

**ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ
ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ**

УДК 904, 667.4, 091.142, 069.443, 543.5, 543.42, 543.443

**КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСТОРИЧЕСКИХ ЧЕРНИЛ
ДРЕВНЕРУССКИХ РУКОПИСЕЙ**

© 2020 г. Д. О. Цыпкин^{1,2,*}, Е. Ю. Терещенко^{3,4,**}, А. П. Балаченкова⁵, А. Л. Васильев^{3,4},
Е. А. Ляховицкий¹, Е. Б. Яцишина⁴, М. В. Ковальчук^{2,3,4}

¹ Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: tsypkind@mail.ru

**E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 19.10.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

Обсуждается возможность комплексного изучения больших массивов исторических рукописей на базе применения комплекса методов, включающего в себя спектрозональную визуализацию, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающую и просвечиваемую растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Представленные примеры использования такого комплексного подхода показали его высокую эффективность для получения значимой технико-технологической информации о чернилах без существенного воздействия на изучаемые объекты культурного наследия.

DOI: 10.1134/S1992722320050167

ВВЕДЕНИЕ

Рукописные памятники принято рассматривать прежде всего в качестве носителей текстов. Тем не менее в равной степени образцы рукописного наследия так же, как и объекты, исследуемые археологией, искусствоведением и другими дисциплинами, могут и должны рассматриваться как памятники материальной культуры. Очевидно, что ведущую роль в такого рода исследованиях рукописей играют естественно-научные методы, которые применяются в рамках двух основных взаимодополняющих подходов: историко-технологического и следоведческого. Первый рассматривает рукописный памятник как продукт комплекса технологий, соответствующий определенной исторической эпохе. В рамках второго подхода рукопись исследуется как система следов – материально фиксированных последствий деятельности людей, принимавших участие в ее создании и впоследствии взаимодействовавших с ней. В обоих случаях в центре внимания находятся основные технологические элементы рукописного памятника, к которым относятся и чернила.

Традиционно естественно-научное изучение чернил рассматривается почти исключительно в рамках прикладных задач методического обеспечения реставрационных работ и, как правило, только в отношении единичных памятников [1, 2]. Первый опыт систематического исследования древнерусских чернил принадлежит химику-технологу, историку технологии живописи В.А. Щавинскому, возглавлявшему Разряд красок в Институте археологической технологии в 1920-х годах. Его изыскания изменили бытовавшие в литературе представления об абсолютном господстве железо-галловых чернил на всем протяжении истории древнерусской письменности. Щавинский показал разнообразие видов железистых чернил, указал на распространение сажевых чернил и высказал предположение об использовании чернил на растительной основе (“флобофеновых”) [3]. Непосредственно химические исследования чернил 14 древнерусских рукописей XI–XVII вв. провел В.Г. Георгиевский, обнаруживший присутствие железа во всех образцах красителя текста (использовалась химическая реакция взаимодействия компонентов чернил с соляной кислотой). В целом Георгиевский считал

использование растительных чернил в древнерусской письменной практике из-за их относительной недолговечности сомнительным [4].

К сожалению, опыты первой половины XX в. не стали основой для систематического исследования исторических чернил в отечественной науке. Между тем проблематика исторических чернил продолжала активно разрабатываться в зарубежных научных центрах и к этим материалам необходимо обратиться для формирования отечественной методической базы исследования рукописных памятников.

Существующие в зарубежной практике проекты имеют следующие направления:

- исследования, нацеленные на типологизацию исторических чернил — создание их общей типологии для тех или иных письменных культур, отдельных регионов и т.п. (определение *типов* чернил, распространенных в том или ином регионе или регионах в тот или иной период, по их составу), включая изучение влияния на состав чернил материалов (металлов и сплавов) сосудов, в которых эти чернила находились в процессе хранения или письма;

- исследования в области разработки методов датировки чернил (на основании поиска методов анализа их состава и статистической обработки данных);

- исследования отдельных памятников и небольших групп памятников с целью определения использованных в них разновидностей чернил (туши), предполагающие подбор соответствующих наукоёмких аналитических естественно-научных методов, рассчитанных на сложные лабораторные исследования образцов;

- реставрационно-консервационные исследования исторических чернил (включая их репликацию), направленные на выявление причин и характера их изменений, оказывающих деструктивное воздействие на рукописный памятник;

- кодикологическое исследование единичных документов, при котором осуществляется выявление чернил различных “сортов” (композиций) в пределах документа для использования этих данных в качестве дополнительного маркера при разделении текстов, выполненных различными пишущими лицами, или установлении факта работы одного лица; для выделения отдельных кодикологических блоков внутри документа (в том числе для реконструкции первоначальной структуры кодекса и последовательности его создания), для чего первоначально может проводиться выделение в документе больших дискретов письма (на основании смены писцом чернил с разной композицией).

