

Е. М. Шепилова, Ю. П. Баскакова, Е. И. Носова
Санкт-Петербургский институт истории РАН

Е. В. Бахвалова, Л. А. Пьянкова
АО «Научные приборы»

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ И ДЕФЕКТОВ
НЕГАТИВОВ НА СТЕКЛЕ НА ПРИМЕРЕ КОЛЛЕКЦИИ
А. Д. ЛЮБЛИНСКОЙ ИЗ СОБРАНИЯ СПБ ИИ РАН**

В процессе обследования коллекции негативов на стекле были проведены обеспыливание и удаление загрязнений с оборотной стороны негативов. Микроскопические исследования выявили основные технологические дефекты, как фотоэмульсии, так и фотостекол, повреждения, образовавшиеся в процессе бытования и старения. Исследование повреждений фотоэмульсии в виде серебристой металлизации поверхности, а также белесых налетов методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифрактометрии показало наличие в них металлического серебра (Ag), сульфида серебра (Ag_2S), серы (S_2), соединений ртути.

Ключевые слова: негатив, фотоэмульсия, фотостекло, дефекты, повреждения, металлизация серебра, РФЛА.

Ye. M. Shepilova, Yu. P. Baskakova, E. I. Nosova
St. Petersburg Institute of History of the RAS

Ye. V. Bakhvalova, L. A. Pyankova
Joint-Stock Company «Scientific Instruments»

**DAMAGE AND DEFECTS RESEARCH OF GLASS NEGATIVES
BY THE EXAMPLE OF A. D. LYUBLINSKAYA COLLECTION OF
ST. PETERSBURG INSTITUTE OF HISTORY OF THE RAS**

In the course of examining a collection of glass negatives, they were dedusted and cleaned from the reverse side. Microscopic examination revealed the main technological defects of both photo emulsion and photographic glasses, as well as the damage caused while using and storing. The damage study of photo emulsion in the form of silver metallization on the surface, as well as white stripes, by X-ray fluorescence and X-ray diffraction analyses revealed the presence of metallic silver (Ag), silver sulfide (Ag_2S), sulfur (S_2), compounds of mercury.

Key words: negative, photographic emulsion, photographic glass, defects, damage, silver metallization, XRF.

Исследование дефектов и повреждений негативов на стекле проводилось в рамках обследования физического состояния коллекции негативов на стекле ф. 13 (колл. А. Д. Люблинской) из собрания СПбИИ РАН.

Негативы на стекле представляют собой сложный, многослойный, химически неоднородный объект хранения, состоящий из стеклянной подложки и эмульсионного светочувствительного слоя. Поэтому отличают дефекты, сформировавшиеся при производстве стекла и фотоэмульсии, от повреждений, образовавшихся в процессе бытования негативов. Специализированные фотостекла достаточно инертны и не вступают в химические реакции с реактивами¹, участвующими в фотохимических процессах. Они получают в основном механические повреждения, тогда как фотоэмульсия может иметь механические, физико-химические и биологические повреждения².

Визуальный осмотр коллекции показал необходимость проведения мероприятий по консервации негативов. Проведены обеспыливание стекол, удаление пастообразно лежащих загрязнений, жирных пятен и отпечатков пальцев со стороны стекла ватным тампоном, смоченным в спиртовом растворе (ил. 1 на цв. вкл.). Все негативы в коробках переложены микалентной бумагой. Выявлены и изолированы два негатива с практически полностью отслоившейся эмульсией, нуждающиеся в закреплении ее на стекле (ил. 2 на цв. вкл.). Негативы хранятся в оригинальных коробках, в которых когда-то продавались фотостекла, изготовленных из дешевого картона, содержащего древесную массу, что не соответствует требованиям, предъявляемым к материалам для хранения фотодокументов. Упаковка для них должна быть изготовлена из химически инертного материала, состоящего на 87 % из α -целлюлозы, не содержащего лигнина и имеющего рН в диапазоне от 7,2 до 9,5³.

