

## ПОШКОДЖЕННЯ РУКОПИСНИХ ДОКУМЕНТІВ: ПРИЧИНИ, НАСЛІДКИ, СПОСОБИ ЇХ ЕЛІМІНАЦІЇ

**Любов Льода**

*завідувач відділу наукової реставрації та консервації рідкісних видань  
ЛННБ України ім. В. Стефаніка*

**Леся Дзендзелюк**

*молодший науковий співробітник відділу наукової реставрації та  
консервації рідкісних видань ЛННБ України ім. В. Стефаніка*

**Ірина Пігель**

*молодший науковий співробітник відділу наукової реставрації та  
консервації рідкісних видань ЛННБ України ім. В. Стефаніка*

*Визначено стан збереженості документів відділу рукописів ЛННБ України ім. В. Стефаніка та причини їх пошкоджень. Проаналізовано способи стабілізації рукописів, написаних залізогалловим чорнилом.*

**Ключові слова:** *рукописні документи, збереження, стабілізація, залізогаллове чорнило.*

*Characterized the condition of preservation of documents the Department of Manuscripts V. Stefanyk National Scientific Library of Ukraine in Lwiw and reasons of their damages. The ways of stabilization of manuscripts written by iron gall ink are analysed.*

**Keywords:** *handwritten documents, preservation, stabilization, iron gall ink.*

*Определено состояние сохранности документов отдела рукописей ЛННБ Украины им. В. Стефаніка и причины их повреждений. Проанализированы способы стабилизации рукописей, написанных железоголловыми чернилами.*

**Ключевые слова:** *рукописные документы, сохранение, стабилизация, железоголловые чернила.*

Документальні фонди відділу рукописів ЛННБ України ім. В. Стефаніка належать до однієї з найбільших бібліотечних рукописних збірок нашого регіону. Вони містять унікальні оригінальні рукописні

© Льода Л., 2014

© Дзендзелюк Л., 2014

© Пігель І., 2014

пам'ятки культури, починаючи з XIII ст., рукописні книги XIV–XVIII ст., державні і духовні грамоти XV–XVIII ст., історичні документи, автографи вітчизняних і зарубіжних письменників, діячів науки і культури. У фондах відділу зберігається значна кількість документальної спадщини, представленої українськими, польськими, вірменськими, єврейськими та іншими комплексами рукописів, які стосуються суспільно-політичних, економічних і культурних відносин у Галичині та сусідніх з нею земель. Колекції манускриптів, які формувалися упродовж століть, містять значну кількість унікальних одиниць збереження, що підтверджується не лише їх винятковим змістом, а й оздобленням, видом письма, пергаментом, папером, чорнилом, фарбами, якими вони кольоризовані. Кожен з документів має індивідуальну історію, у якій переплелися періоди спокою і поневірянь, переховування у різних приміщеннях, часто в несприятливих умовах: на них видніють сліди пошкодження від замокань і пожеж, пилу й бруду, мікроскопічних грибів і комах, частих переміщень та зберігання у штабелях.

Низка документів відділу рукописів потребує консервації та реставрації. Вивчення стану їх збереження, здійснене впродовж кількох років, дало змогу виявити найбільш розповсюджені пошкодження. При дослідженні пам'яток встановлювали фізичний стан матеріальної основи, її довговічність, еластичність, товщину, білизну, кислотність, а також екологічні та мікрокліматичні умови зберігання. Під час обстеження стану документів віддавали перевагу неінвазійним методам, які не вимагають відбору проб, а отже, не можуть зумовлювати пошкодження документа.

У завданні з обстеження фонду, окрім вивчення умов зберігання документів, виявлення рукописних книг та документів, уражених біологічними шкідниками, входили також кількісна оцінка стану збереження фонду, консервація та стабілізація рукописів на паперових носіях, впровадження заходів для збереження фіксованого фізичного стану кожної одиниці зберігання. Обстеження передбачали візуальний кваліметричний огляд аркушевих документів з метою виявлення механічних пошкоджень, мікологічних та ентомологічних уражень, наявності та стану оправи, встановлення комплексної кількісної оцінки збереженості фонду. Здійснено детальний перегляд рукописів з фіксацією фактичного стану

матеріальної основи документів, збереженості тексту і його контрасту. При оцінюванні враховували характер та інтенсивність найтиповіших пошкоджень з урахуванням потенційної тривкості матеріальної основи документа, зумовленої технологією виробництва та часом виготовлення. Бали (максимальне значення для кожного показника взято 5,0) суттєво знижували при виявленні мікологічного або ентомологічного ушкодження, а також, якщо документ мав сліди перебування в аварійній ситуації (замокання, пожежа). Аналогічно оцінювали збереженість тексту та його контраст — бали знижували при наявності випадання букв у тексті або при зменшенні контрасту за рахунок вицвітання носія інформації, що заважало її сприйняттю.

