

КРАСКИ СРЕДНЕВЕКОВЬЯ



Министерство культуры Российской Федерации

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ РЕСТАВРАЦИИ





КРАСКИ СРЕДНЕВЕКОВЬЯ





С.А. ПИСАРЕВА

МЕДНЫЕ
ПИГМЕНТЫ
ДРЕВНЕРУССКОЙ
ЖИВОПИСИ
XI - XVII ВВ



МОСКВА 1998

ББК Щ103 (2Р=Р)³ - 5,0

Щ 140.80с03

ПИСАРЕВА Светлана Алексеевна
МЕДНЫЕ ПИГМЕНТЫ ДРЕВНЕРУССКОЙ ЖИВОПИСИ
(XI-XVII вв.) — Москва, РИО ГосНИИР, 1998. — 100 с.

Книга посвящена одному из интереснейших аспектов в истории изучения живописных материалов исследованию пигментов, представляющих собой соединения меди. Анализируется рецептура их приготовления со времен античности до XVII в. Прослеживается история изучения медных пигментов в России и за рубежом. Представлены результаты экспериментального воспроизведения русских рецептов получения ярь-медянки XVII-XIX вв.

Предназначена для реставраторов, музейных работников, историков искусства, студентов художественных вузов, исследователей, занятых в сфере изучения живописных материалов, а также для широкого круга читателей, интересующихся живописью и ее технологией.

Одобрена Ученым советом ГосНИИР (Протокол № 4 от 12.03.97)
Председатель Ученого совета А.В.Трезвов

Научный редактор Ю.И. Гренберг
Рецензент В.П. Бурый

Подготовлено к печати Редакционно-издательским отделом ГосНИИР
Заведующий отделом В.В. Зверев

Редактор Н.Л. Подвигина
Корректор И.В. Лебедева
Художник В.В. Зверев,
Верстка Н.Л. Подвигина

© Государственный научно-исследовательский институт реставрации

ОГЛАВЛЕНИЕ

Уч. секц

ВВЕДЕНИЕ	7
ЕВРОПЕЙСКАЯ ТРАДИЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕДНЫХ ПИГМЕНТОВ	18
Историография вопроса	18
Получение зеленых пигментов	19
Получение синих пигментов	21
Западноевропейская практика получения зеленых и синих медных пигментов	26
РУССКАЯ ТРАДИЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕДНЫХ ПИГМЕНТОВ	34
Историография вопроса	34
Русская рецептура получения синих и зеленых медных пигментов	42
Изменение цвета ярь-медянки в процессе приготовления краски	53
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ДРЕВНЕРУССКОЙ ЖИВОПИСИ	56
Моделирование русской рецептуры	56
Методы исследования и аппаратура	56
Моделирование рецептов	58
Техника проведения экспериментов	58
Результаты	58
Выводы	60
Использование природных и искусственных медных пигментов в древнерусской живописи.	62
Искусственные пигменты из меди и проблемы их идентификации	64
Получение познякита	70
Получение малахита	71
Совместное осаждение познякита и малахита.	71
Получение атакамита и совместное осаждение атакамита с малахитом	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	73
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	76
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	87
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	90
ЛИТЕРАТУРА	94

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении XX в. естественно-научные методы исследования находят все более широкое применение в гуманитарных науках, особенно в археологии и искусствоведении. Благодаря успехам, достигнутым в этой области, возникло совершенно новое, не известное еще в начале века направление — научно-техническое (или технологическое) исследование произведений искусства.

Сегодня для всех очевидно, что без знания технологических особенностей создания произведений изобразительного искусства, в частности, живописи, невозможна ни профессиональная реставрация, ни научно достоверная атрибуция. До недавнего времени эти знания черпались из старинных трактатов и руководств, основывались на интуиции реставраторов. Однако как прочтение старых рецептов, осложненное многовековыми искажениями текстов и терминологической путаницей, собственных рукописной литературе, так и субъективная оценка реставраторов, не способствовали получению надежной информации.

Интерес к материальной культуре живописного творчества возник в сфере далекой от искусствоведения. Первые попытки определения состава красок были предприняты еще в прошлом веке учеными-химиками. Люди науки, привыкшие оперировать объективными категориями, получаемыми на основании опытных данных, обратились к изучению живописных материалов, отбирая образцы непосредственно с произведений живописи. При этом приходилось сталкиваться с немалыми трудностями, связанными со специфическими особенностями объектов исследования: чрезвычайно малы были пробы красок, отличавшихся к тому же многокомпонентностью, а неразвитость аналитических методов не позволяла получать однозначные ответы о составе изучаемых веществ.

