

Кандидат
химических наук
И. В. Бурцева,
Научно-исследовательский
центр консервации
документов Российской
государственной
библиотеки

Бумага не все стерпит



Бумага, этот удивительный материал, придуманный и созданный человеком, на редкость терпелива. Вот почему мы можем и сегодня читать древние манускрипты более чем тысячелетней давности, и книги, жизнь которых измеряется сотнями лет. Кажется, нет более надежного носителя информации. Нынешние диски в подметки не годятся бумаге — они вряд ли проживут не то что тысячу, а даже и сотню лет. Однако не все так гладко. Оказывается, что и бумага не все стерпит.

В собрании Российской государственной библиотеки хранятся уникальные рукописи и книги, написанные сотни лет назад. Открываю «Сборник — Апокалипсис» XVI–XVII веков или «Обиход на крюковых нотах» (сборник церковных песнопений) XIX века. И что же? Буквы и знаки как будто выжгли бумагу и провалились, рассыпавшись, а вокруг уцелевших проступил бурый ореол. В чем же дело? А дело — в чернилах.

Эти книги были написаны железо-галловыми чернилами, которые не-

сколько веков назад пришли на смену сажевым (смесь сажи со смолами) — ими писали еще в Древнем Египте и Китае более двух тысяч лет назад. Точное время появления железо-галловых чернил неизвестно. Считается, что в Западной Европе такими чернилами стали пользоваться не позднее IX века, а в России — с XI века. Однако в XX веке исследователь А. Лукас обнаружил их на манускрипте, относящемся к VII–VIII векам. Доподлинно известно, что этими чернилами пользовались Леонардо да Винчи, Бах и Андерсен. Ими написаны практически все древние рукописные книги в нашей стране.

Железо-галловые чернила прожили долгую и полезную жизнь: например, в Финляндии их производили вплоть до 60-х годов XX века, пока их окончательно не вытеснили синтетические «потомки» и шариковые ручки. Железо-галловые чернила ушли в историю, но оставили ученым, реставраторам и хранителям архивов множество проблем. Потому что по прошествии веков выяснилось, что железо-галловые чернила, так любимые нашими пред-

ками за насыщенность цвета, стойкость и быстроту высыхания, способны разрушать целлюлозу и пергамент.

Это явление известно под названием коррозии железо-галловых чернил. В чем же его суть? В состав всех известных рецептур железо-галловых чернил входит сульфат железа FeSO_4 , как безводный, так и семиводный (природный минерал витриол. Или железный купорос), который при взаимодействии с галловой кислотой образует черный нерастворимый в воде осадок — галлат железа. Конечно, в древности не использовали химически чистую галловую кислоту (3, 4, 5-триоксибензойную кислоту), а брали так называемые чернильные орешки, галлы. Каждый наверняка видел мелкие круглые наросты, покрывающие дубовые листья. Это и есть галлы, которые образуются на листьях дуба, вишни и других деревьев, когда их прокусывает особый вид мушки. В состав галлов входят дубильные вещества класса танина, принадлежащие к полиэфирам фенолкарбоновых кислот и сахаров. Так, в турецких



Страницы из «Обихода на крюковых нотах» (сборник церковных песнопений, XIX век) с явными признаками коррозии железно-галловых чернил

орешках содержится до 60% танина, основная часть которого — галловая кислота. Если орешки измельчить и залить водой, то в результате гидролиза полиэферы фенолкарбоновых кислот разрушаются и галловая кислота выделяется в свободном виде. Помимо этих компонентов в рецептуру вводили гуммиарабик (водорастворимая смола аравийской акации), камедь (клейкие густые соки вишни и акации, выступающие из надрезов коры), добавляли вино и уксус, пиво, мед и другие вещества. Так что состав чернил был весьма сложен.

Готовили чернила по-разному: кто точно соблюдал прописи, а кто — нет, кто использовал добротные компоненты, а кто брал, что было под рукой. Поэтому и тексты, написанные разными чернилами, ведут себя по-разному. На некоторых древних манускриптах железно-галловые чернила не изменили своей окраски, а на более поздних или совсем недавних рукописях они могут быть коричневыми, бледно-желтыми, бледно-серыми, то есть с явными признаками начала коррозии. Вот и оказалось, что состояние одних документов — хорошее, а другие требуют вмешательства реставраторов и ученых.