Для кожного документа виводили сумарну комплексну оцінку якості — показник стану фізичного збереження рукописного документа в кількісному виразі. За цією методикою, застосованою до вибірки рукописних документів, ми визначили найхарактерніші пошкодження для всього фонду, що дало можливість оцінити стан його збереженості в цілому та спланувати консерваційні заходи, а також здійснювати контроль за фактичним станом зберігання на рівні кожної одиниці збереження.

Переглянуто 946 одиниць збереження, що становило 132 294 аркуші. З репрезентативної вибірки фонду 92 % документів — рукописи на окремих аркушах, 8 % — рукописні книги з картонними або шкіряними оправами. Мікологічні пошкодження виявлено у 4,7 % книг зі шкіряними оправами. Зафіксована наявність ентомологічного ураження оправ у 7,5 % рукописних книг. Потребують реставрації 5 % оправ.

Ми оцінили стан пам'яток, встановили причини їх ушкодження і визначили відповідні напрями консерваційної чи реставраційної діяльності. У багатьох випадках для призупинення деструктивних процесів та надання об'єктам стійкості до шкідливих впливів достатньо консерваційних заходів. Пересушеність, жорсткість, деформація, зморшкуватість, хвилястість, спотворення форми матеріальної основи, розриви чи тріщини в місцях лінування аркушів і по згинах корінця на оправах або на фальцах — такі пошкодження притаманні рукописним документам.

Серед найтипівіших пошкоджень матеріальної основи оглянутих рукописних документів є *місцева деструкція на краях аркуша, по-жовтіння аркуша*. У процентному відношенні це пошкодження притаманне для 98,5 % документів з цієї вибірки.

Із збільшенням пошкодженості матеріальної основи втрачається збереженість тексту документа. Найбільш характерним пошкодженням рукописних текстів є осипання шару фарб, випадання окремих букв, розтікання чорнила. Таким руйнуванням підлягає 68,3 % вибірки. Щодо показника збереженості чіткості тексту рукописів, то визначенню *контраст децю знижений, але це не заважає вивченню документа*, відповідають 94 % рукописних документів; у 4 % документів *контраст знижений за рахунок вицвітання носія інформації, що заважає сприйняттю інформації* і тільки 2 % вибірки без дефектів.

Із інших пошкоджень найбільш типові: *аркуші мають складки, пом'ятості, розриви, які не досягають тексту, забруднення країв і дефекти на текстовій частині, наявність пігментації матеріальної основи*. Вони становлять майже 98 % вибірки. У 8,5 % рукописних документів виявлено також *дрібні та великі отвори; розриви на текстовій і нетекстовій частинах, на фальцах; втрату фрагментів* (більше 1/3 аркуша). Такі документи потребують термінової реставрації.

Встановлено, що для стабілізації фактичного фізичного стану матеріальної основи рукописів необхідно здійснити:

- першочергову реставрацію оправ 5 % рукописних книг;
- реставрацію аркушів 15,8 % документів;
- на мікробіологічному контролі повинні перебувати 11,3 % рукописів, а на ентомологічному — 7,5 %;
- на фазове зберігання слід помістити 10,4 % рукописних документів.

Огляд фонду відділу рукописів Бібліотеки, який полягав у візуальному обстеженні та оцінюванні фактичного фізичного стану матеріальної основи рукописних документів, збереженості тексту та його контрасту, показав, що у кількісному вимірі загальний стан збереженості фонду становить 15,5 балів (з максимально можливих 20,0). Достатньо високий бал зумовлений задовільним станом збереженості текстів та їх контрасту. Локальні дослідження

та аналіз фізичного стану документів дали змогу встановити, що більш як у 25 % з них наявні механічні, біологічні та хімічні пошкодження матеріальної основи.

Механічні пошкодження документів є наслідком порушення умов їх зберігання, використання і переміщення. Через недостатню кількість приміщень і засобів для зберігання частина документів перебувала у папках без огляду на формат, або довго лежала у стосах на стелажах. Окрім того, при підвищеній температурі й низькій відносній вологості повітря відбувалося пересушування паперу, пергаменту, шкіри та інших матеріалів, що викликало деформацію документів. До механічних пошкоджень рукописних книг належать також розриви форзаца у прикорінцевій частині, частковий або повний відрив оправы, розриви, втрати, потертості корінця, загини кутиків аркушів.