Основным аналитическим методом в первой половине XX в. был качественный микрохимический анализ. В середине столетия для этих же целей начал применяться эмиссионный спектральный анализ. Привлекала высокая чувствительность этого

метода, а также простота расшифровки спектров. Однако конечная интерпретация результатов по данным химического и спектрального анализов была напрямую связана со степенью осведомленности исследователя о применяемых для приготовления красок веществах. Так, обнаружение в исследуемой пробе зеленого красочного слоя иона Cu^{2+} или наличие в эмиссионном спектре линий меди могло трактоваться как присутствие ярь-медянки, так и малахита. Так, версия об использовании в древнерусской живописи зеленого минерала волконскоита ($\text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), клеевые, масляные, а в наше время приготовленные и на различных синтетических веществах. И только пигменты тонкостертые цветные порошки минерального или органического происхождения, или искусственно полученные и затем стертые с одним из связующих для получения собственно краски оставались неизменными на протяжении не только веков, но порой и тысячелетий.

С древнейших времен эпохи создания полихромных росписей, исполненных доисторическими "живописцами" маденской культуры (15000-9000 гг. до н.э.) обитателями пещер Альтамыры необоснованно была "подкреплена" присутствием в спектре незначительного количества хрома, не являвшегося основным элементом.

Совершенно очевидно, что использование этих двух методов было не только недостаточно эффективным, но в ряде случаев приводило к искажению информации.

В начале 70-х годов к исследованию произведений искусства привлекаются современные инструментальные методы анализа, позволяющие идентифицировать вещества в значительно меньших количествах и на структурном уровне. Если химический анализ фиксировал, например, присутствие ионов меди и хлора, а эмиссионный спектральный анализ — наличие меди, то метод рентгеновской дифракции однозначно свидетельствовал о присутствии, например, хлорида меди состава $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, а не какого-либо другого хлорида. Для соединений, не обладающих (или обладающих слабовыраженной) кристаллической структурой и аморфных, стал успешно использоваться метод инфракрасной спектроскопии.

В результате более строгого подхода к анализу материалов живописи стало возможным определение точного состава применяемых в качестве пигментов соединений и оперирование строго научной терминологией химическими формулами. Структурные методы анализа позволили установить, что разнообразие пигментов как минерального, так и искусственного происхождения гораздо шире, чем это можно было предполо-

жить на основании данных письменных источников. В то же время ряд соединений, которые, по свидетельству авторов древних рукописей, использовались в живописи, до сих пор не были обнаружены.

Произведения живописи — картина, икона, настенная роспись — могут быть выполнены разными приемами с использованием самых разных материалов. Основой для них служили в разное время дерево, ткань, камень, металл, кость, стекло и другие материалы. Разнообразен был и состав грунта слоя, покрывающего основу, по которому непосредственно пишут красками. Различны в зависимости от времени создания живописных произведений и сами краски восковые, темперные (приготовленные на яйце). На территории современной Испании и Ласко на территории Франции — и поныне применяются натуральные цветные земляные пигменты. При этом следует отметить, что "палитра" красок на протяжении всей истории живописи (до начала XVIII в.) обогащалась, как правило, за счет открытия новых материалов.

С глубокой древности живописцы умели пользоваться натуральными пигментами, ограниченными "теплой" гаммой спектра — красными, желтыми, красно-коричневыми и бурыми, а также ахроматическими — белыми и черными. Все эти материалы в своем первоизданном естественном виде были доступны уже пещерным живописцам. Требовалась лишь примитивная предварительная обработка. Желтые, красные и бурые земли разных оттенков, окрашенные различными соединениями железа и марганца, меловые отложения и древесный уголь оказались превосходными материалами для живописи, не утратившими своего значения и по сей день. С помощью четырех основных красок — красной, желтой, черной и белой — по свидетельству Плиния (I в. н.э.) [7], создавали свои произведения лучшие древнегреческие живописцы. По-видимому, можно предположить, что в ту эпоху количество цветов было равно числу известных тогда пигментов.

Со временем набор пигментов и их цветовая гамма расширяются, о чем сообщают древние авторы. Так, в сочинении греческого энциклопедиста IV-III в. до н.э. Теофраста "О камнях" [71], содержатся сведения о том, что живописцы его времени знали уже целый ряд таких популярных в последующие столетия материалов, как свинцовые белила, киноварь, аурипигмент, азурит, малахит, ультрамарин, ярь-медянка и некоторые другие.

