pm 3,1 \times 10^{-4}; \quad (2.27)$$

б) при определении  $\sigma$ , %

$$\Delta \sigma_p = \pm 1,1; \quad (2.28)$$

в) при определении  $\varepsilon$ , %

$$\Delta \varepsilon_p = \pm 3; \quad (2.29)$$

г) при определении  $H$ , %

$$\Delta H = \pm 0,5; \quad (2.30)$$

д) при определении  $T_{\text{св.}}$ , %

$$\Delta T_{\text{св.}} = \pm 1,4; \quad (2.31)$$

е) при определении  $\theta$ , %

$$\Delta \theta = \pm 1,0; \quad (2.32)$$

ж) при определении  $A$ , %

$$\Delta A = \pm 1,3; \quad (2.33)$$

з) при определении  $\Gamma$ , %

$$\Delta \Gamma = \pm 1,0. \quad (2.34)$$

Установлено, что экспериментальная погрешность значительно меньше приборной погрешности, в связи с этим в дальнейшем учитывались только приборные погрешности.

## 2.6 Выводы

Приведенные в Главе 2 методы аналитических и лабораторных исследований позволили дать характеристику физико-механических и гигиенических свойств археологических объектов из натуральной кожи. Оценены показатели пластичности, хрупкости, наполненности дермы, соответствующие органолептическому осмотру памятника.

На основании полученных данных делаем вывод, что археологический объект из натуральной кожи является принципиально другим материалом по своим характеристикам, чем современная кожа. Основная задача консервации археологических образцов из натуральной кожи толщиной 0,2-0,3 мм,

датируемые концом XVII – началом XVIII веками – восстановить структуру дермы, предотвратить ее дальнейшее разрушение. Очистка а.о. от поверхностных загрязнений, с применением ультразвуковой ванны, не достаточно очищает объем кожи. В случае очистки только ручным способом, увеличится время диффузии водных растворов. Необходимо провести дополнительную чистку объема и поверхности материала для ускорения процесса консервации.

В результате составления математической модели установлено, что результат модификации, зависит от относительной диэлектрической проницаемости материала  $\epsilon_{обр}$ . Этот показатель устанавливаем от состояния сохранности а.о. перед ВЧЕ плазменной обработкой. При проведении жидкостных операций  $\epsilon_{обр}$  изменяется. Поэтому ВЧЕ плазменная обработка археологических объектов из кожи может происходить в разных режимах.

Для оценки изменения характеристик археологических объектов после ВЧЕ плазменной низкотемпературной обработки до и после консервации применяли приведенные в Главе 2 методы. Характеристика образцов а.о. методом ИК-спектроскопии и конфокальной микроскопии представлены в Главе 3.

## **Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНСЕРВАЦИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИЗ ВЧЕ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ**

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований процесса консервации а.о. из натуральной кожи. Определены оптимальные параметры режимов ВЧЕ плазменной обработки для придания а.о. гидрофильных и гидрофобных свойств. Приведены результаты изменения химических и физико-механических характеристик кожи после процесса консервации. Определены оптимальные концентрации консерванта для повышения физико-механических свойств археологических объектов из натуральных высокомолекулярных материалов. Результаты исследований представлены в работах [178-188].

### **3.1 Экспериментальные исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики свойств археологических объектов из натуральной кожи перед и после консервации**

С целью изучения влияния ПНЭИ на а.о. из кожи подготовили образцы полученные при обработке фрагментов массового материала не высокой художественной ценности. Характеристика а.о. приведена в Главе 2.

В настоящее время плазменную обработку применяют в процессе очистки археологических объектов различной природы. Очистка является важным процессом при консервации археологических материалов, ее качество влияет на процесс консервации, правильно проведенная операция позволяет консервирующем агентам эффективно проникать в объем объекта. Еще одна задача консервации, обеспечить стабильное послеконсервационное хранение объекта при изменяющихся условиях окружающей среды. С этой задачей на сегодняшний день применяемая консервационная обработка не справляется. По литературным данным модификация кожи в потоке низкоэнергетических ионов приводит к гидрофилизации поверхности и

объема образца [188-189]. Такой эффект позволит сократить длительность процесса консервации и дополнительно очистить образец. Кроме того, с помощью плазменной обработки можно добиться гидрофобизации поверхности и объема образца. Такой вид обработки позволит решить задачу послеконсервационного хранения, не изменяя относительные характеристики а.о.

Для улучшения качества консервационного процесса исследовано влияние обработки в потоке низкоэнергетических ионов до процесса консервации на археологические объекты из натуральной кожи. Применили два вида плазмообразующих газа: смеси газов – аргон/воздух и воздух. Серии образцов обрабатывались в ВЧЕ разряде пониженного давления при разных значениях мощностей разряда, и с использованием разных плазмообразующих газов в течении 5 минут. Для оценки параметров влияния ВЧЕ плазменной обработки пониженного давления на а.о. из кожи рассматривали следующие параметры: краевой угол смачивания; время впитывания капли, мин.; гигроскопичность, %; влагоотдача, %; паропроницаемость, %; пароемкость,  $\text{мг}/\text{см}^2$ ; температура сваривания,  $^{\circ}\text{C}$ ; содержание несвязанных жировых веществ, %; относительное удлинение, %; предел прочности на разрыв, МПа; размер пор, мкм; пористость, %.

Критерием оценки гидрофильных свойств является показатель времени впитывания поверхностью капли воды. Впитываемость капли воды фиксировалась в момент нанесения и каждые 5 минут в течении часа. Результаты исследования представлены в таблице 3.1.

С целью экспериментального исследования археологические образцы обработали в представленных ниже режимах.

После обработки в режиме: Аргон,  $W_p = 500 \text{ Вт}$ ,  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ,  $P = 20,7 \text{ Па}$ ,  $t = 5 \text{ мин.}$ ; Воздух,  $W_p = 500 \text{ Вт}$ ,  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ,  $P = 19,1 \text{ Па}$ ,  $t = 5 \text{ мин.}$ ; время впитывания поверхностью капли воды уменьшилось, относительно контрольного. Оба режима обработки сокращают время впитывания до 5 минут.

Обработка с применением плазмообразующего газа – аргон, с параметрами:

- 1)  $W_p = 300 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 20,7 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 2)  $W_p = 500 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 20,7 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 3)  $W_p = 800 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 21,2 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 4)  $W_p = 1000 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 21,1 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 5)  $W_p = 1500 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 21,2 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ .

Обработка с применением плазмообразующего газа – воздух, с параметрами:

- 1)  $W_p = 300 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 19,2 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 2)  $W_p = 500 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 19,1 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 3)  $W_p = 800 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 19,2 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 4)  $W_p = 1000 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 19,2 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ ;
- 5)  $W_p = 1500 \text{ Вт}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P = 19,6 \text{ Па}$ ;  $t = 5 \text{ мин.}$ .

Таблица 3.1 – Время впитывания капли воды поверхностью археологических образцов из натуральной кожи до и после обработки в потоке низкоэнергетических ионов

Образец Мощность	Время впитывания, мин.				
	300 Вт	500 Вт	800 Вт	1000 Вт	1500 Вт
Контрольный	35				
Аргон	16	5	26	>60	>60
Воздух	20	5	25	>60	>60

Результаты исследования параметров гидрофильных свойств археологических объектов из кожи методом лежащей капли представлены на рисунках 3.1-3.3. Наиболее гидрофильной является поверхность а.о. модифицированного в плазмообразующем газе – воздух, что подтверждается показателем краевого угла смачивания.

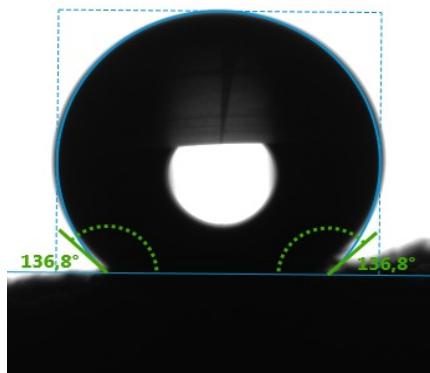


Рисунок 3.1 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность а.о. из кожи до консервации

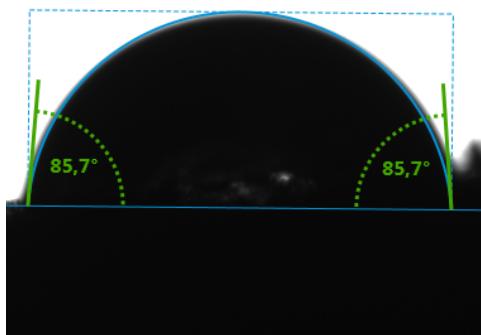


Рисунок 3.2 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность а.о. из кожи, после ВЧЕ плазменной обработки (газ – Ar; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; Р – 20,7Па; t – 5мин.)

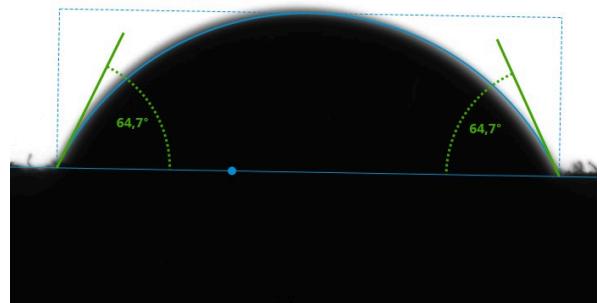


Рисунок 3.3 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность а.о. из кожи, после ВЧЕ плазменной обработки (газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; Р – 19,1Па; t – 5мин.)

Исследованы показатели качества гигиенических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после обработки в потоке низкоэнергетических ионов в течении 5 минут. Установлено, что обработка в потоке низкоэнергетических ионов позволяет придать поверхности высокую степень гидрофильности. Краевой угол смачивания а.о. после обработки в аргоне понизился на 37,4 % и составляет  $85,7^{\circ}$ ; для а.о. обработанных в воздухе краевой угол смачивания уменьшается на 52,7% и составляет  $64,7^{\circ}$ .

Что подтверждает данные табл.3.1, и соответствует изменению времени впитывания капли воды поверхностью. Показатели паро-

(влаго)обменных свойств, за исключением влагоотдачи, образцов а.о. повышаются после модификации в ВЧ-разрядах пониженного давления и газах аргон и воздух. Приведенные выше данные говорят о повышении гидрофильтрности поверхности материала за счет механизма освобождения радикалов, после плазменной обработки. Модификация в плазме аргона и воздуха приводит к гидрофильтрации объема кожи за счет формирования в структуре групп  $O_2$  и  $OH$ , а также карбонильных связей при выделении энергии регенерации в плазме горения несамостоятельного разряда в межфелламентных пространствах и порах. Что подтверждается в параграфе 3.2.

Таблица 3.2 – Значения показателей качества гигиенических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после обработки в потоке низкоэнергетических ионов

Наименование показателя	Контрольный	Аргон	Воздух
Паропроницаемость, %	4,44	5,43	5,53
Пароемкость, $mg/cm^2$	2,68	3,68	4,10
Гигроскопичность, %	2,80	5,01	5,45
Влагоотдача, %	2,82	2,13	2,36

Ввиду того, что контрольный образец до воздействия плазмы является сильно просушенным, он не способен удерживать влагу и доля влагоотдачи достаточно велика, после плазменной обработки характеристики объекта улучшаются, что приводит к дальнейшему удержанию влаги и за счет этого влагоотдача несколько снижается.

Исследованы физико-механические характеристики археологических образцов из натуральной кожи до и после обработки в потоке низкоэнергетических ионов в течении 5 минут (таблица 3.3). Установлено, что показатель температуры сваривания понизился на 5% при обработке в аргоне и обработке в воздухе, при температуре сваривания коллагеновых волокон контрольного образца  $59^{\circ}C$ . Этот показатель позволяет установить, что межволоконные связи не нарушены в процессе ВЧЕ плазменной

обработки, однако образцы стали менее прочными. Показатель предела прочности на разрыв снижается при обработке в газах аргоне на 11% и воздухе на 9% (рис. 3.4). Относительное удлинение уменьшается на 11% после обработке в аргоне и на 19% в воздухе (рис. 3.5). Показатели физико-механических характеристик указывают на разволокнение структуры кожи. Рассматривая показатели пористости и размеров пор а.о. до и после обработки в потоке низкоэнергетических ионов, наблюдается увеличение объема материала. Размеры пор (малой, большой и средней) во всех случаях обработок увеличиваются, при этом происходит разволокнение материала. Показатель пористости и объем материала возрастает после обработки потоком низкоэнергетических ионов в аргоне и в воздухе в 1,8 раз (рис. 3.6). Содержание несвязанных жировых веществ не изменилось после обработки, что говорит о том, что химический состав образцов не изменился.

Таблица 3.3 – Значения показателей качества физико-механических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после обработки в потоке низкоэнергетических ионов

Наименование показателя	Контрольный	Аргон	Воздух
Температура сваривания, °С	59	56	56
Относительное удлинение, %	22,87	20,20	18,41
Предел прочности на разрыв, 10 МПа	6,91	6,15	6,31
Размер малой поры, мкм	0,22	0,34	0,26
Размер средней поры, мкм	1,01	1,27	1,08
Размер большой поры, мкм	6,24	6,9	21,93
Пористость, %	25,5	45,3	44,8
Содержание несвязанных жировых веществ, %	0,07	0,07	0,07

Органолептический осмотр а.о. из кожи после ВЧЕ плазменной обработки при пониженом давлении не выявил изменений внешнего вида образцов. А.о. имеют темно-коричневый цвет. Деформации связанные с периодом бытования и залегания в почве сохранены. Фрагменты с утраченным лицевым слоем не увеличились. Образцы остаются не

пластичными – при нажатии на свободные края изделия появляются трещины. После извлечения образцов из вакуумной камеры их температура ощутимо повысилась, по сравнению с температурой до обработки. Однако, это изменение не воздействует на объекты, т.к. температура нагревания образца не превысила температуры сваривания, которая составляет 59 °C.

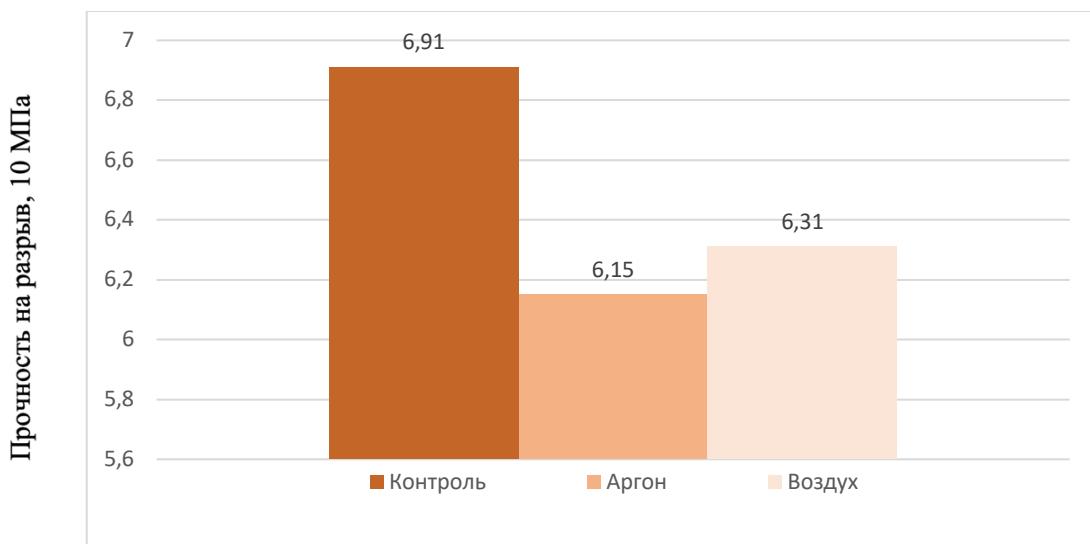


Рисунок 3.4 – Диаграмма изменения показателя значения прочности на разрыв а.о. в зависимости от параметров ВЧЕ обработки перед процессом консервации

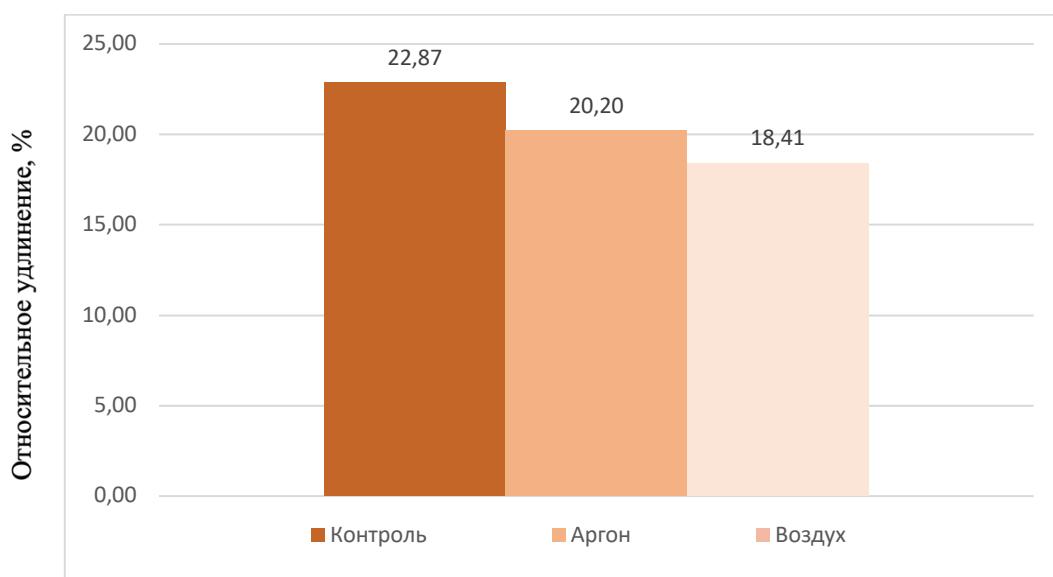


Рисунок 3.5 – Диаграмма изменения показателя значения относительного удлинения а.о. в зависимости от параметров ВЧЕ обработки перед процессом консервации

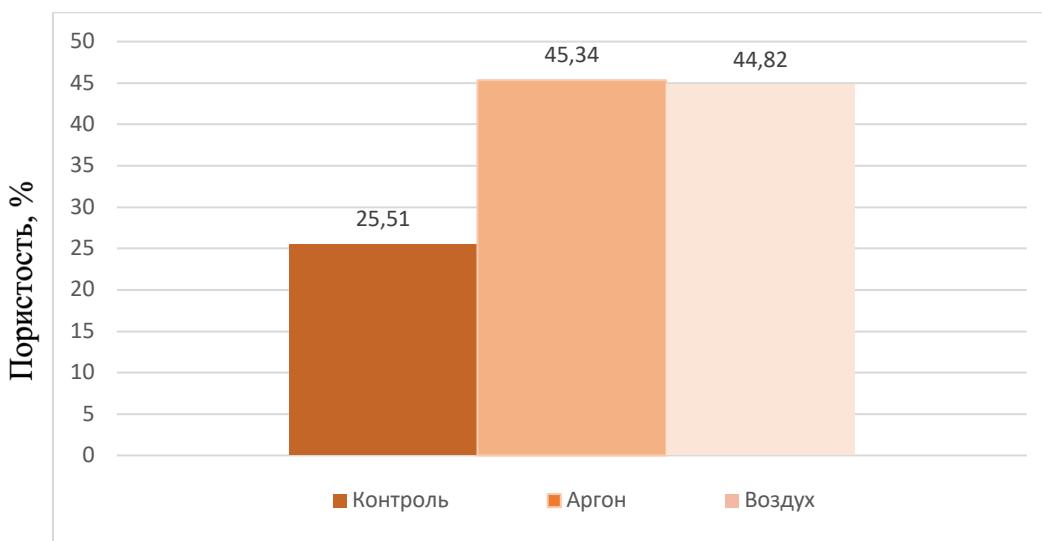


Рисунок 3.6 – Диаграмма изменения показателя значения пористости а.о. в зависимости от параметров ВЧЕ обработки перед процессом консервации

Состояние сохранности отобранных археологических деталей обуви из кожи – не изменилось и осталось не удовлетворительным. Необходимо провести комплекс консервационных мероприятий для придания объектам физико-механической устойчивости.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что показатель гидрофильтрации достигает максимума при обработке в плазмообразующих газах: смеси газов – аргон/воздух и воздух и мощностью 500 Вт. Дальнейшие исследования влияния ВЧЕ плазменной обработки пониженного давления на характеристики свойств а.о. из кожи проводились в режимах:

- 1) Плазмообразующий газ – аргон;  $W_p = 500$  Вт;  $G = 0,04$  г/с;  $P = 20,7$  Па;  $t = 5$  мин.
- 2) Плазмообразующий газ – воздух;  $W_p = 500$  Вт;  $G = 0,04$  г/с;  $P = 19,1$  Па;  $t = 5$  мин.

Для исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики свойств археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации необходимо провести консервацию.

В настоящее время оптимальным консервантом считается полиэтиленгликоль (ПЭГ), применяемый в ВХНРЦ им. И.Э. Грабаря, одном

из ведущих центров реставрации в мире и единственным специализированным центром реставрации археологических объектов из кожи в России. Однако этот консервант имеет ряд недостатков, описанных в Главе 1. Современные методы консервации базируются на устраниении или замедлении разрушения коллагеновых волокон, с помощью наполнения межволоконных пространств консервирующим агентом. Исходя из данных описанных в литературных источниках, принято решение применить в качестве консерванта акриловую смолу (АС) в виде водного раствора светло-кремовой эмульсии [113-114].

Для установления оптимальной концентрации водного раствора с целью заполнения и фиксации межволоконных пространств, решено исследовать влияние водных растворов с концентрациями АС 3, 5 и 7 %. Проведение процесса обработки представлено в Главе 2. А.о. из кожи модифицированные в оптимальных режимах ВЧЕ плазменной обработки законсервировали в течении 2 часов в водном растворе акриловой смолы с концентрациями 3,5 и 7%.

Таблица 3.4 – Значения показателей качества физико-механических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после обработки в потоке низкоэнергетических ионов

Наименование показателя Концентрация АС	Аргон; W <sub>р</sub> – 500Вт; G – 0,04г/с; Р – 20,7Па; t – 5мин.				Воздух; W <sub>р</sub> – 500Вт; G – 0,04г/с; Р – 19,1Па; t – 5мин.			
	Контр.	3%	5%	7%	Контр.	3%	5%	7%
Относительное удлинение, %	20,20	13,81	26,82	19,64	18,42	14,51	19,32	11,42
Предел прочности на разрыв, 10 МПа	6,15	3,92	8,45	3,89	5,75	3,46	7,87	2,79

Концентрацию акриловой смолы определили, фиксируя изменение показателей качества физико-механических свойств (таблица 3.4). Исследование физико-механических параметров обработанных образцов,

установило, что наилучший показатель предела прочности на разрыв имеют образцы, обработанные в водном растворе 5% акриловой смолы.

При обработке в 3 и 7 % растворе показатели предела прочности на разрыв снижаются по сравнению с а.о. до консервации (рис. 3.7). Обработка в 3% растворе акриловой смолы не приводит к эффекту заполнения межволоконных пространств, что подтверждает снижение показателя относительного удлинения. Обработка в 3% растворе АС образца после модификации в аргоне показатель относительного удлинения уменьшается на 35%, а после модификации в воздухе на 22%. Показатель относительного удлинения при обработке в 7% растворе АС образца после модификации в аргоне показатель относительного удлинения уменьшается на 2%, а после модификации в воздухе на 38%. Такой механизм воздействия (рис.3.8) консерванта на низкосортное сырье, или кожу с сырьевыми дефектами, подтверждается литературными данными [186].

Коллаген имеет пространственную сетчатую структуру с небольшим количеством поперечных связей. Процесс консервации направлен на заполнение пустот между коллагеновыми волокнами, но не должен вести к образованию новых, более устойчивых связей. Снижение показателя прочности на разрыв при увеличении концентрации до 7% подтверждает, что акриловая смола не связывается химически с а.о.

Для определения оптимального времени консервационной обработки в 5% водном растворе АС, зафиксировали изменение массы а.о. в процессе консервации каждые 15 минут в течении 120 минут (рис. 3.9). Постоянная масса образцов достигается за 45 минут при обработке в аргоне и воздухе. Для стабилизации консерванта в межволоконных пространствах рекомендуемое время обработки 2 часа.

