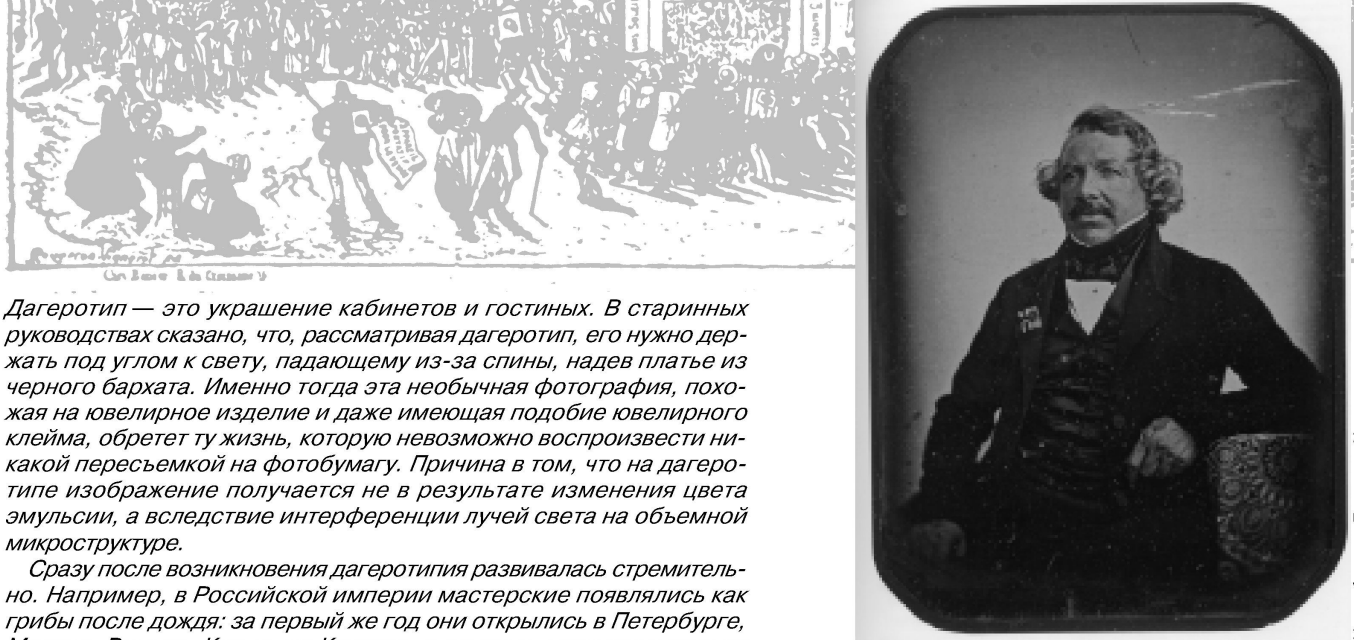


Спасение русских дагеротипов

С.М.Комаров

Дагеротипы представляют собой фотографии на полированной серебряной пластине, одновременно служат негативом и позитивом, в зависимости от угла зрения.



Дагеротип — это украшение кабинетов и гостиных. В старинных руководствах сказано, что, рассматривая дагеротип, его нужно держать под углом к свету, падающему из-за спины, надев платье из черного бархата. Именно тогда эта необычная фотография, похожая на ювелирное изделие и даже имеющая подобие ювелирного клейма, обретет ту жизнь, которую невозможно воспроизвести никакой пересъемкой на фотобумагу. Причина в том, что на дагеротипе изображение получается не в результате изменения цвета эмульсии, а вследствие интерференции лучей света на объемной микроструктуре.

Сразу после возникновения дагеротипия развивалась стремительно. Например, в Российской империи мастерские появлялись как грибы после дождя: за первый же год они открылись в Петербурге, Москве, Вильно, Киеве, на Кавказе, а затем и в крупных городах Сибири. Видимо, революционные бури и пронесшиеся над территорией нашей страны войны отнюдь не способствовали сохранности дагеротипов, и ныне их у нас ничтожно мало — 300 штук в Историческом музее в Москве, 70 — в Институте русской литературы в Санкт-Петербурге, около 50 — в Эрмитаже, по несколько десятков в других музеях России и примерно полторы сотни в частных коллекциях. Точное количество российских дагеротипов неизвестно; каталогизация — дело будущего. За рубежом их число больше в тысячи раз. В США работает специальное Дагеровское общество, которое объединяет около сотни собирателей и исследователей дагеротипов. Как правило, это очень состоятельные люди, многие из них держат частные галереи с обменным фондом (поскольку коллекции стали столь объемными, что их уже неинтересно хранить дома).

