

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ  
КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 667.411

ОПЫТ РЕПЛИКАЦИИ ИСТОРИЧЕСКИХ ЧЕРНИЛ XV–XVIII ВЕКОВ:  
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

© 2022 г. Е. С. Быстрова<sup>1\*</sup>, Е. М. Лоцманова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: incunabula.fcc@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 31.03.2022 г.

Естественно-научный метод репликации (воспроизведения исторических технологий) является перспективным при изучении объектов культурного наследия. Посредством применения данного метода получены модели материала записи информации, изготовленные с использованием аутентичного сырья и в соответствии с историческими химическими технологиями (холодная и горячая экстракция, брожение, протекание реакций с образованием коллоидных растворов в открытых реакционных емкостях при атмосферном давлении). Цель исследования – проследить динамику изменения свойств модельных чернил с использованием методов естественных наук, в частности химии и физики. Это необходимо для понимания причин повреждения объектов культурного наследия, таких как памятники письменности XV–XVIII вв. Использование репликации – единственная возможность применять в исследованиях не только неразрушающие, но и разрушающие естественно-научные методы. Представлены результаты репликации десяти рецептов чернил двух групп. В первой источником ионов железа служил железный купорос, во второй – ржавое железо. Определены пожелтение и цветовые характеристики в процессе светового старения, химические свойства и микроструктура чернил. Описаны характерные особенности каждой из групп.

DOI: 10.56304/S1992722322050041

## ВВЕДЕНИЕ

Чернила остаются наименее исследованным элементом древнерусских памятников письменности. Попытки систематического комплексного исследования древнерусских чернил относятся к первой половине XX в. [1, 2]. Современными исследователями данная тема рассматривается, как правило, в рамках прикладных задач методического обеспечения реставрационных работ и в отношении единичных памятников [3, 4]. Тем не менее в настоящее время можно говорить о существенной активизации исследований древнерусских чернил [5].

В основе производства чернил лежит способность дубильных веществ, содержащихся в частях некоторых растений, образовывать при взаимодействии с солями железа окрашенные в черный цвет коллоидные растворы. В зависимости от временного периода в рукописной традиции применялись чернила различного состава, пригодные для письма на пергамене или бумаге с использованием различных по своей технике типов письма (устав, полуустав, скоропись).

Рецепты чернил очень разнообразны. Единичные древнерусские рецептуры известны с середи-

ны XV в., основные сведения относятся к XVI–XVII вв. Чернила, вареные с железом, упоминаются с XV в., но к тому времени они уже прочно вошли в обиход. В основе приготовления чернил лежало длительное вываривание коры (ольховой, дубовой, ясеневой), упаривание отвара с добавлением ягод (черники, жостыля – красной смородины) для усиления цвета и последующее настаивание на ржавом железе, так называемом укладе. В качестве уклада использовали старые ключи, цепи, окалину из кузницы, они расходовались на протяжении длительного времени. Вместо коры или наряду с ней как источник дубильных веществ (танина) применяли галловые орешки. Реакция образования железистых солей требует присутствия кислот. Для этого брали жидкость, их содержащую (медовый квас, уксус), или жидкости, брожение которых давало кислую среду – мед, пиво, вино. Кроме того, в состав входили камедь, патока, живица как связующие вещества, поддерживающие полидисперсные чернила во взвешенном состоянии и улучшающие соединение их с бумагой. Для снижения вязкости использовали квасцы, имбирь, гвоздику. Наряду с дубильными веществами, образовывавшими железистые соли, чернила могли содержать красящие

Таблица 1. Состав чернил

Номер рецепта по Своду [6]	Источник ионов железа	Источник танина	Стабилизатор	Экстрагирующий агент	Прочее
9,2	Ржавое железо	Кора ольховая		Кислые шти, мед	
49,21		Кора ольховая	Сера листовничная	Вода	
23(4)		Орешки	Патока	Отвар черники	
3,15		Кора ольховая, дубовая		Отвар жостыля	
3,9		Орешки	Камедь	Вода, мед	
39,133	Железный купорос	Орешки	Камедь	Вода	
67,24					
146,4					Квасцы
65,3					Вода, ренский уксус
37,12,Б					Вода, мед

вещества различного состава. Упомянуты и рецепты не вареных, а ставленных чернил на меду. Сосуд с чернилами держали в тепле, процесс шел медленно.