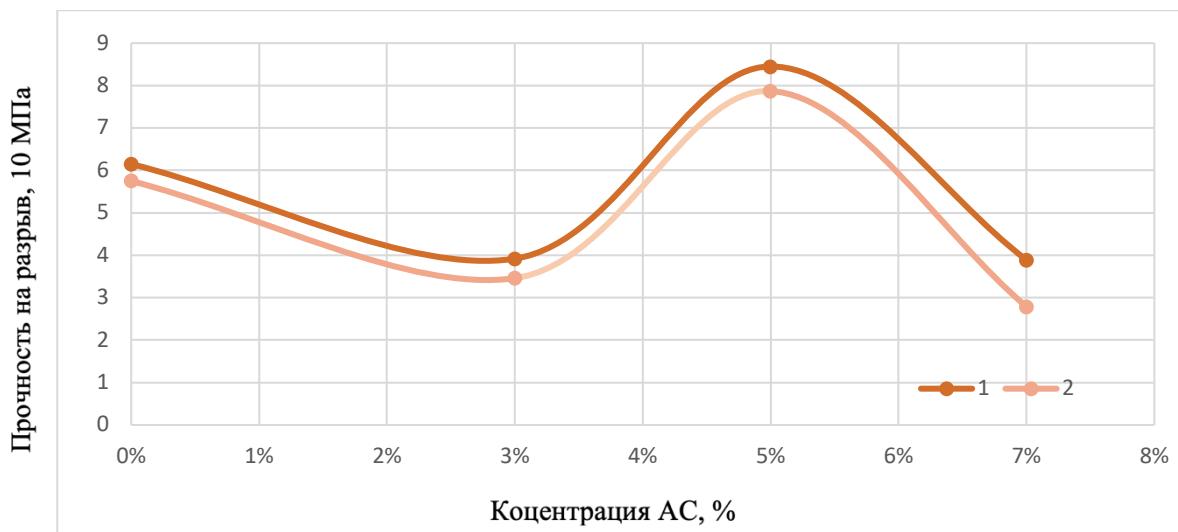


Рисунок 3.7 – Зависимость прочности при растяжении от концентрации акриловой смолы после ВЧЕ плазменной обработки в режимах с параметрами:

1. газ – Ar; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; Р – 20,7 Па; t – 5мин.;
2. газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; Р – 19,1Па; t – 5мин.

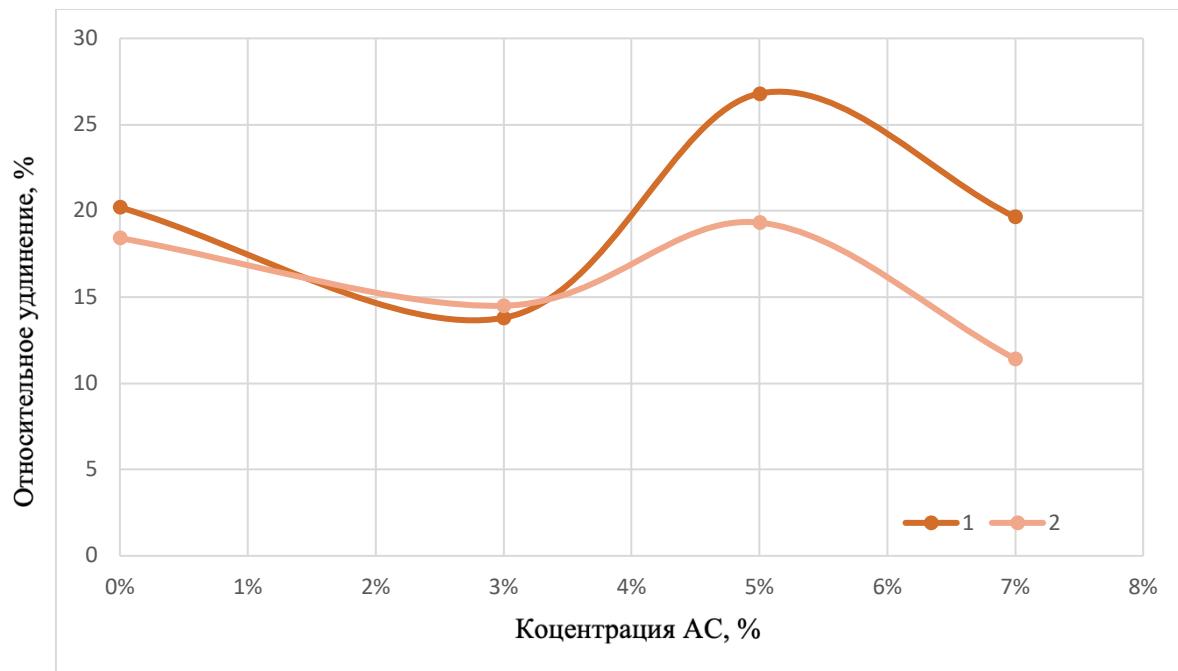


Рисунок 3.8 – Зависимость относительного удлинения от концентрации акриловой смолы после ВЧЕ плазменной обработки в режимах с параметрами:

1. газ – Ar; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; Р – 20,7 Па; t – 5мин.;
2. газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; Р – 19,1Па; t – 5мин.

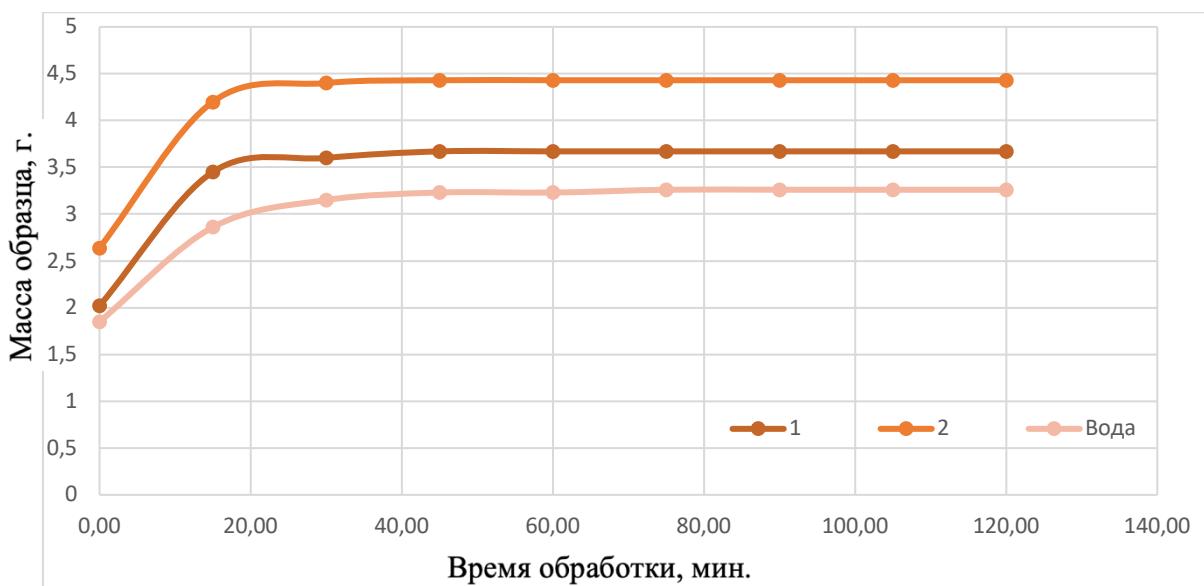


Рисунок 3.9 – Зависимость массы а.о. из кожи от времени пропитки в растворе АС, после ВЧЕ плазменной обработки в режимах с параметрами:

1. газ – Ar; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; P – 20,7 Па; t – 5мин.;
2. газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04 г/с; P – 19,1Па; t – 5мин.
3. Обработка в воде

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что оптимальная концентрация акриловой смолы для консервации а.о. достигается при 5%. После консервации модифицированных в потоке низкоэнергетических ионов образцов показатель прочности на разрыв возрастает в 1,4 раз с применением аргона и воздуха, составляет 84 МПа и 79 МПа, соответственно. Дальнейшие исследования влияния ВЧЕ плазменной обработки пониженного давления на характеристики а.о. из кожи после консервации в растворе с параметрами:

Водный раствор акриловой смолы с концентрацией 5%; время обработки 120 мин.

Для проведения экспериментального исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики свойств археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации провели обработку с параметрами:

*Консервация полиэтиленгликолем – ПЭГ: Первый этап. Пропитка в водном растворе ПЭГ-400 – 40%, t – 120 мин. Сушка в лабораторных условиях t – 120 мин. Криогенная сушка t – 7 суток, T – -10 °C. Сушка в лабораторных условиях t – 120 мин.*

Второй этап. Пропитка в водном растворе ПЭГ-400 – 25% / ПЭГ-1500 – 15%. Сушка в лабораторных условиях  $t$  – 120 мин. Криогенная сушка  $t$  – 7 суток,  $T$  –  $-10$   $^{\circ}$ С. Сушка до постоянной массы в лабораторных условиях  $t$  – 1-2 суток.

*Консервация акриловой смолой – АС:* Пропитка в водном растворе акриловой смолы – 5%,  $t$  – 120 мин. Сушка до постоянной массы в лабораторных условиях Сушка до постоянной массы в лабораторных условиях  $t$  – 1-2 суток.

Для оценки характеристик влияния консервационной обработки на а.о. из кожи применены следующие параметры: краевой угол смачивания, время впитывания капли, гигроскопичность, влагоотдача, паропроницаемость, пароемкость, температура сваривания, относительное удлинение, предел прочности на разрыв, размер пор, пористость, содержание несвязанных жировых веществ.

Исследовано влияние консервирующих составов на показатели качества а.о. из натуральной кожи. Краевой угол смачивания до консервации составлял  $136,8^{\circ}$ , после консервации в ПЭГ –  $59,4^{\circ}$  и АС –  $108,9^{\circ}$ . Соответственно время впитывания капли поверхностью до консервации – 35 мин., после консервации в ПЭГ – 5 мин. и АС – 21 мин. Из приведённых данных показателей качества гигиенических свойств археологических образцов из натуральной кожи в таблице 3.5, можно сделать вывод о значительном ухудшении показателей паро-(влаго)обменных свойств, у образцов а.о. после обработки в ПЭГ. Поверхность и объем образца имеет ярко выраженные гидрофильные свойства (рис. 3.10). Что отрицательно отразиться на послереставрационном хранении объекта. Образцы обработанные в АС показывают себя, как менее восприимчивые к изменениям температурно-влажностного режима (рис. 3.11). Показатели содержания жировых веществ и температуры сваривания остаются неизменными по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 3.5 – Значения показателей качества гигиенических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после консервации

Наименование показателя	Контрольный	ПЭГ	АС
Паропроницаемость, %	4,44	3,77	3,77
Пароемкость, мг/см <sup>2</sup>	2,68	2,72	0,25
Гигроскопичность, %	2,80	4,05	4,54
Влагоотдача, %	2,82	-23,50	-9,76

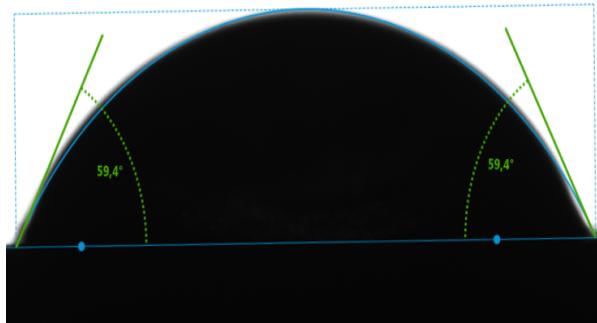


Рисунок 3.10 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность а.о. из кожи, после консервации в ПЭГ

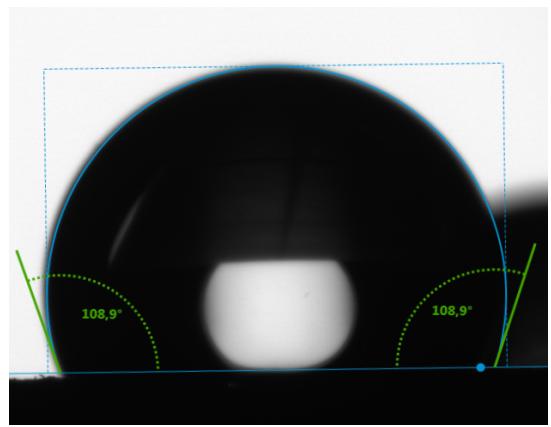


Рисунок 3.11 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность а.о. из кожи, после консервации в АС

Исследовано влияние консервационных составов на показатели качества механических параметров а.о. (табл. 3.6). Показатель прочности значительно уменьшается при обработке в ПЭГ на 50% и составляет 35 МПа; в АС уменьшается на 7% и составляет 64 МПа. Относительное удлинение возрастает до 73% при обработке в ПЭГ и уменьшается до 10% при обработке в АС. Данные говорят о проникновении консервантов в межволоконные пространства, что и проводит к снижению прочности материала (рис.3.12). В случае обработки в АС данные подтверждают, что состояние образца – также неудовлетворительное. Показатель пористости при обработке в акриловой смоле так же указывает на заполнение межволоконных пространств, пористость уменьшается на 20%. Однако при

консервации полиэтиленгликолями пористость увеличивается на 7,8%, что указывает на то, что данный консервант не полностью заполняет объем, оставляя зазоры, приводящие к ухудшению показателя прочности при разрыве а.о (рис.3.12). Такой эффект объясняется молекулярной структурой ПЭГ-1500. Этот консервант сложно проникает в объем, именно по этой причине консервация на его основе имеет двухэтапную обработку, включающую криогенную заморозку, которая так же приводит к увеличению межволоконных пространств за счет расширения воды.

Таблица 3.6 – Значения показателей качества физико-механических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после консервации

Наименование показателя	Контроль	ПЭГ	АС
Температура сваривания, °С	59	56	65
Относительное удлинение, %	22,87	39,48	20,43
Предел прочности на разрыв, 10МПа	6,91	3,46	6,42
Размер малой поры, мкм	0,22	0,63	0,15
Размер средней поры, мкм	1,01	0,65	0,26
Размер большой поры, мкм	6,24	2,36	1,82
Пористость, %	25,5	18,4	9,81
Содержание несвязанных жировых веществ, %	0,07	0,07	0,07

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что метод обработки а.о. с целью остановки или замедления деградации – консервация в растворе акриловой смолы с концентрацией 5% является наилучшим. Такой метод позволяет заполнить межволоконные пространства за минимальное время обработки – 120 мин. С целью долговременного хранения и безопасного экспонирования законсервированных артефактов из кожи исследовано влияние обработки в потоке низкоэнергетических ионов после процесса консервации на а.о. из натуральной кожи. Модификацию в ПНЭИ проводили при параметрах: газ – Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (70/30); W<sub>p</sub> – 700 Вт; G – 0,018 г/с; Р – 21,9 Па; t – 5 мин. Серии образцов, обрабатывали согласно таблице 3.7. По литературным данным [187] такой тип обработки приводит к гидрофобизации поверхности, что позволит хранить а.о. из кожи в

нестабильных условиях температуро-влажностного режима. Для оценки параметров влияния ВЧЕ плазменной обработки при пониженном давлении на а.о. из кожи рассматривали следующие параметры описанные выше.

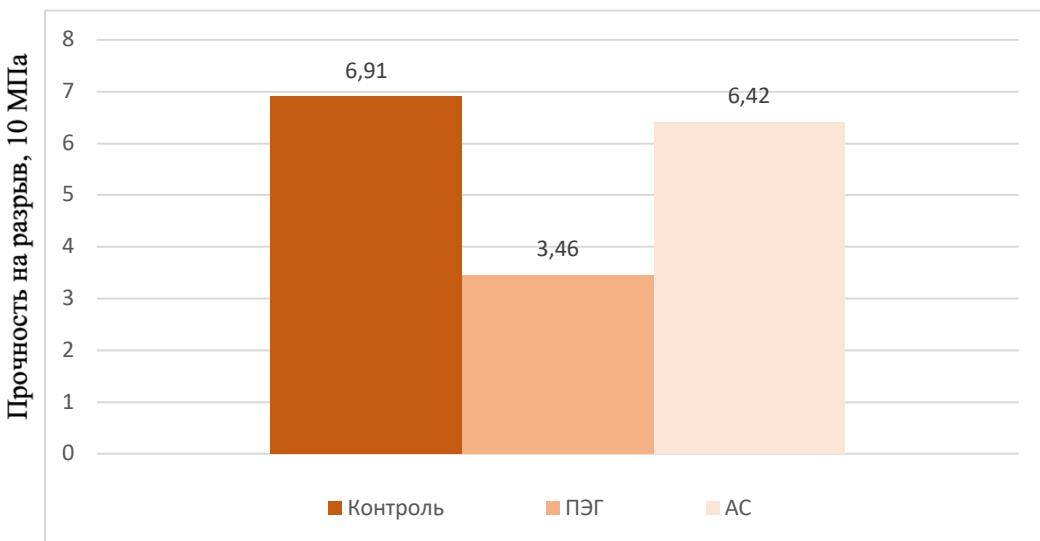


Рисунок 3.12 – Диаграмма изменения показателя значения прочности на разрыв а.о. в зависимости от консерванта

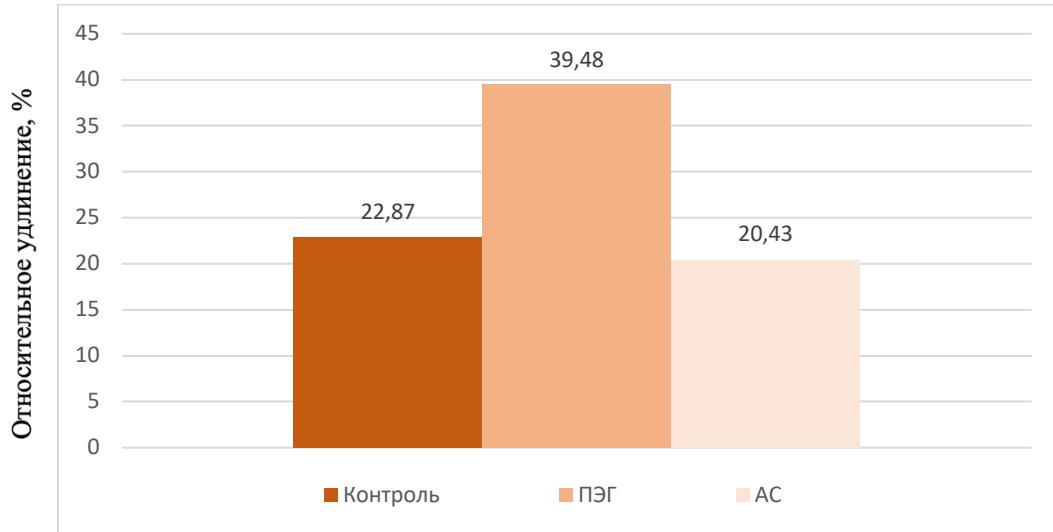


Рисунок 3.13 – Диаграмма изменения показателя значения относительного удлинения а.о. в зависимости от консерванта

Исследование влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики свойств археологических объектов из натуральной кожи

после процесса консервации проводили на образцах обработанных со следующими параметрами, приведенными в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Параметры обработки археологических образцов из натуральной кожи

Образец	Параметры обработки		
	1 этап ВЧЕ плазменная обработка пониженного давления	2 этап Консервация	3 этап ВЧЕ плазменная обработка пониженного давления
1 – Ar/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	газ – Ar; Wp – 500Вт; G – 0,04г/с; P – 20,7Па; t – 5мин.	водный раствор ПЭГ-400 – 40%; водный раствор ПЭГ- 400 – 25% / ПЭГ-1500 – 15%.	газ – Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (70/30); Wp – 700Вт; G – 0,018г/с; P – 21,9Па; t – 5мин.
2 – Air/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04г/с; P – 19,1Па Па; t – 5мин	водный раствор ПЭГ-400 – 40%; водный раствор ПЭГ- 400 – 25% / ПЭГ-1500 – 15%.	
3 – Ar/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	газ – Ar; Wp – 500Вт; G – 0,04г/с; P – 20,7Па; t – 5мин.	водный раствор акриловой смолы – 5 %.	
4 – Air/AC/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04г/с; P – 19,1Па; t – 5мин	водный раствор акриловой смолы – 5 %.	

Критерием оценки гидрофобных свойств является показатель времени впитывания поверхностью капли воды и краевой угол смачивания. На рисунках 3.14 – 3.17 изображены капли воды нанесенные на поверхность археологических образцов из натуральной кожи, после трехэтапной обработки с различными параметрами. Гидрофильную поверхность имеет образец 1 обработанный в аргоне до консервации в ПЭГ. Время впитывания поверхностью капли воды этого образца показывает показатель равный образцу 2, который обработали в воздухе до консервации в ПЭГ. Результаты исследования приведены в таблице 3.8. Такой эффект создается за счет природы консерванта – ПЭГ, который является гидрофильным и притягивает влагу из окружающей среды. Образцы 3 и 4, обработанные в аргоне (3) и воздухе (4) до консервации в АС и обработанный после в смеси газов аргона и пропан-бутана, показывают более стабильную гидрофобизацию поверхности, что подтверждается временем впитывания поверхностью капли

воды. Все серии образцов имеют гидрофобизированную поверхность, однако этот показатель ниже чем у контрольного, не обработанного образца.

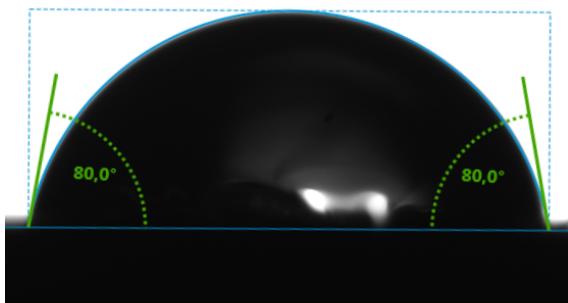


Рисунок 3.14 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность археологического образца из натуральной кожи, после обработки 1 – Ar/ПЭГ/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> с параметрами, приведенными в

табл.3.7

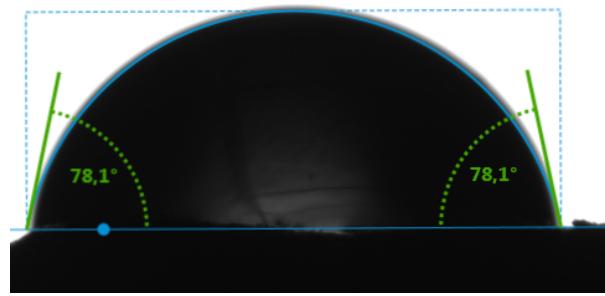


Рисунок 3.15 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность археологического образца из натуральной кожи, после обработки 2 – Air/ПЭГ/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> с параметрами, приведенными в

табл.3.7

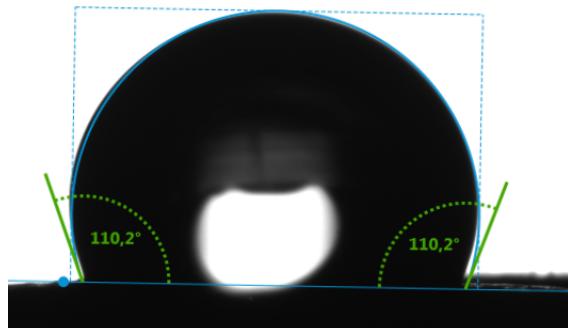


Рисунок 3.16 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность археологического образца из натуральной кожи, после обработки 3 – Ar/ПЭГ/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> с параметрами, приведенными в

табл.3.7.

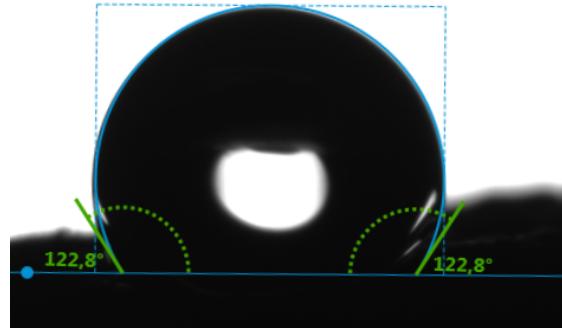


Рисунок 3.17 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность археологического образца из натуральной кожи, после обработки 4 – Air/AC/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> с параметрами, приведенными в

табл.3.7.

