

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ
В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 667.411

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЧЕРНИЛ
НА МАТЕРИАЛЕ РЕПЛИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

© 2023 г. Е. С. Быстрова^{1,*}, Е. М. Лоцманова^{1,*}, Е. А. Ляховицкий^{1,**}, С. В. Сирро^{1,2,***}

¹Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург, Россия

²Государственный Русский музей, Санкт-Петербург, Россия

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

**E-mail: eal@nlr.ru

***E-mail: sirro@rusmuseum.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Статья продолжает публикации, посвященные ведущейся с 2018 г. работе по созданию и изучению реплицированных образцов исторических чернил. Представлены результаты репликации серии из 16 образцов, призванных смоделировать распространенную в древнерусской письменной культуре практику использования “чернильного гнезда”. Описаны образцы с разными источниками танина — галловые орешки и ольховая кора, а также с различающейся рецептурой экстрактов: на воде и с использованием забродившего меда. Из полученных жидких реплик чернил готовили образцы на лавсановой пленке и модельные образцы штрихов на бумаге из льняного тряпья. В реплицированных образцах изучали уровень кислотности, элементный состав, водостойкость, динамику изменений свойств под воздействием внешних факторов. Проведенное исследование продемонстрировало существенные различия между группами образцов, различающихся источником танина и основой экстракта. Так, меньшей устойчивостью к воздействию воды в экстремальных ситуациях обладают чернила, изготовленные на кислом меду, более низкий pH связан с присутствием настоя орешков. Источник танина оказывает существенное влияние на изменения спектральных характеристик образцов в ходе старения: форма спектров состаренных образцов (кроме образцов чистых экстрактов) на настое орешков и отваре коры существенно различается.

DOI: 10.56304/S1992722323050047

ВВЕДЕНИЕ

В технологической истории древнерусской письменности, по-прежнему далекой от того, чтобы ее можно было считать написанной даже на уровне абриса, одним из наименее разработанных аспектов остаются чернила. Между тем проблема изучения состава и особенностей изготовления чернил имеет критическую важность для обеспечения сохранности памятников. Состав чернил и их свойства, такие как кислотность, водостойкость, имеют определяющее значение при прогнозировании состояния памятника и определения программы его сохранения. Кроме того, есть основания полагать, что состав чернил в истории древнерусской письменности существенно менялся, эти изменения являются крайне значимыми как для понимания общих процессов исторического развития письменной культуры, так и для описания и изучения отдельных памятников.

Одним из распространенных в современной науке и наиболее продуктивных подходов к ис-

следованию исторических чернил является их научная репликация, чему посвящены публикации [1–6], особо отметим [7, 8].

Данная работа продолжает серию публикаций, посвященных ведущейся с 2018 г. работе по созданию и изучению реплицированных образцов исторических чернил. На первом этапе исследования репликация образцов была выполнена посредством буквальной реализации исторических рецептов древнерусской традиции. Изучение данных образцов позволило оценить потенциал основных методов естественно-научного исследования, включая как скрининговые, дающие возможность анализировать большой объем материалов, так и сложные лабораторные методы [9].

Серия образцов, результаты изучения которой представлены в настоящей работе, призвана смоделировать распространенную в древнерусской письменной культуре практику использования “чернильного гнезда”. Она подразумевала наличие твердого компонента — “гнезда”, состоящего из ржавого железа, в сосуд с которым наливалась

жидкая компонента различного химического состава. По мере исчерпания жидкой составляющей на то же гнездо наливалась новая порция жидкости, которая могла иметь другой химический состав [10]. Подобная практика, вероятно, является причиной, характерной для древнерусских рукописей значительной неравномерности свойств чернил.

Настоящее исследование ставит перед собой следующие задачи:

- оценить связь жидкой компоненты с содержанием железа в готовых чернилах с учетом нескольких последовательных наливов на “гнездо”;
- сравнить уровень кислотности образцов;
- выяснить сходства и различия динамики изменений образцов во взаимодействии с бумажной подложкой под воздействием внешних факторов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс подготовки модельных объектов исследования состоит из двух основных этапов: подготовки жидких образцов и создания непосредственно исследуемых модельных образцов.

Подготовка жидких образцов чернил

При изготовлении чернил использовали два основных источника танина, зафиксированных в аутентичных рецептурных текстах, – галловые орешки и древесную (ольховую) кору. Для репликации использовали орешки, собранные в Рязанской области, а также ольховую кору, заготовленную в Ленинградской области во время весеннего сокодвижения, когда в коре содержится максимальное количество дубильных веществ.

На основе обоих источников танина жидкую составляющую готовили в двух вариантах: на воде (отвар ольховой коры и горячий настой галловых орешков) и с использованием “кислого”, т.е. забродившего меда, приготовленного в соответствии с древнерусской рецептурой. Ниже описаны рецептуры жидких компонент.

Приготовление чернил на отваре ольховой коры. Навеску высушенной ольховой коры весеннего сбора измельчали в фарфоровой ступке. Затем помещали в стеклянную колбу, заливали водопроводной водой, варили в три приема, доводя до кипения. Остывший отвар отфильтровывали через тканевый фильтр.

Приготовление чернил на настое галловых орешков. Навеску высушенных дубовых галловых орешков измельчали в фарфоровой ступке. Затем помещали в стеклянную колбу, заливали доведенной до кипения водопроводной водой. Выдерживали 7 сут, настой отфильтровывали через тканевый фильтр.