С XVII в. в употребление широко вошел железный купорос, он же черный или сапожный. Его использование дало возможность значительно ускорить процесс приготовления чернил. Здесь явно просматривается западноевропейское влияние, изготовленные по новому способу чернила часто называли немецкими. К началу XVIII в. рецептуры стали проще, из них почти совсем исчезли мед, хмель, железина, квас и прочее. Чернила древнерусских рукописей имеют различный цвет от черного и серого до бурого и желтоватого. Различаются они и кроющей способностью, могут быть матовыми и с блеском. Очевидно, что на изменения чернил с течением времени влияет то, готовились ли они длительным настаиванием на железном укладе или быстро с применением купороса.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На основании наиболее полного имеющегося на данный момент Свода письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла [6] были выбраны десять особо детализированных рецептов железистых чернил. Рецепты представляют две основные группы: в первой источником ионов железа служит ржавое железо, во второй — железный купорос, нумерация рецептурных статей приводится в соответствии со Сводом (табл. 1). Прочие ингредиенты также варьировались. Процесс приготовления шел при нагревании либо при комнатной температуре.

В состав каждого рецепта входит вода, преимущественно речная. Однако сейчас в реки сбрасывают промышленные и хозяйственно-бытовые

сточные воды. Дабы не привнести в чернила многочисленные нежелательные примеси, от использования природной речной воды отказались. Также не стали применять дистиллированную воду. Хотя в этой воде растворены атмосферные газы: кислород, азот, аргон, углекислый газ, она очищена от растворенных минеральных солей, органических веществ и других примесей. Было принято решение использовать водопроводную воду.

Как источники танина использовали галловые орешки, дубовую и ольховую кору. Галловые орешки представляют собой патологические образования на молодых ветвях и листьях некоторых видов дуба под воздействием личинок ряда насекомых семейства орехотворок (*Cynipidae*). Это пористые округлые или продолговатые наросты диаметром 1,5–2 см и более. Для репликации использовали орешки, собранные в Рязанской области.

Кора ольхи и дуба содержит до 16% дубильных веществ. Из других важных соединений следует упомянуть тритерпеновые спирты и кетоны, флавоноиды, фитонциды, органические кислоты. Высушенную кору приобрели в аптеке.

В качестве стабилизатора чернил, как правило, использовали вишневую камедь, “ежели чернило бредет сквозь бумагу”. Камедь — это главный компонент экссудатов, выделяемых растениями при механических повреждениях коры или заболеваниях. Камеди представляют собой растворимые в воде или набухающие в ней полимеры моносахаридов. Вишневую камедь при репликации заменили ксантановой, являющейся полисахаридом, полученным путем ферментации с использованием бактерии *Xanthomonas campestris*.

Другой стабилизатор чернил — живица, смола лиственницы, в основном растущей в таежных лесах Сибири и на Дальнем Востоке. Живица появляется на поврежденных местах коры для ее защиты от насекомых, грибов, различных вредных

микроорганизмов. В ее состав входят дитерпеновые кислоты, смоляные спирты, жирные кислоты, витамины, микроэлементы. Для работы приобрели жевательную листовничную смолу.

Как загуститель использовали и мальтозную патоку, продукт осахаривания крахмала кукурузной муки ферментами ячменного солода без применения кислот и химических катализаторов.

Для усиления окраски чернил применяли отвар ягод черники и красной смородины, собранных в Ленинградской области.

Для создания кислой среды при изготовлении чернил использовали мед, уксус, кислые шти.

Применяли как обычный, так и забродивший мед, пресный и так называемый “кислый” соответственно. Сбраживания меда достигали добавлением шишек хмеля и выдерживанием в тепле.

Другой закисляющий агент – уксус. В рецептах указан “ренский уксус”, прокисшее виноградное вино, которое потеряло свой вкус и спирт. Современное вино, содержащее антиоксиданты, такие как диоксид серы, закисанию поддается плохо, поэтому использовали белый виноградный уксус.