Технологические традиции западноевропейской живописи восходят к античности, либо к ней же, но через искусство Ви-

зантии. В древнерусской живописи эти традиции были восприняты из того же источника, либо через южнославянские земли, либо в интерпретации средневековых латинских источников. Так или иначе воспринятая традиция использования основной массы пигментов оставалась неизменной или понемногу обогащалась за счет открытия новых пигментов до конца XVII в. Лишь с начала XVIII столетия европейский рынок стал стремительно насыщаться новыми пигментами, получаемыми химическим путем. Исходя из этого, рассмотрение истории применения в живописи синих и зеленых медных пигментов хронологически ограничено нами первыми веками н.э. и концом XVII в. Географические рамки их использования обусловлены теми же причинами — общеисторическим ходом развития европейской культуры, в основе которой лежала античная цивилизация. Культура Византии, заимствовавшая от античности технологическую основу живописи, положила начало дальнейшему развитию всего последующего европейского искусства в двух его ипостасях — западной и восточной, охватившей огромную территорию, включающую русские земли. Поэтому необходимо рассмотреть обе составляющие этой, в целом единой, исторически взаимодействующей технологической системы. Кроме того, не следует забывать, что своеобразие технологии отдельного региона может быть осмыслено лишь в контексте общеевропейского развития.

Какова же была эволюция применения пигментов той цветовой группы, которая составляет предмет нашего исследования? Рассмотрим ее в более широком аспекте использования синих и зеленых пигментов вообще, а также в рамках применения медных соединений в качестве пигментов.

Наиболее ранние сведения об использовании синих и зеленых пигментов относятся ко времени Древнего Египта, когда живописцы уже имели в своем распоряжении синие и зеленые краски.

Основной синей краской, применявшейся в Древнем Египте, была искусственная фритта, представляющая по своему составу кальциево-медный силикат. Получали ее путем прокаливания кремнезема, соединений меди, углекислого кальция и соды. По словам римского архитектора I в. до н.э. Витрувия, подробно описавшего в способ получения египетской фритты, которую он называл церулеумом (*caeruleum*), она была изобретена в Александрии [6]. На самом деле это соединение было известно за 2000 лет до основания города в 331 г. до н.э.

О материале, под названием “египетский кианос” (*kyanos*), который можно идентифицировать с синей египетской фрит-

той, называемой сегодня обычно египетской синей или александрийской фриттой (или лазурью), упоминает в своем сочинении Теофраст. Примерно три с половиной века спустя Плиний пишет о египетском церулеуме (*caeruleum aegyptium*), определяемом им как род песка (кн. XXXIII, 57-58).

Неизвестно, когда синяя фритта впервые вошла в употребление, но Ф. Спарелл и А. Лаури [33] обнаружили ее образцы, относящиеся ко времени IV династии (2900-2750 гг. до н.э.). По мнению Лаури, фритта была известна не только в Египте, но и в Римской империи, где применялась как "универсальная синяя краска для фресковой живописи" [33, с. 522]. Синяя фритта обнаружена нами в росписи дворца урартского города Эребуни (Ереван) VII в. до н.э., где в качестве синего пигмента использовалась только она одна [55].

По данным Лаури, этот пигмент исчез с "палитры" художников приблизительно между II и VII вв. н.э. [33, с. 522], но не позднее VII в., что подтверждается исследованиями последних лет: египетская синяя была выявлена на энкаустической иконе "Сергий и Вакх" VI-VII вв. из собрания киевского Музея западного и восточного искусства [5].

Наряду с египетской синей, одним из древнейших синих пигментов был минерал азурит. Впервые он был обнаружен в пробе, взятой с найденной в Медуме раковины, служившей в качестве палетки, также относящейся ко времени IV династии [115]. Вместе с тем в противоположность голубой фритте ни в Египте, ни в классическом мире азурит не получил распространения, хотя и был хорошо известен античным авторам. Называя его, как и синюю фритту, церулеумом, Плиний указывает, что добывали его в рудниках: следовательно, это был минерал (кн. XXXIII, 161). Согласно же Теофрасту, тот же пигмент под названием "кианос" встречается вместе с хризоколлой, минералом, являющимся частым спутником малахита. Указание обоих авторов на кипрское и испанское происхождение этого пигмента подтверждает, что речь идет о минерале меди, поскольку именно Кипр и Испания славились в древнем мире своими медными рудниками, откуда, по-видимому, и привозили минерал синего цвета — азурит.

Позже азурит стал одним из основных синих пигментов в средневековой западноевропейской и древнерусской живописи. Однако, по мнению ряда исследователей, это произошло не ранее XIII в. [106]. По нашим данным наиболее ранняя дата применения азурита в станковой живописи — VIII в.: азуритом выполнен фон синайской энкаустической иконы "Богоматерь с

младенцем" из киевского Музея западного и восточного искусства [46].

В европейских источниках XIV-XVI вв. этот минерал часто фигурирует под названием "немецкой", или "венгерской" синей. Действительно, основным источником получения азурита до середины XVII в. оставалась Венгрия. После завоевания ее Турцией он практически перестал поступать на европейский рынок.