Приготовление кислого меда. Помещали в стеклянную колбу отвар коры (настой орешков), при-

готовленных, как описано выше. Доводили до кипения, вливали мед, нагревали до образования пены, добавляли сухие шишки хмеля. Горлышко колбы завязывали тканью, оставляли для брожения в теплом месте. Готовый кислый мед далее использовали в качестве прилива на железное гнездо для приготовления чернил.

Жидкие составляющие, полученные при различных комбинациях источников танина с водой или кислым медом, наливали на железное гнездо (сосуд, содержащий ржавое железо) и настаивали трое суток (первый прилив). Далее готовые чернила сливали и последовательно еще дважды приливали на железное гнездо свежий отвар коры, выдерживая каждый прилив по трое суток. В результате получены образцы чернил, представляющие собой коллоидные растворы от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, включающие в себя и чистые образцы жидкого составляющего без взаимодействия с железом (табл. 1). Образцы обозначены кодами, где буквенная часть обозначает состав жидкой компоненты (Кв – водный отвар коры, Км – отвар коры на меду, Ов – настой орешков на воде, Ом – настой орешков на меду). Числом обозначен порядковый номер прилива (0 – образец, не взаимодействовавший с железом).

Подготовка модельных образцов

С использованием полученных жидких реплик чернил выполняли образцы на лавсановой пленке и модельные образцы штрихов на бумаге из льняного тряпья. Было создано два вида образцов: с нанесением штрихов кистью с контролем объема наносимого вещества; с нанесением штрихов широкозаточенным птичьим пером (ширина конца – 2 мм) в соответствии с техникой письма, применявшейся в древнерусской письменной культуре.

Бумагу изготавливали из сваренного льняного тряпья. Варку выполняли на установке с обратным холодильником, в колбу загрузили тряпье и заливали раствором NaOH. Промывку от варочного раствора выполняли в ролле в режиме ролпуска с большим расстоянием между ножами барабана ролла и планки в горячей воде. Процесс проводили до нейтрального значения pH целлюлозы, периодически меняя воду. Размол сваренного тряпья выполняли в ролле, где принцип работы и воздействие на волокно практически не изменились с момента изобретения. Из 100%-ного льняного тряпья со степенью помола 48°ШР изготавливали отливки бумаги на листоотливном аппарате Rapid-Kothen RK-1H (Австрия) в соответствии со стандартом ИСО 5269/1-79 ч. 1. Сушили отливки при 95°С в сушильной части аппарата. С целью придания бумаге свойств, необходимых для письма железистыми чернилами, ее проклеивали погружением в мездровый клей 4%-ной концентрации.

Таблица 1. Состав чернил

Образец	Источник ионов железа	Источник танина	Особенности образцов
Кв0		кора ольховая	отвар коры на воде
Кв1	ржавое железо		первый прилив отвара коры
Кв2			второй прилив отвара коры
Кв3			третий прилив отвара коры
Км0			мед на отваре коры
Км1	ржавое железо		первый прилив меда на отваре коры
Км2		второй прилив меда на отваре коры	
Км3		третий прилив меда на отваре коры	
Ов0		галловые орешки	горячий настой орешков на воде
Ов1	ржавое железо		первый прилив настоя орешков
Ов2			второй прилив настоя орешков
Ов3			третий прилив настоя орешков
Ом0			мед на настое орешков
Ом1	ржавое железо		первый прилив меда на настое орешков
Ом2			второй прилив меда на настое орешков
Ом3			третий прилив меда на настое орешков

Примечание. Экстрагирующий агент во всех образцах – вода.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кислотность образцов оценивали с помощью погружного электрода на рН-метре “Ohaus” (США).

Состав образцов оценивали по выкраскам на лавсане методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с использованием портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Olimpus InnovX Delta (США) в стандартном режиме (40 кВ) и в режиме детектирования легких элементов (13 кВ). Измерения выполнялись с апертурой 5 мм, фон регистрировался для каждого измерения, время накопления спектра – 20 с, ток – 200 мкА.

Для исследования модельных образцов определяющее значение имеет их искусственное старение. Оно необходимо для того, чтобы смоделировать изменения состава чернил во времени под воздействием внешних условий, прежде всего климатических, в комплексе с писчим материалом. Помимо искусственного старения изучали водостойкость чернил. В обоих случаях осуществляли контроль за изменением свойств образцов с использованием спектрофотометрии.

Оптические характеристики штрихов в процессе тепло-влажного старения измеряли на спектроденситометре X-Rite ExactStandard (США) (модификация с измерительной апертурой 1.5 мм). Для каждого измерения формировался массив информации, состоящий из спектральных данных в диапазоне 400–700 нм и значений цветового пространства Lch, что позволило отдельно оценить светлоту, цветность и цветовой тон. Также измеряли оптическую плотность (D).

Водостойкость чернил определяли с помощью модельных образцов бумаги со штрихами, нанесенными на нее кистью. Выполняли последовательно три смыва продолжительностью 15 мин каждый. Оптическую плотность промывных вод измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Россия) при длине волны 440 нм. Оптические параметры штрихов до и после смыва (коэффициент отражения при длине 457 нм, координаты цвета) измеряли на двухлучевом спектрофотометре “Elrepho” (Швеция) с апертурой 6.6 мм, в котором образец подвергается диффузному освещению, измерение отраженного потока проводится под углом 0°.

Искусственное старение выполняли в отношении модельного объекта со штрихами, выполненными птичьим пером.