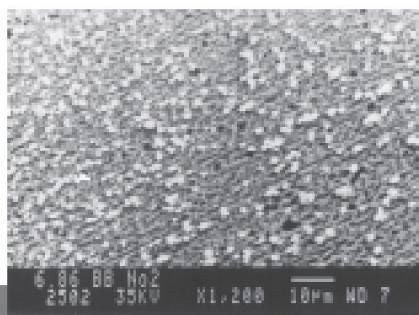
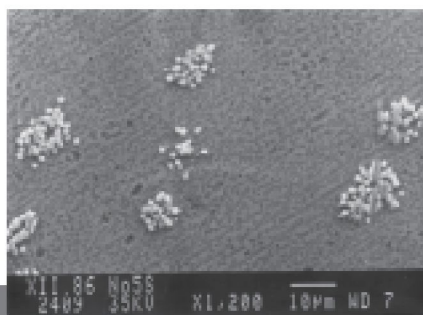
В коллекции дагеротипы попадают не всегда в отличном состоянии, поэтому возникает задача их реставрации. Проявив чудеса химической интуиции, научный сотрудник Исторического музея Н.М.Гарбар и ее коллеги Б.В.Локшин из Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н.Несмеянова, а также Д.А.Лемновский и Г.П.Бруслова из МГУ им. М.В.Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ блестяще справились с этой задачей.

По бокам портрета Луи Жака Манде Дагера, который снял Жан-Баттист Сабатье-Блот в 1844 году, хорошо видны следы коррозии

Ртутное проявление

В конце позапрошлого — начале прошлого века по литературным произведениям кочевал загадочный и слегка зловещий персонаж, которого с полным правом можно назвать «Безумным фотографом». Если присмотреться к тонкостям получения первых фотографий с помощью процесса Дагера — а именно со дня доклада Франсуа Араго об этом процессе на собрании Парижской академии наук 7 января 1839 года берет свое начало фотография — то нетрудно заметить, что этот персонаж вполне реалистичен. Судите сами.

Основой для дагеротипа служит не бумага, покрытая эмульсией, а металлическая пластинка. Иногда ее делали из чистого серебра, платины или золота — металлов, которые способны давать амальгаму, то есть



сплав с ртутью. Однако чаще всего применяли медные пластины с накладным серебром. Это покрытие долго полировали специальными фетровыми утюжками для того, чтобы достичь почти идеальной полированной поверхности. Полировали в двух строго перпендикулярных направлениях – даже небольшая шероховатость пластинки или бороздки от полировки существенно влияли на конечный вид дагеротипа и могли быть видны на изображении. Чистое серебро – весьма мягкий металл, поэтому последнюю обработку делали иногда пеплом от сигарет, а затем одним из самых нежных абразивов – подушечками пальцев.

Непосредственно перед фотографированием, прямо в ателье, пластинку обезжиривали и обрабатывали парами галогенов – иода, брома или их смесью. На поверхности серебра возникал слой галогенида, который придавал пластине красно-коричневатый оттенок. Потом следовали экспозиция в камере-обскуре и проявление ртути. Вот это-то и делали без соблюдения каких-либо мер техники безопасности – на свечу (в то время еще не было электричества) ставили фарфоровую чашку с полукилограммом ртути и над ее парами вниз изображением держали пластинку. Ртуть взаимодействовала с теми участками, где галогенид под действием света разрушился и осталось металлическое серебро, – в результате формировались агломераты амальгамы. А степень проявления дагеротипист контролировал на глазок, время от времени посматривая на проявляющуюся пластинку. Понятно, что лаборатория рядом с ателье оказывалась буквально пропитана парами ртути, которые, как известно сегодня, как раз и способны вызывать сильные головные боли, а затем и расстройство рассудка. Но тогда мастера еще не знали об этом, и многие жестоко расплачивались за такое искусство запечатления образов.