В исследовании исторических чернил рукописных памятников в настоящее время использу-

ется более десятка методов анализа: спектральная/гиперспектральная/мультиспектральная визуализация, рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), рентгенодифракционный анализ (РФА), рентгеновская абсорбционная спектроскопия, рамановская спектроскопия (комбинационного рассеяния света), ИК-фурье-спектроскопия (ИКС), в том числе нарушенного полного внешнего отражения (НПВО), оптическая волоконная спектроскопия отражения, газовая/жидкостная хроматография с масс-спектрометрией, различные виды микроскопии: оптическая, растровая (сканирующая) электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ/ЭРМ), автоэлектронная эмиссионная микроскопия, колориметрия, а также методы искусственного старения в сочетании с реплицированием исторических чернил [5–22].

Среди современных научных групп, занимающихся исследованием исторических чернил, в первую очередь необходимо упомянуть Центр изучения рукописных культур Гамбургского университета (Centre for the Study of Manuscript Cultures, CSMC). Центр включен в проекты разнообразной с точки зрения географии и хронологического охвата рукописей тематики. В настоящее время CSMC заявлена работа по созданию “исторической социально-географической карты чернил” [5, 6].

Для исследований CSMC характерен сложившийся комплекс взаимодополняющих методов, включающий в себя:

- спектрозональную рефлектографию, где в качестве основной области используется инфракрасная часть спектра (ИК-рефлектография);

- рентгенфлуоресцентный анализ;

- рамановскую спектроскопию;

- ИК-фурье-спектроскопию.

ИК-рефлектография используется как метод скрининга, позволяющий разделить исследуемые образцы исторических чернил на основные типы благодаря разнице в проницаемости в инфракрасной области спектра. При этом спектральное поведение оценивается по тому, на какой длине волны наступает “исчезновение” чернил, т.е. их слияние с фоном. После определения типа чернил они анализируются с помощью микро-РФЛА для определения неорганических составляющих. При изучении железо-галловых чернил этим методом устанавливаются также характерные соотношения купоросных компонентов. В тех случаях, когда требуется дальнейшее исследование, используется ИКС для сбора информации о химическом составе связующих, а также рамановская спектроскопия, позволяющая определить одновременное присутствие углеродсодержащих и железо-галловых чернил [6]. Этот подход применялся для изучения технологической истории

чернил коптских рукописей [7], а также отдельных памятников [8–10].

Методы, сходные с используемыми CSMC, применяются и другими исследовательскими центрами и коллективами. Так, с точки зрения применяемых методов и поставленных задач к исследовательским проектам CSMC очень близок проект, осуществленный коллективом турецких ученых из Центра ядерных исследований Сарайкёй (Sarayköy Nükleer Araştırmave Eğitim Merkezi (SANAEM)) и дирекции Османского архива в Стамбуле (Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlık Devlet Arşivleri, Osmanlı Arşivi Daire Başkanlığı), по исследованию красителей и чернил дипломатических документов Османской империи с XIII по XX вв. [11]. Анализу методами микро-РФЛА, рамановской спектроскопии и ИКС было подвергнуто 10 (из 150 отобранных первоначально) документов из коллекции Османского архива. Исследование показало, что тексты документов выполнены железо-галловыми и углеродсодержащими чернилами (угольными и сажевыми), а также киноварью и твореным золотом.

Исследовательская группа, состоящая из сотрудников Института естественных наук и технологий в искусстве Венской академии изобразительного искусства (Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden Künste, Wien) и Центра визуального и материального анализа культурного наследия (Centre for Image and Material Analysis, CIMA), проводит материаловедческое изучение рукописей с использованием РФЛА, ИКС и рамановской спектроскопии [12, 13].

Коллектив французских специалистов, представляющих Лабораторию молекулярной и структурной археологии парижского Университета Пьера и Марии Кюри (Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS) и несколько гуманитарных и естественно-научных подразделений Университета Экс-Марсель (Université d'Aix Marseille, CNRS), методами гиперспектральной визуализации и РФЛА идентифицировал состав чернил и пигменты, использованные для создания иллюминированной рукописи XV в., содержащей список трактата Франческо Петрарки "О средствах против превратностей судьбы" ("De remediis utriusque fortunae") из коллекции Библиотеки Межан в Экс-ан-Провансе [14].

Итак, методический комплекс, состоящий из спектрозональной визуализации, РФЛА, рамановской спектроскопии и ИКС, прочно вошел в научную практику и является основой современных исследований исторических чернил. Тем не менее имеется ряд научных проектов, в которых использован более широкий набор методов. К ним, в частности, относится исследование,

осуществленное сотрудниками Художественных музеев Гарварда (Harvard Art Museums) и Технологического института Чикагского центра научных исследований произведений искусства (Art Institute of Chicago Center for Scientific Studies in the Arts (NU-ACCESS) Technological Institute) в рамках масштабного проекта, посвященного материаловедческому анализу исламской книжной миниатюры. Американские специалисты изучили более чем 50 произведений ближневосточного книжного искусства XIII–XIX вв., в основном отдельных листов с миниатюрами из коллекции Художественных музеев Гарварда и Виллы И Татти (Villa I Tatti) во Флоренции (Гарвардский Центр изучения итальянского Возрождения) [15]. В результате было установлено, что исследуемые тексты выполнялись углеродсодержащими чернилами и киноварью.