Микроскопия⁴ фотостекол негативов позволила обнаружить не только наличие повреждений, появившихся в процессе их бытования, но технологические дефекты, такие как пузыри, различной формы и размера: круглые и вытянутые (ил. 3а на цв. вкл.), крупные и мелкие («мошки»), единичные и вуали (множество «мошек») (ил. 3б на цв. вкл.); тонкие параллельные полосы, создающие впечатление волнистости поверхности стекла, а также

¹ Глинка Н. Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / под ред. А. И. Ермакова. Изд. 29-е. М., 2002.

² Чернова Н. В. Идентификация повреждений архивных фотодокументов — необходимое условие для их правильного хранения и успешной реставрации // Миллеровские чтения: К 285-летию Архива Российской академии наук : сб. науч. статей по материалам Международной научной конференции, 23–25 апреля 2013 г., Санкт-Петербург / отв. ред. И. В. Тункина. СПб., 2013. С. 423–428. (Ad fontes. Материалы и исследования по истории науки ; вып. 4); Карский И. М. Некоторые аспекты реставрации фотодокументов // Российский государственный архив кинофотодокументов. URL: <http://www.rgakfd.ru/doklady-soobshhenija/karsky-nekotorye-aspekty-restavracii-fotodokumentov> (дата обращения: 26.10.2021).

³ Lévedrin B., Gaudolfo J.-P., Monod S. Les collections photographiques: Guide de conservation préventive. Paris, 2000; Лаведрин Б., Гандольфо Ж.-П., Моно С. Руководство по профилактической консервации фотографических коллекций : в 2 т. / пер. с фр. И. И. Потапова. Т. 1. СПб., 2013; Шетилова Е. М. Упаковочные материалы для фотодокументов // Рекомендации по работе с фотодокументами, входящими в составы государственных фондов Российской Федерации. СПб., 2012. С. 31–34.

⁴ Исследования выполнялись на микроскопе Olympus SZX10.

прочие неоднородности и включения⁵. Из-за неправильного хранения или неосторожного обращения на поверхности стекол некоторых негативов образовались потертости и царапины (ил. 4 на цв. вкл.), а по краям, особенно по углам, — трещины и сколы (ил. 5 на цв. вкл.).

Обследование фотоэмульсионного слоя выявило наличие значительного количества дефектов, связанных с технологией и профессионализмом нанесения фотоэмульсии, таких как неоднородность эмульсии, так называемые вуали; воздушные пузыри как внутри эмульсии, так и лопнувшие, с образованием отверстий разной величины (ил. 6 на цв. вкл.); сдиры и срывы мокрой эмульсии в процессе ее формирования, с образованием утрат (ил. 7 на цв. вкл.), иногда даже с наложением фрагментов эмульсии на ее основной слой; посторонние включения (ил. 8 на цв. вкл.). В результате неправильного хранения и неосторожного обращения на поверхности эмульсии значительного количества негативов наблюдаются потертости и царапины (ил. 9 на цв. вкл.); на некоторых негативах в результате увлажнения происходит ретикуляция эмульсии (образование воланов и складок по краю негатива) (ил. 10 на цв. вкл.). Встречаются также растрескивание и отслоение эмульсии от стекла.

На поверхности фотоэмульсии ряда негативов имеются белесые налеты: белые — это кальциевая сетка, состоящая из мельчайших частиц углекислой извести⁶, желтоватые или сероватые — продукты кристаллизации соединений серы⁷, которые активно образуются по местам нарушения поверхностного слоя эмульсии. Микроскопические методы исследования наглядно демонстрируют, что малейшее нарушение поверхностного слоя фотоэмульсии является центром кристаллизации, причем образование кристаллов чаще всего сначала идет по контуру повреждения и только потом разрастается вширь (ил. 11 на цв. вкл.).

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)⁸ отдельных участков фотоэмульсии негативов позволил определить поэлементный состав белесых налетов и серебристой металлизации на ее поверхности. На всех спектрах стеклянных фотонегативов XX в., даже со стороны эмульсии, доминирующим пиком является пик кальция (Ca). Это обусловлено тем, что оксид кальция (CaO) является одним из основных стеклообразующих элементов силикатного стекла.

⁵ ГОСТ Р 54494-2011. Тара стеклянная. Дефекты стекла и изделий из него. Термины и определения. М., 2012. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200088156> (дата обращения: 26.10.2021); Дефекты стеклянных и керамических изделий // Студенческая библиотека онлайн. URL: https://studbooks.net/830624/marketing/defekty_steklyannyh_keramicheskikh_izdeliy (дата обращения: 26.10.2021).