Кислые шти представляют собой разновидность сильногазированного хлебного кваса. Технология его изготовления довольно сложна, в состав входит солод, различная мука, патока и прочее. Освоение рецепта на данном этапе признали не целесообразным, и приготовили простой хлебный квас на основе сухарей из ржаного хлеба домашней выпечки. Затем в квасе вываривали ольховую кору.

Железо ранее использовали в виде заржавевших гвоздей, обломков железных изделий. В ходе данной работы вызвали образование ржавчины на металлическом железе искусственно в условиях тепла и повышенной влажности. Железный купорос (сульфат железа(II), железная соль серной кислоты  $FeSO_4$ ) является побочным продуктом травления железных листов и проволоки или окислительного обжига пирита.

В рецепте для изготовления сажевых чернил указана “сажа с потолка” (аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов в неконтролируемых условиях), налет ее образовывался, когда избу топили по-черному. Для репликации брали сажу с вьюшек и из дымохода печи, которую топили березовыми дровами.

Выбор посуды и технологий не вызвал затруднений. Для измельчения коры и орешков использовали пестик и фарфоровую ступку. Для протекания процесса компоненты помещали в керамический горшок “скудельник муравлений”. Его ставили в термостат, если требовалось томить в “вольной печи умно”, либо “тепло место”.

Для последующих исследований чернила наносили на различные подложки. Для определения водостойкости и светового старения подложкой служила бумажная отливка из сваренного льняного тряпья, которую изготовили на листоотливном аппарате RAPID-KÖTEN RK-1H (Австрия). С целью придания бумаге свойств, необходимых для письма железно-галловыми чернилами, ее проклеивали погружением в 4%-ный раствор мездрового клея.

Обладающую химической устойчивостью и высокой прозрачностью полиэтилентерефталатную пленку использовали в качестве подложки при исследовании микроструктуры поверхности накрасок чернил.

Для измерения оптических характеристик чернил изготовлены накраски на кварцевом стекле. Оно представляет собой прозрачное однокомпонентное стекло из чистого оксида кремния.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные в результате репликации образцы исследовали естественно-научными методами: спектрофотометрией, рН-метрией, оптической микроскопией.

Искусственное световое старение позволяет быстро оценить деструктивные процессы, протекающие в комплексе чернила–бумага, поскольку свет является наиболее сильным и быстродействующим фактором внешней среды. Даже после устранения источника света старение образца некоторое время продолжается в темноте за счет поглощенной им световой энергии. Световое старение образцов выполняли в камере, оснащенной люминесцентными энергосберегающими лампами Osram Dulux L 36W/11-860. Мощность ламп составляет 36 Вт, индекс цветопередачи – 80, цветовая температура – 6000 К (дневной свет). Энергетическая освещенность в УФ-области спектра, замеренная прибором ТКА “Хранитель” (Россия), составляла 380 мВт/м<sup>2</sup>, освещенность – 15 клк. Температура у поверхности образцов +25°C. Отливку с накрасками чернил помещали на вращающуюся платформу под матовым стеклом для более равномерного освещения.

Оптические параметры накрасок чернил (координаты цвета, насыщенность и индекс желтизны) до и после светового старения измеряли на двухлучевом спектрофотометре “Elrepho” (Швеция) с апертурой 6.6 мм, в котором образец подвергался диффузному освещению, измерение отраженного потока проводили под углом 0°.

Содержание сухого остатка, т.е. всех растворенных и взвешенных веществ в чернилах, определяли гравиметрически путем высушивания навесок до постоянной массы в анализаторе влаж-

**Таблица 2.** Содержание сухого остатка и pH чернил

Рецепт	Сухой остаток, %	pH
Источник ионов железа – ржавое железо		
9,2	22.63	4.0
49,21	1.80	4.3
23(4)	17.40	4.0
3,15	6.33	4.3
3,9	26.16	4.9
Источник ионов железа – железный купорос		
39,133	5.63	1.9
67,24	11.58	2.0
146,4	8.26	2.1
65,3	8.53	2.0
37,12,Б	35.52	3.2

**Таблица 3.** Изменение оптической плотности промывных вод в процессе смыва

Рецепт	D1	D2	D3
Источник ионов железа – ржавое железо			
9,2	0.298	0.020	0.003
49,21	0.008	0.003	0.002
23(4)	0.054	0.015	0.003
3,15	0.028	0.005	0.003
3,9	0.391	0.016	0.003
Источник ионов железа – железный купорос			
39,133	0.014	0.004	0.002
67,24	0.063	0.006	0.002
146,4	0.005	0.005	0.003
65,3	0.028	0.003	0.002
37,12,Б	0.072	0.007	0.002

ности MX-50 (Япония) при температуре нагрева 110°C.