Проявленную пластинку закрепляли в фиксаже (современный тиосульфат натрия или гипосульфит), который удалял остатки галогенидов. На готовом дагеротипе при попадании косых лучей света участки чистого полированного серебра казались черными, а те, где

образовалась амальгама, – светлыми. Причиной была необычная микроструктура, полюбоваться которой ученые смогли спустя почти полтора столетия после открытия фотографии, то есть тогда, когда появились растровые электронные микроскопы. Оказалось, что крупные образования амальгамы растут в виде своеобразных структур, подобных хризантемам, а белый цвет мелких структур амальгамы вызван их хорошей способностью к рассеянию света. Разные оттенки серого возникают из-за различий размеров, формы и плотности расположения металлических цветов. Более того, меняя морфологию кристаллов каким-то таинственным, ныне утраченным способом, некоторые мастера умудрялись придавать своим дагеротипным портретам цвет. Причем именно такой, какой нужно: щеки делались розовыми, губы – красными, а небо – голубым. Ученые, изучающие дагеротипы, не перестают ломать голову над этой загадкой. Никаких следов воздействия на таких истинно цветных дагеротипах не видно. Слово «истинно» здесь употреблено не случайно – многие дагеротипы после проявления раскрашивали в разные цвета, но это уже скорее соединение живописи с фотоискусством.

Коррозия металла

Изобретение Дагера вызвало в Европе и Америке реакцию, сходную с массовым помешательством. Раздобыв камеру-обскуру и серебряные пластинки,

люди фотографировали все, что им попадало под руку, точнее, оказывалось в видоискателе. В то время существовал даже термин «дагеротипомания».

Однако весьма скоро выяснилось и существенный недостаток технологии. Частицы амальгамы на поверхности серебра оказались весьма непрочными, и дагеротип легко стирался от прикосновения. Поэтому возникла задача защитить любимые картинки от механических повреждений: их стали покрывать лаками, причем у каждого мастера была своя рецептура, а также помещать в различного рода изящные коробочки и паспарту под стекло. Известны миниатюрные дагеротипы, а



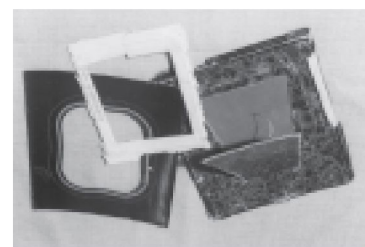
Из собрания Государственного исторического музея

Портрет И.С.Тургенева с прокладкой из французской газеты



С помощью электронного микроскопа несложно заметить на портрете баронессы Бодэ скрытые очаги коррозии

Многослойная одежда европейского дагеротипа



также дагеротипные броши, кольца, кулоны, табакерки и прочие изящные вещицы. Некоторые дагеротиписты использовали золотой вираж — на проявленный и отфиксированный дагеротип наливали водный раствор «золотой соли» и нагревали на свече. Такая обработка придавала изображению легкий коричневатый оттенок, усиливала контрастность и придавала химическую стабильность.

Как оказалось впоследствии, если создать внутри рамки стабильный микроклимат и не менять температуру и влажность в хранилище, то сохранность изображения будет обеспечена на долгие годы. А вот когда стабильность нарушается, дагеротип оказывается на краю гибели: на нем растет цветной, из черных сульфидов и голубых оксидов, клин продуктов коррозии серебра, который начинается на краях либо у трещин в стекле. А хозяева дагеротипа по незнанию пытаются оттереть «грязь» пальцами или тряпочкой. Естественно, при этом стирается изображение.

Фотографы стали искать механизм коррозии сразу же после открытия процесса Дагера, но безрезультатно. Наверное, можно было бы все свалить на несовершенство методик и приборов, которые не позволяли тогда работать с нанометровыми хризантемами амальгамы. Однако когда в 1961 году в США и СССР для анализа состояния дагеротипов стали применять самую передовую по тому времени электронную микроскопию, результат оказался таким же, что и полтора столетия назад. Все дело в том, что амальгамовые хризантемы расположены неплотно, на каждом дагеротипе имеется своя, неповторимая, объемная микроструктура, и коррозия на такой поверхности идет своим путем.

Впрочем, кое-что за полтора столетия наблюдений за дагеротипами установить удалось. Как оказалось, в отличие от фотографии, солнечный свет для дагеротипа полезен. Главный враг — химические загрязнения окружающей среды, вот почему очень важен тип окантовки. Так, американские