⁶ Кальциевая сетка // Энциклопедия классической фотографии. URL: <http://fotoatelier.ru/k/654-kalcievaaya-setka.html> (дата обращения: 26.10.2021); *Журба Ю. И. и др.* Краткий справочник фотолюбителя. М., 1984. (См.: Раздел шестой : Обработка фотоматериалов. V. Возможные дефекты изображения. 1. На негативе. URL: <http://istoriya-foto.ru/books/item/f00/s00/z0000005/st179.shtml> (дата обращения: 26.10.2021)).

⁷ *Мархилевич К. И., Яштолд-Говорко В. А.* Фотографическая химия. М., 1956.

⁸ Исследования выполнялись на рентгенофлуоресцентном микроскопе-микронзонде РАМ-30ц (производства АО «Научные приборы, Россия»).

На спектрах фотоэмульсии с серебристой металлизацией поверхности (рис. 1) наиболее значимым пиком, после пика кальция, является пик серебра, что вполне закономерно при галогенсеребряном фотографическом процессе. Также в фотоэмульсии негативов содержатся химические элементы: железо (Fe), сера (S), хром (Cr) и медь (Cu), а также бром (Br), хлор (Cl) и йод (I). Три последних элемента тоже являются составной частью фотоэмульсии и нередко используются в смеси галогенидов серебра в различной пропорции. Сера входит в состав фиксажа тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Железо, хром и медь — в состав усилителей негативов: железоаммиачные квасцы ($\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) и хромокалиевые квасцы ($\text{Cr}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), последние также используются для дубления желатина. В медный усилитель входят бромная медь (CuBr_2) и серноокислая медь (CuSO_4)⁹. То, что данные элементы относятся к эмульсии, а не к стеклу, подтверждают исследования эмульсии негатива с белесым налетом. На спектре эмульсии данного негатива в области белесого налета (рис. 2) основным пиком является пик серебра, пики железа, хрома, меди и серы стали более значимы, а кальций имеет меньшую интенсивность, чем на других негативах: это говорит о том, что белесый налет экранирует элементы стекла. На спектре эмульсии, на поверхности которой образовались серебристые пятна в виде капелек с розоватым отливом, в отличие от других образцов появился пик ртути (рис. 3). Хлорид ртути (HgCl_2) — сулему используют для усиления негативов. Картирование фрагмента эмульсии, содержащей ртуть, наглядно показывает распределение элементов по образцу (ил. 12 на цв. вкл.). Ртуть и сера концентрируются в центре пятна, а кальций интенсивнее просматривается в тех местах, где меньше серебра.