Азурит чрезвычайно широко применялся в древнерусской живописи. Однако в русских письменных источниках синий пигмент обычно фигурирует под названием "лазурь" или, реже, "голубец". Вполне вероятно, что одно из этих названий относилось к азуриту. Так, в одном из наставлений 2-й пол. XVIII в. по получению черного пигмента для финифти — росписи по меди или серебру — рекомендуется пережигать голубец "до черного цвета" (ГИМ, собр. Барсова, 2209, л. 37 об.-38). Известно, что из всех синих пигментов только азурит дает при прокаливании черную окись меди.

Наряду с природным азуритом, в станковой живописи XVII в. Северной Европы и Италии использовался его искусственный аналог [91]. Как показали проведенные нами исследования многочисленных произведений русской иконописи и настенной живописи [45, 47, 104], он широко применялся и в XVII в. в России. Способы получения искусственных синих пигментов, отождествляемых сегодня с искусственным азуритом, довольно подробно описаны в так называемой Эрфуртской рукописи, или Манускрипте Амплиониуса, датированной XIII-XIV вв. [117]. Автор этого сочинения приводит ряд рецептов получения синего пигмента в процессе воздействия на медь и серебро слабых органических кислот.

Некоторые авторы утверждали, что в Древнем Египте использовали в качестве пигмента также получаемый из лазурита ультрамарин — один из лучших и наиболее дорогих синих пигментов. Однако Лукас не подтверждает этих данных [33, с. 523]. Самое первое упоминание лазурита (натурального ультрамарина) принадлежит Теофрасту. Плиний же сообщает, что из скифского церулеума делалась краска четырех разборов — от светлой до темной. Из всех известных синих пигментов старой живописи только при приготовлении ультрамарина получали пигмент нескольких сортов, отличающихся цветом. Вероятно, ультрамарин, как и азурит, не получил распространения в Египте, Греции и Риме из-за использования там египетской синей, которая, в отличие от ультрамарина, не требовала сложных операций по обогащению сырья.

Наиболее раннее употребление ультрамарина в живописи отмечено при исследовании росписей Гассула (Передняя Азия) V-IV вв. до н.э. [108, с. 95] и уже упоминавшейся раннехристианской иконы "Сергий и Вахх" [5]. Установлено присутствие этого пигмента в красочном слое персидских миниатюр XIII-XIV вв. В Европе ультрамарин особенно широко применялся с XIV до середины XV вв. Сюда привозили из Бадахшана (современный Афганистан) полудрагоценный камень лазурит и из него получали синий пигмент, цена которого по весу была равна золоту. Как писал об этом пигменте в 1464 г. итальянец А. Филарете, "Azzuro добывается из минералов. Она привозится из-за моря, почему и называется *ultramarin*" [4, с. 126]. На севере Европы ультрамарин применяли реже, чем в Италии. В конце XVI и в XVII вв. ограничение производства главного синего пигмента — азурита — вызвало повышенный спрос на дорогой ультрамарин. В некоторых странах, например, в Испании ультрамарином вообще не пользовались в это время из-за его нехватки и дороговизны.

Подобно азуриту, ультрамарин не упоминается в русских иконописных источниках до начала XVIII в. По-видимому, его название было "зашифровано" под местными названиями "голубца" или, скорее, "лазури". Судя по некоторым данным, эти пигменты получали из-за границы, и хотя они были, по-видимому, весьма дорогими, частое применение азурита и ультрамарина в русской живописи не подлежит сомнению, что подтверждается нашими многочисленными исследованиями [14, 29, 31, 41, 42, 44, 47, 104].

Еще один синий пигмент старой живописи — смальта — калийное стекло, окрашенное в процессе производства в синий цвет ионами кобальта. Полагают, что источником кобальта, используемого для приготовления смальты в Европе со времен средневековья, служил минерал шмальтит (*smaltit*) $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3\text{O}_7$ [101]. В XVII и XVIII вв., вероятно, пользовались также и ассоциированными кобальтовыми минералами эритрином $[(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ и кобальтином CoAsS [101]. Поэтому в эмиссионных спектрах образцов красок, содержащих смальту, как правило, всегда помимо основного элемента — кобальта — есть и мышьяк.

Изобретение смальты относят к 1540-1560 гг. и приписывают богемскому изготовителю стекла Шуреру. Возможно, ее знали и на Ближнем Востоке: некоторые исследователи установили, что кобальтовые руды использовались для окрашивания стекла еще в Древнем Египте [84, 105]. Смальта была известна и венецианским изготовителям стекла в начале XV в. [12, с. 158].

Однако, по-видимому, она практически не использовалась итальянскими художниками XIV и XV вв., располагавшими такими превосходными синими пигментами как ультрамарин и азурит. Но когда в XVII в. эти пигменты стали дефицитными, смальту стали применять в качестве заменителя этих более дорогих красок, особенно на фоновых участках живописи и при изображении неба. После открытия в 1704 г. берлинской лазури смальта редко использовалась европейскими художниками в станковой живописи; со времени получения в 20-х гг. XIX в. искусственного ультрамарина и открытия в начале того же столетия синего кобальта (Тенарова синь) синяя смальта практически вышла из употребления, хотя вплоть до 1952 г. ее производила фирма Рэкигц (Англия).