Старение бумаги сопровождается окислительной и гидролитической деструкцией целлюлозы. Так как естественное старение – длительный процесс, для оценки долговечности документов применяют различные методы искусственного старения. Поскольку целью исследований является оценка свойств документов – комплекса носитель информации + материал записи информации, выбрано ускоренное старение под действием тепла во влажной атмосфере без воздействия света. Выбранный метод ускоренного старения регламентируется международным стандартом ISO 5630-3: 1996 “Paper and board – Accelerated ageing – Part 3: Moist heat treatment at 80 degrees C and 65% relative humidity”. Старение штрихов чернил на бумаге выполняли при температуре 80°С и

Таблица 2. pH чернил

Образец	pH
Кв0	4.3
Кв1	4.8
Кв2	4.9
Кв3	4.9
Км0	4.9
Км1	4.6
Км2	4.7
Км3	4.9
Ов0	3.8
Ов1	3.6
Ов2	3.8
Ов3	3.7
Ом0	3.5
Ом1	3.7
Ом2	3.9
Ом3	3.9

Таблица 3. Результаты РФЛА-спектрометрии

Образец	Элементы, имп.			
	Fe	K	Ca	S
фон	8	2249	3874	1593
Кв0	9	6652	5652	2272
Кв1	59	5501	5325	2271
Кв2	26	6180	5382	2399
Кв3	24	3851	5025	2046
Км0	12	7933	6325	1981
Км1	155	7665	6412	1859
Км2	98	9064	6295	1872
Км3	26	5897	5334	1899
Ов0	11	7609	5119	2084
Ов1	127	6972	4952	2275
Ов2	47	5249	4539	1940
Ов3	25	5231	4384	1909
Ом0	8	9072	5397	1819
Ом1	102	6381	5174	1820
Ом2	91	6966	4958	1733
Ом3	40	5736	4491	1616

относительной влажности воздуха 65%. Контроль характеристик образцов выполняли каждые 24 ч в течение 7 сут искусственного старения.

Для искусственного тепло-влажного старения использовали климатическую камеру Tabai (Япония) с регулируемыми параметрами температурно-влажностного режима.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оценка кислотности

Все образцы чернил отличаются повышенной кислотностью (табл. 2). Относительно низкие значения pH 3.6–3.9 характерны для образцов, имеющих в своем составе настой галловых орешков. Чернила с отваром коры имеют pH 4.3–4.9. Присутствие меда не оказывает влияния на кислотность образцов. Эти данные хорошо соотносятся с результатами, полученными при исследовании реплик средневековых чернил различного состава [11]

Результаты РФЛА-спектрометрии

Результаты РФЛА-спектрометрии представлены в табл. 3. Значимые различия между образцами наблюдаются по интенсивности отклика железа (Fe), калия (K), кальция (Ca), серы (S). Отклик железа оценивали по спектру, полученному в стандартном режиме, остальных элементов – по результатам измерения в режиме детектирования легких элементов.

Наименьшее содержание железа в целом обнаруживают образцы серии Кв, наиболее значительное падение отклика железа наблюдается также на втором приливе по сравнению с первым. Так, образец Кв1 дает отклик 59 импульсов, Кв2 – 26 (т.е. в 2.27 раза меньше). С другой стороны, падение от Кв1 к Кв3 имеет практически то же значение, образцы Кв2 и Кв3 имеют почти одинаковый отклик железа (табл. 4).

Таким образом, для всех групп наблюдается снижение уровня отклика железа от первого к третьему приливу с различной динамикой. Наибольшая динамика выявлена для серии Ов, где при втором приливе наблюдается наиболее резкое падение среди всех серий образцов – в 2.7 раза. Резкое падение продолжается и далее: при третьем приливе падение по отношению к первому составляет 5.08 раза.

Серия Км демонстрирует наиболее интенсивный отклик железа, который умеренно падает на втором приливе и резко падает на третьем.

Серия Ом отличается незначительным падением на втором приливе и умеренным падением на третьем по отношению к первому. Образец Ом3 существенно превосходит по отклику железа остальные образцы, представляющие третий прилив, у которых отклик железа практически одинаков. Отметим, что образцы с присутствием меда показывают существенно меньшее падение отклика железа на втором приливе по сравнению с образцами на водном отваре.

Таблица 4. Динамика изменений интенсивности отклика железа по результатам РФЛА-спектрометрии

Прилив	Состав жидкой компоненты			
	Кв	Км	Ов	Ом
0	9	12	11	8
1	59	155	127	102
2	26	98	47	91
3	24	26	25	40
Падение отклика от первого ко второму приливу	×2.27	×1.58	×2.7	×1.12
Падение отклика от первого к третьему приливу	×2.46	×5.96	5.08	×2.55

Все образцы, соприкасавшиеся с “гнездом”, существенно превосходят по отклику железа образцы чистых экстрактов.

По сравнению с ранее реплицированными образцами, где осуществлялось настаивание на железе при высокой температуре, наблюдается значительно меньшая интенсивность отклика: 24–155 имп. против 256–1395 имп. [9].

Что касается отклика калия (К), то имеется ощутимое различие между двумя группами образцов на водном отваре. У группы Ов он несколько выше по сравнению с Кв. В целом образцы на водном отваре существенно уступают образцам с содержанием богатого калием меда. Приведем диапазоны интенсивности откликов:

- Кв – 3851–6652 имп.;
- Км – 5897–9064 имп.;
- Ов – 5231–7609 имп.;
- Ом – 5736–9072 имп.