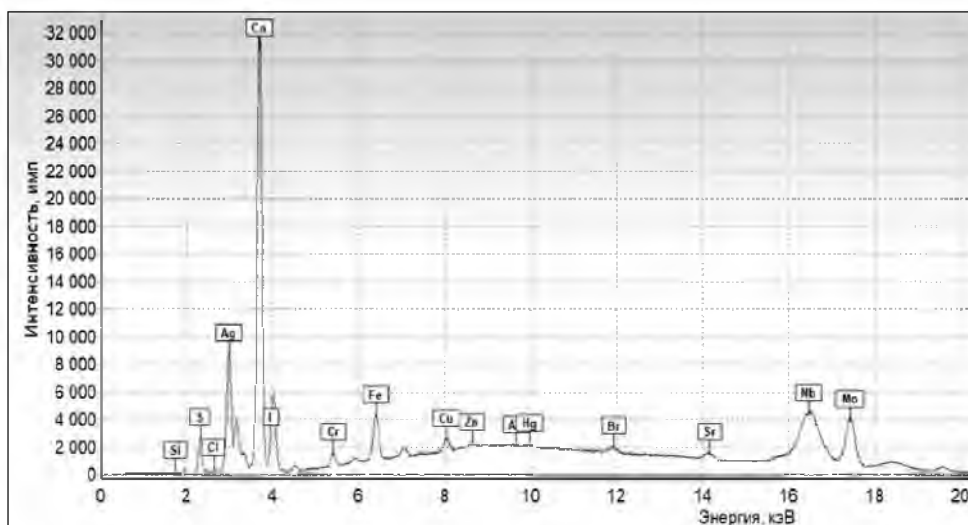
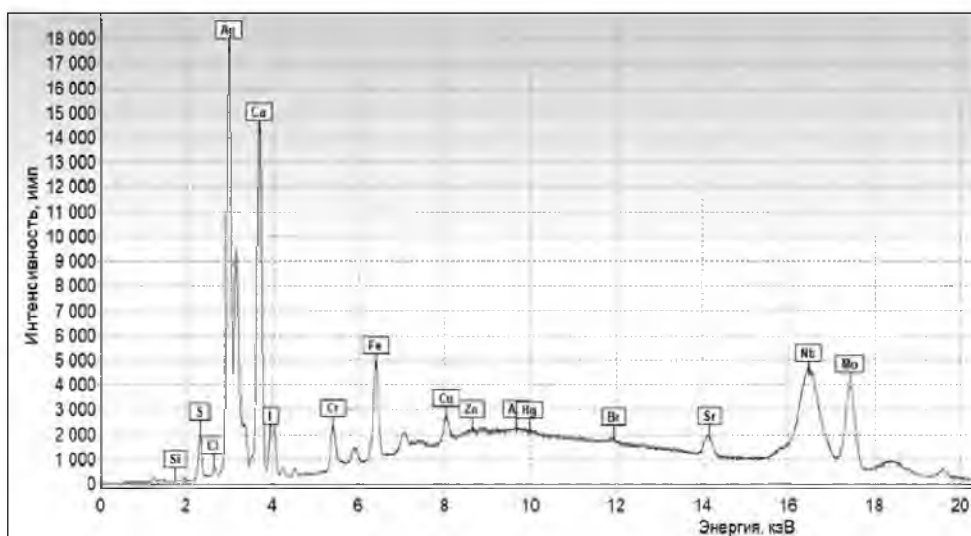
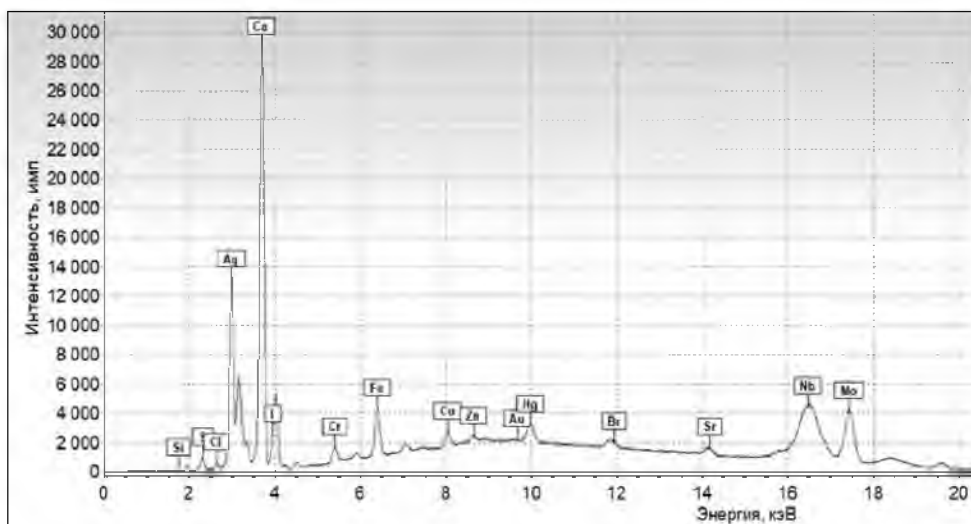


Рис. 1. Спектр РФЛА фотоэмульсии с серебристой металлизацией поверхности

⁹ Кириллов Н. И. Основы процессов обработки светочувствительных материалов. М., 1954; Кайбанов А. С. Фотографический справочник. Сталинград, 1961.



Ил. 13. Спектр РФЛА фотоэмульсии с белесым налетом на поверхности



Ил. 14. Спектр РФЛА серебристых пятен с розоватым отливом на поверхности фотоэмульсии

Наличие кристаллического серебра и сульфида серы на эмульсии негативов на стекле с серебристой и золотисто-рыжей металлизацией поверхности, а также негативов с белесыми налетами было выявлено методом рентгеновской дифрактометрии¹⁰ (ил. 13, 14 на цв. вкл.). По результатам

¹⁰ Исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» (производство АО «Научные приборы, Россия»).