Показатель pH измеряли погружным электродом на pH-метре “Ohaus” (США).

Водостойкость чернил определяли, используя модельные образцы бумаги с нанесенными на нее штрихами. Выполняли последовательно три смыва продолжительностью 15 мин каждый. Оптическую плотность промывных вод измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Россия) при длине волны 440 нм.

Микрофотографии поверхности на красок чернил на полиэтиленерефталатной пленке получали на оптическом микроскопе Leica DM 2000 (Германия), оснащенный цифровой фотокамерой, в программе Leica Application Suit в проходя-

щем и косоппадающем свете при стократном увеличении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Одним из основных факторов в процессе деструктивного воздействия чернил на бумагу является их кислотность. Документы, написанные железистыми чернилами, варьируются по степени сохранности, что связано с различиями в рецептуре чернил. Определяли содержание сухого остатка в чернилах, высушивая его до постоянной массы. Эти данные в дальнейшем использовали для расчета корректных навесок при измерении pH. Самое высокое количество сухого остатка 35.52% ожидаемо имел образец 37,12,Б, содержащий сажу. За ним следуют образцы 3,9, 9,2 с медом и 23(4) с патокой (26.16, 22.63 и 17.4% соответственно). Чернила на основе железного купороса характеризуются сухим остатком 5.63–11.58%. Все образцы чернил отличаются повышенной кислотностью, однако более низкие значения pH 1.9–3.2 получены для образцов, содержащих железный купорос. Образцы с ржавым железом имеют pH 4.0–4.9 (табл. 2).

Документы, выполненные железистыми чернилами, относятся к приоритетной группе спасения в аварийных ситуациях. Попадание на них воды имеет негативные последствия. Даже при отсутствии видимого растекания текста происходит миграция свободных ионов железа, провоцирующих возникновение очагов повреждения бумаги. При проведении реставрационных мероприятий рекомендуется предварительное закрепление текстов, например, фитатами. Определяли водостойкость чернил, нанесенных на бумажную отливку (табл. 3). Наименьшая водостойкость показана для чернил по рецептурам 3.9 и 9.2 на основе ржавого железа, содержащих мед. Оптическая плотность промывных вод первого смыва для них составляет 0.391 и 0.298, второго – 0.016 и 0.020 соответственно. Микроскопирование показало, что в результате водной обработки происходит удаление с поверхности бумаги твердой фракции этих чернил и заметное снижение интенсивности окрашивания волокон. Для прочих рецептур оптическая плотность промывных вод первого смыва не превышает 0.070. Присутствие твердой фракции на штрихах этих чернил изначально было незначительно. Не зависимо от состава после третьего смыва оптическая плотность промывных вод составляет 0.002–0.003.

Микроструктуру поверхности прозрачных на красок чернил оценивали визуально в косоппадающем свете, полидисперсности – в проходящем свете. Как по равномерности структуры поверхности, так и по размерам частиц твердой фазы на краски делятся на две группы. Для первой характерна равномерная сомкнутая поверхность, не-

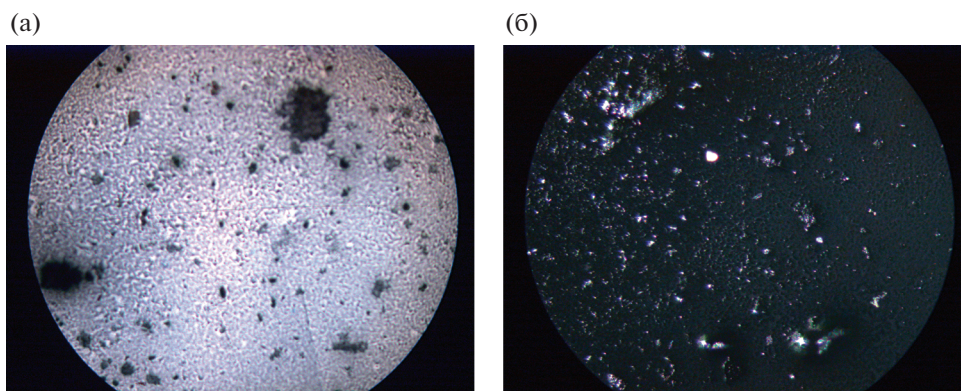


Рис. 1. Микрофотографии накрасок чернил, изготовленных с применением железа (рецепт 49,21),  $\times 100$ , в проходящем (а) и косопадающем (б) свете.