Таблица 3.8 – Значения показателей качества физических параметров археологических образцов из натуральной кожи после трехфазной обработки

Наименование показателя	Краевой угол смачивания, °	Время впитывания капли, мин.
0 – Контрольный	136,8	35
1 – Ar/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	80,0	15
2 – Air/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	78,1	15
3 – Ar/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	110,2	26
4 – Air/AC/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	122,8	27

Установлено, что обработка в потоке низкоэнергетических ионов позволяет придать поверхности образцов законсервированных в АС гидрофобные свойства. Как видно из данных в таблице 3.8, время впитывания поверхностью капли воды а.о. после обработки в АС составляет 26 мин. образца (3) и 27 мин. образца (4), что уменьшает гидрофобизацию поверхности по сравнению с необработанным образцом на 25,7 % (образец 3) и 22,8 % (образец 4). Однако, по сравнению с образцами 1 и 2, обработанными в ПЭГ этот показатель составляет 15 мин., что говорит об уменьшении гидрофобизации на 57,1%. Образцы после процесса консервации в водном растворе акриловой смолы и плазменных обработок приобретают более стабильную гидрофобизацию поверхности, что делает их более устойчивыми к изменениям температуро-влажностного режима.

Показатели паро-(влаго)обменных свойств, за исключением влагоотдачи, всех образцов а.о. повышаются после модификации в ВЧ-разрядах пониженного давления, что говорит о повышении гидрофильности материала по сравнению с контрольным (табл. 3.7). Температура сваривания повышается так же при всех параметрах обработки для образцов 1 и 2 составляет 70 °С и 65 °С, и для образцов 3 и 4 составляет 74 °С и 70 °С. Относительного контрольного образца температура сваривания повышается на 9-10% и 9-20%, соответственно, что говорит о повышении механических параметров дермы. Содержание несвязанных жировых веществ не

изменилось после обработки, т.е. химический состав образцов не изменился, что подтверждается в параграфе 3.2.

Таблица 3.9 – Значения показателей качества гигиенических свойств археологических образцов из натуральной кожи после трехфазной обработки

Наименование показателя	0	1	2	3	4
Паропроницаемость, %	4,44	6,05	5,18	5,77	3,95
Пароемкость, мг/см <sup>2</sup>	2,68	4,63	4,44	3,96	2,72
Гигроскопичность, %	2,80	2,97	3,18	2,23	2,54
Влагоотдача, %	2,82	1,46	-11,83	2,47	2,68

Результаты исследования физико-механических характеристик свойств археологических объектов из кожи после процесса консервации представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Значения показателей качества физико-механических свойств археологических образцов из натуральной кожи после трехфазной обработки

Наименование показателя	0	1	2	3	4
Температура сваривания, °С	59	70	65	74	70
Относительное удлинение, %	22,87	32,43	41,40	27,62	19,55
Предел прочности на разрыв, 10МПа	6,91	9,98	6,91	9,48	8,77
Размер малой поры, мкм	0,22	0,38	0,26	0,19	0,08
Размер средней поры, мкм	1,01	1,56	1,18	1,11	1,09
Размер большой поры, мкм	6,24	8,87	22,10	11,21	8,94
Пористость, %	25,5	30,2	45,2	38,9	29,6
Содержание несвязанных жировых веществ, %	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07

Показатель предела прочности на разрыв значительно увеличивается у образцов 3 и 4, обработанных в двух типах ВЧЕ разрядов и акриловой смоле. Рассматривая результаты механических испытаний после консервации в акриловой смоле, без применения ВЧЕ плазменной обработки (табл. 3.5 и рис. 3.12) можно сделать вывод, что плазменная обработка приводит к повышению прочности материала относительно необработанного контрольного образца, в газах аргоне на 37% и воздухе на 26% (рис. 3.18).

Образцы приобрели физико-механическую устойчивость. Это подтверждают результаты показателя температуры сваривания. В тоже время, консервация в ПЭГ и обработка в двух типах ВЧЕ разрядов, показывает повышение показателя предела прочности на разрыв в плазме газа аргон на 44%, что коррелируется с температурой сваривания данных образцов (рис. 3.19).

При сравнении полученных результатов пропитки археологических образцов, после ВЧЕ плазменной обработки пониженного давления в плазмообразующем газе – аргон, образцы законсервированные в полиэтиленгликолях имеют показатель предела прочности на разрыв больше на 5%, чем образцы законсервированные в АС. При плазмообразующем газе – воздух, образцы законсервированные в АС показали прочность выше на 21%, чем образцы пропитанные в ПЭГ.

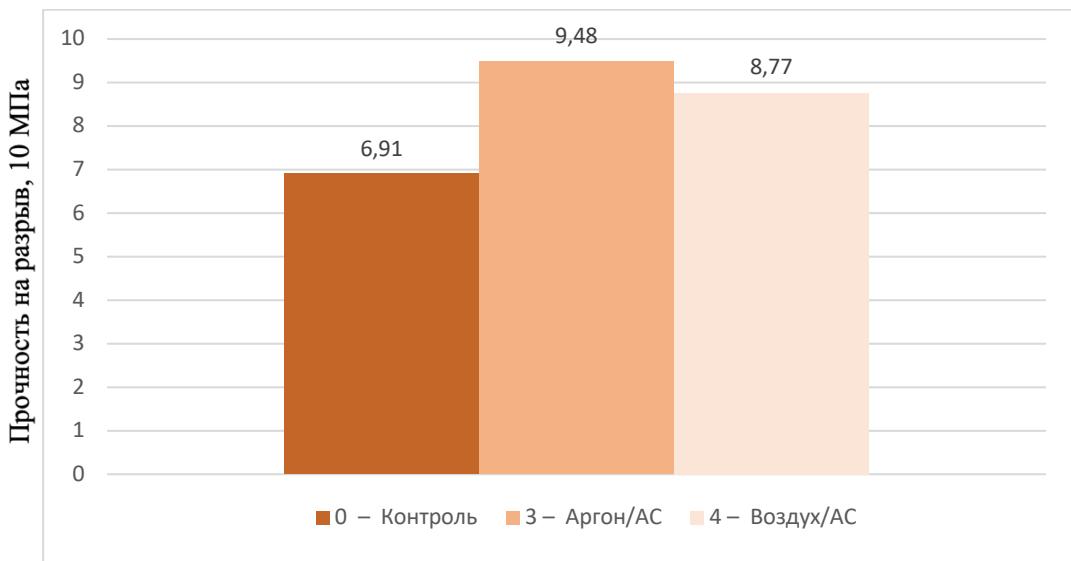


Рисунок 3.18 – Диаграмма изменения показателя значения прочности на разрыв а.о. в зависимости от параметров ВЧЕ обработки перед процессом консервации в акриловой смоле

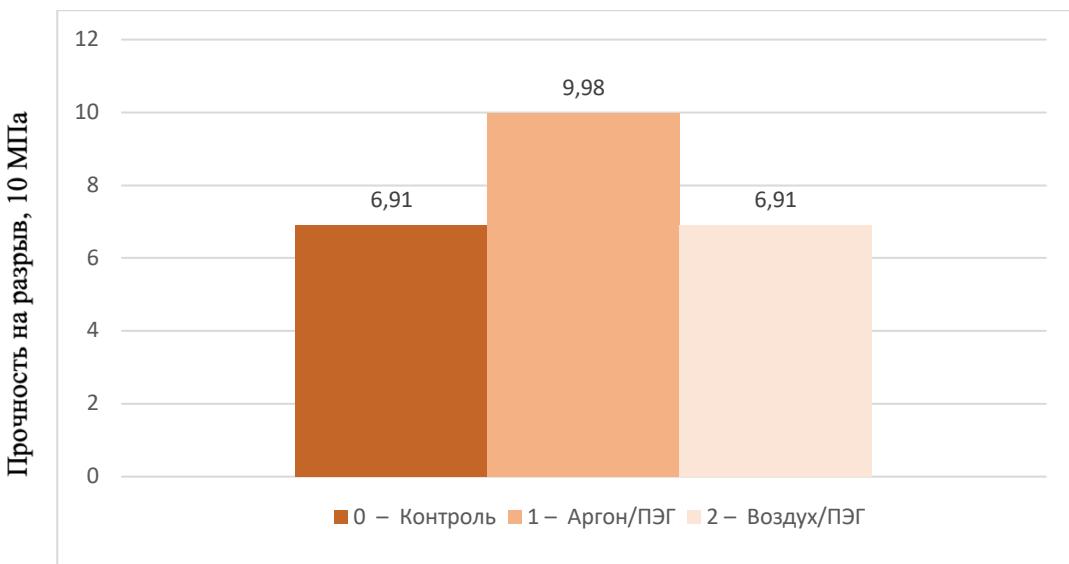


Рисунок 3.19 – Диаграмма изменения показателя значения прочности на разрыв а.о. в зависимости от параметров ВЧЕ обработки перед процессом консервации в полиэтиленгликолях

Органолептический осмотр а.о. из кожи 3 и 4 после трехфазной обработки не выявил изменений внешнего вида образцов. А.о. имеют темно-коричневый цвет. Деформации связанные с периодом бытования и залегания в почве сохранены. Участки с утраченным лицевым слоем не увеличились в размере. Образцы приобрели пластичность.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что оптимальные параметры гидрофобизации и прочности дермы достигаются, после процесса консервации при обработке со следующими параметрами:

**1 этап**, ВЧЕ плазменная обработка: газ – Ar; Wp – 500 Вт; G – 0,04 г/с; P – 20,7 Па; t – 5 мин.

**2 этап**, консервация: водный раствор акриловой смолы – 5 %, t – 120 мин., сушка в естественных условиях t – 480 мин.

**3 этап**, ВЧЕ плазменная обработка: газ – Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (70/30); Wp – 700 Вт; G – 0,018 г/с; P – 21,9 Па; t – 5 мин.

### **3.2 Исследование структуры и состава археологических объектов из натуральной кожи модифицированных потоком низкоэнергетических ионов**

Процесс консервации археологических образцов проводили в водных растворах консервирующих агентов. Химический состав консервирующей композиции должен соответствовать требованию обратимости, т.е. химически не взаимодействовать с археологическим объектом.

С целью изучения формирования консерванта в объеме кожи после трехфазной обработки исследовали структуру а.о. на каждом этапе обработки. Исследование структуры а.о. из натуральной кожи проведено с применением конфокального лазерного сканирующего микроскопа отражённого света Olympus LEXTOLS 4000 (рис. 3.20 – 3.28).

Археологические образцы из натуральной кожи имеют пониженные показатели физико-механических свойств, с ослабленными связями коллагеновых волокон, а так же сами волокна становятся ломкими. С этим фактором связано плохое состояние сохранности таких материалов. На рисунке 3.20 представлено микроструктурное изображение поперечного среза археологического образца из натуральной кожи до обработки. На изображении отчетливо видно, что связь коллагеновых волокон ослаблена, но отчетливо видно границу сосочкового и сетчатого слоев (рис. 3.20). Граница двух слоев наиболее повреждена и деформирована. В структуре просматриваются почвенные загрязнения.

После обработки в плазме пониженного давления на изображениях более выражены межволоконные пространства, что подтверждает результаты приведённые в таблице 3.3. Структура образцов на рис. 3.21 и 3.22 позволяет сделать вывод, что обработка в потоке низкоэнергетических ионов приводит не только к гидрофилизации дермы, но так же и является дополнительной очисткой объема кожи.

Для восстановления физико-механических параметров а.о. из кожи провели процесс консервации с применением двух типов консервационной обработки. Значения показателей качества физико-механических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после консервации приведены в таблице 3.6. Структурный анализ изображений поперечного среза после консервации (рис. 3.23 – 3.24) показывает, что зазоры между волокнами увеличились в объеме за счет заполнения консервантом.



Рисунок 3.20 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи до обработки (x20)



Рисунок 3.21 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи после модификации в ПНЭИ с параметрами: газ – Ar; Wр – 500Вт; G – 0,04г/с; Р – 20,7Па; t – 5мин. (x20)



Рисунок 3.22 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи после модификации в ПНЭИ с параметрами: газ – Air; Wр – 500Вт; G – 0,04г/с; Р – 19,1Па; t – 5мин. (x20)

С целью стабильного послеконсервационного хранения археологических объектов из кожи применили ВЧЕ плазменную обработку пониженного давления, придающую гидрофобность поверхности, после процесса консервации. Параметры обработки представлены в таблице 3.7. Значения показателей качества физико-механических свойств археологических образцов из натуральной кожи до и после консервации приведены в таблице 3.10. Структурный анализ изображений поперечного среза после консервации в полиэтиленгликолях (рис. 3.25 – 3.26) показывает, что волокна не приобрели эластичность. Так же этот эффект может формироваться при криогенной сушке. Вода – основа консервационной композиции, расширяется оставляя пути проникновения жидкости.

Структурный анализ изображений поперечного среза после консервации в акриловой смоле (рис. 3.27 – 3.28) показывает, что волокна стали более пластичными. Объем пор уменьшился, за счет заполнения консервантом и гидрофобной обработки, которая имеет объемный эффект.

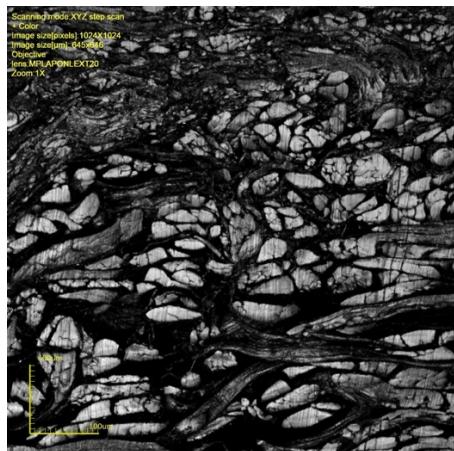


Рисунок 3.23 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи после консервации полиэтиленгликолями (x20)



Рисунок 3.24 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи после консервации акриловой смолой (x20)



Рисунок 3.25 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи (1) (табл.3.7) после трехфазной обработки (x20).

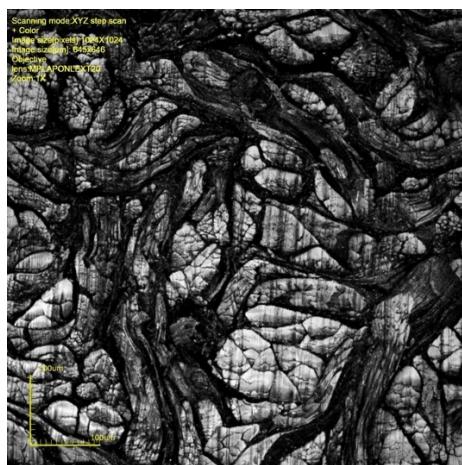


Рисунок 3.26 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи (2) (табл.3.7) после трехфазной обработки (x20).

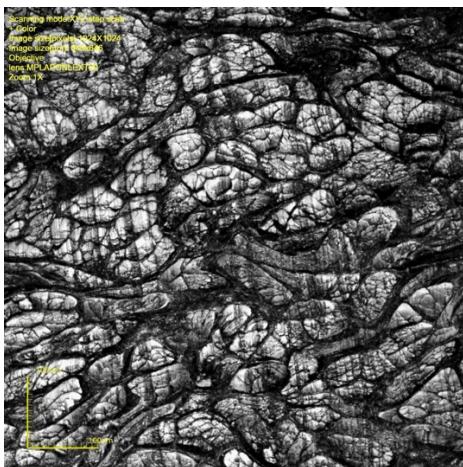


Рисунок 3.27 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи (3) (табл.3.7) после трехфазной обработки (x20).

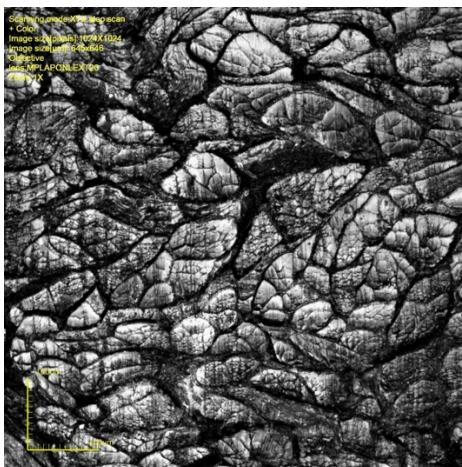


Рисунок 3.28 – Микроструктурное изображение поперечного среза а.о. из кожи (4) (табл.3.7) после трехфазной обработки (x20).

Для оценки происходящих изменений в физическом состоянии и химической структуре археологических образцов в результате технологической обработки проведены ИК-спектроскопические исследования на приборе Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08», который предназначен для регистрации спектров поглощения или пропускания жидких, твердых и газообразных веществ в ИК-области. Рабочий спектральный диапазон от 400 до 7800 обратных сантиметров. Определили

элементный состав археологических образцов из натуральной кожи методом ИК-спектроскопии до обработки и состав консервирующих композиций.

Изображение ИК-спектра контрольного образца представлено на рисунке 3.29, консервирующих композиций на основе полиэтиленгликолей на рисунке 3.30 и акриловой смолы на рисунке 3.31.

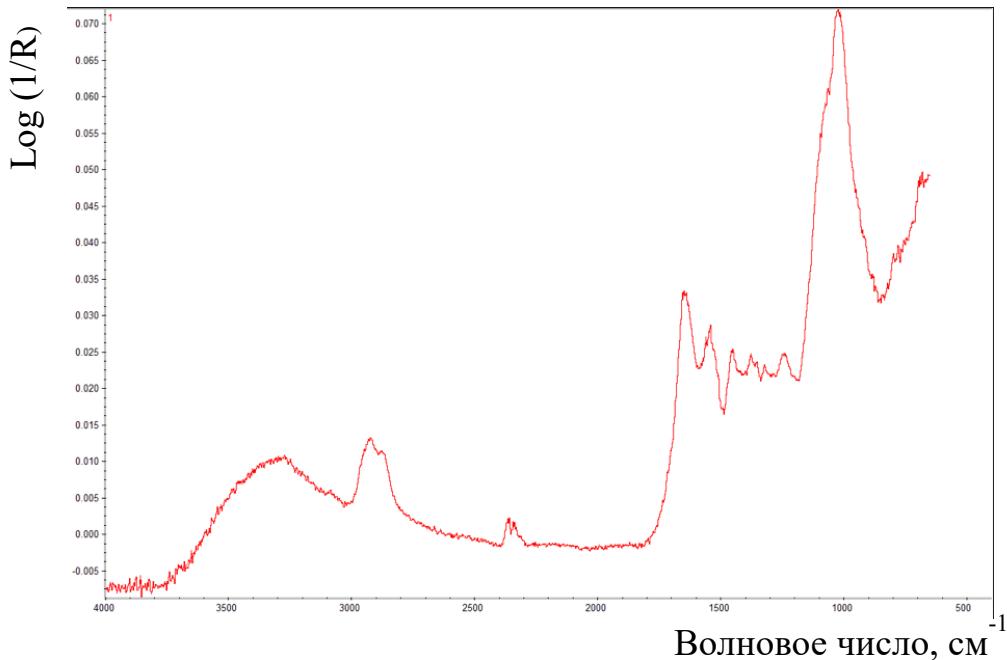


Рисунок 3.29 – Изображение ИК-спектра археологического образца из натуральной кожи до обработки

На спектре исходного образца (рис.3.29), предположительно состоящего из коллагена, фиксируются полосы с волновыми числами, приведенными в таблице 3.11.

Размытый пик в области  $3648 - 3000 \text{ см}^{-1}$  с максимумом  $3271 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к фрагментам, содержащим гидроксильные группы, а также амины, принадлежащие коллагену. В состав коллагена входит до 18 аминокислот, основные: глицин, аланин, пролин, оксипролин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, аланин, аргинин, лизин и др [188]. Кроме того в области волновых чисел  $1647 - 1021 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются пики, принадлежащие коллагену: 1647, 1539, 1448, 1375, 1319, 1239, 1021  $\text{см}^{-1}$ . В тоже время в процессе залегания в культурном слое с образцом закономерно произошли

существенные изменения, в первую очередь окисление, деградация составляющих и т.п. В этой связи пик при волновом числе  $3271 \text{ см}^{-1}$ , можно отнести к килородсодержащим группировкам, в частности гидроксильным группам органических кислот, а пик с волновым числом  $2920 \text{ см}^{-1}$ , относят к альдегидам [189].

Таблица 3.11 – Волновые числа зафиксированные на изображении ИК-спектра археологического образца из натуральной кожи до обработки

Волновые пики $\text{см}^{-1}$	Расшифровка
3648	Коллаген: первичные амины -NH.
3271	Коллаген: имины -NH.
1448, 1539, 1647	Коллаген: содержащие -NH <sub>2</sub> группы аминокислоты.
1375	Коллаген: все аминокислоты -CO <sub>2</sub>
1319	Коллаген: хлористоводородные соли аминокислот
1239, 1021	Коллаген: хлористоводородные соли аминокислот -C-O-

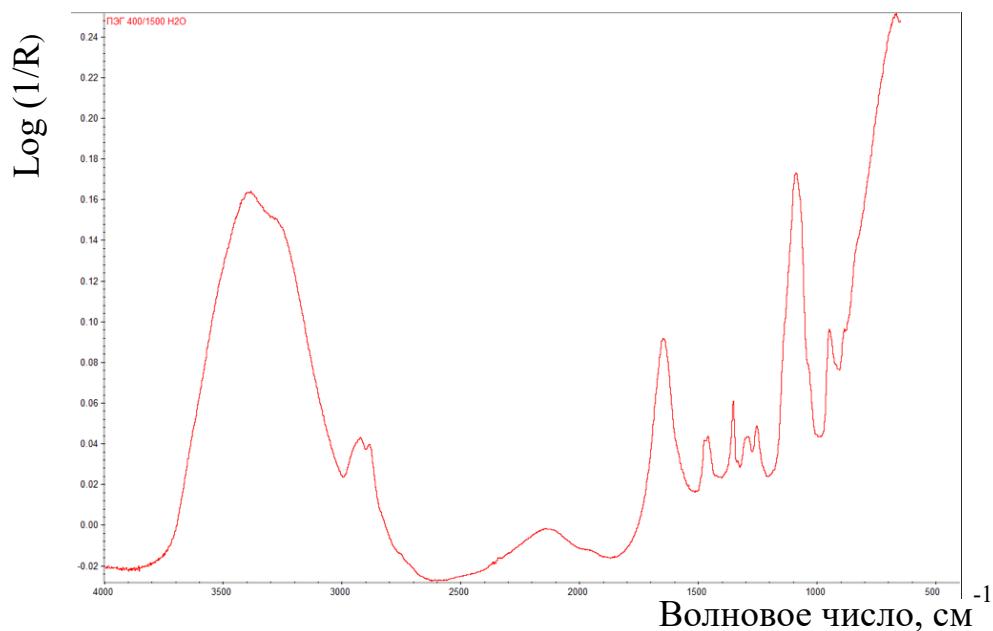


Рисунок 3.30 – Изображение ИК-спектра консервирующей композиции с составом: водный раствор ПЭГ-400 – 25% / ПЭГ-1500 – 15%

На рисунке 3.30 представлено изображение ИК спектра водного раствора полиэтиленгликолей разной молекулярной массы на котором, фиксируются полосы с волновыми числами, приведенными в таблице 3.12. Отмечен интенсивный пик с волновым числом  $3381\text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к воде, а также концевым гидроксильным группам ПЭГ. Для алифатических соединений, к которым относится ПЭГ, характерен пик с волновым числом  $1085\text{ см}^{-1}$ . Пик с волновым числом  $2919\text{ см}^{-1}$ , как и в случае исходного образца появился за счет окислительных процессов.