Как видим, имеются существенные колебания между образцами внутри групп по уровню отклика К, который в отличие от ситуации с откликом Fe не имеет четкой тенденции к падению от первого к третьему приливу.

По отклику кальция (Са) между группами образцов нет выраженных различий, несколько большие по сравнению с остальными значения демонстрируют образцы Км.

По отклику серы (S) можно видеть, что он несколько выше в образцах на водном отваре:

- Кв – 2046–2399 имп.;
- Км – 1859–1981 имп.;
- Ов – 1909–2275 имп.;
- Ом – 1616–1820 имп.

Водостойкость

Результаты исследования водостойкости различных образцов приведены в табл. 5. Меньшая водостойкость отмечается для модельных образцов с чернилами, содержащими мед. Причем с каждым последующим приливом жидкой составляющей на железное гнездо отмечается повыше-

ние водостойкости чернил, оптическая плотность промывных вод снижается и не превышает 0.090. Для чернил без меда такой закономерности не наблюдается. Проведенные ранее исследования чернил на основе ржавого железа, содержащих мед, показывали оптическую плотность промывных вод первого смыва 0.290–0.390 [11]. Однако указанные чернила имели в своем составе дополнительные компоненты: отвар черники, камедь, кислые шти. После второго смыва чернила лишь нескольких рецептов присутствуют в промывных водах в следовых количествах. Оптическая плотность в этом случае составляет 0.002–0.004. Независимо от состава чернил и числа приливов после третьего смыва оптическая плотность промывных вод равна нулю.

Водостойкость штрихов чернил оценивали и по оптическим показателям. У штрихов исходных образцов экстрактов коры и орешков на воде и меду без добавления железа коэффициент диф-

Таблица 5. Изменение оптической плотности промывных вод в процессе смыва

Образец	D1	D2	D3
Кв0	0.033	0.0	0.0
Кв1	0.044	0.003	0.0
Кв2	0.048	0.002	0.0
Кв3	0.026	0.0	0.0
Км0	0.051	0.0	0.0
Км1	0.067	0.0	0.0
Км2	0.054	0.0	0.0
Км3	0.028	0.0	0.0
Ов0	0.051	0.0	0.0
Ов1	0.026	0.0	0.0
Ов2	0.027	0.003	0.0
Ов3	0.038	0.004	0.0
Ом0	0.052	0.002	0.0
Ом1	0.084	0.0	0.0
Ом2	0.050	0.0	0.0
Ом3	0.049	0.0	0.0

фузного отражения, измеряемый при длине волны 457 нм, находится в среднем интервале 49–54%, после первого смыва снижается на 1–2% и далее колеблется около среднего.

Таким образом, можно судить о потемнении штрихов, однако оно очень незначительно и визуально не определяется. В связи с многообразием групп экстрактивных веществ, в которые входят полисахариды, красители, фенольные соединения, в том числе танины, можно предположить, что на бумаге более эффективно фиксируются и не переходят в смыв компоненты, придающие штрихам большую насыщенность.

Об этом свидетельствует и снижение желтизны штрихов на 1–5%, в большей степени чернил на экстрактах коры ольхи. Разная тенденция наблюдается у образцов чернил, содержащих ржавое железо.

Танины, экстрагированные из коры ольхи и галловых орешков, представляют собой химически неоднородные вещества, основными компонентами которых являются сложные эфиры галловой (дигалловой или тригалловой) кислоты и многоатомных спиртов и свободная галловая кислота. Гидроксильные группы этих соединений образуют водородные связи с различными веществами, в том числе с белками проклеивающего вещества, и полисахаридами, к которым относится целлюлоза – основа бумаги, а также они формируют связи с катионами металлов. При взаимодействии с железом образуется темноокрашенный продукт, который обеспечивает насыщенность чернилам. В связи с этим коэффициент отражения штрихов исходных образцов на ржавом железе снижается по сравнению со штрихами чернил, приготовленных без железа, на 6–27%, причем большая разница характерна для чернил на меду.

Изменение коэффициента отражения в результате воздействия воды в сериях с экстрактами водным и на основе кислого меда имеет разные тенденции. В первом случае наблюдается уменьшение его значений на 2–3% после первого смыва и дальнейшие небольшие колебания ~1%, соответствующие результатам с растительными экстрактами, указанными выше. Во втором – коэффициент отражения возрастает, что свидетельствует о более слабых связях основных компонентов чернил на меду с бумагой, проклеенной мездровым клеем.

Наибольшее изменение наблюдается у штриха чернил Om1 с экстрактом орешков на меду после первого смыва – коэффициент отражения возрастает на 10%, второй и третий смыв не оказывают существенного воздействия. В серии чернил с экстрактом коры на меду коэффициент отражения штрихов после первого смыва возрастает на 2% и далее колеблется около среднего.

Помимо насыщенности штрихов, которая опосредованно оценивалась по коэффициенту

отражения, при воздействии воды изменяются их цветовые характеристики. Цветность штрихов описывали координатами цветового пространства Lab: a^* – характеризующей изменение оттенка от красного, если она положительна, до зеленого, если отрицательна; b^* – характеризующей изменение оттенка от желтого, если координата положительна, до синего, если отрицательна. В связи с тем, что основные изменения цветности штрихов всех серий происходят после первого смыва, на рис. 1 и 2 представлены диаграммы их сравнения с исходными образцами. Как видно из рисунков, образцы чернил находятся в красном и желтом диапазонах цветового пространства. В серии чернил на экстрактах галловых орешков координата a^* исходных образцов имеет меньшее значение у растительных безжелезистых экстрактов, чем у чернил после трех последовательных приливов на гнездо, причем эта разница выше для чернил на кислом меду. После первого смыва красная составляющая возрастает для всех штрихов этой серии.