Самые ранние случаи обнаружения смальты ("шмелти", как называют ее многочисленные русские рукописи) в древнерусской живописи относятся к XV и XVI вв.: этот пигмент был идентифицирован в иконах праздничного ряда Успенского собора Кирилло-Белозерского монастыря (в собрании Центрального Музея древнерусского искусства и культуры им. А. Рублева) [30], а также в иконах XVI в. церкви Иоанна Лествичника (Кирилло-Белозерский монастырь) [31]. Практически повсеместное применение смальта нашла в настенных росписях XVII в. и рубежа XVII-XVIII вв. [31, 47].

Последним натуральным синим пигментом живописи до появления в XVIII в. новых, искусственных материалов был широко распространенный пигмент растительного происхождения — индиго. Индиго (в древнерусской терминологии — крутик) извлекали из индигоносных растений, важнейшие из которых — индийская индигоноска (*indigofera tinctoria*) и вайда.

Индиго широчайшим образом использовалось во всех странах Азии и привозилось в Европу. Вайда культивировалась в Европе на крупных плантациях, но не выдержала конкуренции с ввозимым с востока индиго. Упоминание о синем красителе, извлекаемом из сока растений, мы находим в VII книге трактата Витрувия [6, гл. IX], а также у Плиния. Упоминается он во всех средневековых трактатах, книгах по живописи эпохи Возрождения и в сочинениях XVII в. Синий крутик известен по многим спискам русских письменных источников. Этот пигмент использовался в миниатюрной и станковой живописи самостоятельно и в смесях с желтыми, например, с аурипигментом для получения зеленого цвета.

Еще один синий минерал, применение которого в живописи практически не подтверждается аналитическими данными, иногда упоминается в числе синих пигментов. Это фосфат железа

— вивианит. Редчайший случай его обнаружения связан с исследованием нескольких произведений романской скульптуры и настенной живописи XI-XIII вв. [112]. Несмотря на то, что автор считает метод рентгеновской дифракции наиболее надежным методом идентификации вивианита, окончательный вывод он делает на основании данных, получаемых с помощью лазерного микроанализа, — по наличию в спектре железа и фосфора, что значительно снижает достоверность полученной информации.

Самым распространенным зеленым пигментом, встречающимся во всех видах западноевропейской и русской живописи всех времен, является минерал глауконит, относящийся к группе слоистых силикатов. Этот пигмент, как и любой другой, имеет множество синонимов, среди которых чаще всего встречается название “зеленая земля”. Цвет этого пигмента зависит от месторождения и варьирует от оливково-зеленого до изумрудно-зеленого, по яркости уступая другому натуральному пигменту — малахиту.

Малахит — медный минерал, часто залегающий в природе вместе с азуриком — также издавна использовался как пигмент. Самое раннее применение малахита в этом качестве зарегистрировано в росписях египетских гробниц IV династии [33, с. 525]. Несмотря на огромное природное изобилие, малахит не был столь же широко распространен в европейской живописи, как азурит. Итальянские художники использовали его чаще, нежели мастера Северной Европы. Гораздо шире малахит применялся в западно-китайской живописи IX-X столетий. Он обнаружен в настенных росписях буддийских храмов VII-VIII вв., в живописи на японских свитках и ширмах вплоть до настоящего времени [88]. Хотя малахит был достаточно хорошо знаком и русским живописцам, упоминания его в письменных источниках до конца XVII в. не встречаются.

Для малахита существовал и искусственный аналог, который использовался в древнерусской живописи [29, 43] и в западноевропейских книжных миниатюрах [104]. Было ли это характерно для станковой живописи Западной Европы, пока сказать трудно: к сожалению, и в настоящее время при идентификации материалов живописи западноевропейские исследователи мало внимания уделяют источнику происхождения определяемых ими пигментов. Самая ранняя достоверная дата применения искусственного малахита — XIV в. [104]. К XVIII в. он, по-видимому, совершенно исчез с палитры художников [91].

Вполне возможно, что уже египтяне умели получать и другой медный пигмент — уксуснокислую медь. К сожалению, мы не располагаем ни письменными свидетельствами, ни результа-

тами исследований, подтверждающими это. Но трудно предположить, что имея в своем распоряжении медь, умея выращивать виноград и обладая обширными знаниями, которыми располагали египтяне, они не знали продукта взаимодействия меди и винного уксуса.