Таблица 3.12 – Волновые числа зафиксированные на изображении ИК-спектра консервирующей композиции с составом: водный раствор ПЭГ-400 – 25% / ПЭГ-1500 – 15%

Волновые пики $\text{см}^{-1}$	Расшифровка
3381	Концевые гидроксильные группы в ПЭГ
2919	ПЭГ-1500 -С-Н
2138	Альдегиды -С-Н
1289, 1251, 1085	ПЭГ-400 -С-О-С

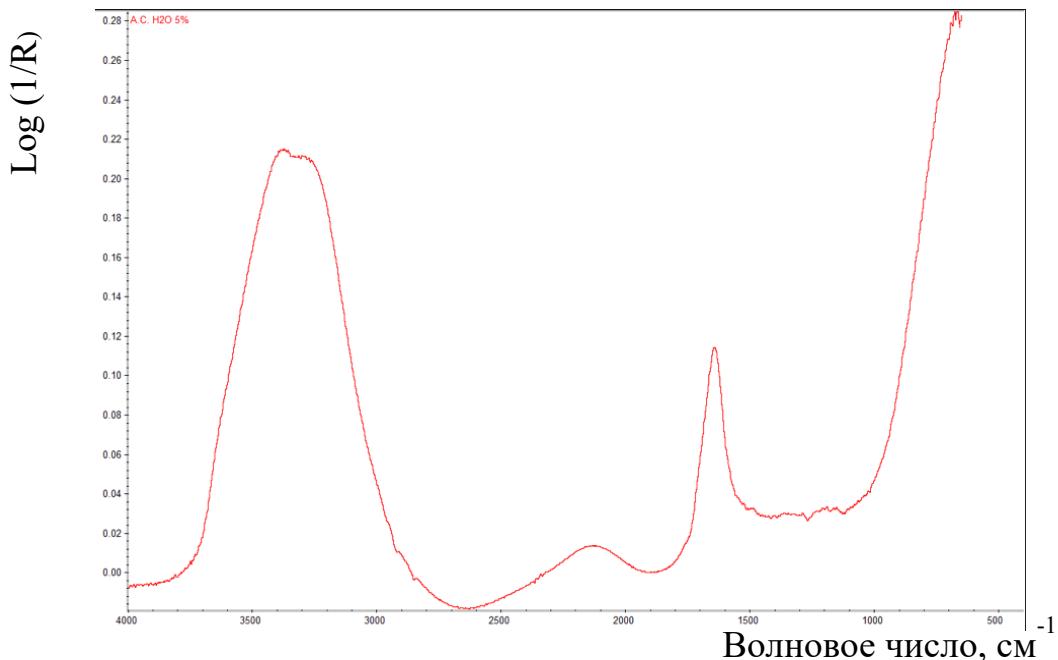


Рисунок 3.31 – Изображение ИК-спектра консервирующей композиции с составом: водный раствор акриловой смолы – 5 %

Изображение спектра консервирующей композиции с акриловой смолой приведено на рисунке 3.31. В спектре водного раствора акриловой смолы виден отчетливый пик с волновым числом  $3371 \text{ см}^{-1}$ , характерный для водных растворов – OH группа. На содержание карбоксилатной связи – C=O группа, указывает пик с волновым числом  $1640 \text{ см}^{-1}$ . Этот пик характерен для акриловой смолы.

На изображениях спектра водного раствора ПЭГ (рис. 3.30) и водного раствора акриловой смолы (рис.3.31) присутствует небольшой пик, с волновым числом  $2138 \text{ см}^{-1}$  для ПЭГ и  $2116 \text{ см}^{-1}$  для АС. Данный пик характерен для воды. Так же в этом диапазоне на изображении спектра контрольного образца (рис. 3.29) присутствуют пики с волновым числами  $2355 \text{ см}^{-1}$  и  $2341 \text{ см}^{-1}$ . Что говорит о содержании влаги в исходном образце.

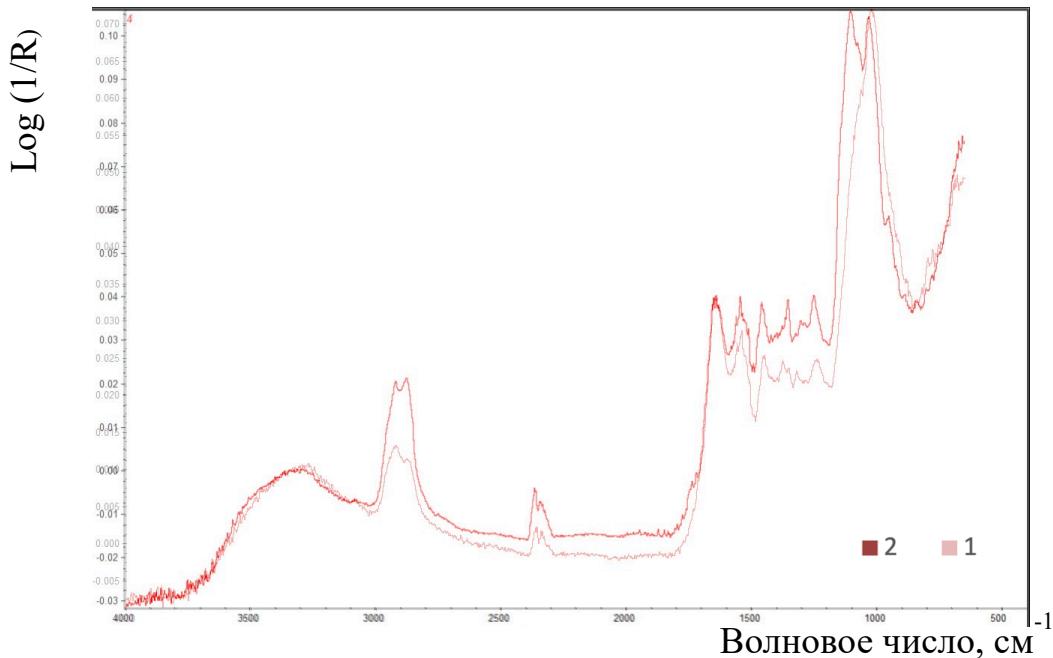


Рисунок 3.32 – Изображения ИК-спектра а.о. после первого этапа ВЧЕ плазменной обработки, где

- 1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки;
- 2 – археологический образец из натуральной кожи после ВЧЕ плазменной обработки, с параметрами: газ – Ar;  $W_p=500 \text{ Вт}$ ;  $G=0,04 \text{ г/с}$ ;  $P=20,7 \text{ Па}$ ;  $t=5 \text{ мин}$ .

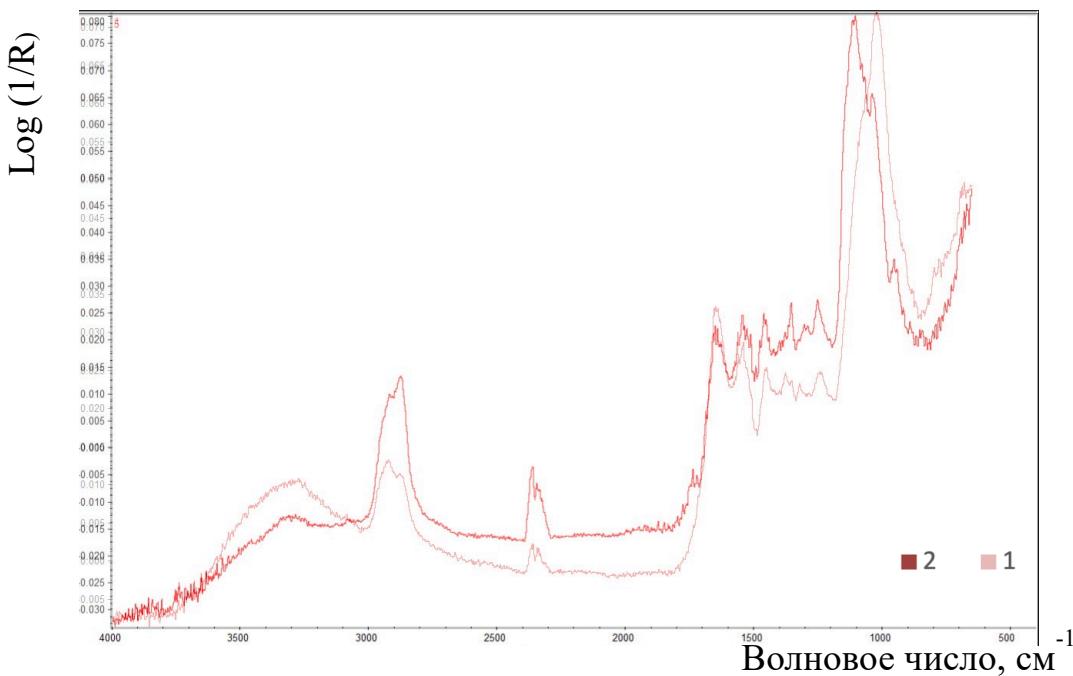


Рисунок 3.33 – Изображения ИК-спектра а.о. после первого этапа ВЧЕ плазменной обработки, где

- 1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки;
- 2 – археологический образец из натуральной кожи после ВЧЕ плазменной обработки, с параметрами: газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04г/с; Р – 19,1Па; t – 5мин.

Первый этап консервационного процесса заключается в ВЧЕ плазменной обработке пониженного давления образцов с параметрами, описанными в параграфе 3.1. На рисунках 3.32 и 3.33 представлены изображения ИК спектра образца а.о. после плазменной обработки.

При обработке исходного образца 1 (рис. 3.29) плазмой по данным ИК спектра химических превращений не наблюдается. Однако вид ИК спектров несколько изменился. Так, например, пик с волновым числом  $2874\text{ см}^{-1}$  стал более интенсивным, как и при волновом числе  $2361\text{ см}^{-1}$ . Это происходит потому, что плазменная обработка приводит к разволокнению материала, поэтому физическое состояние образца, а именно плотность становится несоизмеримой с исходной, что, обеспечивает лучу более широкий доступ к поверхности образца. При этом вид спектров образцов, обработанных как в аргоне, так и в воздухе практически идентичен. В тоже время, представленный на рисунке 3.29 пик контрольного образца с волновым числом  $1021\text{ см}^{-1}$ , после ВЧЕ плазменной обработки в обоих случаях, переходит в дуплет. В случае обработки в аргоне (рис. 3.32) пики наиболее выражены и имеют волновые

числа  $1102\text{ см}^{-1}$  и  $1026\text{ см}^{-1}$ , в воздухе (рис. 3.33) пики менее выражены и имеют волновые числа  $1099\text{ см}^{-1}$  и  $1035\text{ см}^{-1}$ . Данные относятся к фрагментам аминокислот коллагена, что говорит о том, что вероятнее всего воздействие плазмы приводит к большей доступности образца к ИК-спектроскопическому исследованию.

Второй этап консервационного процесса заключается в обработке образцов консервирующими композициями, параметрами, описанными в параграфе 3.1. На рисунках 3.34 и 3.35 представлены изображения ИК спектра образца а.о. после консервационной обработки.

При обработке исходного образца 1 (рис. 3.29) плазмой пониженного давления по данным ИК спектра химических превращений не наблюдается. Однако ИК спектры на рисунках 3.34 и 3.35 стали более интенсивными, что объясняется более широким доступом к поверхности образца, после процесса консервации. Наиболее интенсивным является спектр образца, обработанного в АС.

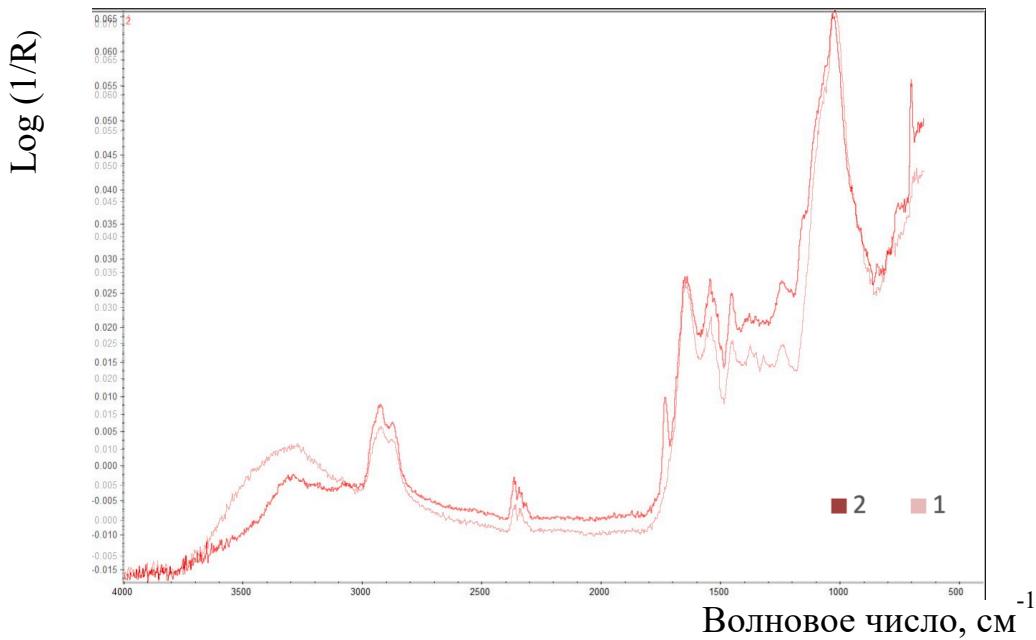


Рисунок 3.34 – Изображения ИК-спектра а.о. после консервации в ПЭГ, где 1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки; 2 – археологический образец из натуральной кожи после консервации в ПЭГ, с параметрами: водный раствор ПЭГ-400 – 40%; водный раствор ПЭГ-400 – 25% / ПЭГ-1500 – 15%

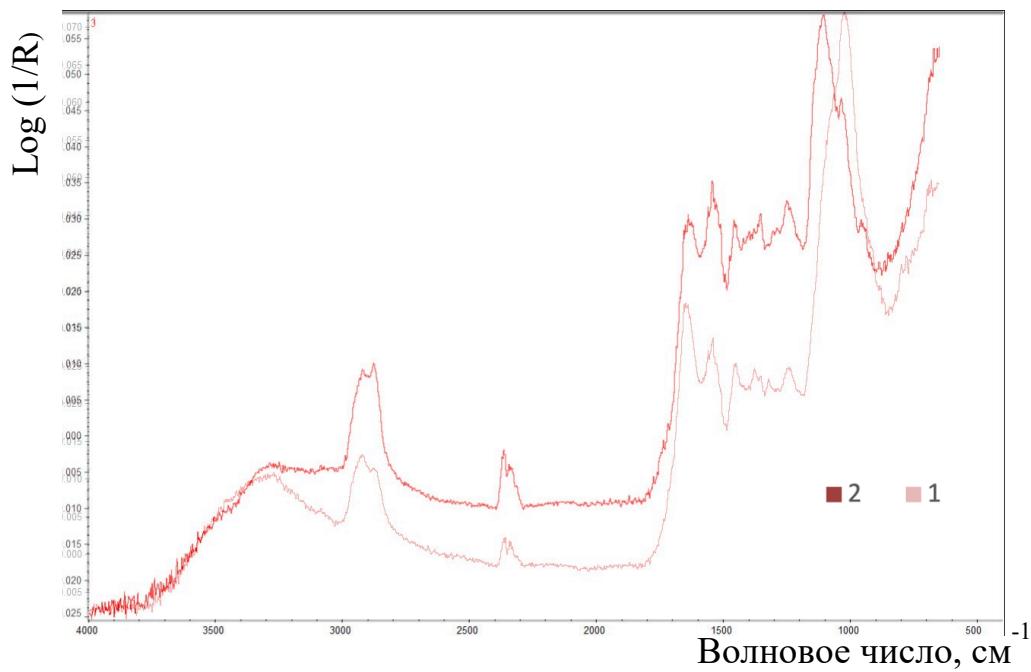


Рисунок 3.35 – Изображения ИК-спектра а.о. после консервации в АС, где 1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки; 2 – археологический образец из натуральной кожи после консервации в АС, с параметрами: водный раствор акриловой смолы – 5%

Третий этап консервационного процесса заключается в ВЧЕ плазменной обработке пониженного давления образцов с параметрами, описанными в Главе 3.1. На рисунках 3.36 – 3.39 представлены изображения ИК спектра образца а.о. после трехфазной обработки.

На рисунках 3.36 и 3.37 представлены изображения ИК спектра а.о. после трех этапов обработки. Исследование спектров а.о. после обработки в аргоне и воздухе, консервации в ПЭГ и плазменной обработке в пропан-бутане, не показало изменений химической структуры. Однако, пик в диапазоне волновых чисел, которые относятся к килородсодержащим группировкам, в частности гидроксильным группам органических кислот, становится менее интенсивным. К ним относится пик с волновым числом 3271 см<sup>-1</sup>, который содержится на изображении спектра контрольного образца (рис. 3.29) и образца после обработки в аргоне (рис. 3.36). В случае обработки воздухом пик не отмечен (рис. 3.37), что говорит о значительном уменьшении влаги в коже.

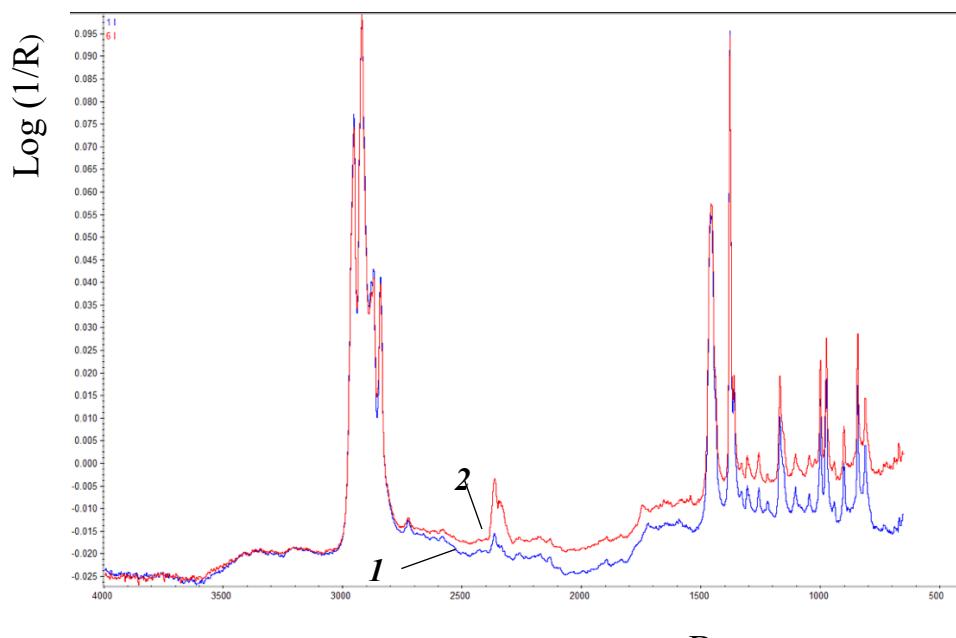


Рисунок 3.36 – Изображения ИК-спектра а.о. после трехфазной обработки, где

1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки;  
 2 – археологический образец из натуральной кожи после консервации в ПЭГ и двух типах ВЧЕ разрядов, с параметрами: 1) газ – Ar; Wp–500Вт; G–0,04г/с; P–20,7Па; t–5мин.; 2) газ – Ar + C3H8/C4H10 (70/30); Wp–700Вт; G–0,018г/с; P–21,9Па; t–5мин.

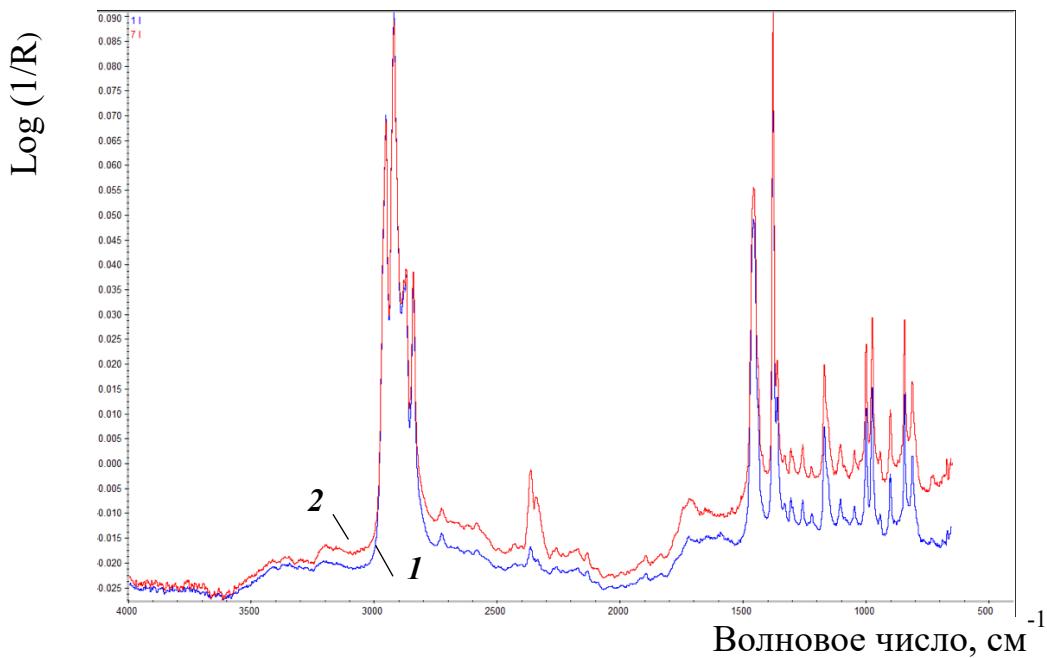


Рисунок 3.37 – Изображения ИК-спектра а.о. после трехфазной обработки, где

1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки;  
 2 – археологический образец из натуральной кожи после консервации в ПЭГ и двух типах ВЧЕ разрядов, с параметрами: 1) газ – Air; Wp–500Вт; G–0,04г/с; P–19,1Па; t–5мин.; 2) газ – Ar + C3H8/C4H10 (70/30); Wp–700Вт; G–0,018г/с; P–21,9Па; t–5мин.

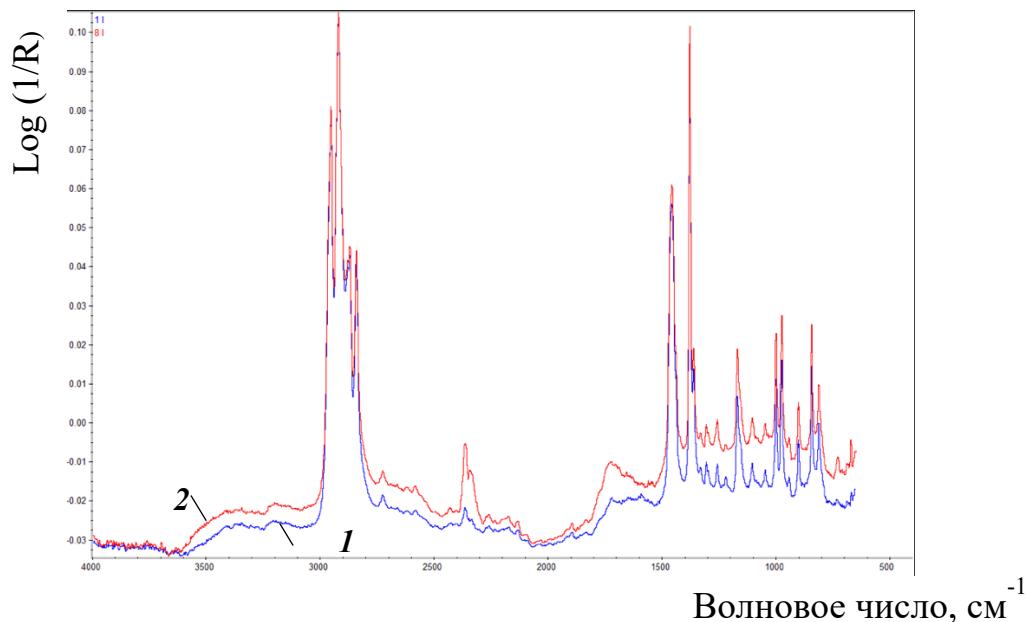


Рисунок 3.38 – Изображения ИК-спектра а.о. после трехфазной обработки,  
где

1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки;  
2 – археологический образец из натуральной кожи после консервации в АС и  
двух типах ВЧЕ разрядов, с параметрами: 1) газ – Ar; Wp – 500Вт; G –  
0,04г/с; Р – 20,7Па; t – 5мин.; 2) газ – Ar + C3H8/C4H10 (70/30); Wp – 700Вт; G –  
0,018 г/с; Р – 21,9Па; t – 5мин.