Зовнішніми проявами мікологічних пошкоджень документів є наявність різноколірних нальотів і забарвлених плям. Головний чинник, який зумовив такі руйнування документів, — підвищена вологість повітря. Аварії, затоплення, часті коливання температури та неправильне провітрювання приміщень викликають зміни відносної вологості повітря (водночас і кількості вологи в папері). Ці явища впродовж багатьох століть впливали на документи. Оскільки папір є гігроскопічним матеріалом, то вода швидко проникала у його структуру, а потім повільно з нього випаровувалася. При замоканні документів всередині книги чи папки відбуваються суттєві пошкодження, зумовлені розбуханням проклейки, розчиненням та переміщенням фарб і чорнила, появою колоній мікроміцетів. Навіть невелика кількість вологи сприяє активному розвитку останніх. Мікроскопічні гриби виділяють ензими, які розкладають волокна паперу, клеї та інші матеріальні складові документа. Папір у місцях перебування колоній стає тонким, крихким, пористим, ламким, деколи стискається. Це результат дії не лише ензимів, а й кислот — продуктів життєдіяльності мікроміцетів. Спори і спорангії грибів, яким притаманні певні кольори, при великих скупченнях призводять до появи на папері плям різного забарвлення (кремового, зеленого, оранжевого, фіолетового, чорного). Вони практично не усуваються з паперу.

Хімічні пошкодження паперу є результатом кислотної гідролітичної деструкції волокон целюлози. Їх зовнішнім проявом є зміна кольору: від світло-жовтого, — на початкових стадіях деструкції, до світло-коричневих плям, які деколи покривають цілі аркуші. При цьому матеріал стає ламким і кришиться від дотику. Прискорене хімічне старіння паперу є наслідком недосконалої технології його виготовлення та обмеженої витривалості сировини. При вищій вологості повітря воно посилюється, адже вода, як хімічний чинник, зумовлює гідролітичну деструкцію целюлози. Із зростанням вологості папір стає чутливішим до дії агресивних чинників і кисню повітря, які прискорюють процеси старіння.

Старіння запису інформації — згасання текстів, відшарування малюнків — викликане пересиханням зв'язуючого чорнила і фарби. Це призводить до втрати їх еластичності, появи крихкості, відлущування, а відповідно — до потертостей, стирання окремих слів чи фраз.

Однією з причин пошкоджень рукописів є залізогалове чорнило, яке використовувалось для письма з раннього середньовіччя і, практично, до ХХ ст. Результат хімічних процесів, зумовлених цим атраментом, — поява плям коричневого кольору навколо окремих літер чи цілих текстів, або перфорація аркушів і їх загальна крихкість. Протягом століть залізогаловим чорнилом написано чимало документів. Його широко використовували у монастирських скрипторіях, державних і церковних канцеляріях, університетських середовищах. Проте вже у ХVІІІ ст. було зафіксовано тривожний факт руйнування документів, написаних цим чорнилом. Воно проникало крізь аркуші, послаблювало папір, спричиняло випадання фрагментів тексту. Питання було настільки важливим, що в кінці ХІХ ст. у Санкт-Галлені відбулася перша наукова конференція, присвячена встановленню механізмів і протидії результатам чорнильної корозії. Наступні дослідження давали відповіді на питання, що стосувалися причин руйнувань і пропозицій щодо методів консервації. Найновіші дослідження сьогодні скеровані на визначення і сповільнення хімічних процесів, які призводять до руйнування.

Встановлено, що чорнильна корозія є результатом двох синергічних процесів, що відбуваються під впливом складових чорнила: гідролізу целюлози, зумовленого сірчаною та органічними кислотами,

а також окислення целюлозних ланцюгів каталізованого вільними іонами заліза та інших перехідних металів. Найактивнішу роль у процесі гідролізу целюлози відіграє сірчана кислота, яка утворюється в результаті розпаду купоросу. У чорнилі історичних документів купорос зазвичай використано у надмірній кількості. Дослідник Р. Фухс виявив, що під дією вологи, а також при каталізуючому впливі іонів міді, наявних як забруднення, купорос розкладається до оксидів заліза та сульфатної кислоти [8]. Кислота спричиняє розрив ковалентних глікозидних зв'язків між частинками глюкози, складовими целюлозних полімерних макромолекул. Як наслідок, міцність паперу послаблюється, а його колір змінюється. Якщо кислота не буде нейтралізована наповнювачами, наявними у папері, або іншими знекислювачами, то цей процес відбуватиметься неперервно. Ступінь деградації паперу під впливом кислотного гідролізу залежить від значення рН як чистого паперу, так і текстової частини аркуша [11]. На відміну від гідролізу, окислення целюлозних ланцюгів відбувається незалежно від кислотності основи. Його механізм ще повністю не вивчений [12].

Рукописи, написані залізоголовим чорнилом, потребують реставраційного втручання, що призупиняє згасання текстів, адже лише у деяких випадках вони зберегли свій первісний чорний колір. Світло-коричневе забарвлення літер зумовлено наявністю окисних сполук заліза у чорнилі. До складу старого чорнила входило багато компонентів, зокрема субстанції, які надавали колір (пігмент), розчинник (вода, вино, пиво чи оцет) і загущувач (гуміарабік). Останній надавав чорнилу певну густину, необхідну для отримання нерозведеного пігменту у зависі й запобігання його швидкому осіданню на дно посудини. Невелика кількість сполучних речовин гарантувала належне стікання чорнила з пера під час письма та кращої адгезії до поверхні паперу або пергаменту після висихання розчинника. Колір залізоголового чорнила походить від складної хімічної сполуки, яка утворюється від сполучення заліза з танінами. Найчастіше вживаним був танін китайський, отримуваний з галових горішків.