По мнению некоторых исследователей, уксуснокислая медь, или ярь-медянка, была известна в древности китайцам, а также вавилонянам и ассирийцам [86]. Самое раннее ее упоминание принадлежит Теофрасту. На юге Франции, в провинции Монпелье, уксуснокислая медь производившаяся в больших количествах, применялась в течение нескольких веков. Так, еще в 1411 г. король Карл VI разрешил городу Монпелье взимать налог в шестнадцать солей с каждого центнера получаемого продукта [86].

Как живописный материал ярь-медянка широко использовалась, начиная с эпохи средневековья вплоть до XIX в.

При взаимодействии ярь-медянки со смолами получали органическое соединение меди — так называемый медный резинат, представляющий собой прозрачный зеленый лак, использовавшийся в живописи наряду с уксуснокислой медью.

Таким образом, до сравнительно недавнего времени существовало устойчивое представление, сложившееся на основе литературных данных, что до начала XVIII в. медными пигментами служили природные материалы — основные карбонаты меди малахит и азурит, силикат меди хризоколпа и получаемые искусственно медные уксуснокислые соли — ярь-медянки и продукт их взаимодействия со смолами — резинат. В русской живописи, якобы, использовалась молочнокислая медь.

Поскольку синие и зеленые минералы меди в природе весьма многочисленны, возникает вопрос: насколько вероятным было применение в живописи различных солей меди? Ответ на этот вопрос мог быть получен только при изучении состава пигментов, образцы которых взяты непосредственно с произведений живописи.

Комплексное исследование современными естественнонаучными методами анализа, где приоритетная роль была отдана структурным методам, позволило в корне изменить представление об использовании медных соединений в качестве пигментов. Данные, полученные в последние годы как за рубежом, так и в нашей стране, показали несостоятельность прежних взглядов. Оказалось, что медные пигменты представлены весьма разнообразными соединениями, чего ранее даже не предполагалось.

Если за рубежом в какой-то мере занимались проблемой реконструкции старой технологии приготовления медных пигментов, то в России такие попытки до сих пор не предпринима-

лись. Такая возможность появилась только в самое последнее время, благодаря составлению свода письменных источников, объединившего обширные сведения о материалах и технологических операциях живописи и художественных ремесел [13]. В связи с этим перед исследователями встают два основных вопроса: какие же на самом деле пигменты получали согласно русской рецептуре и что в действительности использовали в качестве медных пигментов древнерусские живописцы? Чтобы дать на них ответы, потребовалось проведение целого комплекса исследований:

- анализ античных, средневековых западноевропейских письменных источников, содержащих сведения о технологии приготовления медных пигментов;
- систематизацию, обобщение и интерпретацию русских письменных рецептов получения пигментов на основе меди;
- экспериментальное моделирование русских способов получения пигментов на основе меди и определение состава образующихся продуктов;
- сравнение результатов экспериментов с аналитическими данными исследования медных пигментов в произведениях древнерусской живописи;
- выяснение источника происхождения медных пигментов (минеральное сырье или химический синтез) и разработка диагностических признаков, отличающих природный минерал от искусственного аналога.

Для определения состава соединений, получаемых в результате моделирования рецептов, а также для идентификации пигментов в произведениях живописи, применялись методы физико-химического анализа: микроскопия в простом и поляризованном свете, микрохимический анализ, метод рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопия. Комплекс этих методов гарантировал объективность полученной информации.

ЕВРОПЕЙСКАЯ ТРАДИЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕДНЫХ ПИГМЕНТОВ

Историография вопроса

Вторая половина XX в. ознаменовалась качественным скачком в изучении истории технологии живописи. Использование новых, более совершенных методов анализа, позволяющих точно определить состав живописных материалов, привело к появлению работ, выполненных химиками и физиками, специализирующимися в этой области. Исследователи ставили перед собой задачу не только определить состав пигмента, но и сравнить его с теми веществами, которые получают по рецептам, представленным в старинных руководствах по приготовлению красок, т.е. воспроизвести технологию получения пигментов, определить химический состав образующихся соединений, а также установить, действительно ли эти вещества использовались в живописи.

До недавнего времени информация о применявшихся материалах, в частности, пигментах, черпалась, в основном, из античных, средневековых, ренессансных и более поздних руководств по приготовлению красок. В результате сложилось мнение, что в качестве искусственных синих и зеленых пигментов западноевропейские мастера до конца XVII в. использовали только ацетаты меди и продукт их взаимодействия со смолами — резинат меди.