В серии чернил на экстрактах коры для исходных образцов наблюдается иная закономерность. Доля координаты a^* выше в штрихах безжелезистых чернил по сравнению с чернилами, содержащими железо, в независимости от приливов на гнездо. Значения a^* штрихов железистых чернил как на воде, так и на кислом меду находятся в узком интервале от 1.5 до 2.2 единицы. Красный оттенок в результате воздействия воды на образцы этой серии возрастает, но менее значительно, чем у образцов серии чернил, в рецептуру которых входят галловые орешки.

Отметим, что большее влияние вода оказывает на штрихи чернил, приготовленных на кислом меду.

Наибольшие значения желтой составляющей координаты b^* соответствуют растительным безжелезистым экстрактам как в исходных штрихах, так и после смыва. При этом степень желтого оттенка выше у штрихов экстрактов галловых орешков. После смыва оттенок желтого уменьшается.

В результате взаимодействия экстрактов галловых орешков и коры на кислом меду с ржавым железом резко снижается значение координаты b^* исходных штрихов, но от первого к третьему приливу плавно возрастает на 4 единицы. После смыва желтая составляющая в большей степени уменьшается у штрихов чернил с экстрактом коры на меду. Желтый оттенок чернил на водных экстрактах также ослабевает в чернилах с ржавым железом, после второго и третьего прилива практически стабилизируется, вода влияет незначительно.

Таким образом, большей устойчивостью к воздействию воды в экстремальных ситуациях обладают чернила, изготовленные на водных экстрактах коры ольхи и галловых орешков.

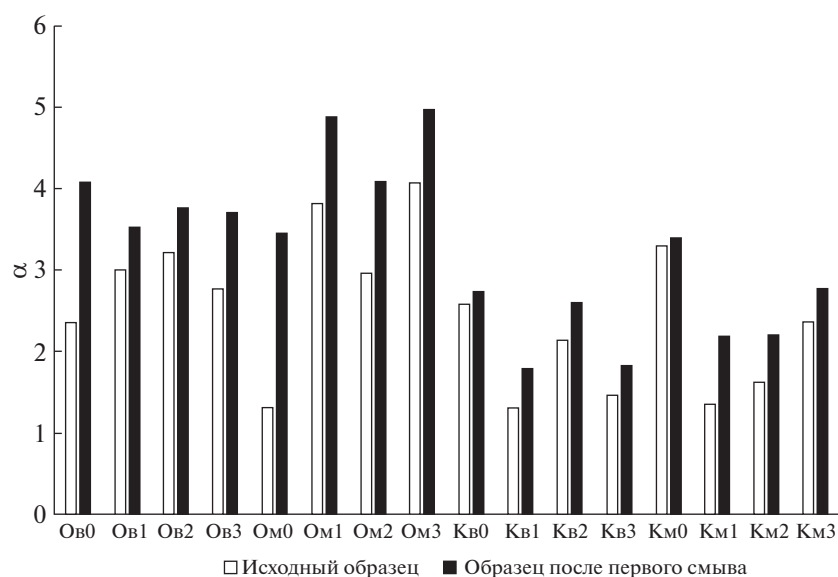


Рис. 1. Изменение координаты a штрихов чернил различного состава в результате смыва.

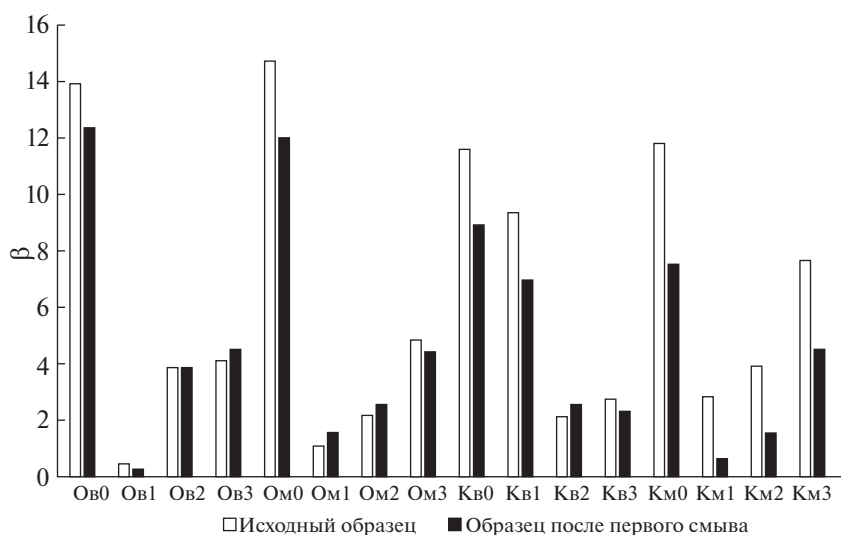


Рис. 2. Изменение координаты b штрихов чернил различного состава в результате смыва.

Искусственное старение

Для всех образцов максимальные изменения фиксируются после первых суток старения, затем динамика быстро снижается. Спектры штрихов образцов безжелезистых экстрактов демонстрируют большую схожесть в группах чернил, полученных на воде и на меду. Более высокие значения коэффициента отражения характерны для штрихов водных экстрактов (рис. 3а). Однако для всех образцов в интервале длин волн 400–440 нм наблюдается динамичное увеличение коэффициента отражения, затем изменения происходят более плавно и приближаются к линейной зависимости.