Досить складна і різномірна композиція залізоголового чорнила зумовлена тим, що в минулому кожен писар сам виготовляв атрамент, найчастіше за власним рецептом, часто змішуючи складники

у випадкових пропорціях [22]. Основним компонентом цього чорнила були галові горішки. Це хворобливі нарости на листках, гілках або плодах різних видів дуба, які утворюються в результаті розвитку личинок комах горіхотворок. Галові горішки містять до 40 % танінів, а рН їх витяжки в межах 4,8-5,2. Екстракт отримували шляхом тривалого нагрівання галових горішків у воді [5; 7; 21]. Іони заліза (II) утворюють з танінами слабозабарвлені, розчинні у воді, комплексні сполуки. У процесі окислення заліза (II) до заліза (III), яке відбувається вже після написання тексту, утворювався чорний барвник чорнила. Залежно від кількісного вмісту танінів і заліза первісний колір чорнила з часом міг змінюватися. При надмірній кількості останнього, під впливом окислюючої дії кисню повітря, утворювалися оксиди заліза, які надавали чорнилу характерний «іржавий» вигляд.

Вважається, що при виготовленні чорнила відбувався гідроліз танінів, а одним з його продуктів була галова кислота. Процес гідролізу міг починатися вже під час екстрагування танінів. Їх ензиматичний розклад з утворенням галової кислоти відбувався упродовж певного часу, тому у середньовічних рецептах часто трапляються поради залишати водний екстракт із галів на кілька днів.

Однією з нечітко визначених складових чорнила є купорос. У збережених рецептах немає конкретної вказівки про який купорос йшлося, хоча вже у середньовіччі розрізняли декілька його видів. Оскільки у складі чорнила ідентифіковано іони заліза, прийнято вважати, що у рецептах давнього чорнила використовували сульфат зелений, тобто сульфат заліза (II). Його іони утворюють із галовою кислотою, як і з таніном, слабозабарвлені, розчинні у воді комплекси. Лише після окислення киснем повітря заліза (II) до заліза (III), яке розпочиналося під час виготовлення чорнила, а закінчувалося лише після написання тексту, утворювався потрібний чорний барвник, який був складною комплексною сполукою галової кислоти або танінів з іонами заліза (III).

Залізоголове чорнило характеризується низьким значенням рН. Встановлено, що рН свіжовиготовленого чорнила становить 2,2-3,4 [6]. Саме тому збільшення кислотності основи через дію чорнила вважали природним явищем, а спостережувані у рукописах прояви

руйнувань, які виступають у межах написаного тексту, пояснювали як результат дії кислого середовища. Для зменшення кислотності документи нейтралізували, а ослаблені аркуші зміцнювали новим папером. Однак такі заходи не були достатньо ефективними, оскільки у відреставрованих рукописах процес деструкції й надалі продовжувався, а чорнильна корозія з часом проявлялася і на дублюючих паперах. Лише недавно було встановлено, що, крім низького рН, на корозію чорнила впливає надмірна кількість купоросу, тобто наявність вільних іонів заліза (II), які не брали участь в утворенні комплексного зв'язку з танінами (для створення чорного барвника) [4; 17; 28]. Це зумовлено тим, що залізний купорос не додавали у стехіометричному співвідношенні. У більшості рецептів XV–XIX ст. пропорція танінів і сульфату заліза (II) — 1 : 2. Таким чином у чорнилі завжди присутні вільні іони заліза (II), однак, лише частина з них в результаті окислення перетворюється в іони заліза (III). Окрім того, у зв'язку з наявністю у папері чи в пергаменті відновлюючих речовин, цей процес проходить і у зворотному напрямі, тобто іони заліза (III) відновлюються до заліза (II). Такі зворотні процеси ведуть до створення стану рівноваги між цими іонами заліза.

Окислення матеріальної основи рукописів повітрям відбувається досить повільно. Встановлено, що процес суттєво прискорюють наявні у чорнилі вільні іони заліза (II), а також іони інших перехідних металів. Вільні іони заліза (II) поводяться як каталізатор, тобто не беруть безпосередньої участі у реакції окислення основи, проте необхідні для того, щоб реакція відбувалася. А оскільки рівноважна реакція з залізом (III) забезпечує їх постійну наявність, то процеси деполімеризації відбуваються неперервно, аж до усунення або блокування іонів заліза (II). Безсумнівно, зміни у чорнилі супроводжуються деструкцією основи, яка розпочинається від зміни забарвлення навколо літер, з кінцевим результатом — повною втратою міцності основи і випадання цілих фрагментів тексту.

Таким чином, чорнильна корозія індукована двома принципово відмінними процесами, які взаємно доповнюють один одного — кислотний гідроліз та окислення целюлози або пергаменту, каталізовані іонами заліза (II).