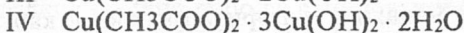
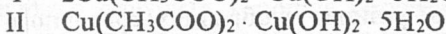
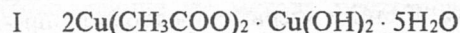
Такое представление отчасти было связано с переводом древних названий пигментов. Так, например, Плиний все продукты, образующиеся на меди под воздействием различных факторов, называет *aerugo* — "медная ржавчина". Но так как большинство способов связано с применением уксуса, то термин *aerugo* переводили как уксуснокислая соль меди или ацетат меди. Перевод на русский язык *aerugo* как "яр-медянка", которым в настоящее время обозначают уксуснокислые соли меди, также не может быть признан достаточно корректным. Внима-

тельное изучение старой рецептуры получения медных пигментов дает основание предполагать возможность образования различных по составу продуктов, так как в качестве исходных компонентов, помимо уксуса, использовались также сульфаты, хлориды, карбонаты и др.

Получение зеленых пигментов

Результаты исследования зеленых уксуснокислых солей меди, получению которых посвящено множество старых рецептов, рассматриваются в сравнительно небольшом числе работ западноевропейских химиков XVIII-XIX вв., подробный обзор которых был в свое время сделан Ж. Готье [86]. Наибольший интерес представляют исследования самого Готье, который провел ряд экспериментов с целью получения ацетатов меди и определил состав синтезированных соединений. Готье подтвердил наличие трех основных ацетатов меди, описанных еще в XIX в. шведским ученым Берцелиусом, а также доказал существование четвертой основной соли.

Таким образом, основные уксуснокислые соли меди, согласно Готье, имеют следующий состав:



Большинство авторов, цитирующих Берцелиуса или ссылающихся на него, отмечают, что уксуснокислая медь, получаемая в средневековье в Монпелье (Южная Франция), состояла из смеси I, II и III солей. Опыты же Готье показали, что соль I устойчива лишь в присутствии достаточно концентрированных растворов нейтрального ацетата, концентрация которого не превышает 6% (насыщенный раствор). Соль II устойчива в 3% растворе, а соль IV, являясь устойчивой в еще более разбавленных растворах, разлагается в чистой воде с выделением черной окиси меди. Соль III устойчива в растворе нейтрального ацетата лишь при нагревании до 60° С. Следовательно, маловероятно, что старинный ацетат меди представлял собой указанную смесь. По мнению Готье, это либо смесь I + II, либо II + IV¹.

¹ Из растворов окиси меди в уксусной кислоте кристаллизуется обычно моногидрат ацетата Cu(II) в виде темно-сине-зеленых моноклинных призм. Кроме того, его можно получить перекристаллизаци-

Обычная основная уксуснокислая медь (ярь-медянка) — это смесь основных ацетатов меди. Ее можно приготовить искусственно повторным увлажнением медных пластин уксусом и воздействием на них воздуха.

Готье описывает различные сферы применения медных ацетатов: в живописи — в качестве пигментов, в медицине — для приготовления различных лекарственных средств, а также для борьбы со споровыми заболеваниями винограда — филлоксерой.

Работа Готье явилась основополагающей для последующих авторов, обращавшихся к этому вопросу, но уже в более узком аспекте применения медных ацетатов в качестве пигментов.

Так, Г. Кюн посвятил изучению ацетатов меди две публикации. В его первой работе [89] анализируются античные, средневековые и более поздние рецепты получения этого пигмента. Автор отмечает два типа ацетата, приготовлявшихся издавна. Один из них — синяя основная соль, образующаяся при смешивании виноградных выжимок с медными пластинами. Если растворить основную соль в уксусе, то образуется нейтральный ацетат, часто называемый "дистиллированной медянкой", так как она обработана дистиллированным уксусом (уксусной кислотой). Воспроизведя рецепт де Майерна [4, с. 272], Кюн получил медный резинат — продукт взаимодействия ацетата меди с венецианским терпентином. Кюн же впервые предложил определять ацетат меди и медный резинат в образцах красочного слоя с помощью ИК-спектроскопии. Этот метод позволяет также отличить ацетат меди от малахита и азурита (основные карбонаты меди) и от медного резината.

Исследовав большое количество картин периода 1200-1900 гг., Кюн пришел к выводу, что с XIII вплоть до середины XVI вв. ярь-медянку, смешанную со свинцовыми белилами или со свинцово-оловянистой желтой, применяли, в основном, как кроющую краску. В XVII и XVIII вв. ее использовали как прозрачную, лессировочную краску.

Во второй работе Кюна [94], посвященной медным ацетатам, более подробно освещается состояние вопроса (терминология, анализ исторических источников, приготовление, химический состав и свойства, совместимость с другими пигментами), при-

ей основной уксуснокислой меди из уксусной кислоты. При низкой температуре кристаллизуется ромбический пентагидрат. В соответствии последними магнетохимическими и рентгеноструктурными исследованиями гидрат ацетата меди представляет собой димер $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образованный за счет связи Cu-Cu (расстояние Cu-Cu 2,64Å) и мостиковых бидентантных ацетатных групп [60].