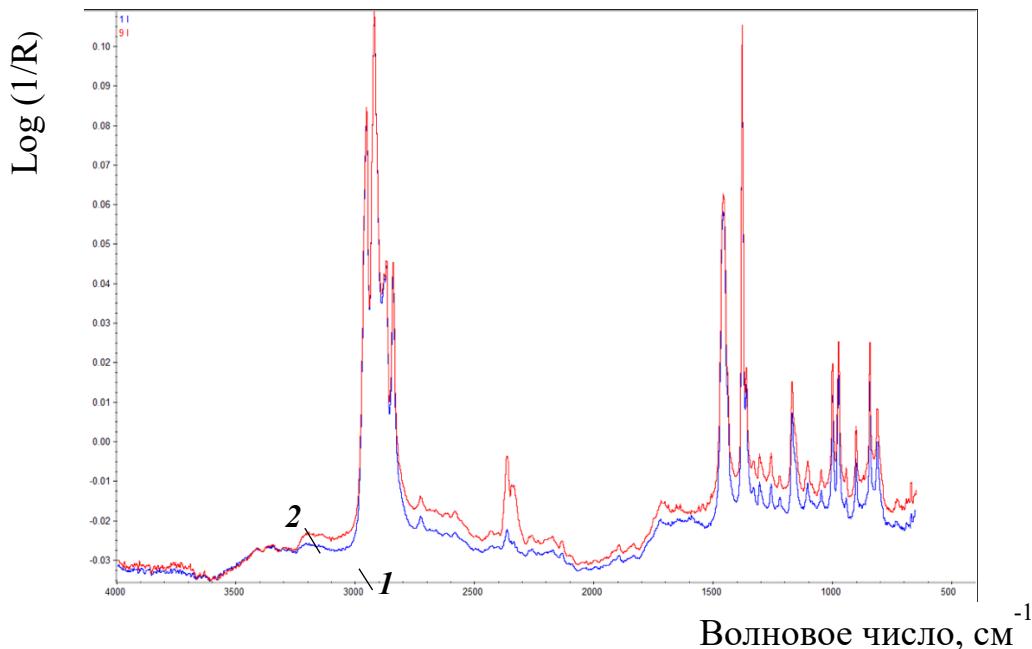


Рисунок 3.39 – Изображения ИК-спектра а.о. после трехфазной обработки,  
где

1 – археологический образец из натуральной кожи до обработки;  
2 – археологический образец из натуральной кожи после консервации в АС и  
двух типах ВЧЕ разрядов, с параметрами: 1) газ – Air; Wp – 500Вт; G – 0,04г/с; Р – 19,1Па; t – 5мин.; 2) газ – Ar + C3H8/C4H10 (70/30); Wp – 700Вт; G – 0,018г/с; Р – 21,9Па; t – 5мин.

На рисунках 3.38 и 3.39 представлены изображения ИК спектра а.о. после трех этапов обработки. Исследование спектров а.о. после обработки в аргоне и воздухе, консервации в АС и плазменной обработке в Ar + пропан-бутане, не показало изменений химической структуры. Идентичное (рис. 3.36-3.37) снижение пиков, которые относятся к кислородсодержащим группировкам.

Исходя из проведенного исследования структуры и состава археологических объектов из натуральной кожи можно сделать вывод, что на всех этапах консервационной обработки взаимодействие с дермой происходит на физическом уровне. Консерванты применяемые в исследовании не имеют химических связей с образцами а.о.

### **3.3 Экспериментальное исследование устойчивости характеристик археологических объектов из натуральной кожи за счет применения потока низкоэнергетических ионов**

Долговременный и устойчивый эффект гидрофобизации материала археологических объектов, после ВЧЕ плазменной обработки пониженного давления, позволит артефактам сохранять стабильные физико-механические параметры в период постконсервационного хранения в условиях соблюдения температурно-влажностного режима [190]. Однако, учитывая, возможность отклонения от регламентированных норм, эффект гидрофобизации может выступать в качестве превентивной меры, обеспечивающей стабильное состояние сохранности памятника.

Нарушение или несоблюдение температурно-влажностного режима приводит к перепадам температуры и влажности, что в свою очередь влияет на изменение показателей гигиенических свойств, и как следствие физико-механических свойств а.о. К таким отклонениям можно отнести: экстренное отключение системы климат-контроля, сезонные изменения климата, транспортировка памятников.

С целью исследования устойчивости характеристик а.о. после модификации в ПНЭИ, создали условия, в которых образцы, оказались в среде с резкими перепадами температуры и влажности. После ВЧЕ плазменной обработки пониженного давления, с параметрами: газ – Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (70/30); W<sub>p</sub> – 700 Вт; G – 0,018 г/с; P – 21,9 Па; t – 5мин., образцы хранили в лабораторных условиях с параметрами: Т – 18-22 °С, относительная влажность – 50-60%; t – 60 суток (табл. 3.11). Далее образцы поместили в климатическую камеру для проведения испытаний на устойчивость к конденсирующейся влаге или «тропическому климату» – модель СН-300 с параметрами: Т – 30 °С, относительная влажность – 100%; t – 7 суток. После извлечения из климатической камеры образцы высушили, до постоянной массы в лабораторных условиях с параметрами: Т – 18-22 °С, относительная влажность – 50-60%; t – 7 суток.

Для оценки устойчивости характеристик археологических объектов из натуральной кожи после применения потока низкоэнергетических ионов рассматривали следующие параметры описанные выше. Для сравнения описанных выше характеристик выбрали археологические образцы до и после испытаний на устойчивость в климатической камере, условия обработки и хранения приведены в таблице 3.13.

Критерием оценки сохранения гидрофобного эффекта выбрали показатель времени впитывания поверхностью капли воды и краевой угол смачивания. На рисунках 3.40 – 3.44 изображены капли воды нанесенные на поверхность археологических образцов из натуральной кожи после проведения экспериментального испытания устойчивости характеристик, согласно таблице 3.13. Гидрофобный эффект после плазменной обработки сохраняется на образцах 3 и 4 после проведения испытаний на устойчивость характеристик в климатической камере. Однако, снижается на 1% у 3 образца и на 3,4% у 4 образца. Образцы 1 и 2, законсервированные в полиэтиленгликолях, имеют ярко выраженные гидрофильные свойства. Гидрофильность увеличивается после испытаний на 16% у образца 1 и на

7,8% у образца 2. Результаты исследования приведены в таблице 3.14. Эффект усиления гидрофильности поверхности дермы, создается за счет природы консерванта – ПЭГ, который является гидрофильным и притягивает влагу из окружающей среды. Снижение гидрофобности у образцов, законсервированных в акриловой смоле несущественный, что подтверждается временем впитывания поверхностью капли воды.

Таблица 3.13 – Условия обработки и хранения археологических образцов

Образец	Консервационная обработка	Хранение после консервации	Испытание на устойчивость
1 – Ar/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1 этап. ВЧЕ плазменная обработка в аргоне (режим 1 в табл.3.7); 2 этап. Консервация полиэтиленгликолями; 3 этап. ВЧЕ плазменная обработка в аргоне и пропан-бутановой смеси (режим 3 в табл.3.7).		
2 – Air/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1 этап. ВЧЕ плазменная обработка в воздухе (режим 2 в табл.3.7); 2 этап. Консервация полиэтиленгликолями; 3 этап. ВЧЕ плазменная обработка в аргоне и пропан-бутановой смеси (режим 3 в табл.3.7).	T – 18-22°C, относительная влажность – 50-60%; t – 60 суток.	Климатическая камера: T – 30°C, относительная влажность – 100%; t – 7 суток. Сушка: T – 18-22°C, относительная влажность – 50-60%; t – 7 суток.
3 – Ar/ПЭГ/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1 этап. ВЧЕ плазменная обработка в аргоне (режим 1 в табл.3.7); 2 этап. Консервация акриловой смолой; 3 этап. ВЧЕ плазменная обработка в аргоне и пропан-бутановой смеси (режим 3 в табл.3.7).		
4 – Air/AC/Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1 этап. ВЧЕ плазменная обработка в воздухе (режим 2 в табл.3.7); 2 этап. Консервация акриловой смолой; 3 этап. ВЧЕ плазменная обработка в аргоне и пропан-бутановой смеси (режим 3 в табл.3.7).		



Рисунок 3.40 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность образца 1 – Ar/ПЭГ/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (табл. 3.13)

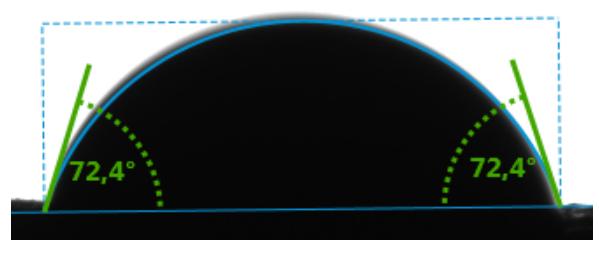


Рисунок 3.41 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность образца 2 – Air/ПЭГ/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (табл. 3.13)

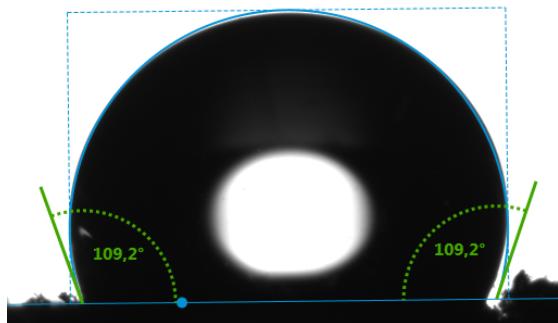


Рисунок 3.42 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность образца 3 – Ar/ПЭГ/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (табл. 3.13)

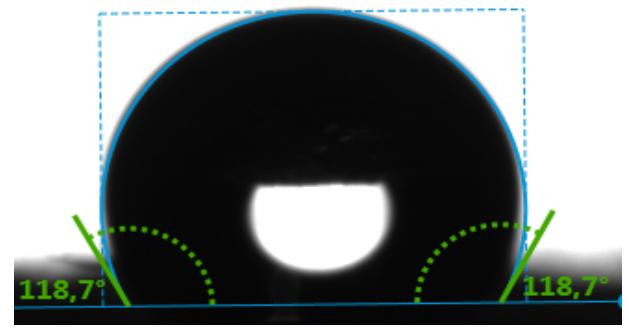


Рисунок 3.44 – Изображение капли воды нанесенной на поверхность образца 4 – Air/AC/Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (табл. 3.13)

Установлено, что модификация в ПНЭИ придает поверхности а.о. законсервированным в АС высокую степень гидрофобности. Образцы после процесса консервации в водном растворе акриловой смолы и плазменных обработок приобретают более стабильную гидрофобизацию поверхности, что делает их более устойчивыми к изменениям температуро-влажностного режима. Показатели паро-(влаго)обменных свойств, всех образцов а.о. незначительно изменяются после испытания устойчивости характеристик, что говорит о том, что ВЧЕ плазменная обработка позволяет придать защитные свойства а.о.

Таблица 3.14 – Значения показателей качества влагообменных процессов археологических образцов из натуральной кожи до и после испытания устойчивости характеристик

Наименование показателя	До испытаний на устойчивость				После испытаний на устойчивость			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Краевой угол смачивания, °;	80,0	78,1	110,2	122,8	67,7	72,4	109,2	118,7
Время впитывания капли, мин.	15	15	26	27	10	15	26	26
Паропроницаемость, %	6,05	5,18	5,77	3,95	6,10	5,25	5,67	3,83
Пароемкость, мг/см <sup>2</sup>	4,63	4,44	3,96	2,72	4,59	4,47	3,89	2,69
Гигроскопичность, %	2,97	3,18	2,23	2,54	2,87	3,20	2,15	2,36
Влагоотдача, %	1,46	-11,83	2,47	2,68	1,44	-10,87	2,39	2,64

Результаты исследования физико-механических характеристик свойств археологических объектов из кожи до и после испытания устойчивости характеристик представлены в Таблице 3.5.

Физико-механические характеристики образцов, после проведения испытания на устойчивость характеристик, повышаются (табл.3.15). Увеличение температуры сваривания характеризуется повышением предела прочности на разрыв. Таким образом у образцов 3 и 4, законсервированных в АС значение показателя прочности на разрыв, после нахождения в климатической камере и сушки выше на 35% и 11%, чем у тех же образцов до испытания. Образцы обработанные в ПЭГ показывают повышение предела прочности на 3% для образца 1 и на 20% для образца 2. Изменение показателя предела прочности на разрыв показано на рисунке 3.45. Такие изменения физико-механических характеристик образцов не связаны с разницей плазмообразующих газов на первом этапе обработки.

Таблица 3.15 – Значения показателей качества физико-механических археологических образцов из натуральной кожи до и после испытания устойчивости характеристик

Наименование показателя	До испытаний на устойчивость				После испытаний на устойчивость			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Температура сваривания, °C	70	65	74	70	72	68	76	74
Относительное удлинение, %	32,43	41,40	27,62	19,55	30,72	16,29	21,62	34,43
Предел прочности на разрыв, 10 МПа	9,98	6,91	9,48	8,77	10,31	8,72	14,73	9,89
Размер малой поры, мкм	0,38	0,26	0,19	0,08	0,20	10,33	17,21	21,43
Размер средней поры, мкм	1,56	1,18	1,11	1,09	1,36	0,16	1,35	3,07
Размер большой поры, мкм	8,87	22,10	11,21	8,94	6,63	0,16	1,74	30,40

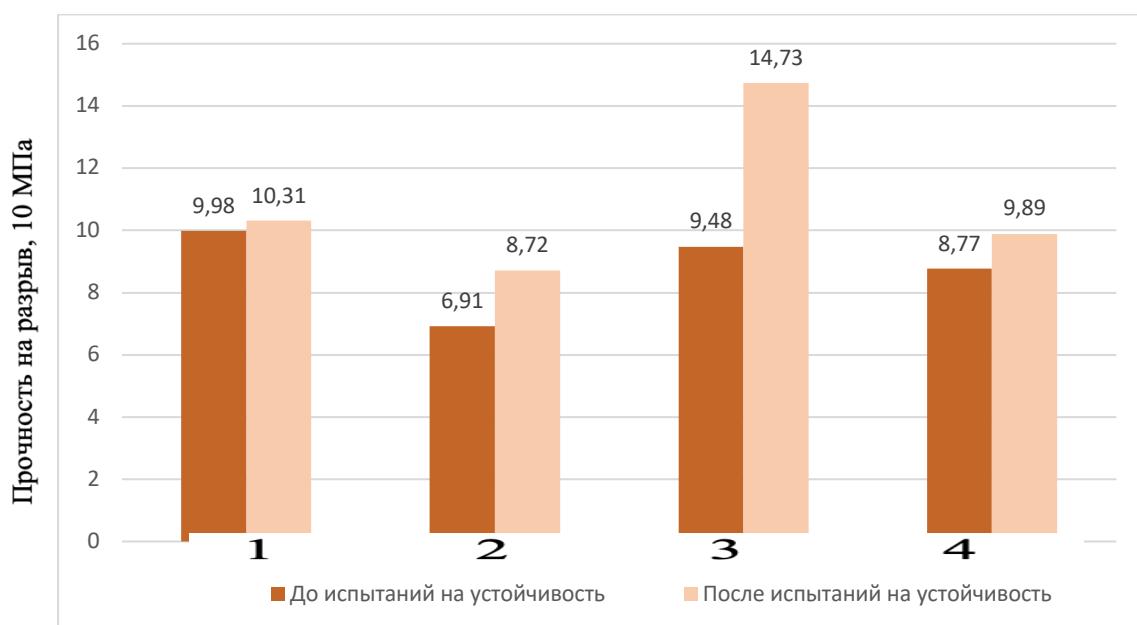


Рисунок 3.45 – Диаграмма изменения показателя значения прочности на разрыв а.о. до и после испытания устойчивости характеристик

### 3.4 Выводы

Органолептический осмотр а.о. из кожи законсервированные в АС после трехэтапной обработки не выявил изменений внешнего вида образцов. А.о. имеют темно-коричневый цвет. Деформации связанные с периодом бытования и залегания в почве сохранены. Образцы приобрели эластичность.

В результате проведенных экспериментальных исследований влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики археологических объектов из натуральной кожи перед процессом консервации установлено, что ВЧЕ плазменная обработка пониженного давления приводит к гидрофилизации объема кожи. Модифицированные в плазме аргона и воздуха образцы а.о. имеют пониженные физико-механические характеристики, и более высокую пористость, что подтверждается разволокнением кожи, за счет достаточно высокой энергии рекомбинации плазмообразующего газа. Обработка с целью придать образцу гидрофильтральных свойств, позволит сократить время процесса консервации на 85%.

Исследование изменения характеристик археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации в зависимости от консерванта, выявило негативное влияние полиэтиленгликолей на физико-механические характеристики а.о. Гидрофильтральные свойства ПЭГ-ов проявляются в законсервированных образцах, не только способностью притягивать пары воды, но и впитывать воду поверхностью объекта, что приводит к изменениям структуры дермы в период хранения. Консервация полиэтиленгликолями делают кожу пластичнее на 50%, чем консервация акриловой смолой, однако при этом механическая прочность ниже на 50%. АС в свою очередь придает образцу гидрофобные свойства, за счет заполнения межволоконных пространств, что приводит к уменьшению пористости на 20%. Анализ ИК спектров археологических образцов, после процесса консервации показал, что оба консерванта химически не взаимодействуют с кожевенным материалом.

В результате исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации в АС установлено, что модификация в потоке низкоэнергетических ионов приводит к гидрофобизации, при одновременном увеличении гигиенических показателей кожи. Такой эффект придает улучшенные защитные свойства образцам из а.о. Однако, образцы законсервированные в ПЭГ проявляют гидрофильные свойства, что связано с природой полиэтиленгликолей. Исследование устойчивости характеристик археологических объектов из натуральной кожи за счет применения потока низкоэнергетических ионов показало, что в условиях нестабильного температурно-влажностного климата модифицирование в плазме аргон – пропан-бутан образцы приобретают механическую прочность, и увеличивают пластичность. Однако, образцы законсервированные в АС сохраняют гидрофобные свойства.

## Глава 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОНСЕРВАЦИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ И АКРИЛОВОЙ СМОЛЫ

В четвёртой главе представлена разработанная технология консервации а.о. из кожи с применением акриловой смолы и модификацией в ПНЭИ перед и после процесса консервации [191-194].

### 4.1 Разработка технологии модификации археологических объектов из натуральной кожи перед процессом консервации с применением потока низкоэнергетических ионов.

Технология базируется на экспериментальных данных влияния ВЧЕ плазменной обработки на гидрофильные свойства археологических объектов из кожи. Модификация а.о. в ПНЭИ до процесса консервации приводит к разволокнению дермы образца, очистке почвенных загрязнений объема кожи, что в свою очередь приводит к сокращению времени консервации и повышении её эффективности.

С целью гидрофилизации а.о. из кожи отобраны объекты невысокой художественной ценности, обнаруженные в процессе археологических раскопок «Татарской слободки» (Государственный историко-архитектурный и художественный музей-заповедник «Остров-град Свияжск», Республика Татарстан, Россия.) Порядок подготовки образцов и характеристика археологических объектов (табл. 2.5 – 2.6) приведена во 2 Главе. Все процессы и операции проводили согласно технологическим процессам, представленным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Технологический процесс получения археологических объектов из натуральной кожи с улучшенными гидрофильтрными характеристиками

№ п/п	Наименование операции	Оборудование	Описание процесса или операции	Точки контроля
1.	Подготовка археологического объекта			
1.1	Механическая очистка	Щетинная кисть		Органолептический осмотр
1.2	Водная очистка	Ультразвуковая ванна UZV-3030.4-T.	$t = 15\text{мин.};$ $T_{\text{const.}} = 20^\circ\text{C};$ водный раствор обратимого ПАВ.	Органолептический осмотр
1.3	Промывка	Ультразвуковая ванна UZV-3030.4-T.	$t = 15 \text{ мин.};$ $T_{\text{const.}} = 20^\circ\text{C};$ дистиллированная вода.	Органолептический осмотр
1.4	Сушка	–	$t = 24 \text{ часа};$ $T = 18-22^\circ\text{C},$ относительная влажность – 50-60%; фильтровальная бумага.	Определение постоянной массы образца
2.	ВЧЕ плазменная обработка	Плазменная вакуумная установка	$t = 5\text{мин.};$ газ – Ar; $W_p = 500\text{Вт};$ $G = 0,04\text{г/с};$ $P = 20,7\text{Па.}$	Краевой угол смачивания $\theta < 90^\circ$
3.	Консервация			
3.1	Обработка консервантом	–	$t = 120 \text{ мин.};$ водный раствор акриловой смолы – 5%.	Краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$
3.2	Сушка	–	$t = 24 \text{ часа};$ $T = 18-22^\circ\text{C},$ относительная влажность – 50-60%; фильтровальная бумага.	Определение постоянной массы образца

Технология базируется на традиционных, принятых в реставрационном сообществе, подготовительных операциях: механическая и водная очистка. Для проведения консервации наиболее эффективно и в короткие сроки перед консервационным процессом введена модификация объекта в ПНЭИ с целью гидрофилизации объема дермы. Данные экспериментального исследования установили, что такой тип модификации приводит к значительному увеличению показателя пористости и снижению прочности, что приводит к дополнительной объемной очистке и уменьшению времени жидкостных процессов. Обработка в потоке низкоэнергетических ионов археологических образцов, позволяет понизить показатель краевого угла смачивания на 37 % и составляет  $85^\circ$ . Этот эффект приводит к сокращению времени консервации на 85%.

#### **4.2 Разработка технологии модификации археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации с применением потока низкоэнергетических ионов.**

Технология базируется на экспериментальных данных влияния ВЧЕ плазменной обработки на гидрофобные свойства археологических объектов из кожи. Модификация а.о. в ПНЭИ после процесса консервации приводит к замедлению влаго-обменных процессов объекта с окружающей средой, что приводит к стабильному состоянию сохранности а.о. после консервации и делает объекты менее восприимчивыми к изменениям температурно-влажностного режима.

Перед модификацией в потоке низкоэнергетических ионов образцы прошли подготовительные операции, модификацию в ПНЭИ перед консервацией в водном растворе акриловой смолы, параметры обработки представлены в таблице 4.1. Все процессы и операции проводили согласно технологическому процессу, представленному в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Технологический процесс получения археологических объектов из натуральной кожи с улучшенными гидрофобными характеристиками

№ п/п	Наименование операции	Оборудование	Описание процесса или операции	Точки контроля
1.	ВЧЕ плазменная обработка	Плазменная вакуумная установка	газ – Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (70/30); W <sub>p</sub> – 700Вт; G – 0,018г/с; P – 21,9Па; t – 5мин.	Краевой угол смачивания θ>90°
2.	Стабилизация	–	T – 18-22°C, относительная влажность – 50-60%; уровень освещенности – не выше 50 ЛК; t – 60 суток.	Определение постоянной массы образца

За основу предлагаемой технологии принята технологическая схема получения кож с повышенными гидрофобными характеристиками. Исходя из экспериментальных данных, установили, что внедрение ВЧЕ плазменной обработки после процесса консервации а.о. приобретает новое сочетание свойств: уменьшение пористости с одновременным увеличением прочности и показателя краевого угла смачивания. Обработка в потоке низкоэнергетических ионов археологических образцов, приводит к стабилизации состояния сохранности объекта, что придает улучшенные защитные свойства образцам из а.о. в процессе хранения в условиях нестабильного температурно-влажностного климата.

Для получения археологических объектов с повышенными защитными свойствами разработана технология, включающая применение водного раствора АС и модификации в ПНЭИ, блок-схема технологического процесса получения которой представлена на рисунке 4.1. Опытные а.о. из кожи, выработанные по технологическим процессам, представленным в таблицах 4.1 и 4.2 обладают более высокими прочностными характеристиками, при этом остаются пластичными и приобретают защитные свойства, по сравнению с необработанными образцами.