Оптическая микроскопия наряду со спектрозональной визуализацией, ИКС, НПВО применялась международным коллективом, представляющим Университет Ноттингем Трент (Nottingham Trent University), Отдел консервации библиотечных фондов Бодлианской библиотеки Оксфордского университета (Conservation and Collection Care, Bodleian Library, University of Oxford), Исследовательскую лабораторию археологии и истории искусства Оксфордского университета (Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, University of Oxford) и Университет Западной Австралии (University of Western Australia) [16], для исследования иллюминированного еврейского молитвенника XV в. из собрания Д. Оппенгеймера (Бодлианская библиотека), созданного, согласно палеографическим признакам, на территории Священной Римской империи.

Несколько иную стратегию исследований применили ученые из Университета Кьонгпук (г. Тэгу, Республика Корея) при изучении туши, которой были напечатаны "Анналы династии Чосон" (1392–1863 гг. н.э.) [17]. По диаметру угольных частиц в чернилах, изображения которых были получены методом автоэлектронной эмиссионной микроскопии, сделан вывод, что в трех образцах использовалась для печати *сажесвая тушь*, а в трех других – *угольная*. При этом результаты ИКС показали, что связующее вещество во всех шести образцах одинаковое.

Особый интерес представляют опыты применения репликации чернил на базе исторической рецептуры с последующим исследованием полученных образцов широким спектром методов. Такой подход практикуют многие группы, в частности специалисты факультета естественных наук и технологии Нового Лиссабонского университета (Faculdade de Ciências Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, NOVA) и Центра

химических и биохимических исследований (LAQV-REQUIMTE) NOVA [18]. Было проведено исследование химического состава железо-галловых чернил XV–XVII вв., реплицированных на основе пяти исторических рецептов иберийского происхождения (испанских и португальских) XV–XVII вв. [19]. К реконструкции состава чернил авторы обратились с целью создания фундаментальной базы для поиска путей стабилизации корродированных железо-галловых чернил.

Также специалистами из NOVA методом РФЛА исследовались отдельные письменные памятники [20, 21].

Проблема деградации железо-галловых чернил в рукописях, а конкретно роль меди в этом явлении, изучалась группой итальянских исследователей из Лаборатории неразрушающих методов исследования им. Дж. Арведи Межкафедрального центра по изучению и консервации культурного наследия (Il Laboratorio Arvedi di Diagnostica non Invasiva, Centro Interdipartimentale di Studi e Ricerche per la Conservazione del Patrimonio Culturale), кафедры музыковедения и изучения культурного наследия (Dipartimento di Musicologia e Beni Culturali) и кафедры химии (Dipartimento di Chimica) Университета Павии (Università degli Studi di Pavia), кафедры биологии, экологии и наук о земле Университета Калабрии (Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra, Università della Calabria) и лаборатории “Эллетра-синхротрон” в Триесте (Elettra-Sincrotrone Trieste) с применением комплекса методов, включавшим в себя колориметрический анализ, поляризационную микроскопию, РФЛА, РЭМ/ЭРМ, РФА, ИКС [22]. Для оценки степени окисления железа и меди в чернилах была использована рентгеновская абсорбционная спектроскопия, реализованная с помощью синхротрона Elettra Sincrotrone Trieste.

Характеризуя современную ситуацию в области естественно-научного исследования исторических чернил, в первую очередь отметим следующее: несмотря на то, что эта область достаточно развита, коллективам, о которых шла речь выше, пока не удалось провести анализ достаточно больших массивов рукописных памятников. Даже в тех случаях, когда обследовался преимущественно листовая материал, и в проектах, претендующих на масштабность и заявляющих широкий хронологический охват, речь идет только о нескольких десятках объектов (не более 50 единиц). Такого объема, безусловно, недостаточно для того, чтобы полноценно изучить функционирование чернил в рамках той или иной развитой локальной письменной культуры за длительный период ее существования. Причина использования в рассмотренных проектах столь небольших объемов обследованных документов является, по

мнению авторов, объективной, поскольку она связана с тем, что ни в одном из них естественно-научные исследования не интегрированы непосредственно в систему хранения памятников письменности. Упомянутые научные коллективы (или лаборатории) и их оборудование не являются частью учреждений хранения и не имеют прямого доступа к архивно-библиотечным фондам. Однако без подразделения, способного реализовывать приборный экспресс-анализ памятников непосредственно в системе крупного рукописно-книжного хранилища (национального уровня), говорить об обработке массивов документов, отражающих целую письменную культуру, вряд ли возможно. То есть сама организационная “архитектура” рассмотренных выше исследований предполагает либо исследование единичных документов, либо их небольших групп, что неизбежно определяет характер тех задач, которые могут решаться в таких условиях.