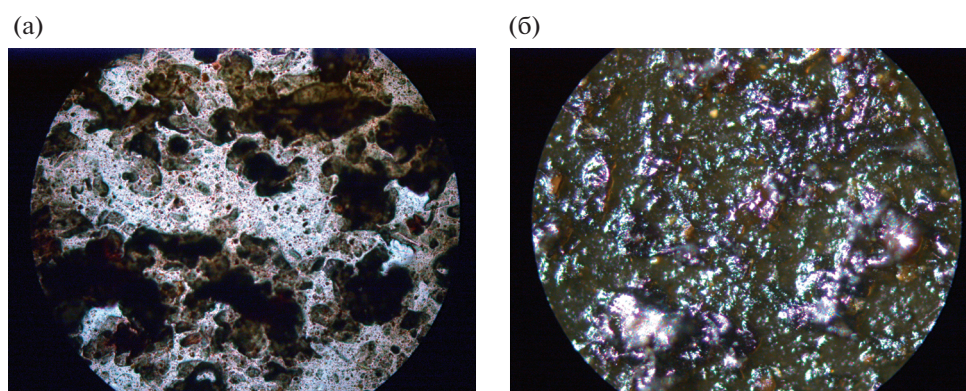


Рис. 2. Микрофотографии накрасок чернил, изготовленных с применением железного купороса (рецепт 65,3),  $\times 100$ , в проходящем (а) и косопадающем (б) свете.

большое количество частиц возвышается над поверхностью образцов, частицы в основном мелкие и равномерно покрывающие подложку. К этой группе относятся чернила на основе ржавого железа. У образца 3,9, содержащего камедь и мед, наблюдается темная глянцевая поверхность, у 3,15 с корой ольхи, дуба и экстрактом красной смородины – серая с блеском, у остальных образцов – темная матовая поверхность. Как пример микроструктуры в проходящем и косопадающем свете показан образец 49,21 (рис. 1). Ко второй группе относятся чернила, образующие поверхность с многослойной структурой, включающей в себя крупные частицы и конгломераты разнообразных форм, которые хорошо видны на примере образца 65,3 (рис. 2). Это чернила на основе железного купороса. Не зависимо от рецептуры поверхность этих накрасок имеет стальной цвет с цветами побежалости (радужными цветами), которые характерны, в частности, для тонкой пленки оксида металла и возникают в результате интерференции света в ней.

Получены оптические характеристики непрозрачных накрасок чернил на кварцевом стекле, оценена их цветовая составляющая (рис. 3, 4). Наблюдается незначительное присутствие красного цвета у 50% модельных образцов чернил, координате цвета  $a$  соответствует хоть и низкое, но положительное значение. В группе чернил на основе ржавого железа только для образца 23(4) с черникой и патокой имеется положительная динамика смещения координат  $a$  и  $b$  в красную и желтую область соответственно. Для остальных чернил эти показатели достаточно стабильны.

В группе чернил на основе железного купороса наибольшая динамика изменения координаты цвета  $a$  характерна для образца 146,4, в композицию которого входят квасцы. Положительное значение координаты цвета  $b$  свидетельствует о смещении в желтую область. Это характерно для чернил, содержащих железный купорос. Большие изменения наблюдаются у образца 146,4, а также 67,24 с максимальным содержанием купороса.