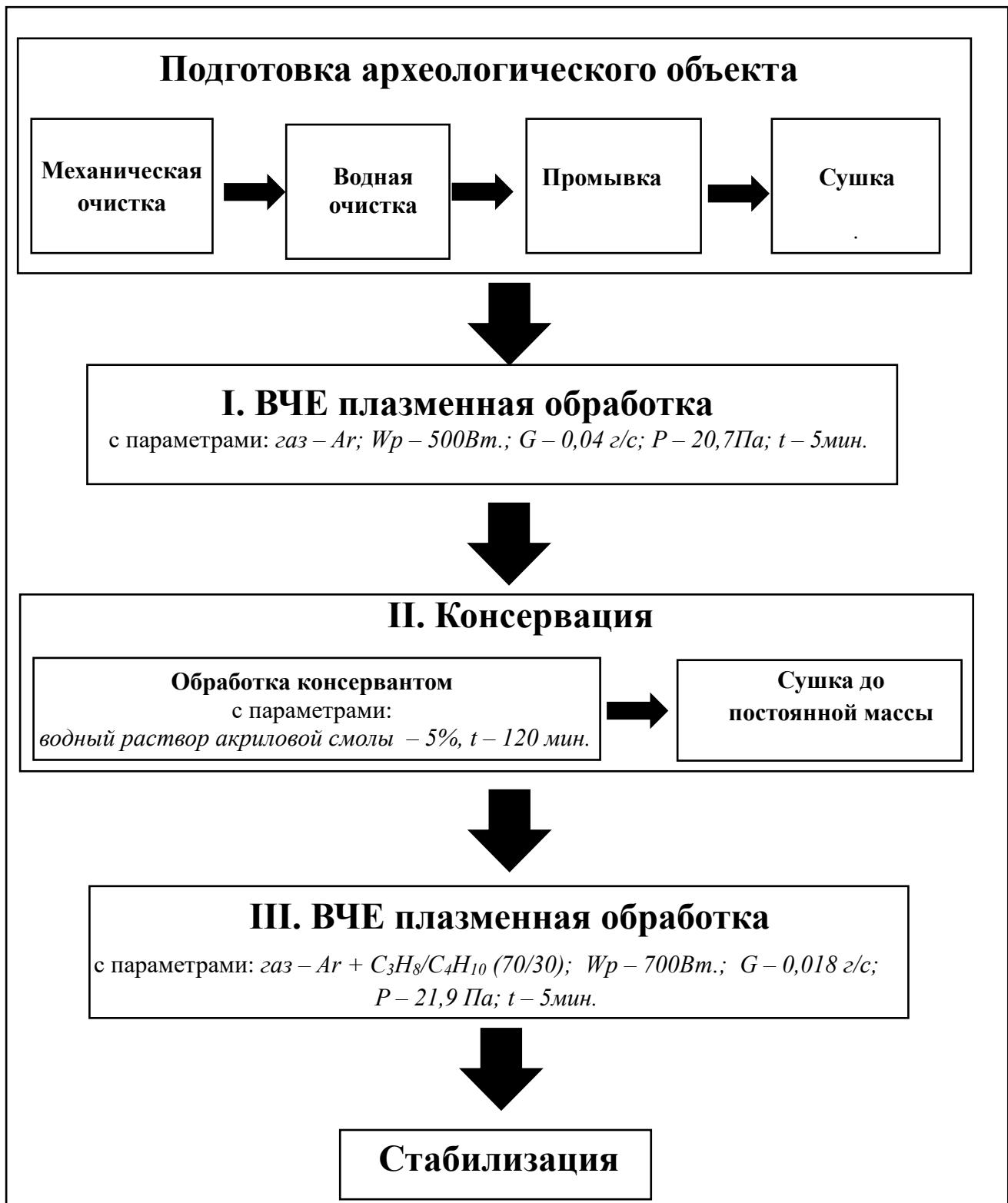


Рисунок 4.1 – Блок-схема технологии получения археологических объектов с повышенными защитными свойствами, включающая применение раствора акриловой смолы и неравновесной низкотемпературной плазмы

Сравнение показателей качества контрольных и законсервированных образцов, выработанных по разработанной методике, представлено в таблице 4.3.

Анализ результатов показывает, что трехэтапная обработка археологических образцов приводит к повышению предела прочности при растяжении на 35%, и уменьшению пористости на 52%, что подтверждается увеличением температуры сваривания на 25% и составляет 74 °С после обработки. После плазменного воздействия на образцах создается устойчивый во времени гидрофобный слой. Данное явление подтверждается повышением показателей краевого угла смачивания на 10% и впитываемости на 22%. Показатели паро-влагообменных процессов уменьшается влагоотдача на 7%, и увеличивается паропроницаемость на 29 %.

Таблица 4.3 – Показатели качества контрольных и законсервированных образцов, выработанных по разработанной методике

Наименование показателя	Контрольный образец до консервации	Образец после трехэтапной обработки
Краевой угол смачивания, °;	137,2	110,2
Паропроницаемость, %	4,6	5,7
Влагоотдача, %	3,0	2,4
Температура сваривания, °С	57	74
Относительное удлинение, %	23,1	27,6
Предел прочности на разрыв, 10МПа	7,1	9,4
Пористость, %	23,5	38,9

Технология получения археологических объектов из натуральной кожи с улучшенными защитными и физико-механическими характеристиками внедрена на ООО «Кожевник» (Приложение 1). Общий экономический эффект от внедрения данной технологии составляет 1 426 863,00 рублей в год (Приложение 1).

### 4.3 Технико-экономическое обоснование процесса реставрации археологических объектов из натуральной кожи

В результате применения трёхэтапной обработки археологических объектов из кожи включающая применение раствора акриловой смолы и неравновесной низкотемпературной плазмы, позволило сократить время консервации на 85%.

Технико-экономическое обоснование эффективности трехэтапной обработки базируется на расчете экономического эффекта, полученного при уменьшении времени обработки в водном растворе консерванта.

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты предложены для решения задач, стоящих перед научной реставрацией. В результате внедрения данной технологии в реставрационный процесс, время затрачиваемое на восстановление одной единицы культурного наследия сокращается в 4 раза. Эффект рассчитывался относительно классического метода с применением полиэтиленгликоид описанный в Главе 1, занимающего 12 месяцев, и разработанной технологии, занимающей 3 месяца трудозатрат. Так как консервация археологического объекта – процесс, который является частью трудовых обязанностей консерватора-реставратора (реставратора, научного сотрудника, сотрудника фондового хранения и т.п.), исходим из времени затрачиваемого на объект ежедневно, в течении 5 дневной рабочей недели. К консервационным работам так же относят: фотофиксацию в процессе реставрации, ежедневный осмотр, шерфование бахтармы при необходимости. Трудозатраты на процесс консервации объекта – 2 часа ежедневно на протяжении 3 месяцев.

Расходы на оплату труда (РОТ в расчёте на 2 часа), рассчитывается по формуле:

$$\text{РОТчас} = \text{ПЧст.} \times \text{РЧ}, \quad (4.10)$$

где *РОТчас* – оплата труда, руб.;

*ПЧст.* – ставка почасовой оплаты, руб./час.;

*РЧ – количество рабочих часов.*

Таким образом расходы на оплату труда консервационного процесса в течении месяца рассчитываются по формуле:

$$РОТмес. = (РЧст. \times РЧ) \times РД, \quad (4.11)$$

где *РОТмес.* – оплата труда, руб.;

*РЧ – количество рабочих часов;*

*РД – количество рабочих дей.*

и равны:  $РОТ = (250 \times 2) \times 31 = 15\ 500,00$  руб.

Таким образом расходы на оплату труда процесса консервации, проведенному по классической технологии с применением полиэтиленгликолей в течении 12 месяцев составляет:

$$РОТ_{12} = 15\ 500 \times 12 = 186\ 000,00 \text{ руб.}$$

Полный цикл консервации с применением акриловой смолы и ВЧЕ плазменной обработки занимает 3 месяца.

$$РОТ_3 = 15\ 500 \times 3 = 46\ 500,00 \text{ руб.}$$

В определении экономического эффекта не учтены затраты на опытную плазменную обработку археологических изделий из кожи на ВЧЕ установке, находящуюся на предприятии ООО «Кожевник», где осуществлено внедрение результатов докторской диссертации. Обработка опытного образца осуществлена в рамках докторской диссертации. Так же в расчет не входят транспортные расходы от места постоянного хранения объекта до места обработки и обратно. Страховые взносы в данном случае не рассматриваются, так как объект входит в частную коллекцию и обладает низкой научной и культурной ценностью. Страховая стоимость музейного предмета рассчитывается исходя из его рыночной стоимости на дату заключения договора страхования, а также на основе решения уполномоченного органа музея, например, экспертной фондовско-закупочной комиссии. Расчет затрат на консервационно-реставрационные работы рассчитывается согласно, смете в Приложении 1,2 [78].

Необходимое количество консерванта определяли по относительному расходу для консервации одной единицы изделия площадью 14,00 кв.дм. Водную обработку проводили в 4,5 литрах раствора, для полного погружения объемного объекта. Стоимость каждого консерванта представлена в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Стоимость консервантов для проведения процесса консервации, согласно, смете Приложение 1

Наименование производителя	Ед. изм	Кол-во	Цена за 1кг, руб.	Стоимость, руб.
Акриловая дисперсия DRASIL Lp	кг	0,625	1790,00	1119,00
ПЭГ-400	кг	2,925	530,00	1550,00
ПЭГ-1500	кг	0,675	615,00	415,00

Таким образом суммарные затраты на консервационную программу для 1 ед.хр. археологического объекта из кожи с использованием полиэтиленгликолей и двухэтапной ВЧЕ плазменной обработки + акриловая смола представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Суммарные затраты на консервационную программу с применением полиэтиленгликолей и двухэтапной ВЧЕ плазменной обработки + акриловая смола

Статья расходов	Классическая технология	Разработанная технология
Сметный расчет, руб.	17 495,00	15 155,00
Оборудование и материалы, руб.	1965,00	1119,00
Расходы на оплату труда, руб.	186 000,00	46 500,00
ИТОГО	205 460,00	62 774,00

Таким образом экономический эффект от внедренной технологии консервации археологических объектов из кожи сокращает затраты на консервацию 10 ед.хр археологических объектов из кожи до 63% и составляет 1 426 863,00 рублей. Эффективность трудовых ресурсов возрастает не менее чем в 3 раза. Созданные технологические процессы

внедрены в промышленное производство ООО «Кожевник» (Приложение 3) и ГИАХМЗ «Остров-град Свияжск» (Приложение 4).

#### **4.4 Выводы**

Экспериментально установлено, что образцы обработанные по предложенной технологии показывают повышение гигиенических и физико-механических показателей кожи. Такой эффект позволяет археологическому образцу приобрести улучшенные защитные свойства, что обеспечит стабильное состояние сохранности в процессе хранения в условиях нестабильного температурно-влажностного климата.

Выявлено, что технология консервации археологических объектов из кожи с применением ВЧЕ плазменной обработки позволит сократить время проведения пропитки в 4 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что археологический объект из натуральной кожи, выделанный в XII-XIII вв. является принципиально другим материалом по своим характеристикам, чем кожа, произведенная в XXI веке, обладающий повышенной хрупкостью, деградацией жировых и дубильных веществ, замещенных на неорганические фосфаты и титан.

2. Экспериментально установлено, что модификация археологических объектов из кожи перед процессом консервации в потоке низкоэнергетических ионов приводит к гидрофилизации: краевой угол смачивания – 64,7°; время впитывания капли – 5 мин.

3. Определены физико-механические характеристики археологических объектов до и после процесса консервации в водном растворе ПЭГ и установлено негативное влияние полиэтиленгликолей на археологические объекты в период хранения, выраженное в структурных изменениях, увеличении пластичности до 77 %, снижении температуры сваривания на 4-5% и прочности до 49 %.

4. Впервые применено альтернативное средство консервации, представляющее из себя – 5% водный раствор акриловой дисперсии с параметрами консервационной обработки: акриловая дисперсия – 5 %,  $t = 120$ мин., сушка в естественных условиях  $t = 480$ мин, при этом образец приобретает гидрофобные свойства: краевой угол смачивания – 108,9°; время впитывания капли – 21 мин. Консервант заполняет межволоконные пространства в дерме, что приводит к уменьшению пористости до 20% и увеличении температуры сваривания на 7-9 %. Установлено, что состав археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации в водном растворе акриловой дисперсии остается неизменным, взаимодействие консерванта с дермой на химическом уровне не происходит.

5. Впервые экспериментально установлено, что модификация в потоке низкоэнергетических ионов археологических объектов после процесса консервации в водном растворе акриловой дисперсии, приводит к

стабилизации состояния сохранности объекта. Однако, эффекты, возникающие в данной коже при взаимодействии потока низкоэнергетических ионов, существенно отличаются от результатов воздействия ВЧЕ плазменной обработки на современную кожу, а именно:

- 1) не происходит усреднение пор в археологических образцах;
- 2) показатель предела прочности на разрыв снижается при обработке в газах аргоне на 11% и воздухе на 9%, относительное удлинение уменьшается в аргоне на 11% и в воздухе на 19%.

Существенно улучшены защитные свойства образцов из археологических объектов в процессе хранения в условиях нестабильного температурно-влажностного режима, в отличии от объектов законсервированных в полиэтиленгликоле.

6. Разработана технология консервации археологических артефактов из кожи, стабильных к изменениям температурно-влажностного режима и с улучшенными физико-механическими характеристиками, обработанные водным раствором акриловой дисперсии и воздействием плазменной ВЧЕ обработки. Параметры обработки:

**1 этап**, ВЧЕ плазменная обработка: газ – Ar; W<sub>p</sub> – 500Вт; G – 0,04 г/с; P – 20,7 Па; t – 5 мин.

**2 этап**, консервация: водный раствор акриловой с дисперсии – 5 %, t – 120мин., сушка в естественных условиях t – 480 мин.

**3 этап**, ВЧЕ плазменная обработка: газ – Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (70/30); W<sub>p</sub> – 700 Вт; G – 0,018 г/с; P – 21,9 Па; t – 5мин.

Результаты диссертационных исследований применимы к археологическим объектам из кожи со схожим состоянием сохранности. Теоретические выводы, полученные в исследовании, помогут в понимании процессов происходящих при консервации археологических объектов, в изучении процессов, происходящих в процессе постреставрационного хранения, что в свою очередь может применяться при реставрации археологических предметов из натуральной кожи.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

а.о.	— археологический объект
КРС	— крупный рогатый скот
МНС	— мелкий рогатый скот
ВЧ	— высокочастотный
ННТП	— неравновесная низкотемпературная плазма
ПНЭИ	— поток низкоэнергетических ионов
ИК	— инфракрасный
УФ	— ультрафиолетовый
Е	— уровень освещенности
ВМС	— высокомолекулярные соединения
ВЧЕ	— высокочастотный емкостной
ПЭГ	— полиэтиленгликоль
АС	— акриловая смола
к.м.	— конфокальная микроскопия
с.н.ж.в.	— содержание несвязанных жировых веществ
А	— паропроницаемость
$A_{wv}$	— пароемкость
Г	— гигроскопичность
В	— влагоотдача
Тсв.	— температура сваривания
Т	— температура
$\phi$	— относительная влажность воздуха
USB	— Universal Serial Bus
Н	— намокаемость
П	— пористость
$\sigma$	— предел прочности при растяжении 10 МПа
$\varepsilon$	— относительное удлинение
W <sub>р</sub>	— мощность разряда

G	— расход газа
P	— давление
f	— частота генератора
t	— время обработки
T	— время процесса
C	— концентрация раствора
S	— площадь
pH	— кислотность
$\theta$	— краевой угол смачивания

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешин, А.Б. Реставрация памятников истории и искусства в России в XIX-XX веках. История, проблемы: Учебное пособие / А.Б. Алешин, Ю.Г. Бобров, Н.Г. Брегман // – М.: Академический Проект, Альма Матер. – 2008. – 608 с.
2. Алешин, А.Б. Реставрация станковой масляной живописи в России / А.Б. Алешин // – Л.: Художник РСФСР, 1989. – 160 с.
3. Брегман, Н.Г. Реставрация и технико-технологические исследования полихромной скульптуры / Н.Г. Брегман // Реставрация памятников истории и культуры: Обзор. информ. – 1980. – №3. – С. 35-37.
4. Вздорнов, Г. И. История открытия и изучения русской средневековой живописи, XIX век: монография / Г.И. Вздорнов. – М.: Искусство, 1986. – 384с.
5. Грабарь, И.Э. О древнерусском искусстве / И.Э. Грабарь – М.: Наука, 1966. – 388 с.
6. Международная хартия по реставрации памятников и достопримечательных мест (Венецианская хартия). – Текст: электронный // docs.cntd.ru: [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/901756982> (дата обращения: 24.06.2025).
7. Голубцова, М.Ф. Опыт применения взбитого и высушенного белка куриного яйца к изготовлению керамического клея // Материалы по методологии археологической технологии, издаваемые Институтом Археологической Технологии / Гос. Акад. Истории Материала. Культуры. – Л.: Государственная Академия Истории Материальной Культуры. Вып. 12: Новые работы Института Археологической Технологии в области реставрации различных материалов / под общ. ред. М.В. Фармаковского. – 1929. С. 38-42.
8. Фармаковский, М.В. Консервация и реставрация музеиных коллекций / М.В. Фармаковский. – Ком-т по делам куль.-просвет. учреждений при

Совете Министров РСФСР. Науч.-иссл. ин-т краевед. и музейной работы. – Москва : тип. «Кр.печатник», 1947. – 144 с.

9. Синицына, Н.П. Реставрация кожаных предметов археологического происхождения / Н.П. Синицына, Н.В. Соломатина // Интеграция археологических и этнографических исследований: сборник научных трудов / Отв. ред. Н.А. Томилов, М.Л. Бережнова, С.Н. Корусенко, Р.С. Хакимов. Ч.1. – Казань: ИИ Марджани АНРТ; Иркутск-Омск. – 2010. – С. 405-410.
10. Децина, А.Н. Теория мягких косметологических воздействий. Современная косметология / А.Н. Децина – Новосибирск. – 2001. – 505 с.
11. Румянцев, Е.А. Один из способов консервации кожи / Е.А. Румянцев // КСИИМК – Вып.72. – М: АН СССР, 1958. – С.56-69.
12. Консервация и реставрация книг. Методические рекомендации / Сост. В.И. Стеблевский, Н.К. Николаева // Всесоюз. гос. б-ка иностр. лит. – Москва. – 1987. – 210 с.
13. Древние и современные культовые места Алтая / Алтай на перекрестке времен и смыслов. Вып. 2 // – Барнаул: Артика. – 2011. – 124 с.
14. Ушаков, С.Н. Поливиниловый спирт и его производные / С.Н. Ушаков – М.-Л.: Изд-во АН СССР. – 1960. – Т. 1. – 258 с.
15. Кирьянов, А.В. Реставрация археологических предметов / А.В. Кирьянов – Москва: АН, 1960. – С. 80-96.
16. Biek, Leo Archaeology and the Microscope / Leo Biek // – Лондон: Lutterworth Press. – 1963. – p.287.
17. Metodicy list kabinetu // – Muzejni praca prl Narodnium museu v Praze. – 1966. – P.23-24.
18. Рагуленко, С.А. Роль научной реставрации в сохранении культурного наследия (на примере спасательной реставрации уникальных предметов из музейных коллекций) / С.А. Рагуленко // Культурное наследие Северного Кавказа как ресурс межнационального согласия : Сборник научных статей по итогам VII международного научного форума, Геленджик, с. Кабардинка,

23–26 сентября 2021 года / Отв. ред. И.И. Горлова, редколлегия: Т.В. Коваленко, А.А. Гуцалов, Н.А. Костина, Е.Г. Саркисова. – Москва: Институт наследия. – 2023. – С. 380-390.

19. Стамболов, Т. Производство, износ и сохранение кожи. Обзор литературы по теоретическим аспектам и древним технологиям / Т. Стамболов // ICOM. Пленарное заседание. – Амстердам. – 1969. – 275 с.
20. Никитина, К.Ф. Опыт реставрации сухого археологического меха / К.Ф. Никитина, Т. А. Баранова // Сообщения Государственного Эрмитажа: Выпуск XXXVII – Л: Аврора. – 1973. – С. 78-79.
21. Швец, О.Л. Подбор метода консервации «великовозрастной» кожи (по материалам могильника Уландрык I) / О.Л. Швец // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. Материалы итоговой сессии института археологии и этнографии СО РАН. – 2013, т. XIX. – Новосибирск: Изд-во Института археологии и этнографии СО РАН: 2013. – С. 374-377.
22. Никитин, М.К. Химия в реставрации. Справочное пособие / М.К. Никитин, Е.П. Мельникова – Л. – Химия, 1990. – С. 264-268.
23. Кимеева, Т.И. Основы консервации и реставрации археологических и этнографических памятников / Т.И. Кимеева, И.В. Окунева – Кемерово: КемГУКИ. – 2009. – С. 150-166.
24. Карпеева, Е.В. Реконструкция и реставрация комплекса изделий из органики (мех, кожа, ткань) и бронзового зеркала из Пазырыкского кургана №6 курганной группы 42,43,44 / Е.В. Карпеева // Неотложная консервация археологических памятников и организация передвижной реставрационной лаборатории: тезисы к семинару. – Сургут. Екб.: «Тезис». – 2004. – 53 с.
25. Тупицына, В.А. Первичная консервация находок из кожи в полевых условиях археологических экспедиций / В.А. Тупицына // Интеграция археологических и этнографических исследований: сборник научных трудов. – Казань: ИИ Марджани АНРТ; Иркутск-Омск. – 2010. – С. 48–49.

26. Болгова, С.Р. Инструкция М.В. Фармаковского о борьбе с плесенью в Исаакиевском соборе / С.Р. Болгова // Музей. Памятник. Наследие. – 2024. – № 1(15). – С. 110-115.
27. Каракарова, И.А. Проблемы сохранности и реставрации этнографических памятников из меха и кожи. Реставрация палантина из утиных и беличьих шкурок / И.А. Каракарова // Проблемы реставрации памятников культуры и искусства: Материалы III рациональной научно-практической конференции, посвященной 15-летию Эрмитажной школы реставрации. – Екатеринбург: «Тетрис». – 2012. – С. 157-163.
28. Шарапова, И.С. К вопросу о материалах для реставрации документов, выполненных на кальке / И.С. Шарапова, Е.Л. Малачевская // Вестник архивиста. – 2016. – № 2. – С. 219-229.
29. Копейкин, М. Л. Современные практические методы консервации мокрого археологического дерева / М. Л. Копейкин // Вопросы подводной археологии. – 2020. – № 11. – С. 58-96.
30. Синицина, Н.П. Некоторые проблемы реставрации археологической кожи / Н.П. Синицина // Грабаревские чтения. – М.: Сканрус. – 2005. Вып. VI. – С. 118-128.
31. Сквайрс, А.М. (1986). Нежный корабль / А.М. Сквайрс // – Государственное управление технологическими изменениями. – Boston: Birkhäuser. – 1986. – 247 р.
32. Синицына, Е.С. Проблемы консервации и реконструкции кожаных изделий, предназначенных для хранения различных предметов / Е.С. Синицына // Вестник Сургутского государственного педагогического университета. – 2010. – № 4(11). – С. 42-48.
33. Левыкина, Т.А. Консервация и реконструкция археологических памятников из кожи (на примере реставрации обуви) / Т.А. Левыкина // Интеграция археологических и этнографических исследований: сборник

научных трудов. – Казань: Институт истории им. Ш. Марджани АН РТ; Иркутск-Омск. – 2010. – С. 352-357.

34. Кобко, В.В. Опыт реставрации эвенкийских сумок из мемориальной коллекции В.К. Арсеньева / В. В. Кобко. – Текст: электронный // <http://arseniev.org>: [сайт]. – URL: <http://arseniev.org/about-museum/research/publications/opyt-restavracii-evenkijskix-sumok-izmemorialnoj-kollekciij-v-k-arseneva/> (дата обращения: 24.06.2025).

35. Швец, О.Л. Консервация и реставрация археологических кожаных предметов из могильника Горноправдинского (ХМАО-Югра) / О.Л. Швец // Ханты-Мансийский автономный округ в зеркале прошлого. – Томск; Ханты-Мансийск: Изд-во ТГУ. – 2011. Вып. 9. – С. 311-323.

36. Кочкина, А. Ф. Погребальные калиги из Малорязанского могильника золотоордынского времени на Самарской Луке: проблемы реставрации и атрибуции / А. Ф. Кочкина, Т. А. Левыкина // Поволжская Археология. – 2015. – № 4(14). – С. 311-323.

37. Williams, E. Знакомство с прошлым: Археологическая коллекция колониального Вильямсбурга / E. Williams // American Institute for Historic Preservation. – Washington. – 2005. – Р. 72-80.

38. Цхай, А.А. Реставрация переплетной кожи. Проблема выбора материалов / А.А. Цхай // Художественное наследие. Исследования. Реставрация. Хранение. – 2023. – № 2(6). – С. 91-103.

39. Джаро, М. Музейная реставрация / М. Джаро // – Музейный реставрационный и методический центр. – 1976. – Т.3. – 344 с.

40. Cronin, J. M. Элементы археологической консервации / J. M. Cronin // London; New York. – 1990. – 328 с.

41. Peacock, E.E. Археологическая кожа, подвергшаяся водному разложению: обзор методов обработки, используемых в Витенском музее (Тронхейм) / E.E. Peacock // – Leather Wet and Dry. – London. – 2001. – 11 с.