Можно заключить, что наиболее универсальным является протокол анализа чернил, разработанный в CSMC. Он предполагает скрининг документов путем спектрозональной визуализации текста, нацеленный на первичную группировку документов по составам чернил, с последующим углубленным анализом “реперных” объектов для выделенных групп, проводимым прежде всего с помощью РФЛА с дополнением при необходимости рамановской спектроскопией и ИКС, и может рассматриваться сегодня как стандарт при обработке массивов рукописей. Что касается всего разнообразия других методов, то они в современном исследовании исторических чернил либо носят экспериментальный характер, либо пока применяются лишь локально — для анализа единичных объектов или для решения отдельных специальных задач (например, связанных с обеспечением сохранения рукописных памятников). Кроме того, многие из них еще не могут быть использованы в массовом изучении рукописей в силу приборных или методических ограничений.

Существовавший до настоящего времени охват материала при исследовании чернил древнерусских рукописей был крайне недостаточным для раскрытия их реального информационного потенциала [23]. Представляется, что в отношении древнерусских рукописей (X–XVII вв.) для получения более или менее валидных результатов, относительно полно отражающих использование чернил в разных областях письменной деятельности, речь должна идти о большом массиве репрезентативных источников. Поэтому целью данной работы является разработка концепции комплексного исследования чернил, применимой для изучения больших массивов древнерусских рукописно-книжных памятников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ

Естественно-научные исследования, представленные ниже, проводились по двум основным направлениям: скрининговое (типологическое) исследование рукописей экспресс-методами на базе Лаборатории кодикологических исследований и научно-технической экспертизы документа (ЛКИиНТЭД) Отдела рукописей (ОР) РНБ и углубленное исследование лабораторными методами с различной степенью детализации на базе НИЦ “Курчатовский институт”.

Скрининговое исследование включало в себя методы спектрозональной визуализации, спектрофотометрию и РФЛА.

Спектрозональная (инфракрасная) визуализация позволяет интегрально охватить образец, учесть неравномерность его свойств. Другими достоинствами этого метода являются высокая скорость работы, возможность эффективного выявления непрозрачных в ИК-области спектра углеродсодержащих чернил. Вместе с тем данный метод несет с собой сложности, связанные с тем, что степень пропускания чернил обусловлена не только их составом, но и толщиной красочного слоя. Последняя зависит, в том числе, от индивидуальных особенностей навыка пишущего, характеристик писчего материала и пр. [24].

Спектрозональная визуализация выполнялась с использованием монохромной высокочувствительной камеры QHY 163m и узкополосных светофильтров (705–1200 нм). Результаты визуализации оценивались по системе градаций от I (отсутствие изменений по сравнению с видимой областью спектра (705 нм) до VI степени (полное или почти полное слияние с фоном до неразличимости букв). Отметим, что широко практикующееся прямое сравнение исторических образцов чернил (представляющих собой письменный текст) кажется не вполне корректным. В настоящем исследовании был реализован иной подход, заключающийся в сравнении спектрального поведения образцов — характера динамики пропускания между различными длинами волн [24].

Спектрофотометрическое исследование осуществлялось с помощью спектроденситометра X-Rite Exact Standard (модификация с измерительной апертурой 1.5 мм). Для каждого измерения формировался массив информации, состоящий из спектральных данных в диапазоне 400–700 нм и значений CIA LAB. Для удобства интерпретации эти данные были преобразованы в цветовое пространство LCH, что позволило отдельно оценивать светлоту, цветность и цветовой тон (оценка производилась в соответствии с системой, предложенной в [25]).

РФЛА обычно используется в качестве одного из средств углубленного анализа отдельных образцов и осуществляется на базе стационарных приборов. Но в рамках данного исследования РФЛА привлекался как скрининговый метод, поэтому использовался портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр Olympus InnovX Delta в стандартном режиме (40 кВ, 200 мкА) и в режиме детектирования легких элементов (13 кВ, 200 мкА). Измерения выполнялись с апертурой 5 мм, фон регистрировался для каждого измерения, время накопления спектра — 20 с.

Для трех реплицированных образцов было осуществлено дополнительное микро-РФЛА-исследование с использованием стационарного спектрометра “Комита Арт-Х” (трубка — Rh, 50 кВ, 1 мА, время накопления спектра — 60 с). Существенной разницы в информативности (учитывая режим детектирования легких элементов) выявлено не было.

Применение РФЛА как экспресс-метода особенно важно благодаря возможности не только оценивать присутствие железа в образце, но и определять чернила, содержащие железный купорос, по присутствию в спектре серы. Тем не менее проблемой РФЛА-исследований с использованием портативного прибора является недостаточная достоверность отражения характеристик образца, из-за чего может наблюдаться существенный разброс результатов измерения даже в пределах одного листа. Приведение содержания элементов к 100%, традиционно выполняемое при РФЛА, дает основание рассматривать этот метод как полуколичественный. Отметим, что глубина проникновения рентгеновского излучения в органические материалы достаточно высока и может достигать в зависимости от энергии излучения от нескольких десятков миллиметров до сантиметров. При этом глубина выхода флуоресценции в зависимости от плотности и состава материала составляет сотни микрометров.