В процессе старения значения коэффициента отражения уменьшаются (рис. 3б). Динамика из-

менения показателя в фиолетовой области снижается, а форма и наклон графиков о 440 до 700 нм меняются незначительно. При этом как до, так и после семи суток старения изменения коэффициента отражения штрихов чернил на меду одинаковы. В группе экстрактов чернил на воде происходит разделение зависимостей, значения для экстракта коры ниже.

Образцы железистых чернил, напротив, существенно различаются в зависимости от источника танина, что ярко выражено у штрихов чернил первого прилива (рис. 4).

Несостаренные образцы чернил первого прилива на основе отвара коры дают относительно резкое повышение коэффициента отражения на

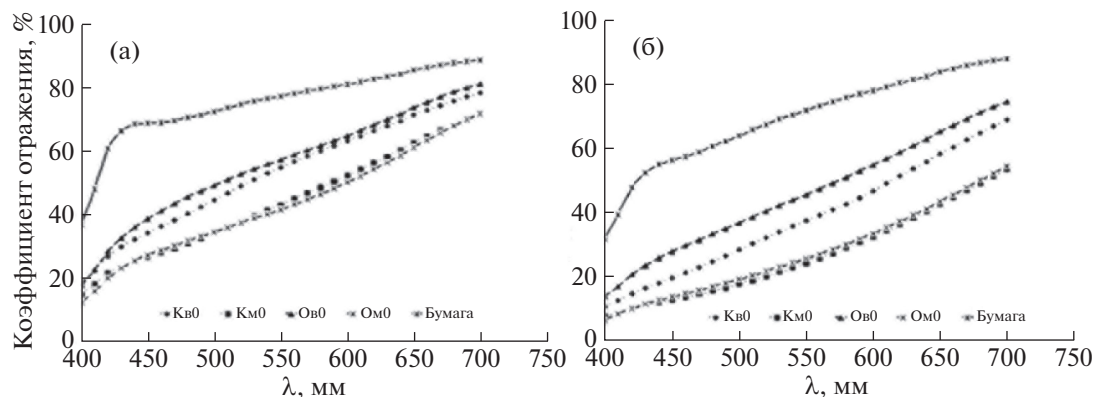


Рис. 3. Спектры коэффициента отражения штрихов безжелезистых чернил после тепло-влажностного старения: а – первые сутки, б – седьмые сутки.

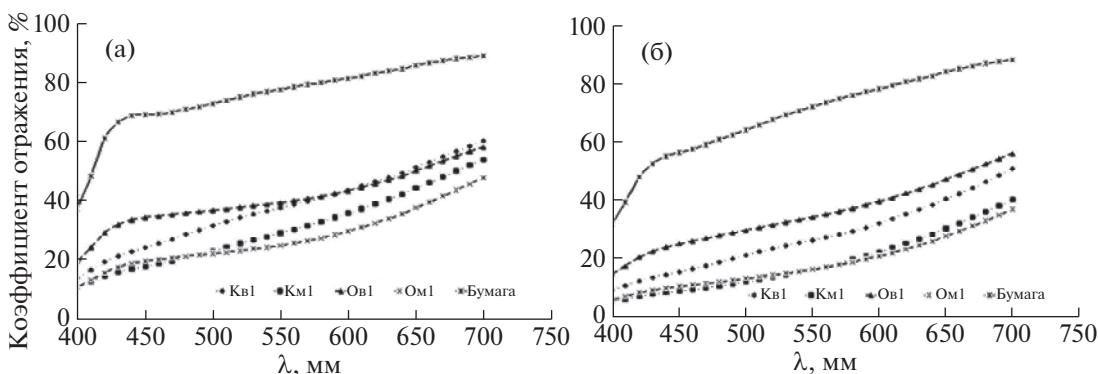


Рис. 4. Спектры коэффициента отражения штрихов чернил первого прилива после тепло-влажностного старения: а – первые сутки, б – седьмые сутки.

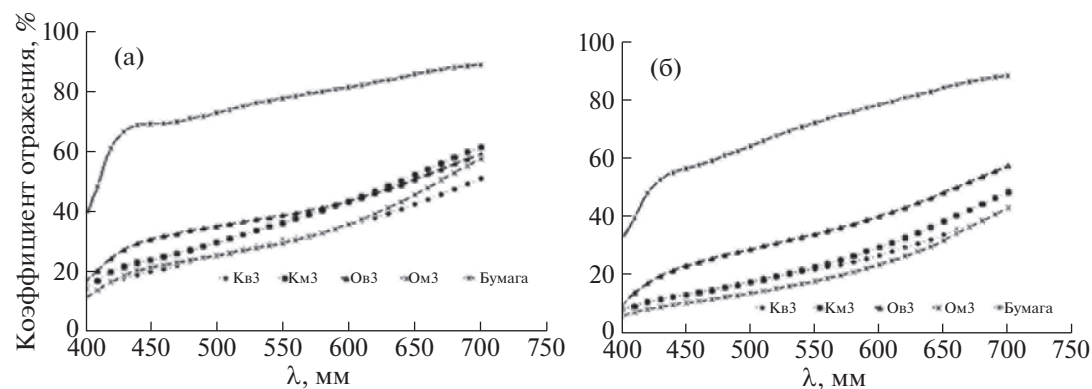


Рис. 5. Спектры коэффициента отражения штрихов чернил третьего прилива после тепло-влажностного старения: а – первые сутки, б – седьмые сутки.