При определении насыщенности  $c$  чернил с использованием координат цвета  $a$  и  $b$  выявлены



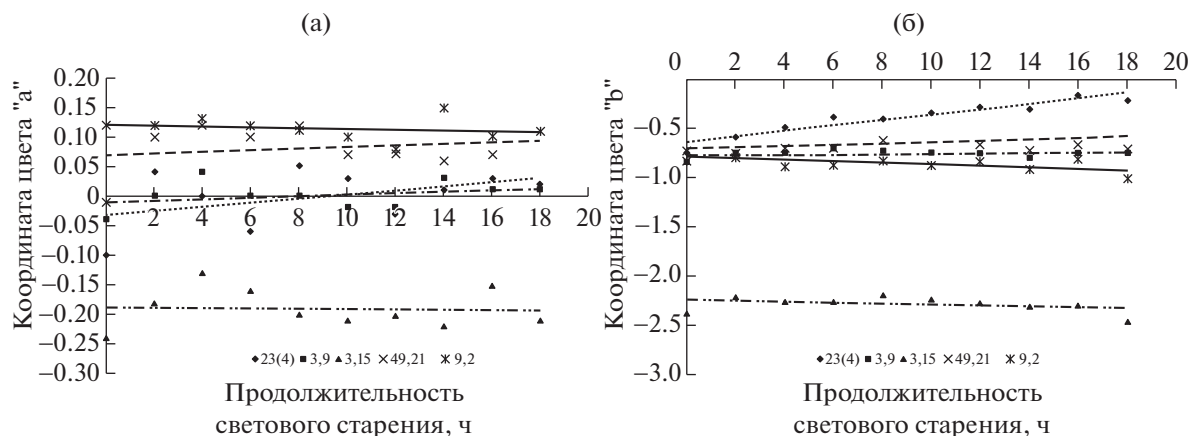


Рис. 3. Изменение в процессе светового старения координат цвета красок чернил, изготовленных с применением железа: а – координата цвета  $a$ , б – координата цвета  $b$ .

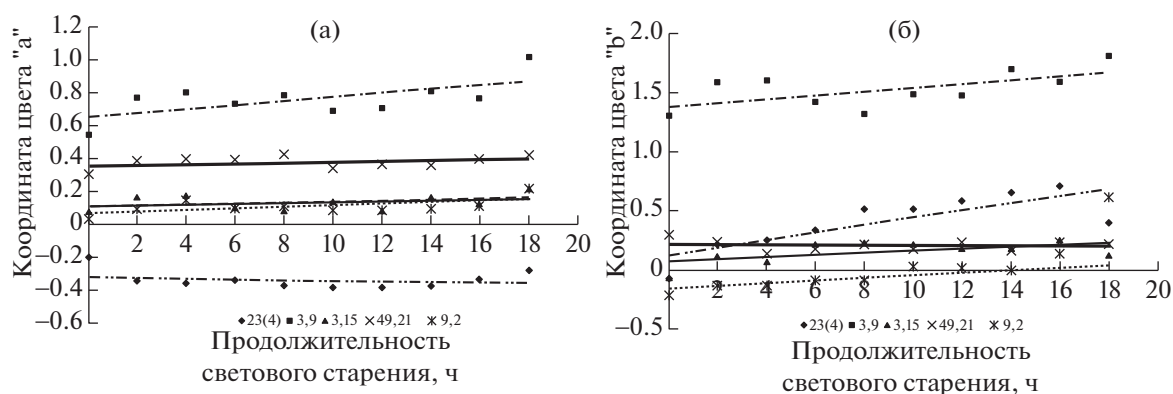


Рис. 4. Изменение в процессе светового старения координат цвета красок чернил, изготовленных с применением железного купороса: а – координата цвета  $a$ , б – координата цвета  $b$ .

некоторые закономерности. Более насыщенные оттенки у образцов, изготовленных на основе ржавого железа,  $c$  имеет значения 0.41–0.84 для чернил как с галловыми орешками, так и с корой ольхи; наибольшее значение 2.36 характерно для чернил, содержащих в композиции кору ольхи, дуба, а также экстракт красной смородины (3,15). Большинство чернил на основе железного купороса, содержащих галловые орешки и камедь, менее насыщенные,  $c$  0.10–0.42. Только у чернил, в которые дополнительно входят квасцы (146,4), насыщенность значительно выше – 1.41.