Розпізнавання корозії чорнила у рукописах, коли вже утворилися втрати, не є складним. Також добре помітні початкові прояви корозії — навколо літер виступають характерні забарвлення з однієї або й з обох сторін рукописних аркушів. Проте розпізнавання процесу на первісних стадіях, коли нема ще видимих руйнувань, вимагає застосування дослідницьких методів. Раннє виявлення небезпеки є важливим, тому що вчасне виконання відповідних консерваційних заходів дає змогу уникнути або принаймні сповільнити можливість появи руйнувань.

Сучасні аналітичні методи дають можливість досить детально встановити елементарний склад чорнила шляхом дослідження мікропроби, взятої з місця, яке перебуває під загрозою. Однак такі методи поки що широко не використовуються. Тому для розпізнавання явища корозії чорнила рекомендовано інші прості тести. Одним із них є спостереження при УФ-опроміненні, оскільки простір навколо тексту, забарвлений мігруючим чорнилом, проявляє флуоресценцію. Ефекти особливо помітні при спостереженні зі зворотної сторони документа. Можливе також тестування іонів заліза (II) спеціальними індикаторними папірцями т. зв. смужками Нівела, які не викликають утворення забарвлених плям на об'єкті [16; 29].

Донедавна найчастіше використовуваними способами консервації для рукописів на папері із чорнильними пошкодженнями були лише їх нейтралізація та зміцнення шляхом підклеювання. Досить складною технікою зміцнення дуже ослаблених, двосторонньо записаних аркушів є вклеювання дублюючого паперу всередину аркуша після його розшарування. Цей спосіб також застосовувався для зміцнення паперу рукописів із чорнильними пошкодженнями [15; 27].

Допоки опрацьовано способи обмеження активності шкідливих складових чорнила, волокна паперу намагалися охороняти за допомогою проклеювання зруйнованих ділянок. З цією метою рекомендовано застосовувати желатин, який, створюючи порівняно щільне покриття на поверхні волокон, може ізолювати їх від зовнішніх впливів [14; 19]. Зокрема, саме такий метод стабілізації паперових волокон використали наші реставратори І. Пігель та М. Добрецова при реставрації рукописної книги Яна Длугоша

«Історія Польщі» (XVII ст.). Процес зміцнення зруйнованих аркушів полягав у їх дублюванні тонким прозорим реставраційним папером з допомогою зміцнюючого розчину на основі фракційного желатину у спирті. Обробка аркушів етанолом дала можливість зменшити механічний стрес на межі чорнило — папір через їх різну змочуваність. Комбінація зміцнення желатином з наступним заповненням втрат і дублюванням тонким папером дала змогу здійснити процес без використання додаткового адгезиву. Дослідження стану збереження рукописної книги, яке триває вже понад 15 років, характеризує його як стабільний [3; 14; 19].

Інший спосіб обробки документів з чорнильними руйнуваннями на папері запропонувала Бібліотека Ватикану. Пошкоджені рукописи піддавали процесові високотемпературної обробки у водному середовищі. Цей метод у дев'яностих роках ХХ ст. був предметом досліджень колективу австрійських консерваторів та науковців під керівництвом проф. Отто Вьохтера. Група дослідників з Австрії сформулювала критерії, які дали можливість розрізнити дві причини виникнення чорнильної корозії, і розробила відповідні консерваційні рекомендації [10].

Коли кислотність чорнила близька до кислотності паперу (значення рН чорнила менше від рН паперу не більш, ніж на 0,5), то причиною чорнильної корозії є надмірна кількість сполук заліза, коли ж ця різниця більша — надмірна кислотність чорнила. Відтак у першому випадку рекомендується усувати розчинні у воді сполуки заліза із чорнила (а також з паперу) шляхом кип'ятіння. У перші моменти може спостерігатися певне розчинення чорнила, яке швидко припиняється. Якщо об'єкти дуже ослаблені, необхідно використовувати підклад. Для отримання бажаного ефекту достатньою є обробка документа протягом 20 хвилин. Після виконання цього заходу вміст розчинних у воді сполук заліза знижувався майже на половину, а інтенсивність чорнила при цьому не зменшувалася. Окрім цього, стверділий крихкий папір ставав більш еластичним [23]. Якщо ж рН чорнила є нижчим від рН паперу більш, ніж на 0,5, тоді необхідно здійснювати нейтралізацію.

Вдалі спроби цього способу консервації здійснили також наші спеціалісти Є. Греськів, А. Гринів та І. Пігель при реставрації

рукописних книг XVI ст. «Євангеліє» й «Апостол». Цей метод дав змогу, окрім нейтралізації та усунення з паперу розчинних у воді сполук заліза, отримати ефект освітлення матеріальної основи, а також суттєво її зміцнити і пластифікувати. Відреставровані рукописи перебувають під постійним наглядом реставраторів [1; 10; 23].