42. Kite, M. Консервация кожи и сопутствующих материалов / M. Kite, R. Thomson // – London: Routledge. – 2006. – С. 248-257.
43. Smith, Wayne Кожа, археологические находки: консервация / C. Wayne Smith // Encyclopedia of World Archaeology. – New York. – 2014. – 462 с.
44. Курбатов, А.В. Кожевенное сырье, техническое обеспечение его выделки и сортамент кож средневековой Руси / А.В. Курбатов // Stratum Plus. Археология и культурная антропология. – 2010. – № 5. – С. 169-218.
45. Антипина, Е.Е. Археозоологические исследования: задачи, потенциальные возможности и реальные результаты / Е.Е. Антипина // Новейшие археозоологические исследования в России: сборник статей / Российская академия наук, Институт археологии. – Москва : Языки славянской культуры. – 2003. – С. 7-33.
46. Асыргараева, Г.Ш. К вопросу о формах животноводческой деятельности булгаро-татарского населения (на примере древней Казани) / Г.Ш. Асыргараева // Новейшие археозоологические исследования в России. К столетию со дня рождения В. И. Цалкина. – Москва: Наука. – 2003. – С. 116-138.
47. Город Болгар: культура, искусство, торговля. – М.: Наука. – 2008. – 276с.
48. Зыбин, Ю.П. Материаловедение изделий из кожи / Ю.П. Зыбин, А.А. Авилов, Ю.М. Гвоздев, Н.В. Чернов – Москва: Легкая промышленность, 1968. – 384 с.
49. Шестакова, И.С. Структура и свойства коллагена / И.С. Шестакова Науч.-техн. о-во легкой пром-сти. Обществ. ун-т. – Москва : Легкая индустрия, 1968. – 72 с.
50. Курбатов, А. В. Карельский след в продукции новгородских кожевников / А. В. Курбатов // Археологические вести. – 2023. – № 39. – С. 116-121. – DOI 10.31600/1817-6976-2023-39-116-121.

51. Курбатов, А. В. Развитие средневековой кожевенной лексики и материальной культуры в России / А. В. Курбатов // Труды Камской археолого-этнографической экспедиции. – 2022. – № 21. – С. 103-113.
52. Курбатов, А. В. Кожаные предметы из детинца Новогрудка по раскопкам Ф. Д. Гуревич в 1962 и 1985 гг / А. В. Курбатов // Бюллетень Института истории материальной культуры Российской академии наук: (охранная археология). [№] 14. – Санкт-Петербург : Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт истории материальной культуры Российской академии наук, ООО «Невская Типография». – 2023. – С. 235-250.
53. Новое в археологии Старой Ладоги : Материалы и исследования / Н. И. Платонова, Н. В. Григорьева, П. А. Миляев [и др.]. – С-Пб: Институт истории материальной культуры Российской академии наук. – 2022. – 732 с.
54. Курбатов, А. В. Коллекция кожи из раскопок на ул. Лабутина, д. 5 в Санкт-Петербурге в 2022 г / А.В. Курбатов // Бюллетень Института истории материальной культуры Российской академии наук: (охранная археология). [№] 14. – Санкт-Петербург : Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт истории материальной культуры Российской академии наук, ООО «Невская Типография». – 2023. – С. 251-262.
55. Курбатов, А.В. О внестратиграфическом датировании комплексов кожаных изделий в русских средневековых городах / А.В. Курбатов // Записки Института истории материальной культуры. – 2008. – № 3. – С. 210-233.
56. Курбатов, А.В. О городе Болгар и сорте кожи «Булгарии» / А.В. Курбатов // Диалог культур и народов Средневековой Европы: К 60-летию со дня рождения Евгения Николаевича Носова / Ответственный редактор: А.Е. Мусин; Редактор-составитель Н.В. Хвошинская; Институт истории материальной культуры РАН. – С-Пб: Дмитрий Буланин. – 2010. – С. 447-452.

57. Курбатов, А.В. Особенности полоцкого кожевенного ремесла древнерусского периода / А.В. Курбатов // Археологические вести. – 2024. – № 43. – С. 259-266.
59. Боковенко, Н. А. Комплекс кожаных предметов из раскопок в Калининграде в 2022-2023 гг / Н. А. Боковенко, А. В. Курбатов // Бюллетень Института истории материальной культуры Российской академии наук: (охранная археология) : Сборник статей. – Санкт-Петербург : Институт истории материальной культуры РАН. – 2024. – С. 202-212.
60. Таможенные книги Московского государства XVII в. / – под ред. А. И. Яковлева. – Москва; Ленинград: Изд. АН СССР. – 1951. – Т. III-IV – 886 с.
61. Осипов, Д.О. Из истории велиkokняжеских и царских «потех» (по материалам раскопок в Московском Кремле) / Д.О. Осипов // – Москва: Археология Подмосковья. – 2009. – № 5. – С. 237-250.
62. Высотский, С.А. 1989. Светские фрески Софийского собора в Киеве / С.А. Высотский // – Киев: Наук. думка, – 1989. – 213 с.
63. Курбатов, А.В. Методические аспекты историко-археологического анализа средневекового кожевенного производства / А.В. Курбатов // Проблемы хронологии и периодизации в археологии: Сборник трудов молодых ученых / Институт истории материальной культуры РАН. – Л.: Ленуприздан, 1991. – С. 130-140.
64. Ипатьевская летопись. ПСРЛ. II. // – СПб. : Тип. М. А. Александрова, 1908. – 938 с.
65. Скорняк. Пособие для скорняжных мастерских и скорняков-кустарей / сост. инж. М.П. Новгородский. // – СПб.: В.И. Губинский, – 1911. – 80 с.
66. Нефедова, М. В. Технологический процесс выделки кожевенного сырья: опыт применения РФА (по материалам раскопок в Старой Руссе) / М. В. Нефедова // Геоархеология и археологическая минералогия. – 2019. – Т. 6. – С. 9-14.

67. ГОСТ 4.11-81. Система показателей качества продукции КОЖА Номенклатура показателей – М.: Изд-во стандартов. – 16 с.
68. Курбатов, А. В. Кожевенное ремесло в средневековой России: дис. ... док. ист. наук: 07.00.06 / Курбатов Александр Валентинович. – СПб. – 2012. – 551 с.
69. Охрана музейных памятников и описание их сохранности / – М., 1964. – 228 с.
70. Вопросы архивоведения и источниковедения в БССР. // Материалы научной конференции архивистов и историков, посвященной 50-летию архивного строительства в СССР. – Минск. – 1971.– № 2 – 121-125 с.
71. Колосницына, Е.Е. Кожаные рукавицы из раскопов Старой Руссы / П.П. Колосницын // Ученые записки Новгородского государственного университета. – 2019. – № 6(24). – С. 14.
72. Иванова, З.А. Основные аспекты полевой консервации археологических изделий из кожи и текстиля / З.А. Иванова // LI Урало-Поволжская археологическая студенческая конференция: материалы всероссийской (с международным участием) конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Упаск, 05–08 февраля 2019 года. – Упаск: Курганский государственный университет. – 2019. – С. 127-128.
73. Романова, Л.В. Опыт массовой консервации изделий из кожи из раскопок памятника археологии «Егошихинский медеплавильный завод, поселение» / Л.В. Романова, Н.А. Чурилова // Археология Евразийских степей. – 2023. – № 4. – С. 160-165.
74. Соломатина, Н.В. Детали кожаных предметов из могильника Камунта (собрание К.И. Ольшевского, вошедшее в собрание П.С. Уваровой) / Н.В. Соломатина, А.А. Мамонова // Достижения и перспективы изучения археологии Северного Кавказа в XX - первой четверти XXI века : Материалы Международной научной конференции по археологии Северного Кавказа, посвященных 120-летию со дня рождения Евгения Игнатьевича Крупнова,

Москва, 22–26 апреля 2024 года. – Москва: Институт археологии РАН: – 2024. – С. 339-341.

75. Зайцева, Г.А. Биологические вредители музейных художественных ценностей и борьба с ними. Методические рекомендации / Г.А. Зайцева, И.Н. Проворова, И.П. Сердюкова, И.Н. Тоскина // – М.: ВНИИР. – 1991. – 86 с.
76. Мороз, М. В. Полевая консервация артефактов, извлеченных из мерзлоты / М. В. Мороз, О. Л. Швец, О. И. Новикова // I Международная конференция «Археология Арктики» : Тезисы докладов конференции, Салехард, 19–22 ноября 2017 года. – Салехард: Деловая пресса. – 2017. – С. 123-125.
77. Ковальчук, Ю.В. Особенности реставрации и реконструкции археологической кожи (на примере военных кожаных сапог XIX века) / Ю.В. Ковальчук // Молодежь третьего тысячелетия : Сборник научных статей XLVIII региональной студенческой научно-практической конференции. В 2-х частях, Омск, 01 апреля – 15 2024 года. – Омск: Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского. – 2024. – С. 84-87.
78. Укрупненные ресурсные нормы и расценки на конструкции и виды работ реставрации объектов культурного наследия. – Текст: электронный // culture.gov.ru/: [сайт]. – URL: <https://culture.gov.ru/documents/ukrupnennye-resursnye-normy-i-rastsenki-na-konstruktsii-i-vidy-rabot-restavratsii-obektov-kulturnogo-181110-1/>
79. Чернова, Н.В. И Технология кожи и меха: Учебник для технол. специальностей вузов легкой пром-сти / Н.В. Чернова, Н.В. Чернов, Ю.Н. Аронина, Л.П. Гайдаров // – М.: Гизлэгпром. – 1959. – 720 с.
80. Скорняжные работы. / – Сост. В.В. Линь. – М: «Арфа СВ». – 1999. – 191 с.
81. Беседин А. Н. Покупателю о мехах / А.Н. Беседин, Л.В. Лопасова // – М.: Экономика. – 1975. – 54 с.

82. Росленко, И. Скорняжное дело / И. Росленко // – Ростов-на Дону: Феникс. – 1999. – 317 с.
83. Цыбуля В. Овчинка стоит выделки / В. Цыбуля // – Минск: БО Долгожитель. – 1996. – 76с.
84. Амиргазин, К.Ж. Практикум в учебных мастерских / К.Ж. Амиргазин, А.А. Белов // – М: Просвещение. – 1986. – 192 с.
85. Фасмер М. Этимологический словарь русского языка / М. Фасмер // – Изд. 3-е. – СПб.: Азбука, ИЦ «Терра». – 1996. – 545 с.
86. Соломатина, Н.В. Хранение и экспонирование археологических предметов из кожи / Н.В. Соломатина // Хранение и реставрация археологических предметов: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Владимир, 14–15 сентября 2022 года. – Владимир. – 2023. – С. 139-146.
87. Поварнин, Г.Г. Очерки мелкого кожевенного производства в России: Ч. 1 / Г.Г. Поварнин // История и техника производства. – СПб. – 1912. – 229 с.
88. Шанский, Н.М. Краткий этимологический словарь русского языка / Н.М. Шанский, В.В.Иванов, Т.В. Шанская // Изд. 2-е. – Москва: Просвещение, 1971. – 498с.
89. Таможенные книги Московского государства XVII в. Северный речной путь: Устюг Великий, Сольвычегодск, Тотьма в 1633-1636 гг. / – под ред. А. И. Яковлева. – Москва; Ленинград: Изд. и 2-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в М. – 1950. – Т. I-II. – 888 с.
90. Аникин, А.Е. Этимологический словарь русских заимствований в языках Сибири / А.Е. Аникин // – Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние. Ин-т филологии. – Новосибирск: Наука. – 2003. – 785 с.
91. Срезневский И.И. Материалы для словаря древнерусского языка. Т. 3 / И.И. Срезневский // – СПб: Изд. ОРЯС ИАН. – 1912. – 332с.

92. Молтби, М. Кости животных из раскопок в Новгороде и его округе / М. Молтби, Ш. Гамильтон-Даэр // – В: Янин В. Л. (отв. ред.) ННЗИА 9. – Великий Новгород: НГОМЗ. – 1995. – С.129-156.
93. Флетчер, Дж. О государстве Русском / Дж. Флетчер // – Изд. 3-е. – СПб: Изд. А.С. Суворина. – 1906. – 138с.
94. Алеппский, П. Путешествие антиохийского патриарха Макария в Россию в половине XVII в., описанное его сыном архидиаконом Павлом Алеппским / П. Алеппский // – Пер. с араб. проф. Г.А. Муркоса. – СПб.: П.П. Сойкин. – 1898. – 167 с.
95. Резников, Ф.И. Скотоводство в низовьях р. Северной Двины в XVII-XVIII вв. / Ф.И. Резников // – В: Сивков К. В. (отв. ред.). Материалы по истории сельского хозяйства и крестьянства СССР IV. – Москва: Изд. АН СССР. – 1960. – С.105-138.
96. Соломатина, Н. В. Детали кожаных предметов из могильника Камунта (собрание К.И. Ольшевского, вошедшее в собрание П.С. Уваровой) / Н. В. Соломатина, А. А. Мамонова // Достижения и перспективы изучения археологии Северного Кавказа в XX - первой четверти XXI века : Материалы Международной научной конференции по археологии Северного Кавказа, посвященных 120-летию со дня рождения Евгения Игнатьевича Крупнова, Москва, 22–26 апреля 2024 года. – Москва: Институт археологии РАН. – 2024. – С. 339-341.
97. Штыхов, Г.В. Древний Полоцк. / Г.В. Штыхов // – Академия наук Белорусской ССР, Институт истории. – Минск: Наука и техника. – 1975 – С.9
98. Краснов, Ю.А. Средневековые Чебоксары. Материалы Чебоксарской экспедиции, 1969-1973 / Ю.А. Краснов, В.Ф. Каховский // – Акад. наук СССР, Ин-т археологии. – Москва: Наука. – 1978. – 134 с.

99. Лысенко, П.Ф. Туровская земля IX-XIII вв. / П.Ф. Лысенко // Нац. акад. наук. Беларуси. Ин-т истории. – Минск: Наука и техника. – 1999. – 158 с.
100. Халиков, А.Х. Культура Биляра / А.Х. Халиков // – Институт языка, литературы и истории им. Г. Ибрагимова. – Москва: Наука. – 1985. – 216с.
101. Куликовский, Г.И. Словарь областного олонецкого наречия в его бытовом и этнографическом применении / Г.И. Куликовский // – СПб.: Изд. ОРЯС ИАН. – 1898. – 20 с.
102. Пронштейн, А.П. Новгород Великий в XVI в. Очерк социально-экономической и политической истории русского города / А.П. Пронштейн // – Харьков: Изд. ХГУ. – 1957. – 288 с.
103. Янин, В.Л. Я послал тебе бересту / В.Л. Янин // – Изд. 2-е. Москва: Изд. МГУ. – 1975. – 236 с.
104. Лабутина, И.К. Псковские берестяные грамоты № 3 и 4 / И.К.Лабутина, Л.Я. Костючук // – 1981. – С.66-78.
105. Арциховский, А.В. Новгородские ремесла / А.В. Арциховский // НИС 6. – Новгород: НИАМЗ. – 1939. – С.3-15.
106. Федоров, И.А. О состоянии сафьянного дела при царе Алексее Михайловиче: (Дело о заведении в г. Торжке Сафьянного двора и о вытребовании на оное денег из таможенного и с кружечного двора из доходов по 200 руб., итого 400 руб.) / Федоров И.А. // – Тверь: Изд. ТУАК. – 1887. – Вып. 1. – 23 с.
107. Чурилова, Н.А. Методика консервации археологических предметов из кожи на примере фрагментов обуви из археологических раскопок Г. Перми 2020 г. / Н.А. Чурилова // Археология Евразийских степей. – 2021. – № 6. – С. 360-368. – DOI 10.24852/2587-6112.2021.6.360.368.
108. Романова, Л.В. Обувь жителей Кунгура второй половины XVIII-XIX в. по данным археологии / Л.В. Романова, А.В. Усов, Н.А. Чурилова // Вестник гуманитарного образования. – 2018. – № 2. – С. 93-100.

109. Татауров, С.Ф. В их руках возрождается мир... Реставрация археологических находок, сделанных в ходе раскопок одного из первых русских городов Сибири - Тары / С.Ф. Татауров // Декабрьские диалоги : Материалы Всероссийской научной конференции памяти Ф. В. Мелёхина, Омск, 04–05 декабря 2018 года. Том Выпуск 22. – Омск: ООО «Издательский центр "Омский научный вестник"». – 2019. – С. 13-15.
110. Иванова, З.А. Методы и приемы жирования кожи на примере погребальных комплексов Тазовского Заполярья / З.А. Иванова, А.А. Ткачев // Коллоквиум молодых реставраторов RESCON-2019: материалы Всероссийской научно-практической молодежной конференции, Казань, 25–27 ноября 2019 года. – Казань: Издательство Казанского университета. – 2019. – С. 38-41.
111. 300-летие Российской академии наук - археология и этнография Сибири: традиции, школы и открытия: Материалы LXIII Российской (с международным участием) археолого-этнографической конференции студентов и молодых ученых, Новосибирск, 26–29 апреля 2023 года. – Новосибирск: Институт археологии и этнографии Сибирского отделения Российской академии наук. – 2023. – 474 с.
112. Нигматуллина, З.Ф. Обеспечение сохранности, опыт консервации и реставрации археологических предметов с городища Уфа-II / З.Ф. Нигматуллина, Р.Ш. Тагирова // Казань: Археология Евразийских степей. – 2023. – № 4. – С. 142-148.
113. О влиянии предварительной ультразвуковой обработки на наполняющую способность модифицированными аминосмолами кожевой ткани меховых шкурок / А.В. Островская, И.И. Латфуллин, В.С. Щелокова [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Сборник статей XV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. В 2-х частях, Казань, 15–

19 мая 2019 года. Том Часть 2. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2019. – С. 199-201.

114. Латфуллин, И.И. Модификация акриловой эмульсии потоком низкоэнергетических ионов / И.И. Латфуллин, Г.Р. Рахматуллина, К.И. Максимова // Актуальные проблемы науки о полимерах : Материалы IV Всероссийской научной конференции, Казань, 23–26 сентября 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2024. – С. 398-400.

115. The Influence of Low-Energy Ions Flow and Modified Amino Resins on the Sheepskin Leather Strength Indicators / I.I. Latfullin, A.V. Ostrovskaya, G.R. Rakhmatullina, A.R. Garifullina // High Energy Chemistry. – 2024. – Vol. 58, No. S3. – P. S349-S353.

116. Максимова, К.И. Меламиноформальдегидный олигомер как наполняющий реагент в производстве шубной овчины / К.И. Максимова, И. И. Латфуллин, А.В. Островская // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024): Казань, 22-29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2024. – С. 101-105.

117. Латфуллин, И.И. Влияние модифицированных аминоальдегидных олигомеров на гигиенические показатели шлифованной кожи из овчины / И.И. Латфуллин, А.В. Островская, К.И. Максимова // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024): Казань, 22–29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2024. – С. 73-76.

118. Таунсенд, Дж.Х. Что такое наука об охране природы? / Дж.Х. Таунсенд // – Макромолекулы в культурном наследии. Макромолекулярные симпозиумы. – 2006. – С.1-10.

119. Эштон Джон Плазменное восстановление: его потенциал для использования при консервации металлов Швейцарский национальный музей К. Шмидта-Отта, Центр консервации, Хардтурмстр. / Дж. Эштон, Д. Халлам // Материалы Международной конференции по сохранению металлов: Канберра, Австралия, 4-8 октября 2004 г. – Австралия. – 2004. – С. 45-53.
120. Патшайдер, Дж. Применение водородной плазмы низкого давления для консервации древних железных артефактов / Дж. Патшайдер, С. Вепрек // Исследования в области консервации. – Т.31 – С. 29-37.
121. Войте, А. Плазменное оборудование в Швейцарском национальном музее – наблюдения и усовершенствования / А. Войте // Журнал швейцарской археологии и истории искусства (ZAK). – 1997. – С. 41-44
122. Кеппнер, Х. Усовершенствование процесса обработки водородной плазмой с помощью аргона / Х. Кеппнер, У. Кролл, П. Торрес, М. Гетц, Дж. Мейер // Журнал швейцарской археологии и истории искусства (ZAK). – 1997. – С. 25-28.
123. Вепрек, С. Последние достижения в реставрации археологических металлических артефактов с помощью плазменной обработки под низким давлением, плазмохимии и плазменной обработки с использованием плазмы / С. Вепрек, К. Экманн, Дж. Палмер // Журнал швейцарской археологии и истории искусства (ZAK). – 1988. – С. 225-24.
124. Русу, Д. Оценка воздействия высокочастотной плазмы при консервационной обработке объектов культурного наследия с использованием органических материалов / Д. Русу, Г. Иоанид // Мобильный центр реставрации и сохранения культурного наследия. – 9-я Международная конференция по неразрушающему контролю в искусстве, Иерусалим, Израиль, 25-30 мая 2008 г. – Иерусалим. – 2008. – С.48.
125. Повышение эффективности использования сырья, полуфабриката, отходов и вспомогательных материалов кожевенного производства с применением низкотемпературной плазмы: монография / Г.Н. Кулевцов, Л.Р.

Джанбекова, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.В. Красина, Э.Ф. Вознесенский, Казань: Изд-во Казан. Гос. Технол.ун-та. – 2008. – 260 с.

126. Богатова, Л.Ф. Разработка методики идентификации археологических объектов из кожевенных материалов / Л.Ф. Богатова, Г.Н. Кулевцов, С. Н. Степин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 19. – С. 70-72.

127. Богатова, Л.Ф. Разработка технологии идентификации археологических объектов из кожевенных материалов с применением ННТП обработки / Л.Ф. Богатова, Г.Н. Кулевцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 19. – С. 73.

128. Абдуллин, И.Ш. Особенности работы с археологическими объектами из натуральных высокомолекулярных материалов и возможность применения ННТП обработки перед процессом консервации и последующей реставрации / И. Ш. Абдуллин, Г.Н. Кулевцов, Л.Ф. Богатова, Ю. В. Федотова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2014. – № 4. – С. 34-35.

129. Богатова, Л.Ф. Кожаная обувь Свияжского посада: опыт реконструкции простых поршней / Л.Ф. Богатова, М. Ю. Визгалова, А. С. Старков // Поволжская Археология. – 2016. – № 4(18). – С. 248-265.

130. Khramchenkova, R. K. Investigation of the effects of low-temperature non-equilibrium plasma treatment / R. K. Khramchenkova, G. N. Kulevtsov, L. F. Bogatova // European Research Studies Journal. – 2017. – Vol. 207 – p. 119-125.

131. Богатова, Л.Ф. Найдка клобучка XV в. на территории Казанского кремля / Л.Ф. Богатова, И. Р. Еналеев, Р. Р. Валиев // Орнитология: история, традиции, проблемы и перспективы : Материалы Всероссийской конференции, посвященной 120-летию со дня рождения профессора Г.П. Дементьева, Звенигород, 27 сентября – 01 2018 года. – Звенигород: Общество с ограниченной ответственностью Товарищество научных изданий КМК. – 2018. – С. 49-53.

132. Богатова, Л.Ф. Применение низкотемпературной неравновесной плазменной обработки при разработке методики консервации археологических объектов из кожи / Л.Ф. Богатова, Г.Н. Кулевцов // Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности : Сборник статей Всероссийская научно-техническая конференция, Казань, 14–15 ноября 2019 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2019. – С. 82-84.

133. Богатова, Л.Ф. Консервация и реставрация клубочка (XV В.) из раскопа территории Казанского кремля / Л.Ф. Богатова // Коллоквиум молодых реставраторов RESCON-2019 : материалы Всероссийской научно-практической молодежной конференции, Казань, 25–27 ноября 2019 года. – Казань: Издательство Казанского университета. – 2019. – С. 60-64.

134. Богатова, Л.Ф. Применение разработанной методики обработки археологической кожи перед процессом консервации неравновесной низкотемпературной плазмой (нннпп) / Л.Ф. Богатова // Дизайн и технологии. – 2020. – № 76(118). – С. 35-40.

135. Разработка методики консервации археологических изделий из натуральной кожи / Л.Ф. Богатова, Э.Ф. Вознесенский, Н. В. Тихонова, А.Ф. Гайсин // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2022. – Т. 56, № 2. – С. 48-51.

136. Богатова, Л.Ф. Применение обработки археологического артефакта из кожи перед процессом консервации плазмой ВЧ разряда пониженного давления / Л.Ф. Богатова, Э.Ф. Вознесенский // Новые технологии и материалы легкой промышленности: Материалы XVIII Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 16-20 мая 2022 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2022. – С. 277-281.

137. Богатова, Л.Ф. Методы выделки кожевенно-мехового сырья в XI-XVIII вв / Л.Ф. Богатова, М.Ф. Шаехов // Костюмология. – 2024. – Т. 9. – № 3. – <https://kostumologiya.ru/06TLKL324.html>

138. Богатова, Л.Ф. Сравнительный анализ характеристик кожевенных материалов выделанных по современным технологиям и технологиям средневековья / Л.Ф. Богатова, М. Ф. Шаехов // Дизайн и технологии. – 2024. – № 101(143). – С. 78-84.

139. Богатова, Л.Ф. Плазменная обработка археологических объектов из натуральной кожи / Л.Ф. Богатова, М. Ф. Шаехов // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024) : материалы II Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 22–29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2024. – С. 276-277.