За период светового старения большинство чернил претерпели изменения, причем насыщенность чернил на основе ржавого железа с экстрактами черники и красной смородины (23,4 и 3,15) снизилась в 3 и 2.4 раза соответственно, незначительно – у образцов 3,9 и 49,21, что свидетельствует о таком повреждении, как угасание текста различной степени. Возросла насыщенность чернил с железным купоросом, галловыми орешка-

ми и камедью (39,133, 146,4, 67,24) в 1.3, 1.5 и 2 раза; в 2.5 раза увеличилась насыщенность чернил на основе ржавого железа с корой ольхи, медом и штиями (9,2).

Анализ оптических параметров показал, что чернила на основе ржавого железа имеют отрицательный индекс желтизны, даже после 18 ч светового старения (рис. 5). Чернила с железным купоросом в основном имеют положительный невысокий индекс желтизны, исключение составляет образец 65,3, у которого значения показателя в процессе старения стремятся в положительную область. При этом у чернил, содержащих сажу (37,12,Б), этот показатель к окончанию старения практически не изменился, как и насыщенность, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии углерода. Наблюдается положительная динамика изменения этого показателя у остальных образцов, причем интенсивность одинакова в парах 146,4, содержащего квасцы, – 67,24, содержащего наибольшее количество железного купороса в

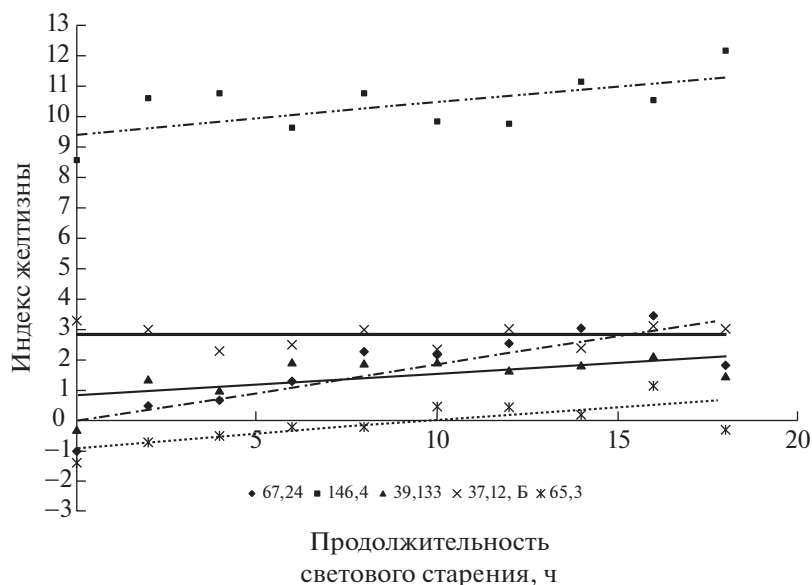


Рис. 5. Изменение в процессе светового старения индекса желтизны на красках чернил.

этой группе чернил, с большим углом наклона прямой, и 65,3–39,133, в которых соотношение между железным купоросом и галловыми орешками одинаково 1:4.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования образцов реплицированных по аутентичным рецептам чернил позволили установить, что по совокупности химических и оптических свойств более подвержены изменениям чернила на основе железного купороса, наличие в них квасцов усиливает их способность к изменениям в процессе светового старения. Наибольшую стабильность показал образец, имеющий в составе сажу. Для чернил на основе ржавого железа характерно «угасание», т.е. снижение насыщенности, причем в большей степени это наблюдается у образцов с экстрактами ягод.

Исследования по репликации исторических чернил выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

(грант № 075-11-2021-087 от 22 декабря 2021 года (проект 15.СИН.21.0013).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Щавинский В.А.* Очерки по истории техники живописи и технологии красок в Древней Руси. М.; Л.: Огиз, 1935. 160 с.
2. *Георгиевский В.Г.* // Труды совещания по истории естествознания. 24–26 декабря 1946 г. М.; Л., 1948. С. 235.
3. *Мефодьева В.С.* // Хризограф. 2003. Вып. 1. С. 347.
4. *Паламарь Н.Ф., Кандыба П.Е., Толстиков А.Г.* // Вестник архивиста. 2016. № 2. С. 183.
5. *Цыпкин Д.О., Терещенко Е.Ю., Балаченкова А.П.* // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 579.
6. Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV–XIX вв. [В 2 т.] / Сост., вступ. ст. и примеч. Гренберга Ю.И. С.-Пб: Пушкинский фонд, 1995.