отрезке приблизительно между 400 и 420–430 нм, затем значения равномерно растут с меньшей интенсивностью. Резкий подъем в фиолетовой области спектра сильно сглаживается уже после первых суток старения, и по мере продолжения старения становится все менее различимым. Таким образом, спектры образцов на отваре коры стремятся к форме восходящей прямой.

Несостаренные образцы чернил, где источником танина выступают чернильные орешки, также имеют резкий подъем коэффициента отражения в фиолетовой области, который по мере возрастания длины волны сменяется участком очень медленного по сравнению с образцами на отваре коры увеличения значений показателя, для образцов Ом1 и Ом2 можно говорить практически о плато. Примерно с 550–560 нм начинается более

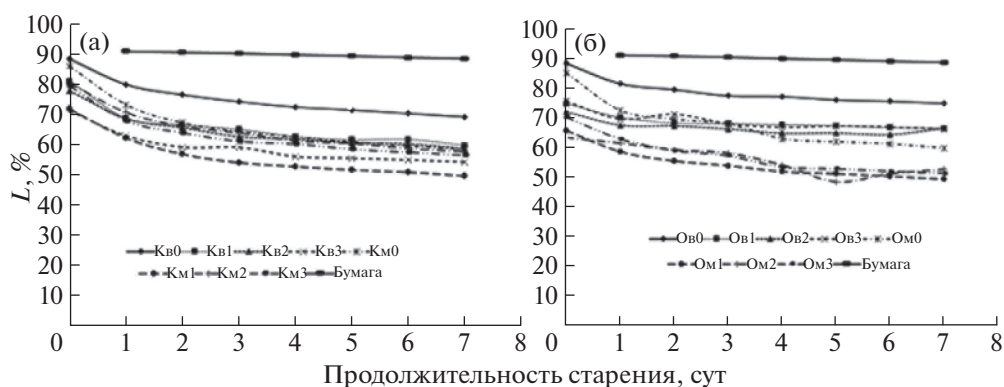


Рис. 6. Изменение яркости штрихов чернил на отваре ольховой коры (а) и настое галловых орешков (б) в процессе тепло-влажного старения.

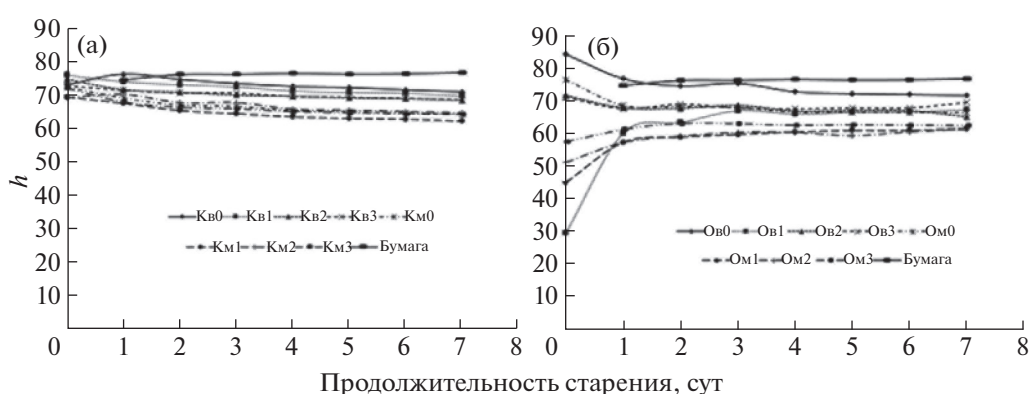


Рис. 7. Изменение насыщенности штрихов чернил на отваре ольховой коры (а) и настое галловых орешков (б) в процессе тепло-влажного старения.

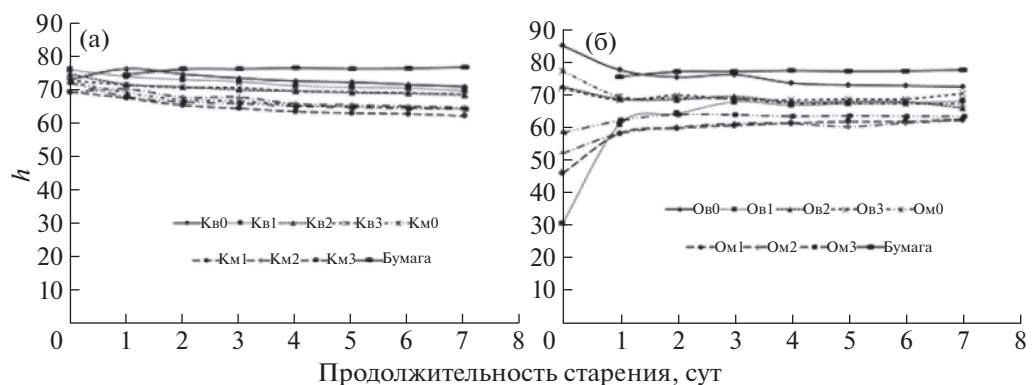


Рис. 8. Изменение тона штрихов чернил на отваре ольховой коры (а) и настое галловых орешков (б) в процессе тепло-влажного старения.

интенсивный прирост коэффициента отражения. Таким образом, спектры имеют форму s-образной кривой. При старении динамика изменения коэффициента отражения в фиолетовой области несколько снижается, однако спектр остается гораздо более приближенным к спектру несостаренных штрихов, чем в случае образцов на отваре коры. Тенденцию к “распрямлению” у образцов третьего прилива имеет и правая часть спектра.