исследования была рассчитана степень кристалличности. Исследования показали, что в эмульсии негативов с серебристой металлизацией по поверхности содержится серебро (Ag) с высокой степенью кристалличности, а с золотисто-рыжей металлизацией — в основном сульфид серебра (Ag_2S), и степень кристалличности в десятки раз ниже. В эмульсии негативов с белесым налетом содержится смесь серебра и соединений серебра с серой, с высокой степенью кристалличности.

Исследование фотоэмульсии показало, что ее химический состав неоднороден и зависит, по-видимому, от того, какие химические вещества использовались при проявлении, закреплении, усилении или ослаблении негативов.

В фотоэмульсии исследуемых негативов активно протекают процессы химического старения. Значительная часть негативов имеет серебристый с золотистой рыжиной по краям налет на поверхности фотоэмульсии — происходит кристаллизация серебра, встречается также и белесый налет, содержащий в основном соединения серебра с серой. Биологические повреждения в исследуемой коллекции не были обнаружены.

Исследование физического состояния коллекции негативов на стекле показало, что для обеспечения сохранности необходимо перевести ее в режим фазового хранения, т. е. поместить в микроклиматические контейнеры из бескислотного картона, тем самым завершив основной этап превентивной консервации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глинка Н. А.* Общая химия : учеб. пособие для вузов / под ред. А. И. Ермакова. Изд. 29-е. М., 2002.
- ГОСТ Р 54494-2011. Тара стеклянная. Дефекты стекла и изделий из него. Термины и определения. М., 2012. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200088156> (дата обращения: 26.10.2021).
- Дефекты стеклянных и керамических изделий // Студенческая библиотека онлайн. URL: https://studbooks.net/830624/marketing/defekty_steklyannyh_keramicheskikh_izdeliy (дата обращения: 26.10.2021).
- Журба Ю. И.** и др. Краткий справочник фотолобителя. М., 1984. (См.: Раздел шестой : Обработка фотоматериалов. V. Возможные дефекты изображения. 1. На негативе. URL: <http://istoriya-foto.ru/books/item/f00/s00/z0000005/st179.shtml> (дата обращения: 26.10.2021)).
- Кайбанов А. С.* Фотографический справочник. Сталинград, 1961.
- Кальциевая сетка // Энциклопедия классической фотографии. URL: <http://fotoatelier.ru/k/654-kalcievaaya-setka.html> (дата обращения: 26.10.2021).
- Карский И. М.* Некоторые аспекты реставрации фотодокументов // Российский государственный архив кинофотодокументов. URL: <http://www.rgakfd.ru/doklady-soobshhenija/karsky-nekotorye-aspekty-restavracii-fotodokumentov> (дата обращения: 26.10.2021).
- Кириллов Н. И.* Основы процессов обработки светочувствительных материалов. М., 1954.
- Лаведрин Б., Гандольфо Ж.-П., Моно С.* Руководство по профилактической консервации фотографических коллекций : в 2 т. / пер. с фр. И. И. Потапова. Т. 1. СПб., 2013.
- Мархилевич К. И., Яштолд-Говорко В. А.* Фотографическая химия. М., 1956.

- Чернова Н. В.* Идентификация повреждений архивных фотодокументов — необходимое условие для их правильного хранения и успешной реставрации // Миллеровские чтения: К 285-летию Архива Российской академии наук : сб. науч. статей по материалам Международной научной конференции, 23–25 апреля 2013 г., Санкт-Петербург / отв. ред. И. В. Тункина. СПб., 2013. С. 423–428. (Ad fontes. Материалы и исследования по истории науки ; вып. 4).
- Шепилова Е. М.* Упаковочные материалы для фотодокументов // Рекомендации по работе с фотодокументами, входящими в составы государственных фондов Российской Федерации. СПб., 2012. С. 31–34.
- Lévedrin B., Gandolfo J.-P., Monod S.* Les collections photographiques: Guide de conservation préventive. Paris, 2000.