Просвечивающая и просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПЭМ, ПРЭМ соответственно) с ЭРМ позволяют проводить детальные исследования морфологии, микроструктуры и элементного состава в малых пробах, включая картирование распределения элементов и изучение фазового состава методом электронографии. Данный метод привлек наше внимание ввиду явной недооцененности его потенциала в изучении исторических чернил. При этом основной проблемой является пробоподготовка для ПЭМ/ПРЭМ, требующая минимизации воздействия на памятник. Первоначально на материале реплицированных чернил были отработаны различные методы отбора чернильного слоя, воспроизведенные затем при исследовании пергаменных и бумажных рукописей [26]. Оптималь-

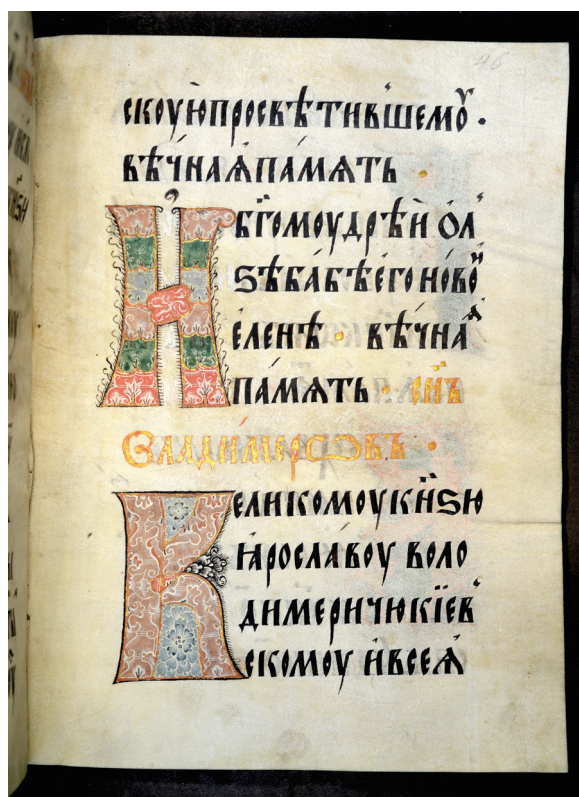


Рис. 1. Синодик ОСРК Ф.п.IV.1 (рукопись на пергамене), л. 46.

ным с точки зрения количества образца и степени воздействия на рукопись оказался отбор микропроб с помощью инъекционной иглы $d = 0.5$ мм. Порошок, полученный в результате “разрыхления” или соскабливания поверхности штриха площадью менее 1 мм^2 , переносился на золотую электронно-микроскопическую сетку с дырчатой углеродной пленкой Laseu. Органические или неорганические растворители не использовались, частицы порошка прилипали к углеродной пленке за счет сил электростатического притяжения. Таким образом, был найден способ пробоподготовки, который может рассматриваться как условно неразрушающий, так как он не приводит к сколько-нибудь серьезной деструкции штриха письменного знака. Исследования микропроб проводили при ускоряющем напряжении 200 кэВ на ПЭМ/ПРЭМ Osiris (Thermo Fisher Scientific), снабженным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super-X (Bruker) и высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione). В каждой пробе исследовалось не менее пяти частиц, результаты обобщались.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были как реплицированные чернила, полученные на основе исто-

рической рецептуры, так и чернила древнерусских рукописно-книжных памятников.

Реплицированные образцы соответствуют основным разновидностям древнерусских исторических рецептов железистых чернил: на основе собственно железа и его оксида (включая как рецепты “вареных чернил”, содержащих кору, так и рецепты с галлами) и сульфата железа (железного купороса). Всего было изготовлено 10 “реplik” древнерусских чернил: № 49/21, 37/12, 3/15, 3/9, 65/3, 146/4, 23/4, 39/133, 67/24, 9/2, 48/2 (детали в [23]). Исследовались жидкие образцы чернил, которые использовались для изготовления выкрасок на бумаге и лавсановой пленке и создания прописей, воспроизводящих исторические типы древнерусского письма.

Чернила рукописных книг анализировались на материале 31 древнерусской рукописи XI–XVII вв. (на рис. 1 представлен пергаменный Синодик ОСРК Ф.п.IV.1, лист 46). Для всех рукописей был проведен анализ методом спектральной визуализации, остальные методы применялись выборочно (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование тестовых образцов не выявило четкой корреляции между степенью проницаемости в ИК-области спектра и наличием в составе чернил оксида или сульфата железа. Результаты РФЛА-исследований, за исключением образцов чернил с углеродной основой, также не дают возможности говорить о каких-либо связях между проницаемостью и содержанием Fe, K, S.