Особенно эти изменения формы спектра в процессе старения наблюдаются для относительно бедных железом образцов Ов3 и Ом3 (рис. 5).

Для интегральной оценки процессов изменения образцов удобно использовать координаты цветового пространства Lch. Основные изменения оптических характеристик штрихов в процессе тепло-влажного старения происходят к тре-

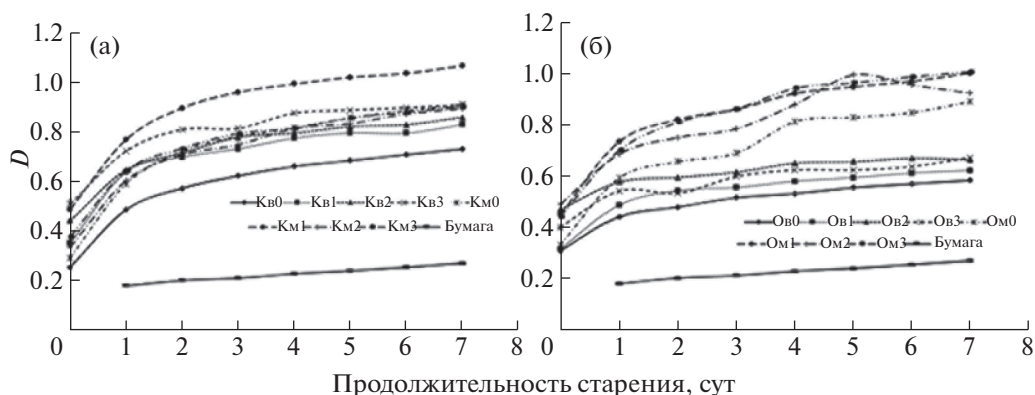


Рис. 9. Изменение оптической плотности штрихов чернил на отваре ольховой коры (а) и настое галловых орешков (б) в процессе тепло-влажного старения.

тым суткам для всех рецептов чернил. Яркость штрихов (L) снижается за это время на 17–22% и далее меняется крайне медленно (рис. 6). В процессе старения возрастает насыщенность штрихов (с) (рис. 7). Она несколько выше у чернил с ольховой корой (20–29), чем у чернил с галловыми орешками (16–27).

Значения тона (h) исходных чернил (рис. 8) на настое орешков разнообразных рецептов лежат в более широком интервале, чем для чернил на отваре коры (30–85 и 70–75 соответственно). После семи суток старения интервал значений существенно сужается и составляет 60–72 для обеих групп чернил, что соответствует красно-оранжевому оттенку. Оптическая плотность штрихов (D) (рис. 9) при старении возрастает: у чернил на отваре коры – с 0.25–0.51 до 0.73–1.07, у чернил на настое орешков – с 0.31–0.49 до 0.58–1.00.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование реплицированных образцов продемонстрировало существенные различия между их группами, различающимися источником танина и основой экстракта.

Для всех групп образцов отмечается снижение содержания железа от первого к третьему приливу, но динамика этого снижения различается. В целом в группе образцов на кислом меду снижение происходит менее интенсивно по сравнению с образцами на отваре коры.

По совокупности изменений оптической плотности промывных вод, коэффициента отражения и цветовых координат a^* и b^* цветового пространства Lab меньшей устойчивостью к воздействию воды в экстремальных ситуациях обладают чернила, изготовленные с использованием коры ольхи и галловых орешков на кислом меду.

Наблюдается осязаемое различие в уровне кислотности, который выше в образцах, изготовленных на настое орешков.

Источник танина оказывает существенное воздействие на изменения спектральных характеристик образцов в ходе старения: форма спектров состаренных образцов (кроме образцов чистых экстрактов) на настое орешков и отваре коры существенно различается. Это обстоятельство может иметь существенное значение при исследовании подлинных рукописных памятников.

Исследования по репликации исторических чернил выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-11-2021-087 (проект 15.СИН.21.0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fichera G.V., Malagodi M., Cofrancesco P. et al. // *Chemical Papers*. 2018. V. 72. P. 1905.
2. Bicchieri M., Monti M., Piantanida G. et al. // *J. Raman Spectrosc.* 2008. V. 39. P. 1074.
3. Bicchieri M., Pinzari F. // *Microchemical J.* 2016. V. 124. P. 568.
4. Wagner B., Bulska E., Stahl B. et al. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 527 (2). P. 195. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2004.04.011>
5. Burgaud C., Rouchon V., Wattiaux A. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 2010. V. 650 (1). P. 16.
6. Virro K., Mellikov E., Volobujeva O. et al. // *Microchim. Acta*. 2007. V. 162 (3–4). P. 313.
7. Díaz Hidalgo R.J., Córdoba R., Nabais P. et al. // *Heritage Sci.* 2018. V. 6. P. 63.
8. Kaminari A.-A., Boyatzis S.C., Alexopoulou A. // *Appl. Spectrosc.* 2018. V. 72 (10). P. 1511.
9. Tsyppin D.O., Tereschenko E.Yu., Balachenkova A.P. et al. // *Nanotechnologies in Russia*. 2020. V. 15. № 9–10. P. 542.
10. Белова А.Б. // *История. Историки. Источники*. 2020. № 2. С. 79.
11. Быстрова Е.С., Лоцманова Е.М. // *Российские нанотехнологии*. 2022. Т. 17. № 5. С. 698. <https://doi.org/10.56304/S1992722322050041>