Сохранение культурного наследия — дело нешуточное и чрезвычайно важное. Вот почему, заметив первые признаки коррозии в рукописях, ученые забили тревогу. Кстати, впервые на эту проблему обратил внимание Ватикан: в 1898 году по инициативе главы ватиканской библиотеки Ф.Эхрле состоялась первая конференция по проблеме железно-галловых чернил.

Чтобы найти способ защиты и реставрации документов, надо знать, как чернила воздействуют на бумагу. Выяснилось, что если сульфат железа в

избытке, то при повышенной влажности и температуре он диссоциирует с образованием серной кислоты, которая разрушает целлюлозу по кислотному механизму. С другой стороны, свободные ионы двухвалентного железа под действием кислорода могут переходить в ионы трехвалентного железа и тем самым вызывать каталитическое окисление целлюлозы. Коррозия проявляется сначала в том, что вокруг букв начинает образовываться ореол (см. фотографию), цвет чернил изменятся с черного на буро-коричневый. Потом текст проступает на оборотной стороне листа и даже на следующих страницах, на бумаге вокруг букв образуются трещинки, буквы выпадают вместе с бумагой. В результате документ разрушается, становится дырявым. Все это частенько наблюдают реставраторы и хранители фондов. Что же делать?

Сразу оговорюсь, что надежного и эффективного решения нет до сих пор. Возможно, кто-то из читателей журнала, будущих химиков, возьмется за этот твердый орешек. Только надо понимать, что без большой науки здесь не обойтись.

По какому пути двигаться — в общем-то ясно. С одной стороны, необходимо оценить хотя бы приблизительно состав и способ приготовления чернил. Здесь требуются современные физико-химические методы анализа, желательны неразрушающие или позволяющие проводить анализ с микропробами — ведь дело касается ценных документов. Для этой цели хороши инфракрасная Фурье-микроскопия, рамановская микроскопия, электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом поверхности, хромато-масс-спектрометрия, УФ-спектрометрия и спектрометрия ближнего ИК, фотосъемка изображения в ИК- и УФ-лучах и другие.

С другой стороны, нужно найти такое соединение, которое блокирова-

ло бы или ингибировало разрушающее действие железа, к примеру, образовало бы с ним комплекс, а заодно и с медью (сульфат меди), часто сопутствующей природному сульфату железа в виде естественной примеси. Избыточное количество кислоты должно быть нейтрализовано, причем желательно создать небольшой буфер, чтобы pH бумаги и чернил был бы нейтральным: 7,0–7,5, не более. Кроме того, необходимо почистить или промыть бумагу, которая за долгие годы адсорбировала на своей поверхности всякие вещества из воздуха и следы бытования (затеки, грязь, следы жизнедеятельности микроорганизмов и т. д.). Так что задача усложняется. Иногда чернила текут, поэтому применять водные растворы нежелательно. Но какие неводные растворители не нанесут ущерба бумаге и тексту? Вопросов много, и ученые, занимающиеся проблемами сохранения культурного наследия, кое-какие ответы все же нашли.

К сожалению, в последние годы отечественная наука не интересуется или почти не интересуется прикладными проблемами реставрации, вроде той, о которой идет речь. Те немногие химики-исследователи, которые еще работают в реставрационных отделах музеев и библиотек, не всегда могут проводить самостоятельные исследования и анализы. Причин несколько: нет современного оборудования (оно дорогое, какой музей может позволить себе его купить?), не хватает квалификации, не хватает людей, да и повседневной реставрационной работы очень много. Поэтому нам ничего не остается, как следить за достижениями зарубежных специалистов и опробовать их на практике.

В последние годы наши западные коллеги предложили несколько подходов к решению проблемы коррозии железно-галловых чернил. Но все они не безупречны.

Избыточное количество растворимых ионов переходных металлов можно вымыть обычной водой. Однако вода обесцвечивает чернила и раз-



носит продукты разложения бумаги по всему документу. Кроме того, выяснилась интересная деталь: при высокой степени разрушения целлюлозы поверхность бумаги, свободная от текста, — гидрофильна, а с текстом — гидрофобна. Поэтому при промывании возникают дополнительные напряжения на границах раздела текст-бумага, приводящие к еще большим разрушениям.

Голландский исследователь Хан Невел из Института культурного наследия в 1995 году предложил использовать природный антиоксидант фитат кальция (кальцевую соль мио-инозито-гексафосфата), который дает устойчивый комплекс белого цвета с ионами железа и не разрушает бумагу. Однако он гигроскопичен. В последнее время появились сообщения, что на роль комплексообразователя, связывающего ионы железа, подходит бензотриазол, бромид тетрабутиламмония, бромид натрия или его борогидрид либо их сочетания в различных соотношениях. Но тщательной проверки эта методика пока еще не прошла.