В отношении данных спектрофотометрии можно констатировать отсутствие выраженной корреляции с результатами РФЛА и спектральной визуализации. В этом отношении показателен пример Вселенского синодика в Неделю Православия (ОСРК Ф.п.IV.1, лл. 5 и 98) и Сборника учебных материалов князя С.В. Ромодановского (ОСРК F.XIII.5). В обоих случаях зафиксированы малое содержание железа и I степень проницаемости (т.е. отсутствие проницаемости) в спектральном диапазоне до 1100 нм. Между тем цветовые данные резко расходятся по координате h (hue, т.е. “тон”): для ОСРК Ф.п.IV.1 значения находятся в диапазоне от 128.40° (желто-зеленый) до 267.15° (голубой), для ОСРК F.XIII.5 — от 32.29° (оранжевый) до 73.43° (желтый).

По всей видимости, спектральное поведение и цветовые характеристики исторических чернил связаны с органическими компонентами, для определения которых недостаточно данных РФЛА. Таким образом, спектрофотометрия и особенно спектральная визуализация имеют самостоятельное исследовательское значение в

Таблица 1. Исследованные рукописные памятники

Название	Шифр (*ОР РНБ)	Археографическая датировка	Методы исследования (кроме спектрозональной визуализации)
Слова Григория Богослова	ОСРК Q.п.1.16	2 пол. XI в.	РФЛА, спектрофотометрия, ЭМ
Евангелие апракос	Погод. 11.	XI в.	РФЛА, спектрофотометрия, ЭМ
Минья за апрель	Соф. 199	1 пол. XII в.	Спектрофотометрия
Кондакарь	Погод. 43	XII–XIII вв.	РФЛА, ЭМ
Минья за май	Соф. 203	XII в.	Спектрофотометрия
Минья за июнь	Соф. 206	XII в.	Спектрофотометрия
Беседы Григория Двоеслова	Погод. 70	2 пол. XII–нач. XIII вв.	РФЛА, спектрофотометрия
Минья праздничная за сентябрь и ноябрь	Q.п.1.12.	1 пол. XIII в.	РФЛА, спектрофотометрия
Евангелие апракос (Милятино Евангелие)	ОСРК F.п.1.7	1 пол. XIII в.	Спектрофотометрия
Евангелие апракос полный (Пантелеймоново Евангелие)	Соф. 1	1 пол. XIII в.	Спектрофотометрия
Евангелие апракос (Галицкое Евангелие)	ОСРК F.п.1.64	1266–1301 гг.	РФЛА, спектрофотометрия
Захариинский паремийник	ОСРК Q.п.1.13	1271 г.	Спектрофотометрия
Евангелие апракос	Соф. 2	1325–1359 гг.	РФЛА, спектрофотометрия
Апостол апракос	Погод. 26	1391 г.	Спектрофотометрия, ЭМ
Минья за октябрь	Соф. 189	1370 г.	РФЛА
Октоих	Соф. 126	XIV в.	РФЛА
Евангельские чтения	ОСРК F.п.1.90	XIV в.	Спектрофотометрия
Евангелие апракос	ОСРК F.п.1.18	1393 г.	Спектрофотометрия
Потребник	Кир.-Бел. 5/5	Нач. XV в.	Спектрофотометрия
Киево-Печерский патерик	ОСРК Q.п.1.31	1406 г.	РФЛА
Угличская Псалтирь	ОСРК F.1.5	1485 г.	РФЛА, спектрофотометрия
Евангелие тетр	Кир.-Бел. 28/33	1470–1480-е гг.	РФЛА
Евангелие апракос	Соф. 11	1534 г.	РФЛА, спектрофотометрия
Евангелие апракос	Соф. 15	1559 г.	–
Вселенский синодик в Неделю Православия	ОСРК F.п.1.41	Кон.1570-х – нач.1580-х гг.	РФЛА, спектрофотометрия
Слова Григория Богослова	Сол. 96/96	1622 г.	–
Евангелие тетр	Сол. 127/127	1620–1630-е гг.	–
Опись Кирилло-Белозерского монастыря	Погод. 1908	1615 г.	–
Сборник учебных материалов князя С.В. Ромодановского	ОСРК F.XIII.5	1670-е гг.	РФЛА, спектрофотометрия, ЭМ
Акафист лицевой	ОСРК F.1.142	1695 г.	–
Устав церковный	ОСРК F.п.1.25	Кон. XIV в.–нач. XV в. (до 1412 г.)	–

определении специфики состава исторических чернил внутри одного типа.

Спектрозональная визуализация. Для подавляющего большинства относительно ранних из исследованных памятников (созданных до 1470-х годов) характерно пропускание, равномерно возрастающее при увеличении длины волны. При этом степени пропускания достаточно серьезно

разнятся. Во многих случаях существенная прозрачность текста достигается уже при 940 нм. Для большинства изученных рукописей, созданных в период начиная с последней четверти XV в., характерно умеренное или слабое пропускание без существенного нарастания после 940 нм.