дагеротипы более уязвимы, чем европейские, поскольку у них между стеклом и металлической рамочкой есть пространство, в котором идут парниковые процессы. А если бумажное паспарту и рамка окантованы бумагой, как это делали в Европе, то дагеротип дышит. Однако та же бумага способствует появлению микротравм. «Вот, например, овальный портрет на прямоугольной дагеротипной пластинке. Его накрывают бумажным паспарту с бумажной прокладкой, — рассказывает кандидат химических наук Н.М.Гарбар. — Тогда бумага была дорогой и эту прокладку вырезали из газеты. Как правило, у нее кислая реакция — раньше на pH бумаги не обращали внимание, — а кислота катализирует коррозию. Был там и клей, как правило, животного происхождения — дополнительный источник серы. В общем, появившиеся сульфиды запускали автокаталитический процесс коррозии и клин из ее продуктов, возникнув по краю дагеротипа, постепенно затягивал все изображение. А самое неприятное началось, когда появился двигатель внутреннего сгорания. В атмосфере стало много серы, и ее количество со временем только увеличивается. Больше всего от нее страдают именно фотографии — не случайно в США архив фотодокументов вывезли из Вашингтона в зеленый пригород». Возможно, как раз к середине прошлого века концентрация этого вещества в атмосфере превысила некое критическое значение, что и заставило коллекционеров профинансировать исследование по спасению их исчезающих на глазах сокровищ.

Ученые предложили три метода. Первый — химический: обработка тиомочевинной, подкисленной фосфорной кислотой. Такой состав уже применяли для чистки серебра, поэтому и возникло предложение использовать его для серебряного дагеротипа. Второй метод — электрохимическая очистка в растворе аммиака, где одним из электродов служит дагеротип. Третий — восстановление продук-



тов коррозии с помощью водородной плазмы.

Первый способ — самый эффективный и теоретически должен быть самым щадящим; при его использовании серебро не растворяется, как это бывает при использовании аммиака или ионном травлении. Однако когда американские ученые обратились по этой методике несколько дагеротипов, то через неделю получили «дагерову корь» — черные точки по всему изображению. В чем была причина, разобраться так и не смогли, и Американский институт консервации (AIC) этот метод запретил, чтобы не портить другие дагеротипы. «Мы тоже получили «дагерову корь», но, в отличие от коллег, решили докопаться до причины, — рассказывает Н.М.Гарбар. — Ведь одни дагеротипы прекрасно очищаются, а другие — только в центре, край же остается неизменным. И тогда пришло время обратиться к коллегам-химикам: у них есть методики и приборы для анализа».

Спектры и химия

«Реставраторы поставили перед нами задачу — проследить спектроскопическими методами за изменениями на поверхности дагеротипа в процессе его очистки, — рассказывает доктор химических наук, заведующий лабораторией ИНЭОС Б.В.Локшин. — Ведь от дагеротипа невозможно отковырнуть кусочек материала, чтобы провести его доскональное химическое исследование, — это ценнейший музейный экспонат. Очень хорошо изучать химическое строение веществ с помощью инфракрасной спектроскопии отражения. А для нашей задачи больше всего подошла инфракрасная Фурье-спектроскопия скользящего отражения, когда излучение падает на поверхность под

Портрет князя С.Г.Волконского, который дагеротипист Альфред Давиньон снял во время поездки по местам ссылки декабристов, за что имел крупные неприятности. Видимо, кто-то пытался оттереть «грязь» пальцем, оставив свой след навсегда. А оксиды и сульфиды реставраторы успешно удалили





Из собрания Государственного исторического музея

Портрет Ховриных, снятый Иваном Венингером в 1850-х годах сильно пострадал: видимо, стекло, покрывавшее дагеротип треснуло и вдоль трещин возникли очаги коррозии. Реставраторы легко сумели с ними справиться

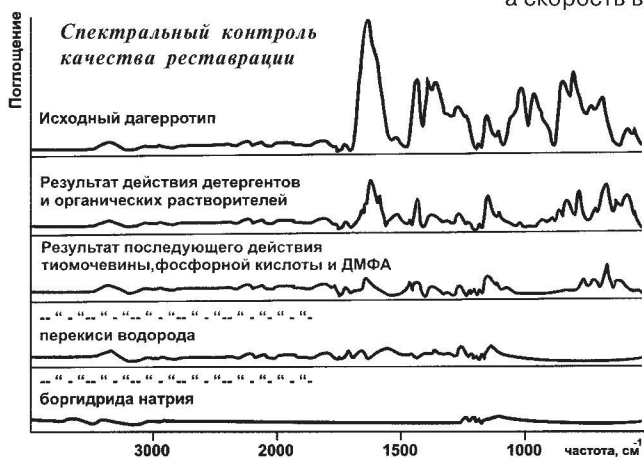


ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

углом $80-85^\circ$ и проникает в материал на глубину всего несколько микрон, что позволяет получить спектр очень тонкого поверхностного слоя. Он несет в себе информацию о химическом строении поверхности дагеротипа и позволяет обнаружить на ней даже небольшие количества различных веществ. Спектр такого тонкого слоя очень слаб, но техника Фурье-спектроскопии позволяет многократно накапливать данные, выделять полезный сигнал из шумов и получать спектры достаточно хорошего качества».