140. Богатова, Л.Ф. Выбор параметров низкотемпературной плазмы с целью обработки археологических объектов из натуральной кожи / Л.Ф. Богатова, М. Ф. Шаехов // Физическая электроника : Материалы XIII Всероссийской конференции, Махачкала, 25–29 сентября 2024 года. – Махачкала: Дагестанский государственный университет. – 2024. – С. 172-175.

141. Богатова, Л.Ф. Характеристика состояния сохранности археологических объектов из натуральной кожи / Л.Ф. Богатова, М. Ф. Шаехов // Новые технологии и материалы легкой промышленности: Материалы юбилейной XX Всероссийской с международным участием научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 13-15 мая 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2024. – С. 223-225.

142. Прогнозирование микроструктуры материалов при разработке технологий производства кожи и меха с применением ВЧ плазменной

модификации / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, И.В. Красина, Е.О. Кормакова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 1. – С. 51-53.

143. Хуторянский, В.А. Способ временной обратимой консервации артефактов из органических материалов / В.А. Хуторянский, Н.Е. Бердникова, И.М. Бердников // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Геоархеология. Этнология. Антропология. – 2012. – № 1. – С. 166-177.

144. ГОСТ 8.472-82. Гигрометры пьезосорбционные. – М.: Изд-во стандартов.

145. ГОСТ 427-75. Линейки измерительные металлические. – М.: Изд-во стандартов.

146. ГОСТ 938.15–70. Кожа. Метод определения толщины образцов и толщины кож в стандартной точке. – М.: Изд-во стандартов.

147. ГОСТ 11358-89. Толщиномеры и стенкомеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. – М.: Изд-во стандартов.

148. ГОСТ 12.2.051-80. Оборудование технологическое ультразвуковое. – М.: Изд-во стандартов.

149. ГОСТ 215–73. Термометры ртутные, стеклянные лабораторные. – введ. 1985-29-05. – М.: Изд-во стандартов.

150. ГОСТ 24104–2001. Весы лабораторные. – введ. 2002-07-01. – М.: Изд-во стандартов.

151. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет. – 2000. – 348 с.

152. ГОСТ 20448-90. Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. – М.: Изд-во стандартов.

153. ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. – М.: Изд-во стандартов.

154. ГОСТ 938.14-70. Кожа. Метод кондиционирования пробы – М.: Изд-во стандартов.
155. ГОСТ 938.17-70. Кожа. Метод определения паропроницаемости. – М.: Изд-во стандартов.
156. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416с.
157. ГОСТ 938.25-73. Кожа. Метод определения температуры сваривания. – введ. – М.: Изд-во стандартов.
158. ГОСТ 938.5. Метод определения содержания веществ, экстрагируемых органическими растворителями. – М.: Изд-во стандартов.
159. ГОСТ 22524-77 Пикнометры стеклянные. – М.: Изд-во стандартов.
160. ГОСТ 938.11-69. Кожа. Метод испытаний на растяжение. – М.: Изд-во стандартов.
161. Вознесенский, Э.Ф. Теоретические основы структурной модификации материалов кожевенно-меховой промышленности в плазме высокочастотного разряда пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2011. – 365 с.
162. ГОСТ 938.0-75. Кожа. Правила приемки. Методы отбора проб. – М.: Изд-во стандартов. – 2003. – 33с.
163. Кулевцов, Г.Н. Возможность применения растворов силана марки А-187 для повышения водоотталкивающих свойств мехового велюра / Г.Н. Кулевцов, Д. Р. Шатаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 13. – С. 70-71.
164. Райзер, Ю.П. Высокочастотный емкостный разряд: Физика: Техника эксперимента. / Ю.П. Райзер, М.Н. Шнейдер, Яценко Н.А. - М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та.; Наука. Физматлит. 1995. - 320 с. - Текст непосредственный.

165. Митчнер, М. Частично-ионизированные газы / М. Митчнер, И. Кругер. - М.: Мир, 1976. - 496с. - Текст: непосредственный.
166. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. - Казань: Изд. Казанск. ун-та, 2000. - 348 с. - Текст: непосредственный.
167. Абдуллин И.Ш. Единый эколого-технологический комплекс модификации среды обитания человека с помощью сорбционной очистки гидросферы / И.Ш. Абдуллин, И.Х. Исрафилов, И.Г. Гафаров, М.Ф. Шаехов – Казань: Изд-во Казан. (Приволжского) фед. ун-та. – 2001. – 419 с. - Текст: непосредственный.
168. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты / Г.А. Лущейкин – М: Химия. – 1984. – 184 с. – Текст непосредственный.
169. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров / [Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская и др.] ; под ред. Б.И. Сажина. - 3-е изд., перераб. - Ленинград: Химия. Ленинградское отд-ние, 1986. - 224 с. - Текст непосредственный.
170. Матвеев А.Н. Электричество и магнетизм: Учеб. пособие / А.Н. Матвеев: – М.: Высшая школа. – 1983. – 463 с. – Текст непосредственный.
171. Ландау Л.Д. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. - М.: Наука, 1974. - 752 с. – Текст непосредственный.
172. Агеев, В. Н. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями / В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. - Текст непосредственный // Успехи физических наук, - 1989. - Том 158, вып. 3. - С. 389-420. – Текст непосредственный.
173. Кулевцов, Г.Н. Разработка технологии консервирования археологических объектов из натуральных высокомолекулярных материалов с применением ННТП обработки / Г.Н. Кулевцов, Л.Ф. Богатова // Кожа и мех в 21 веке: технология, качество, экология, образование: Материалы

конференции IX Международной научно-практической конференции, Улан-Удэ, 26-30 августа 2014 года // – Улан-Удэ: Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления. – 2013. – С. 72-79.

174. Богатова, Л.Ф. Разработка технологии консервации археологических объектов из кожевенных материалов с применением ННТП обработки / Л.Ф. Богатова, Г.Н. Кулевцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 19. – С. 75-77.

175. Абдуллин, И.Ш. Разработка технологии консервации археологических объектов из кожевенных материалов с применением ННТП обработки / И.Ш. Абдуллин, Г.Н. Кулевцов, Л.Ф. Богатова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2014. – № 4. – С. 12-14.

176. Кулевцов, Г.Н. Разработка технологии консервации археологических объектов из кожевенных материалов с применением ННТП обработки / Г.Н. Кулевцов, Л.Ф. Богатова // Научные труды SWorld. – 2015. – Т. 4. – № 2(39). – С. 87-93.

177. Богатова, Л.Ф. Определение характера воздействия акриловой дисперсии на археологические объекты из кожевой ткани методом оптической микроскопии / Л.Ф. Богатова, Г.Н. Кулевцов // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 19. – С. 199-200.

178. Богатова, Л.Ф. Исследование зависимости концентрации УФ-фильтра на физико-механические и защитные свойства консервирующей акриловой дисперсии для консервации археологических кож / Л.Ф. Богатова, Г.Н. Кулевцов, С. Н. Степин // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 10. – С. 91-92.

179. Богатова, Л.Ф. Разработка методики консервации археологических объектов из кожи с применением ННТП обработки и Исследование характера воздействия консервирующей композиции на основе акриловой дисперсии / Л.Ф. Богатова // Наука молодых - будущее России: сборник научных статей в 3 томах, Юго-Западный государственный университет, 15-16 декабря 2016

года / Юго-Западный государственный университет. Том 3. – Юго-Западный государственный университет: Закрытое акционерное общество «Университетская книга». – 2016. – С. 395-398.

180. Khramchenkova, R. K. Investigation of the effects of low-temperature non-equilibrium plasma treatment / R. K. Khramchenkova, G. N. Kulevtsov, L. F. Bogatova // European Research Studies Journal. – 2017. – Vol. 20, No. S. – P. 119-125.

181. Богатова, Л.Ф. Применение разработанной методики обработки археологической кожи перед процессом консервации неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) / Л.Ф. Богатова // Дизайн и технологии. – 2020. – № 76(118). – С. 35-40.

182. Богатова, Л.Ф. Применение обработки археологического артефакта из кожи перед процессом консервации плазмой ВЧ разряда пониженного давления / Л.Ф. Богатова, Э.Ф. Вознесенский // Новые технологии и материалы легкой промышленности: Казань, 16-20 мая 2022 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2022. – С. 277-281.

183. Богатова, Л.Ф. Выбор параметров низкотемпературной плазмы с целью обработки археологических объектов из натуральной кожи / Л.Ф. Богатова, М.Ф. Шаехов // Физическая электроника: Материалы XIII Всероссийской конференции, Махачкала, 25-29 сентября 2024 года. – Махачкала: Дагестанский государственный университет. – 2024. – С. 172-175.

184. Шатаева, Д. Р. Оптимизация режимов ННТП обработки кожи из шкур овчины и КРС с целью получения гидрофобной кожи с улучшенными физико-механическими и гигиеническими свойствами / Д. Р. Шатаева, А. В. Шестов, Г.Н. Кулевцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 11. – С. 77-79.

185. Шестов, А.В. Улучшение эксплуатационных свойств натуральной кожи для верха специальной обуви в результате воздействия неравновесной

низкотемпературной плазмы / А.В. Шестов // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 11. – С. 119-121

186. Гарифуллина, А.Р. Совершенствование методов дубления кожи и меха с использованием зарубежных и отечественных препаратов / Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №18, С. 78 – 81.

187. Латфуллин, И. И. Повышение физико-механических показателей меховой овчины с сырьевыми дефектами / И. И. Латфуллин // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – Т. 65. – № 1. – С. 98-103.

188. Абдуллин, И.Ш. Химия и технология кожи и меха: теоретические основы: Учебное пособие / И.Ш. Абдуллин, Г.Г. Лутфуллина, А.В. Островская. – 2-е изд., пер. и доп. – Москва: Издательство Юрайт. – 2020. – 163 с.

189. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. Москва. – 2012. – 55 с.

190. Музейное освещение основные параметры и их контроль. Руководство: методические рекомендации / Д.Е. Моржухин, А.В. Исаев, Е.Е. Балахнина // – СПб.: Эрмитаж. – 2024. – 68 с.

191. Богатова, Л.Ф. Исследование процесса консервации на характеристики свойств археологических фрагментов обуви из натуральной кожи / Л.Ф. Богатова // Костюмология. – 2025. – Т. 10. – № 3. – <https://kostumologiya.ru/11tlkl325.html>

192. Богатова, Л.Ф. Исследование влияния низкотемпературной плазмы на свойства археологических объектов из натуральной кожи / Л.Ф. Богатова, М.Ф. Шаехов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – Т. 70, № 6. – С. 13-17.

193. Богатова, Л.Ф. Сравнительный анализ характеристик кожевенных материалов, выделанных по современным технологиям и технологиям

средневековья / Л.Ф. Богатова, М.Ф. Шаехов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 128-132.

194. Богатова, Л.Ф. Исследование физических характеристик археологических объектов из натуральной кожи после процесса консервации и модификации с применением потока низкоэнергетических ионов и акриловой смолы / Л.Ф. Богатова, М.Ф. Шаехов, А.В. Шестов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2025. – Т. 71, № 1. – С. 29-33.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### **Консервация археологической кожи 10 ед.хр. по классической технологии с применением полиэтиленгликолей.**

S общей поверхности (10 ед.хр.) = 140,00 кв.дм. = 140000 кв.см

Таблица 1 – Техническое задание на выполнение консервации 10 археологических объектов из натуральной кожи с применением полиэтиленгликолей.

<b>№ п/п</b>	<b>Наименование операции</b>
1	Фотофиксация до, в процессе и после реставрации.
2	Механическая очистка.
3	Удаление общих поверхностных загрязнений.
4	Консервация кожаного покрытия.
5	Подготовка реставрационной документации.

#### **Сметный расчет составлен на основе:**

1. «Сборник цен на научно-проектные работы по памятникам истории и культуры» – СЦНПР-91;

2. «Сборник сметных норм и расценок ССН-84»;

К сборникам применены коэффициенты пересчета сметной стоимости согласно письмам и приказам МК РФ и МК СССР:

Письмо МК РФ № 01-211/16-14 от 13.10.98 г. K=14,6;

Письмо МК РФ № 107-01-39/10-КЧ от 28 декабря 2011 г. K=4;

Приказ МК РФ от 07.02.2012 № 16-01-39/10-КЧ. K=192,73.

3. «Сборник цен на реставрацию памятников прикладного и изобразительного искусства» – СЦРППИ-2003, Раздел 3;

4. «Сборник цен на реставрацию памятников прикладного и изобразительного искусства» – СЦРППИ-2003, Раздел 6.

**Сметный расчет «Консервация археологической кожи 10 ед.хр. по классической технологии с применением полиэтиленгликолей».**

**Таблица 2 – Смета на выполнение консервации 10 археологических объектов из натуральной кожи с применением полиэтиленгликолей.**

Раздел I. Реставрационные работы									
№ п/п	Наименование работ	Обоснование	Ед.изм.	Кол-во	Коэф.	Расценка, руб.	Цена, руб.	Стоимость, руб.	
1	Механическая очистка (прим.)	СЦРППИ-2003, Раздел 3, §3-3.6-2	кв.дм.	140	-	137,80	137,8	19 292,00	
2	Удаление общих поверхностных загрязнений кожи с применением водных композиций	СЦРППИ-2003, Раздел 6, § 6-13.3-б, K=1,5	кв.дм.	140	1,5	24,70	37,05	5 187,00	
3	Консервация кожаного покрытия	СЦРППИ-2003, Раздел 6, § 6-21, K=1,5	1 переплетная кожа	10	1,5	832,70	1 249,05	12 490,50	
4	Приготовление водных реставрационных композиций	СЦРППИ-2003, Раздел 6, § 6-37.1	100 мл	900	-	52,00 ₽	52,00 ₽	46 800,00 ₽	
Итого по разделу I:								<b>83 769,50</b>	
Раздел II. Составление реставрационной документации									
№ п/п	Наименование работ	Обоснование	Ед.изм.	Кол-во	Коэф.	Расценка, руб.	Цена, руб.	Стоимость, руб.	
5	Составление дефектной ведомости	CCH-84 § I-I-4, K= 192,73	10 позиций	4	192,7 3	5,10 ₽	982,92	3 931,69	
6	Составление реставрационного паспорта	CCH -84 § I-I-3, K=192,73	паспорт	10	192,7 3	12,64 ₽	2 436,11	24 361,07	
Итого по разделу II:								<b>28 292,76</b>	
Раздел III. Сопутствующие работы									
№ п/п	Наименование работ	Обоснование	Ед.изм.	Кол-во	Коэф.	Расценка, руб.	Цена, руб.	Стоимость, руб.	
7	Фотофиксация экспоната до, в процессе и после реставрации	СЦНПР-91 § 8-5-1, K=14,6, K=4	негатив	600	14,6 4	7,85	458,44	275 064,00	
Итого по разделу III:								<b>275 064,00</b>	
Итого по разделам I, II, III:								<b>387 126,26</b>	

**Консервация археологической кожи 10 ед.хр. по классической технологии с применением акриловой смолы с двухэтапной ВЧЕ плазменной обработкой.**

S общей поверхности (10 ед.хр.) = 140,00 кв.дм. = 140000 кв.см

Таблица 1 – Техническое задание на выполнение консервации 10 археологических объектов из натуральной кожи с применением АС и ВЧЕ обработки.

<b>№ п/п</b>	<b>Наименование операции</b>
1	Фотофиксация до, в процессе и после реставрации.
2	Механическая очистка.
3	Удаление общих поверхностных загрязнений.
4	Консервация кожаного покрытия.
5	Подготовка реставрационной документации.

**Сметный расчет составлен на основе:**

1. «Сборник цен на научно-проектные работы по памятникам истории и культуры» – СЦНПР-91;
2. «Сборник сметных норм и расценок ССН-84»;

К сборникам применены коэффициенты пересчета сметной стоимости согласно письмам и приказам МК РФ и МК СССР:

Письмо МК РФ № 01-211/16-14 от 13.10.98 г. K=14,6;

Письмо МК РФ № 107-01-39/10-КЧ от 28 декабря 2011 г. K=4;

Приказ МК РФ от 07.02.2012 № 16-01-39/10-КЧ. K=192,73.

3. «Сборник цен на реставрацию памятников прикладного и изобразительного искусства» – СЦРППИ-2003, Раздел 3;
4. «Сборник цен на реставрацию памятников прикладного и изобразительного искусства» – СЦРППИ-2003, Раздел 6.

**Сметный расчет «Консервация археологической кожи 10 ед.хр. по внедренной технологии с применением АС и ВЧЕ обработки».**

**Таблица 2 – Смета на выполнение консервации 10 археологических объектов из натуральной кожи с применением АС и ВЧЕ обработки.**

Раздел I. Реставрационные работы								
№ п/п	Наименование работ	Обоснование	Ед.изм.	Кол-во	Коэф.	Расценка, руб.	Цена, руб.	Стоимость, руб.
1	Механическая очистка (прим.)	СЦРППИ-2003, Раздел 3, §3-3.б-2	кв.дм.	140	-	137,80	137,8	19 292,00
2	Удаление общих поверхностных загрязнений кожи с применением водных композиций	СЦРППИ-2003, Раздел 6, § 6-13.3-б, K=1,5	кв.дм.	140	1,5	24,70	37,05	5 187,00
3	Консервация кожаного покрытия	СЦРППИ-2003, Раздел 6, § 6-21, K=1,5	1 переплетная кожа	10	1,5	832,70	1 249,05	12 490,50
4	Приготовление водных реставрационных композиций	СЦРППИ-2003, Раздел 6, § 6-37.1	100 мл	450	-	52,00	52,00	23 400,00
<b>Итого по разделу I:</b>								<b>60 369,50</b>
Раздел II. Составление реставрационной документации								
№ п/п	Наименование работ	Обоснование	Ед.изм.	Кол-во	Коэф.	Расценка, руб.	Цена, руб.	Стоимость, руб.
5	Составление дефектной ведомости	ССН-84 § I-I-4, K= 192,73	10 позиций	4	192,7 3	5,10 ₽	982,92	3 931,69
6	Составление реставрационного паспорта	ССН -84 § I-I-3, K=192,73	паспорт	10	192,7 3	12,64 ₽	2 436,11	24 361,07
<b>Итого по разделу II:</b>								<b>28 292,76</b>
Раздел III. Сопутствующие работы								
№ п/п	Наименование работ	Обоснование	Ед.изм.	Кол-во	Коэф.	Расценка, руб.	Цена, руб.	Стоимость, руб.
7	Фотофиксация экспоната до, в процессе и после реставрации	СЦНПР-91 § 8-5-1, K=14,6, K=4	негатив	600	14,6 4	7,85	458,44	275 064,00
<b>Итого по разделу III:</b>								<b>275 064,00</b>
<b>Итого по разделам I, II, III:</b>								<b>363 726,26</b>

Утверждаю

Директор ООО «Кожевник»  
  
 Рахматуллина Г.Р.  
 8.08.2022г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

1. Результатов диссертационной работы Богатовой Лины  
 Феликсовны.

Мы нижеподписавшиеся, представитель ООО «Кожевник» директор Рахматуллина Г.Р. с одной стороны и представитель ФГБОУ ВО КНИТУ соискатель степени кандидата технических наук Богатова Л.Ф. с другой стороны составили настоящий акт о том, что в производственных условиях ООО «Кожевник» освоены результаты кандидатской диссертационной работы «Разработка технологии консервации археологических объектов из натуральной кожи с применением потока низкоэнергетических ионов».

Технологию консервации опробовали на археологических объектах из натуральной кожи невысокой художественной и научной ценности, предоставленных из частной коллекции – 10 ед.хр., сметный расчет Приложение 1,2. ООО «Кожевник» предоставило технологические решения обработки археологических объектов из натуральной кожи. Модификацию археологического объекта в ВЧЕ установке опытно-промышленного назначения, имеющейся на УЛК «Болан» провели при параметрах:

до консервации: газ – Ar; W<sub>p</sub> – 500Вт.; G – 0,04 г/с; P – 20,7Па; t – 5мин.

после консервации: газ – Ar + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (70/30); W<sub>p</sub> – 700Вт.; G – 0,018 г/с; P – 21,9 Па; t – 5мин.

## 2. Расчет экономической эффективности

Экономический расчет основан на определении экономического эффекта за счет сокращения продолжительности процесса консервации археологических объектов из кожи, снижения расхода химических материалов, уменьшения трудозатрат.

Суммарные затраты при внедрении предполагаемой технологии с целью консервации археологических объектов составляют 818 853,00 рублей, табл. 1.

Таблица 1 – Сравнительные суммарные затраты на консервационную программу 10 ед.хр. с применением полиэтиленгликолей и акриловой смолы с двухэтапной ВЧЕ плазменной обработкой.

Статья расходов	Классическая технология	Разработанная технология
Сметный расчет, руб.	387 126,00	363 726,00
Оборудование и материалы, руб.	1 9650,00	11 187,00
Расходы на оплату труда, руб.	1 860 000,00	465 000,00
<b>ИТОГО</b>	<b>2 266 776,26</b>	<b>839 913,00</b>

Таким образом экономический эффект от внедренной технологии консервации археологических объектов из кожи сокращает затраты на консервацию 10 ед.хр археологических объектов из кожи до 63% и составляет 1 426 863,00 рублей.

На основании проведенных производственных испытаний и результатов, полученных в кандидатской диссертации Богатовой Л.Ф. разработанная получения археологических объектов из натуральной кожи с

улучшенными защитными и физико-механическими характеристиками внедрена на предприятии.

Соискатель



Богатова Л.Ф.

Главный технолог



Замалеева М.Г.

1

Утверждаю

Директор ГИАХМЗ

«Остров-град Свияжску»

Силкин А.Н.



Апрель 2025 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

1. Результатов диссертационной работы Богатовой Лины  
Феликсовны.

Мы нижеподписавшиеся, представитель ГИАХМЗ «Остров-град Свияжск» заведующая реставрационного отдела Ермилова А.С. с одной стороны и представитель ФГБОУ ВО КНИТУ соискатель степени кандидата технических наук Богатова Л.Ф. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в лабораторных условиях отдела реставрации ГИАХМЗ «Остров-град Свияжск» освоены результаты кандидатской диссертационной работы «Разработка технологии консервации археологических объектов из натуральной кожи с применением потока низкоэнергетических ионов».

Технологию консервации опробовали на археологических объектах из натуральной кожи невысокой художественной и научной ценности, предоставленных из вспомогательного фонда – 10 ед. хр., сметный расчет Приложение 1.2. ГИАХМЗ «Остров-град Свияжск» предоставили технологические решения обработки археологических объектов из натуральной кожи. Модификацию археологического объекта в ВЧЕ установке опытно-промышленного назначения, имеющейся на УЛК «Болан» провели при параметрах:

до консервации: газ – Ar; Wp – 500Вт.; G – 0,04 мг/с; Р – 20,7Па; t – 5мин.

2

после консервации: газ – Ar + C3H8/C4H10 (70/30); Wp – 700Вт.; G – 0,018 мг/с; Р – 21,9 Па; t – 5мин.

## 2. Расчет экономической эффективности

Экономический расчет основан на определении экономического эффекта за счет сокращения продолжительности процесса консервации археологических объектов из кожи, снижения расхода химических материалов, уменьшения трудозатрат.

Суммарные затраты при внедрении предполагаемой технологии с целью консервации археологических объектов составляют 839 913,00 рублей, табл. 1.

Таблица 1 – Сравнительные суммарные затраты на консервационную программу 10 ед.хр. с применением полиэтиленгликолей и акриловой смолы с двухэтапной ВЧЕ плазменной обработкой.

Статья расходов	Классическая технология	Разработанная технология
Сметный расчет, руб.	387 126,00	363 726,00
Оборудование и материалы, руб.	19 650,00	11 187,00
Расходы на оплату труда, руб.	1 860 000,00	465 000,00
<b>ИТОГО</b>	<b>2 266 776,00</b>	<b>839 913,00</b>

Таким образом экономический эффект от внедренной технологии консервации археологических объектов из кожи сокращает затраты на консервацию 10 ед.хр. археологических объектов из кожи до 63% и составляет 1 426 863,00 рублей.

На основании проведенных испытаний и результатов, полученных в кандидатской диссертации Богатовой Л.Ф. разработанная технология консервации археологических объектов из натуральной кожи с

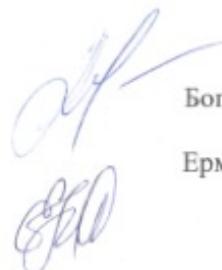
Приложение 4

3

улучшенными защитными и физико-механическими характеристиками внедрена в реставрационном отделе ГИАХМЗ «Остров-град Свияжск».

Соискатель

Заведующая отделом реставрации  
ГИАХМЗ «Остров-град Свияжск»



Богатова Л.Ф.



Ермилова А.С.