Спектрофотометрия. Всего было исследовано 25 кодексов. В исследуемом массиве наблюдается

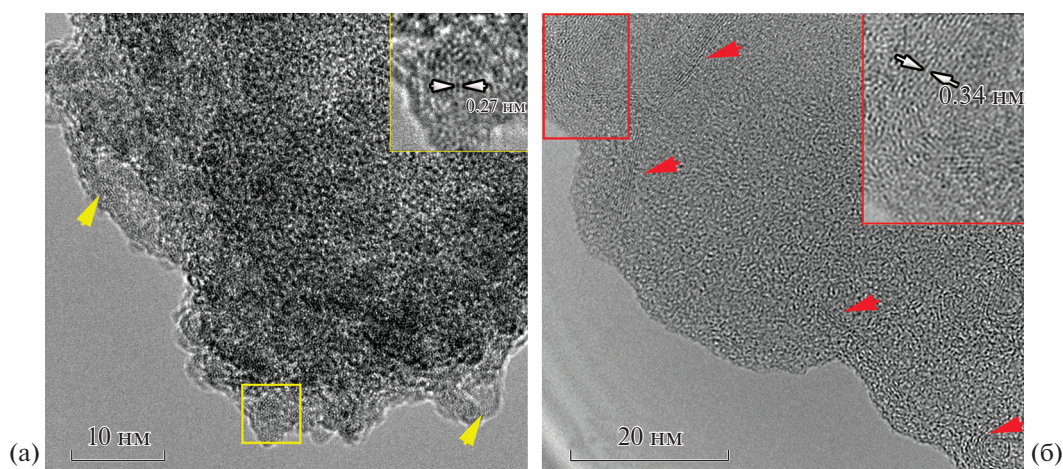


Рис. 2. Высокорастворяющие ПЭМ-изображения частиц образца с наночастицами гематита (а) и частицами сажи (б), указаны стрелками). Во вставках увеличенные изображения частиц гематита (а) и углеродных волокон (б).

существенный разброс цветовых характеристик, при этом не выявляется каких-либо хронологических тенденций.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Исследовалось 15 древнерусских рукописных кодексов XI–XVII вв. из фондов ОР РНБ. В результате сопоставительного исследования реплицированных и подлинных образцов чернил древнерусских рукописей удалось выделить элементы, наиболее значимые с точки зрения характеристики последних: Fe, K, S. Были выявлены существенные различия исследованных образцов чернил относительно раннего и более позднего периодов. Среди изученных кодексов относительно раннего периода (до кон. XV в.) очень большое превышение железа в образце над фоновым значением отмечено только у одной рукописи. Из четырех кодексов конца XV–XVI в. такое превышение отмечено в трех. Результаты анализа одного из этих кодексов – Синодика ОСРК Ф.п.IV.1 – свидетельствуют о том, что чернила на углеродной основе использовались в России уже в 1570–1580-х годах.

Проведенные исследования в целом подтвердили высокую эффективность использования портативного РФЛА-спектрометра как метода экспресс-анализа состава чернил. Это позволяет рассматривать его наравне со спектральной визуализацией в качестве обязательного скринингового метода при обследовании больших массивов древнерусских рукописей.

Электронная микроскопия. Методами ПЭМ/ЭРМ и ПРЭМ/ЭРМ исследовались микропробы, полученные из реплицированных образцов и исторических рукописей.

В части проб чернил обнаружено содержание окислов железа. Как в исторических документах, так и в некоторых модельных образцах оксиды железа кристаллизовались, формируя частицы

порядка 2 нм. Электронографический анализ показал, что формируются нанокристаллы гематита, при этом часть материала остается в аморфном состоянии (рис. 2а).

В некоторых образцах обнаружен графит в виде характерных волокон с межплоскостным расстоянием 0.34 нм, размерами в несколько микрометров или в виде наночастиц размерами, не превышающими 30 нм (рис. 2б).

Кроме этого, в чернилах были обнаружены следующие соединения: $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, алюмосиликаты (по-видимому, глинистые минералы) и гидроксипатиты. Эти данные позволяют выделить характерные особенности древнерусских чернил для разделения их на рецептурные группы: оксидные, купоросные, углеродсодержащие на основе древесной сажи, смешанные.

Таким образом, ПЭМ является важным дополнением к методам скрининга – спектральной визуализации и РФЛА, позволяющей наиболее полно отразить особенности чернил, при этом отсутствуют принципиальные ограничения в количестве изучаемых памятников.

Отметим, что методы электронной микроскопии для изучения чернил до сих пор применялись относительно редко, что связано с рядом ограничений: электроизоляционными свойствами бумаги и пергамента, необходимостью отбора проб из исторических документов или фрагментов рукописи, малой толщиной чернильного слоя и т.п. Использование методов ПЭМ позволяет решить эти вопросы за счет возможности исследования микроразмерных проб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ международного опыта, проведенный авторами, позволил определить оптимальный

путь для формирования методики исследования больших массивов рукописных памятников.