Фурье-спектрометр в институте в то время уже был, а на средства гранта РФФИ удалось докупить к нему приставку для спектроскопии скользящего отражения. После этого можно было приступить к поиску оптимальной технологии реставрации дагеротипов. Вскоре было обнаружено, что на поверхности многих дагеротипов присутствуют остаточные количества посторонних веществ — исходного лака, а также не отмытых до конца реагентов и продуктов реакции. Именно эти загрязнения, которые американские реставраторы не удалили, и оказались главными пособниками развития «дагеровой кори».

А дальше начались попытки точно



определить, а что же вырастет на дагеротипе. Стараясь получить точно такой же набор веществ, ученые помимо проведения конкретных химических реакций прибегали к всевозможным ухищрениям вплоть до натирания полированной серебряной пластинки куриным яйцом, отчего должны были образоваться сульфиды. Увы, спектры таких модельных пластинок были только похожи на спектры дагеротипов, а в деталях с ними не совпадали. Видимо, причиной служила невозпроизводимая микроструктура металлической фотографии, которая оказывает влияние и на характер отражения света, и на морфологию продуктов химических реакций. А химические соединения, полученные из чистого серебра и амальгамы серебра, конечно, отличались друг от друга.

Впрочем, отсутствие информации о точном составе поверхностных загрязнений не помешало найти способ борьбы с ними. «Когда химик сталкивается с подобного рода задачей, перед ним есть два пути, — рассказывает доктор химических наук Д.А.Леменовский. — Либо, потратив много времени, найти-таки истинного виновника коррозии, либо, определив природу загрязняющих веществ, удалить их всех. Мы пошли по второму пути. Очевидно, что на дагеротипе есть сульфиды и оксиды. Для борьбы с ними существует прекрасный реагент, проверенный десятилетиями реставрации ювелирных изделий, — тиомочевина. В кислой среде, которую создает добавка фосфорной кислоты, она моментально разлагает сульфиды, выделяя сероводород, а скорость взаимодействия непосредственно с металлом пренебрежимо мала.

Дагеротип при этом очищается буквально на глазах. Если после такого первого этапа остались неочищенные места, значит, имеются вещества другой природы. Скорее всего, это соединения углерода — лак, жир от пальцев и прочая грязь. За десятилетия органика полимеризовалась, и для

ее растворения нужен сильный полярный растворитель, а чтобы реакция шла быстрее, хотелось бы еще и поднять температуру. Больше всего подошел диметилформамид с температурой кипения около 150° . Обработывая дагеротип в кипящем ДМФА, мы растворяем львиную долю органики, а так же остатки сульфидов и оксидов. Правда, здесь приходится соблюдать меры предосторожности — это вещество весьма ядовито. Чтобы избавиться от следов загрязнений, остается применить окислитель и восстановитель: тогда что-то окислится, а что не смогло — восстановится. В качестве первого мы применили перекись водорода, а второго — боргидрид натрия: при взаимодействии с водой он разлагается, выделяя сильнейший восстановитель — атомарный водород. Далее нужно как следует все отмыть и проверить качество реставрации с помощью спектрометра».

И вот после завершения такой многоступенчатой обработки, которую наши реставраторы применили первыми в мире, забор линий исчез и спектр стал выглядеть почти идеально гладким.

Так возник новый запатентованный метод реставрации дагеротипов, сочетающий искусство химика со спектральным анализом. «Дагеротипы не похожи друг на друга, — говорит Н.М.Гарбар, — и для каждой процедуры приходится модифицировать. Порой за один раз отмыть все микропримеси не удастся, тогда нужно чередовать обработку кислотой и перекисью по нескольку раз. Правильность нашей методики уже можно считать подтвержденной экспериментально: первые дагеротипы мы отреставрировали шесть лет назад, и с тех пор они лежат без малейших следов коррозии. Теперь, когда мы заменили бумагу с кислотой на особую, нейтральную, убрали источники серы и все микрочастицы, способные вызывать микроразложения дагеротипов, они, без сомнения, будут очень долго оставаться в целости и сохранности».