Пошуки нових методів консервації інтенсифіковано після встановлення ролі, яку відіграють у виникненні чорнильних руйнувань іони заліза (II) та іони інших перехідних металів. Про це свідчить одночасна наявність іонів заліза (II) і заліза (III) в аналізованих пробах з корозією, а також те, що при високих ступенях руйнування спостерігається акумуляція іонів всередині паперу, тоді як у пробах без помітних руйнувань вміст заліза виразно спадає. Вважається, що комплексні ефективні консерваційні методи для об'єктів, пошкоджених у результаті чорнильної корозії, мусять мати позитивний вплив у двох напрямках. Заходи повинні затримувати наявний чи майбутній кислотний гідроліз шляхом нейтралізації та усунення з паперу розчинних у воді кислотних груп. Вони мають також блокувати або сповільнювати процес окислення целюлози, каталізований перехідними металами.

У результаті досліджень, виконаних в останні роки, опрацьовано нові методи, більш ефективні, ніж попередні. Вони передбачають використання сполук, які, об'єднуючись у комплекси з перехідними металами, запобігають наступним каталітичним процесам. У 90-х роках минулого століття в Нідерландському інституті Національної спадщини (ICN) розроблено метод, який давав змогу на тривалий час зв'язувати шкідливі іони заліза. З цією метою застосовано солі фтітинової кислоти, яка є природним антиоксидантом. Використання її солей у консервації рукописів із чорнильними втратами запропонував Й. Г. Нівел [18]. Метод передбачає початкове зволоження аркушів і миття у воді для усунення розчинних у воді продуктів старіння, що утворилися в папері. Опісля документи обробляють 0,116 % водним розчином фітату кальцію. Наступними етапами є нейтралізуюча ванна у насиченому розчині карбонату кальцію, структурне зміцнення розчином желатину і висушування аркушів під навантаженням. Спосіб використання розчину залежить від стану об'єкта. При незначному

пошкодженні, тобто, коли наявність корозії підтверджено, але руйнування ще непомітні, рукописні аркуші можна опускати у розчин. Об'єкти з більш поширеною деструкцією необхідно обробляти дуже обережно, наприклад, шляхом тампонування на вакуумному столі. При надто сильній чутливості до води фітинати необхідно використовувати у спиртово-водному середовищі.

Найбільш цікавими є повідомлення про практичний опис методів консервації документів з ознаками корозії. Основна їх частина присвячена використанню запропонованого фітату кальцію, який, будучи природним антиоксидантом, здатний утворити стійкий комплекс з вільними іонами заліза. Визнано, що одночасно з інгібуванням вільних іонів заліза необхідно виконувати нейтралізацію надлишкової кислотності паперу і створювати лужний резерв. Так, реставратори США для обробки рукописних документів XVIII ст. використовують фітат і бікарбонат кальцію. Працюють за такою схемою: спочатку обробляють етанолом для зниження текучості текстів, потім упродовж 20 хвилин здійснюють водно-спиртові промивання тексту з наступною послідовною обробкою розчинами фітату кальцію та бікарбонату кальцію. Попередні дослідження показали, що видимих побічних ефектів немає. Відзначено також, що з 18 випробуваних способів обробки найкращі результати були отримані при використанні розчинів фітату кальцію і бікарбонату кальцію у такій послідовності: водний розчин фітату кальцію з показником  $pH=5$  і  $0,011$  М розчин  $Ca(HCO_3)_2$  з  $pH=6$  по 20 хвилин.

Перевагами цього методу є простота його виконання, мала токсичність препаратів, підтверджена результативність, а також відсутність побічних результатів [9]. Ефективність методу на початку XXI ст. підтвердили дослідники Л. Ботті, О. Мантовані, Д. Руггеро з Італійського державного архіву в Римі, а також М. Троян-Бединський, С. Гуїлд, С. Тсе та інші спеціалісти з Канадського інституту консервації.

Однак метод Й. Г. Нівела не вирішив усіх проблем, які стосуються корозії чорнила. Докладні аналізи елементного складу залізого чорнила показують, що залізо, — домінуючий елемент з перехідних металів, наявних у чорнилі, проте у ньому є також

й інші метали: мідь, хром, марганець, цинк. Вони також можуть каталізувати процеси деструкції основи. Фітинати ж дезактивують лише іони заліза, залишаючись нейтральними щодо іонів інших перехідних металів. Тому нідерландський метод не став остаточним розв'язком проблеми.

Нові антиокислювальні препарати досліджували в рамках проекту «Чорнильна корозія», який здійснювався в 2002–2005 рр. і фінансувався Євросоюзом. До проекту долучилися науковці багатьох європейських країн, його кураторами були словенські дослідники Й. Колар та М. Стрліц. Результати виконаної праці опубліковано у книзі «Залізоголове чорнило: виготовлення, характеристики, деградація і стабілізація (ред.: Й. Колар, М. Стрліц. — Любляна, 2006). Реставратори Словенії пропонують як антиоксиданти для залізоголового чорнила використовувати розчини міо-інозитол 1,2,3-трис і 1,2,3,5-тетракіс фосфатів у неполярних розчинниках. Рекомендовано також для стабілізації паперу, як антиоксиданти та радикальні пастки, застосовувати галогеніди, здатні реагувати з гідроксильними радикалами [24]. Серед водорозчинних бромідів найкраще себе зарекомендували тетрабутиламонію бромід та додецилтриметиламонію бромід.

