

Кандыба П.Е.  
Паламарь Н.Ф.

Лаборатория реставрации документов  
музейно-выставочного и реставрационного Центра  
Архива Российской академии наук

## Проблемы сохранения рукописных грамот второй половины XIX века из фондов Архива РАН

В фондах ученых Архива Российской академии наук хранятся не только рукописи статей и исследований, но и большое количество дипломов, грамот и аттестатов, подтверждающие успехи и достижения Российской науки на просторах России и за ее рубежами. Это крупноформатные документы, содержащие различные по химическому составу и физическим свойствам средства письма, а также печати, оттиски и элементы декоративного оформления. Такие документы содержат сложный комплекс проблем, решение которых, как правило, невозможно традиционными методами реставрации консервации и хранения. В этом случае, бумажная основа и средства письма разного состава тесно связаны между собой на химическом уровне, и некорректное вмешательство может стать причиной повреждения или полной утраты информационного слоя. Поэтому, одной из основных задач реставрации документов такого рода является точное определение химического состава компонентов и оценка характера их взаимодействия между собой.

К таким документам относятся грамоты и дипломы из фонда С. И. Архангельского, хранящегося в Архиве РАН. В 2015 году в лаборатории реставрации документов были проведены исследования грамоты конца XIX века из этого фонда (фонд 1530, опись 2, ед. хр. 1) и разработаны рекомендации по её реставрации, консервации и хранению.

Грамота представляет собой документ, выполненный на бумажной основе, датированный 1892 годом. Часть текста и декоративный орнамент отпечатаны черной типографской краской. Присутствуют рукописные вставки, сделанные чернилами различного состава. В левом нижнем углу расположена гербовая печать, выполненная чернилами синего цвета. Размеры листа 49,4x36,4 см. Документ хранился в скрученном состоянии (фото 1). Поэтому, основа сильно деформирована. Деформации представляют собой многочисленные сгибы, складки и заломы. По краям листа присутствуют разрывы, размером до 8 см. Имеют место сильные поверхностные загрязнения различной природы (следы затеков влаги, сажи, биологического заражения).

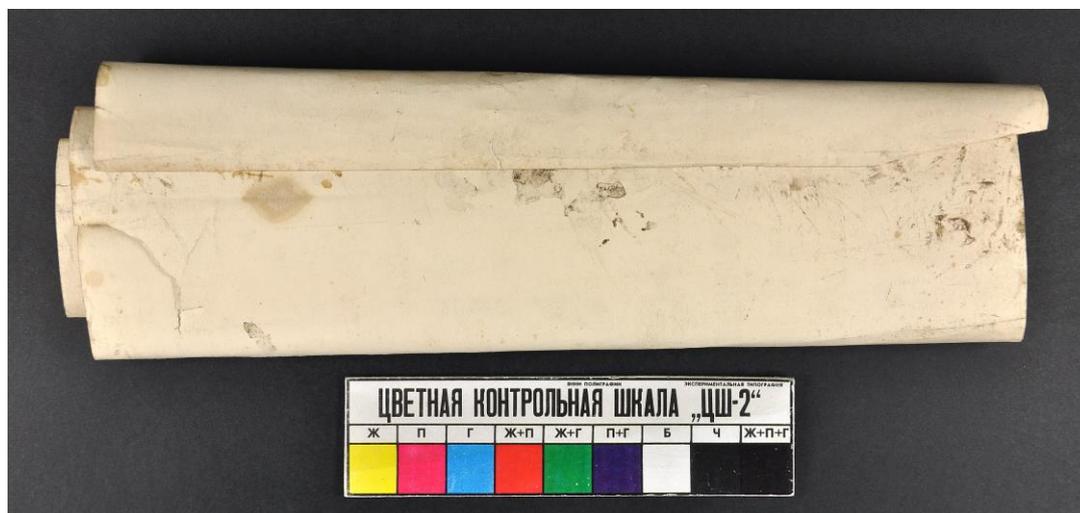


Фото 1. Общий вид до реставрации.

Лабораторные исследования проводились с использованием следующих методов и оборудования:

- Определение состава бумаги по волокну (ГОСТ 7500-85)<sup>1</sup>.
- Измерение водородного показателя (рН) бумажной основы документа. Использовался модифицированный метод водной вытяжки, который состоит в экстракции микропробы образца в 0,1М растворе NaCl в течении двух часов. Соотношение массы образца и объема раствора NaCl составляет 1:50<sup>2</sup>.
- Определение состава проклейки бумаги. Качественный микрохимический анализ на наличие крахмала, белка или канифоли<sup>3</sup>.
- Исследование железо-галловых чернил на присутствие водорастворимых солей железа. Анализ проводили с помощью специальной индикаторной бумаги «Bathorphenanthroline», предназначенной для работы с предметами архивного, библиотечного и музейного хранения. Это неразрушающий, полуколичественный метод, позволяющий определить не только наличие железа, но и его валентность<sup>4</sup>.
- Изучение характера и степени воздействия железо-галловых чернил на бумажную основу. Состояние целлюлозных волокон, вокруг окрашенных чернилами участков, оценивали по следующим признакам: образование в ультрафиолетовом свете темных ореолов вокруг чернильных штрихов; окрашивание бумаги вокруг и под чернилами в коричневый цвет, которое может проявляться и на обратной стороне листа; наличие трещин, разрывов, утрат основы под окрашенными участками. Исследования проводились с помощью оптического микроскопа в отраженном и проходящем свете в видимой и ультрафиолетовой области спектра.
- Выявление синтетических органических красителей в составе цветных чернил и определение класса красителя проводились методом электрофореза на бумаге<sup>5</sup>.
- Механическую стойкость текста оценивали визуально с использованием оптического микроскопа по следующим признакам: растрескивание и отслаивание элементов текста; осыпание чернил<sup>6</sup>.
- Физическая стойкость текста определялась пробами на растворимость в воде<sup>7</sup>.

В работе использовался оптический бинокулярный микроскоп Leica MZ 12<sub>5</sub> с ультрафиолетовым модулем; компьютерная программа для обработки и анализа изображения Leica DM 1000; рН-метр HannaHI 9025, оснащенный комбинированным электродом с плоской мембраной.

В результате проведенных исследований установили, что основа документа представляет собой бумагу, состоящую из древесной целлюлозы (не содержит лигнин). В составе проклейки бумаги обнаружены следы канифоли и пшеничного крахмала. Значение водородного показателя (рН) основы находится в пределах нормы и составляет 6,0-6,3.

Часть рукописного текста выполнена железо-галловыми чернилами. В составе отдельных фрагментов этого текста обнаружены водорастворимые соединения, каталитически активного, двухвалентного железа. Вокруг таких фрагментов были выявлены признаки окисления волокон бумаги, хорошо видимые в ультрафиолетовом свете (фото 2) и представляющие собой темные ореолы вокруг окрашенных чернилами участков. Кроме того, текст имеет признаки механической нестойкости. В местах деформации основы наблюдается отслаивание и осыпание чернил (фото 3).

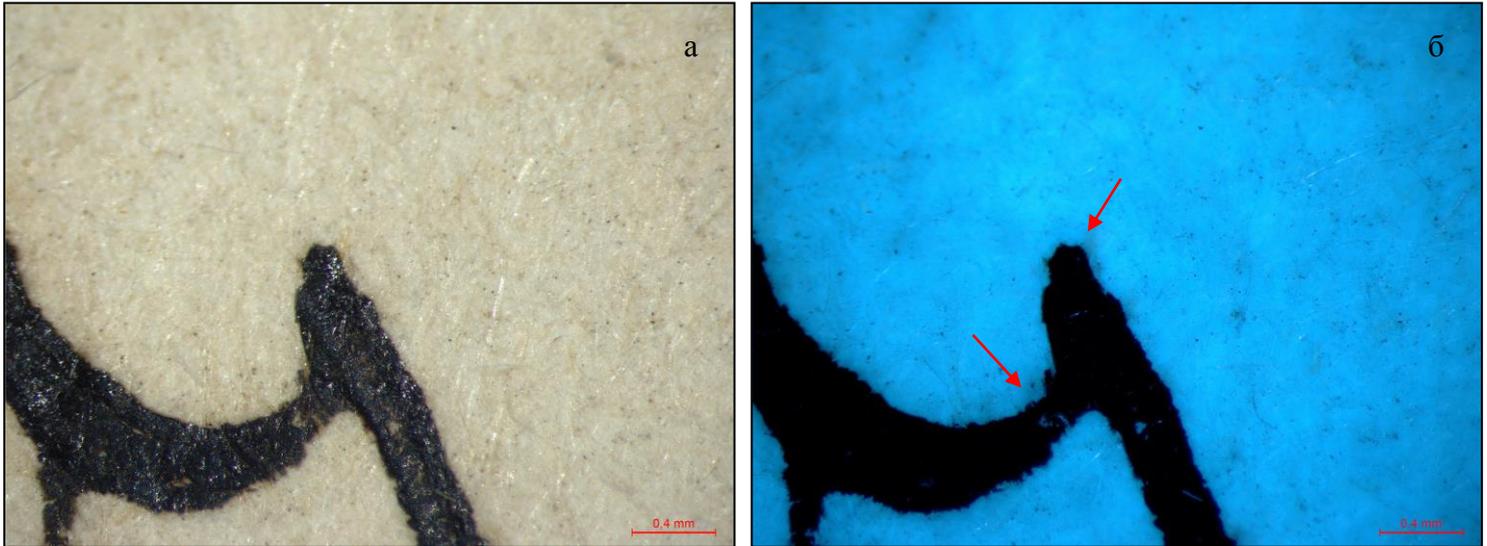


Фото 2. Исследование состояния основы вокруг чернильных штрихов железно-галлового текста в видимом (а) и ультрафиолетовом (б) свете.