На случай, если тексты текут, то есть вода растворяет чернила, западные коллеги предлагают использовать спиртовой раствор метилкарбоната магния. Но с ним необходимо проводить предварительные тесты, поскольку возможны пожелтение бумаги, изменение цвета чернил, да и избыточный сульфат железа в этом случае не удаляется.

Можно, конечно, расщеплять бумагу и вкладывать между расщепленными листами новую бумагу со щелочным резервом. Но этот способ требует очень большой кропотливой работы, которая не всегда дает нужный результат. Именно таким способом немецкие коллеги в Лейпциге пытались законсервировать ноты, написанные рукой Баха, когда они начали разрушаться. Нотные листы расщепили, бумагу вложили, соединили, но точно совместить не удалось. Листы оказались испорченными.

Но во всех предложенных способах одна процедура остается обязательной — нейтрализация избыточной

Состав древних железо-галловых чернил

Галловые орешки	5 грамм
Сульфат железа (П)	1 грамм
Гуммиарабик	1 грамм
Вода	200 грамм

Состав школьных железо-галловых чернил (грамм на литр)

Танин (85%)	11,5
Галловая кислота	3,5
Салициловая кислота	1
FeSO ₄ ·7H ₂ O	13
HCl	2,3
Краситель (tintenblau)	5
Добавка (lichtgrtin)	0,4

кислотности (серной кислоты) путем забуферивания раствором бикарбоната кальция или магния, как в водной среде, так и в неводной. Такие способы уже разработаны.

Итак, пути решения проблемы намечены, но конкретных общепринятых методик еще нет, и реставраторам приходится рисковать, а чаще — откладывать решение вопроса о реставрации документов до тех пор, когда побочные эффекты становятся непреодолимыми.

На научной конференции по проблеме коррозии железо-галловых чернил, которая состоялась в январе 2006 года в Нортумбрийском университете в Ньюкасле (Великобритания) и в которой мне посчастливилось принять участие, как раз и были представлены последние достижения в этой области. Состав участников был весьма представительным: США, Канада, Австралия, практически все страны Евросоюза, в том числе Польша, Словения, Словакия, а из стран бывшего СССР — только эстонцы и автор этих строк.

На конференции я узнала, что во многих странах уже одобрены и начали работать проекты по консервации документов с признаками коррозии чернил. Вот лишь два примера. В Дании стартовал проект консервации рукописных документов Ханса Кристиана Андерсена: документы собираются обрабатывать составом, содержащим карбонат магния и бромид тетрабутиламмония. В США планируют обработать 15 рукописных

документов Джорджа Вашингтона, написанных между 1779–1796 годами, а также 5000 листов документов, относящихся к революции 1775–1783 годов, которые принадлежат Государственному архиву штата Нью-Джерси. Сначала бумаги обработают этанолом (для понижения текучести текстов), затем будут промывать водно-спиртовым раствором и обрабатывать раствором фитата кальция и бикарбоната кальция. Все эти проекты начинались с научно-исследовательской работы, в ходе которой надо было выбрать методику спасения предложенного документа из числа тех, что я перечислила выше, оценить ее эффективность и безопасность.

К сожалению, я не могла рассказать коллегам ничего столь же интересного из российского опыта, потому что подобных проектов у нас нет, хотя документов, которые надо срочно спасать, — предостаточно. Я прекрасно понимаю, что дело не сдвинется с мертвой точки, пока мы не объединим усилия российских исследователей и реставраторов для решения этой конкретной проблемы. Хорошо бы создать центр коллективного пользования современным оборудованием, куда могли бы обращаться химики, работающие в разных реставрационных организациях, со своими проблемами и где можно было бы проводить физико-химические исследования бумаги и чернил. Кстати, компания «Shell» позволила Институту культурного наследия Голландии пользоваться своей физико-химической и химической лабораторией для реставрационных исследований. Почему бы и у нас не повторить этот опыт? Российская государственная библиотека остро нуждается в партнерстве с научно-исследовательскими организациями и исследователями. Слишком много ценных документов необходимо спасти, и слишком мало времени у нас осталось, чтобы это сделать.

Все заинтересованные организации и исследователи могут направлять свои предложения по адресу: burtseva@rsl.ru.