Важливі дослідження виконали також польські дослідники Б. Вагнер, Е. Бульська і В. Собуцький. Як сполуку, здатну зменшити каталітичну активність іонів інших перехідних металів (не заліза), запропоновано диетилентриамінпентаоцтову кислоту (ДТПА) [13; 20]. Виконані експерименти показали, що цей реагент здатний заблокувати як надлишок іонів заліза, так і супутні іони міді, марганцю та ін. Це допомогло розробити методіку для застосування розчинів ДТПА при консервації рукописів, написаних залізоголовим чорнилом [2; 25; 26]. Отримано позитивні результати, які дозволяють рекомендувати реактив для консервації рукописних пам'яток з проявами чорнильної корозії [20]. Необхідно підкреслити, що завдяки заходам з нейтралізації (які вже досить давно використовували при консервації рукописів на папері, і які є, хоч і не повністю ефективними), все-таки реакції деструкції основи у лужному середовищі відбуваються значно повільніше.

Таким чином, під час реставрації рукописних документів на папері, написаних залізоголовим чорнилом, доцільно проводити повний

комплекс заходів, який повинен включати як нейтралізацію матеріальної основи, так і блокування іонів перехідних металів. Для цього варто застосовувати один з двох апробованих методів. Перший базується на використанні фітинатів (метод Й. Г. Нівела). Другий включає використання диетилентриамінпентаоцтової кислоти (метод Б. Вагнера). Суттєвою перевагою останнього є дезактивація більшої кількості іонів перехідних металів, які містяться у чорнилі. Можливість застосування вказаних сполук для консервації рукописів на пергаменті й надалі залишається невирішеним питанням. У зв'язку з цим пошук нових методів сповільнення корозії залізогального чорнила й надалі є актуальним, а вивчення способів збереження рукописів, написаних залізогальовим чорнилом, продовжується.

1. *Греськів С. П.* Використання новітніх технологій консервації та реставрації рукописів написаних залізо-гальовим чорнилом / *Греськів С. П., Пігель І. М.* // Реставрація музейних пам'яток в сучасних умовах. Проблеми та шляхи їх вирішення : тези доповідей IV міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 20-23 трав. 2003 р.). — Київ, 2003. — С. 31-32.
2. Analysis of Fe valence states in iron-gall inks from XVIth century manuscripts by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy / *B. Wagner, E. Bulska, B. Stachel, M. Heck, H. M. Ortner* // *Analytica Chimica Acta*. — 2004. — Vol. 527, N 2. — P. 195-201.
3. *Banik G.* Analytical procedure to evaluate conservation treatments of iron gall ink corrosion / *G. Banik, G. Kolbe, J. Wouters* // 4-èmes journées internationales d'études de l'ARSAG. — Paris, 2002. — P. 205-217.
4. *Banik G.* Untersuchung der destruktiven Wirkung von Tinten auf Schriftträgermaterialien / *G. Banik, H. Stachelberger, K. Messner* // *Restauro*. — 1998. — Jg. 94, N 4. — S. 302-308.
5. *Boguslawska K.* Trochę historii atramentów / *K. Boguslawska* // *Przegląd Papierniczy*. — 1956. — T. 12. — S. 359.
6. *Brannahl G.* Untersuchungen an Tinten / *G. Brannahl, M. Gramse* // *Archivalische Zeitschrift*. — 1974. — N 70. — S. 79-98.
7. *Flieder F.* L'Analyse et la Révélation chimique des Encre métallo-galiques / *Flieder Françoise* // *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*. — 1983. — Vol. 5, iss. 1-2. — P. 57-63.
8. *Fuchs R.* Wzery historycznych atramentów i tuszy. Problemy ich restauracji / *R. Fuchs* // *Ochrona zabytków*. — 1999. — N 2. — S. 166-178.