Фото 3. Механическое повреждение железно-галлового текста в местах деформации основы

Небольшая часть рукописного текста выполнена чернилами фиолетового цвета. Исследование этих чернил методом электрофореза позволило установить, что в их составе присутствует основной (катионный) синтетический органический краситель. Такие красители, как правило, относительно хорошо удерживаются бумажной основой. Органический катион фиксируется на целлюлозном волокне за счет образования водородных связей между гидроксильными группами молекулы целлюлозы и аминогруппами красителя. Прочность связи такого красителя с бумагой повышается с

увеличением количества функциональных гидроксильных групп. Поэтому, как правило, целлюлозное сырье низкого качества (древесная масса и небеленая древесная целлюлоза), содержащие лигнин, гемицеллюлозу и некоторые другие примеси, хорошо удерживает краситель<sup>8</sup>. Кислая канифольная проклейка, также усиливает сродство таких красителей к целлюлозному волокну<sup>9</sup>. Вместе с тем, устойчивость текста к водной обработке может зависеть не только от свойств красителя, но и от растворимости других компонентов (различных клеевых связующих веществ), входящих в состав чернил<sup>10</sup>. Проба данного фрагмента текста на растворимость в воде показала его крайнюю неустойчивость к водной обработке, а микроскопические исследования выявили в некоторых местах «расплывание» чернильного штриха (фото 4).

Основной (катионный) синтетический органический краситель был также обнаружен в составе синих чернил гербовой печати. Однако, исследование физической стойкости этих чернил показало их относительную устойчивость к водной обработке.



Фото 4. «Расплывание» чернильного штриха в местах затека влаги.

Наличие в составе железо-галловых чернил несвязанных ионов железа, являющегося катализатором окислительной деструкции целлюлозы, требует мероприятий по их удалению или инактивации. Необходимо отметить, что в настоящее время нет универсального метода решения этой проблемы. Наиболее эффективные и широко применяемые методики основаны на использовании водных, реже водно-спиртовых, растворов веществ способных образовывать с катионами железа стабильные комплексные соединения. К таким веществам относятся соли кальция и магния фитиновой кислоты и некоторые хелатные соединения, такие как ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) и ДПТА (диэтилентриаминпентауксусная кислота)<sup>11</sup>. Использование этих методов наиболее эффективно в сочетании с нейтрализацией кислотности основы слабощелочными буферными составами (буфер Барроу, бикарбонат кальция и тд.). В щелочных условиях ускоряется процесс окисления двухвалентного железа до, каталитически неактивного, трехвалентного, а наличие щелочного резерва снижает вероятность его восстановления.

Как отмечалось выше, в составе цветных чернил были обнаружены синтетические органические красители. Во второй половине XIX – первой половине XX веков для производства таких чернил использовали ди- и триарилметановые красители (основные или, значительно реже, кислотные). В щелочной среде эти соединения обесцвечиваются,

превращаясь в бесцветные карбинольные основания<sup>12</sup>. Данный процесс протекает не мгновенно, а с измеримой скоростью и носит характер медленной нейтрализации. Выцветание текстов, выполненных чернилами на основе арилметановых красителей возможно даже в слабощелочной среде при  $\text{pH}=7-8$ <sup>13</sup>.

Ещё одной, важной для нас, особенностью данного документа является характер взаимного расположения различных фрагментов текста. В отдельных местах, железо-галловые чернила, в составе которых присутствуют водорастворимые соли двухвалентного железа, расположены непосредственно на чернилах, содержащих синтетический органический краситель (фото 5). Металлы переменной валентности играют сложную роль в выцветании арилметановых красителей. Известно, что несвязанные ионы железа при концентрации менее  $5 \cdot 10^{-4}$  М препятствуют выцветанию красителя и ускоряют этот процесс при более высокой концентрации<sup>14</sup>. В результате проведенных исследований было установлено, что содержание несвязанного двухвалентного железа, в данном фрагменте железо-галлового текста, составляет  $4 \cdot 10^{-4}$  -  $9 \cdot 10^{-4}$  М. В присутствии воды ионы железа, при определенных условиях, способны катализировать образование свободных гидроксильных радикалов<sup>15</sup>. Обладая высокой реакционной способностью, эти соединения могут значительно ускорить процесс необратимого окисления арилметанового красителя и, соответственно, выцветания чернил.



Фото 5. Характер взаимного расположения различных фрагментов текста.