Был предложен новый протокол изучения больших массивов рукописных памятников, предполагающий две фазы исследования – первичный скрининг всего массива рукописного материала с применением оптических и рентгенофлуоресцентных исследований и локальные прецизионные исследования репрезентативной выборки объектов с привлечением методов электронной микроскопии. Отметим, что продемонстрированная возможность практически неразрушающего анализа чернил делает просвечивающую электронную микроскопию эффективным инструментом для изучения массивов рукописно-книжных памятников.

Получение историко-технологических результатов исследования большого количества древнерусских рукописей с применением предложенного протокола позволит рассматривать чернила как реальный носитель древнерусской письменной культуры. На основе исследования рукописных памятников устанавливаются корреляции между физическими свойствами материала (чернил) и характером исполняемого ими текста, а также между оптическими характеристиками чернильных штрихов, образующих письменные знаки, и техникой письма. Кроме того, описание физико-химических характеристик чернил древнерусских рукописных книг и актов в привязке к данным о времени и месте создания конкретного документа, о его функциях, составе и т.д., дает возможность получить целостную картину древнерусской письменной культуры с существенной хронологической и географической детализацией.

Исследование исторических чернил посредством анализа рецептурной традиции, дошедшей до нас в различных “технологических” статьях в древнерусских сборниках, и экспериментальное воспроизведение чернил по историческим рецептам с последующим изучением технологических (письменных) и физико-химических свойств полученных модельных образцов позволят отработать методики анализа исторических чернил.

В настоящей работе мы сосредоточились на новизне нашего подхода к исследованию рукописно-книжных памятников и не рассматривали давно и хорошо зарекомендовавшие себя в исследовании чернил методы, такие как рамановская спектроскопия, цветовая микроскопия и т.п.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 18-00-00407 и 18-00-00311, входящие в состав гранта КОМФИ 18-00-00429 (К)) в части исследования рукописных памятников и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития методов характеризации многофазных многокомпонентных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Методьева В.С.* // Хризограф. 2003. Вып. 1. С. 347.
2. *Паламарь Н.Ф., Кандыба П.Е., Толстиков А.Г.* // Вестник архивиста. 2016. № 2. С. 183.
3. *Платонова Н.И.* // Памятники археологии в исследованиях и фотографиях (памяти Галины Вацлавны Длужневской). СПб: ИИМК РАН, 2018. С. 285.
4. *Георгиевский В.Г.* // Труды совещания по истории естествознания. 24–26 декабря 1946 г. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. С. 235.
5. *Brockmann C., Hahn O., Märgner V. et al.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 2.
6. *Colini C., Hahn O., Bonnerot O. et al.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 41.
7. *Ghigo T., Bonnerot O., Buzi P. et al.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 157.
8. *Rabin I., Hahn O., Geissbühler M.* // Manuscript Cultures. 2014. V. 7. P. 126.
9. *Geissbühler M., Dietz G., Hahn O., Rabin I.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 133.
10. *Heiles M., Rabin I., Hahn O.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 109.
11. *Kantoğlu Ö., Ergun E., Kırmaz R., Kalaycı Y.* // Restaurator. 2018. V. 39. № 4. P. 265.
12. *Frühmann B., Cappa F., Vetter W. et al.* // Herit. Sci. 2018. V. 6. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0176-3>
13. *Frühmann B., Cappa F., Vetter W., Schreiner M.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 97.
14. *de Viguier L., Rochut S., Alfeld M. et al.* // Herit. Sci. 2018. V. 6. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0177-2>
15. *Knipe P., Eremin K., Walton M. et al.* // Herit. Sci. 2018. V. 6. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0217-y>
16. *Wijsman S., Neate S., Kogou S., Liang H.* // Herit. Sci. 2018. V. 6. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0179-0>
17. *Kim K.-J., Eom T.-J.* // Restaurator. 2018. V. 39. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1515/res-2017-0012>
18. REQUIMTE (Rede de Química e Tecnologia). <https://www.requimte.pt>.
19. *Díaz Hidalgo R. J., Córdoba R., Nabais P. et al.* // Herit. Sci. 2018. V. 6. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0228-8>
20. *Pessanha S., Manso M., Costa M. et al.* // Spectrochim. Acta B. 2018. V. 146. P. 21.
21. *Carvalho I., Casanova C., Araújo R., Lemos A.* // Herit. Sci. 2018. V. 6. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0174-5>
22. *Fichera G.V., Malagodi M., Cofrancesco P. et al.* // Chem. Pap. 2018. V. 72. № 8. P. 1905. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0412-z>
23. *Быстрова Е.С., Лоцманова Е.М., Ляховицкий Е.А. и др.* // Studia Slavica. 2021. Вып. 2. В печати.
24. *Ляховицкий Е.А., Цыткин Д.О.* // Историческая информатика. 2019. № 4. С. 148. <https://doi.org/10.7256/2585-7797.2019.4.31588>
25. *Lay J.A., Guan L.* // IEEE Trans. Image Processing. 2004. V. 13. № 3. P. 332.
26. *Терещенко Е.Ю., Васильев А.Л., Ляховицкий Е.А. и др.* // Кристаллография. 2021. В печати