9. *Hahn O.* Influence of aqueous calcium phytate/calcium hydrogen carbonate treatment on the chemical composition of iron gall inks / *Hahn Oliver, Wilke Max, Wolff Timo* // *Restaurator*. — 2008. — Vol. 29, iss. 4. — S. 235-239.
10. *Heller F.* Tintenfrass in Papier. Die Migration der Eisenionen bei Konservatorischen Massverfahren / *F. Heller, F. Maringer, M. Schreiner, O. Wächter* // *Restaurator*. — 1993. — Jg. 99, N 2. — S. 115-121.
11. Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition / *Jana Kolar, Andrej Štolfa, Matija Strlič, Matevž Pompe, Boris Pihlar, Miloš Budnar, Jure Simčič, Birgit Reissland* // *Analytica Chimica Acta*. — 2006. — Vol. 555, iss. 1. — S. 167-174.
12. Iron gall inks: on manufacture, characterization, degradation and stabilization / red.: *J. Kolar, M. Strlič*. — Ljubljana, 2006. — S. 173-184.
13. *Kolar J.* Ink corrosion. The effect of phytate treatment on stability of paper containing copper and iron ions / *J. Kolar, M. Strlič* // *The Iron Gall Ink Meeting. Postprints* / red. *A. J. E. Brown*. — Newcastle, 2000. — S. 135-138.
14. *Kolbe G.* Gelatine in Historical Paper Production and as a Inhibition Agent for Iron-Gall Ink Corrosion on Paper / *Kolbe Gesa* // *Restaurator International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*. — 2004. — Vol 25, iss. 1. — S. 26-39.
15. *Müller G.* Papierspalten von Zerfallenem Schriftgut — Risiko oder perfektion? / *Müller G.* // *Restaurator*. — 1989. — Jg. 95, N 1. — S. 56-63.
16. *Neevel J. G.* Bathophenanthroline Indicator Paper / *Johan G. Neevel, Birgit Reißland* // *Papier Restaurierung*. — 2005. — Vol. 6, N 1. — S. 28-36.
17. *Neevel J. G.* Das «Tintenfraß-Projekt» / *J. G. Neevel, B. Reissland* // *Restaurator*. — 1998. — Jg. 104, N 3. — S. 180-185.
18. *Neevel J. G.* Phytate: a potencial conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks / *Johan G. Neevel* // *Restaurator : international Journal for the Preservation of Library and Archival Material*. — 1995. — Vol. 16, iss. 3. — P. 148-149.
19. *Nguyen T. P.* Effects of gelatin sizing on iron gall ink corroded paper / *T. P. Nguyen, A. Delatour, S. Bouvet, V. Rouchon Quillet* // *Durability of paper and Writing : proceedings of the International Conference* (Ljubljana, November 16-19, 2004). — Ljubljana, 2004. — S. 52-53.
20. Porównanie zmian wywołanych w papierze przez zastosowanie roztworów fitynianów i DTPA w konserwacji obiektów rękopiśmiennych dotkniętych korozją atramentową / *Barbara Wagner, Władysław Sobucki, Danuta Jarmińska, Donata Rams, Wojciech Jędral, Ewa Bulska* // *Notes Konserwatorski*. — 2008. — N 12. — S. 292-306.

21. *Roselib H.* Chemie alter und neuer Tinten / *H. Roselib* // Archivalische Zeitschrift. — 1974. — T. 70. — S. 74-78.
22. *Sobucki W.* Atramenty żelazowo-galusowe / *Władysław Sobucki* // Ochrona zabytków. — 1996. — N 3. — S. 281-290.
23. *Sobucki W.* Konserwacja wizerów atramentowych / *Władysław Sobucki* // Biuletyn informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki. — 1994. — T. 5. — S. 16-19.
24. *Šala M.* Synthesis of myo-inositol 1,2,3-tris- and 1,2,3,5-tetrakis(dihydrogen phosphate)s as a tool for the inhibition of iron-gall-ink corrosion / *Martin Šala, Jana Kolar, Matija Strlič, Marijan Kočevar* // Carbohydrat Research. — 2006. — Vol. 341, iss. 7. — P. 897-902.
25. *Wagner B.* Badanie procesów degradacji celulozy pod wpływem atramentów żelazowo-galusowych w zabytkach rękopiśmiennych / *B. Wagner* // Analityka. — 2003. — N 3. — S. 19-17.
26. *Wagner B.* Towards a new conservation method for ancient manuscripts by inactivation of iron via complexation and extraction / *B. Wagner, E. Bulska* // Analytical and Bioanalytical Chemistry. — 2003. — N 375. — P. 1148-1153.
27. *Wächter W.* Papierspalten als Möglichkeit zur Mechanischen Stabilisierung von Tintenfraßgeschädigten Objekten / *W. Wächter* // Tintenfraßschäden und ihre Behandlung / ed. *G. Banik and H. Weber*. — Stuttgart : Kohlhammer. — 1999. — S. 286-289.
28. *Wunderlicht Ch. H.* Geschichte und Chemie der Eisengallustinte: Rezepte, Reaktionen und Schädwirkungen / *Ch. H. Wunderlicht* // Restauro. — 1994. — Jg. 100, N 6. — S. 414-421.
29. Wzery atramentowe w kolekcjach archiwalnych — badanie zasobu Archiwum Głównego Akt Dawnych w Warszawie / *Władysław Sobucki, Anna Czajka, Iwona Kotala, Hanna Machaj, Barbara Wagner* // Notes Konserwatorski. — 2008. — N 12. — S. 171-184.