Таким образом, особенности химического состава, характер взаимодействия с основой и механизмы коррозии для рассмотренных выше чернил и красителей предполагают использование взаимоисключающих методов реставрации и консервации. Для железо-галловых чернил требуется удаление или инактивация металлов – катализаторов окислительной деструкции целлюлозы и нейтрализация кислотности бумаги с использованием водных растворов соответствующих веществ. Чернила на основе арилметановых красителей слабоустойчивы к водной обработке и не устойчивы ко многим реактивам, применяемым в реставрации, особенно веществам, имеющим щелочную реакцию. Поэтому, в ходе реставрации, консервации и хранения данного документа необходимо учесть следующее:

- Исключить использование веществ и материалов, имеющих щелочную реакцию.

- Исключить любое увлажнение, включая отдаленное, тех участков документа, которые содержат химически нестабильные железо-галловые и неводостойкие химически нестабильные фиолетовые чернила.

На основании проведенных исследований была разработана и реализована программа реставрации грамоты, которая включала в себя следующие виды работ:

1. Поверхностные загрязнения были очищены резиновой крошкой, скальпелем и ватными тампонами.
2. Грамота хранилась в скрученном состоянии и имела значительные деформации основы. Для их удаления использовали специально адаптированный для данного документа метод отдаленного увлажнения. Отдельные участки с рукописным текстом изолировали от влаги химически инертной полипропиленовой пленкой. Таким образом, удалось распрямить документ, не увлажняя проблемные участки.
3. Грамота была высушена в прессе между листами химически инертного материала «Holly-tex» и сукнами. Затем выдержана в прессе между листами бескислотного картона в течении двух недель.
4. Разрывы были склеены полусухим методом. Использовали клей на основе пшеничного крахмала 10% концентрации и специальную реставрационную бумагу с нейтральным уровнем pH.
5. Документ выдержан в прессе в течении двух недель между листами материала «Holly-tex» и картона.
6. Изготовлена индивидуальная упаковка для длительного хранения из химически инертных материалов с нейтральным уровнем pH.

В результате проведенных исследований и научной реставрации удалось вернуть документ в научный оборот, сохранив все его индивидуальные особенности, а также создать оптимальные условия для его длительного хранения. Полученные результаты позволили использовать данную реставрационную программу для восстановления подобных документов из фондов Архива РАН, имеющих аналогичный комплекс проблем.

<sup>1</sup> ГОСТ 7500-85. Бумага и картон. Методы определения состава по волокну.

<sup>2</sup> Великова Т.Д., Мамаева Н.Ю. Измерение pH бумаги документов //Комплексное обследование книгохранилищ: метод. пособие / РНБ. СПб., 2007. С. 119–132.

<sup>3</sup> Хранение и реставрация документов. Методические рекомендации / Под ред. К.И. Андреевой и Н.П. Копаневой. Сост. З.А. Загуляева. СПб.: «Реликвия», 2008. С. 141-143.

<sup>4</sup> J. G. Neevel, B.Reissland. Bathophenanthroline indicator paper // PapierRestauration Vol.6, No.1, 2005. pp. 28-36.

<sup>5</sup> Привалов В.Ф. Химическая стабилизация водорастворимых текстов документов: Методическое пособие/ВНИИДАД, 1994. С. 13-14.

<sup>6</sup> Реставрация документов на бумажных носителях. Методическое пособие. М.: ВНИИДАД, 1989. С. 124.

<sup>7</sup> Реставрация документов на бумажных носителях. Методическое пособие. М.: ВНИИДАД, 1989. С. 124.

<sup>8</sup> Добрусина С. А., Чернина Е. С. Консервация документов: наука и практика / РНБ. СПб., 2013. С. 88.

<sup>9</sup> Привалов В.Ф. Химическая стабилизация водорастворимых текстов документов: Методическое пособие/ВНИИДАД, 1994. С. 3.

<sup>10</sup> Реставрация документов на бумажных носителях. Методическое пособие. М.: ВНИИДАД, 1989. С. 125

<sup>11</sup> Neevel J. G. The Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, based on the Natural Anti-Oxidant Phytate// Koch, M.S.(ed) , Palm, J.(ed) Tübingen, 1995. pp. 93-102; Добрусина С. А., Чернина Е. С. Консервация документов: наука и практика / РНБ. СПб., 2013. С. 128-130.

<sup>12</sup> Бородин В. Ф. Химия красителей. М.: Химия, 1981. С. 56; Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей: учеб. для вузов. М.: Химия, 1984. С. 168.

<sup>13</sup> Привалов В.Ф. Обеспечение сохранности архивных документов на бумажной основе: Методическое пособие / Росархив. ВНИИДАД. М.: 2003. С. 24.

<sup>14</sup> Привалов В.Ф. Химия и проблемы сохранности документов // Химия нашими глазами. М.: Наука, 1981. С. 506.

<sup>15</sup> Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: «Мир», 1977. С. 382-383.