водятся многочисленные факты обнаружения ярь-медянки и медного резината в произведениях живописи разных эпох, а также описываются методы идентификации пигмента в живописи (микрохимический анализ, эмиссионная спектроскопия, рентгеновская дифракция, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия). Правда, сам Кюн для обнаружения ярь-медянки в образцах красочного слоя использовал лишь микроскопию и ИК-спектроскопию.

Идентификация медных ацетатов с помощью ИК-спектроскопии — это сегодня, пожалуй, действительно единственный аналитический метод, позволяющий достоверно определить ярь-медянку, а также отличить ее от медного резината. Следует, однако, оговориться, что и с помощью этого метода невозможно отличить основную соль от нейтральной, а тем более установить, какая из четырех известных основных солей присутствует в исследуемом образце. Химический анализ, с помощью которого и были установлены формулы основных ацетатов, в данном случае, также не дает желаемого результата: присутствие других компонентов, невозможность отбора чистого пигмента, а также необходимость оперировать ничтожно малым количеством вещества, не позволяют использовать этот метод. Использование же метода рентгеновской дифракции, позволяющего получить хорошие результаты на эталонных образцах, неприемлемо для образцов живописи, так как ярь-медянка смешана обычно либо со свинцовыми белилами (основной карбонат свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, либо со свинцово-оловянистой желтой (станнат свинца Pb_2SnO_4), дающими на дебаеграммах четкие максимумы, на фоне которых невозможно выявить слабые линии медных ацетатов.

Работа швейцарских исследователей Ф. Швайцера и Б. Мюлеталера [114], посвященная нескольким синим и зеленым пигментам, в том числе и ацетатам, содержит краткий экскурс в историю изучения ацетатов меди. Терминология, а также сведения о химическом составе пигментов почерпнуты из указанной работы Готье. Сами авторы синтезировали все четыре типа основного ацетата меди и нейтральную уксуснокислую медь. Состав полученных ими кристаллических продуктов был определен с помощью химического и рентгенофазового анализов, а для аморфных веществ — методом рентгеновской флуоресценции.

Получение синих пигментов

В средневековых руководствах по приготовлению красок приведены рецепты лазурей, идентичных по способу получения

зеленым медным ацетатам, с той лишь разницей, что вместо меди было использовано серебро. Получение синих пигментов на серебре всегда вызывало недоумение, так как соединения серебра, окрашенные в синий цвет, неизвестны.

Исследованию серебряной синей (*silver-blue*) посвящены две статьи канадских исследователей. В одной из них подробно проанализированы средневековые рецепты, на основании которых была выполнена экспериментальная работа, воспроизводящая старинную технологию [106, 107].

Известно, что соли серебра окрашены в белый, желтый и красноватый цвета. Однако было выяснено, что глубокий синий цвет имеют два экзотических соединения: $\text{Ag}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}]_2$, Ag_2IrCl_6 . Поскольку такие соединения серебра не могли образоваться по рецептам, представленным в трактатах, возникло предположение об образовании синих соединений за счет примесей, входящих в состав серебра.

Изучение технологии получения серебра в средние века показало, что в это время могли получать чистое серебро, но использовать его в различных изделиях не представлялось возможным, так как чистый металл очень мягок. Поэтому необходимы легирующие добавки, в качестве которых использовали медь.

Для эксперимента канадские ученые использовали чистое серебро и несколько сплавов с различным содержанием меди. В соответствии с рецептурой было воспроизведено три технологических варианта взаимодействия металлических пластин: а) с виноградными выжимками; б) с парами уксусной кислоты; в) с уксусной кислотой и горячим конским навозом.

С чистым серебром, как и следовало ожидать, не произошло никаких изменений: все три варианта эксперимента не привели к образованию каких-либо продуктов на поверхности серебряных пластин. Сплавы, содержащие в своем составе медь, при взаимодействии с парами уксусной кислоты покрылись патиной синего цвета, а образовавшиеся продукты оказались идентичны друг другу и представляли собой моногидрат ацетата меди. При этом чем больше меди присутствовало в сплаве, тем более плотный голубой слой покрывал поверхность металла.

При взаимодействии серебряных сплавов с уксусной кислотой и навозом также образовалась патина, которая состояла из крупных, хорошо образованных кристаллов. Исследование кристаллов на дифрактометре с монокристалльной приставкой и расчет параметров ячейки с помощью ЭВМ позволило определить структуру и состав. Полученное соединение представляло собой тетра- μ -ацетат меди (двухъядерную медь).

Никаких продуктов не получилось при воздействии на металлические сплавы виноградных выжимок. Причина заключалась, по-видимому, в том, что благодаря обработке виноградников различными химикатами для защиты от болезней современные сорта винограда содержат меньше молочных и уксусных бактерий, чем средневековые, из-за чего замедляется брожение, а это, в свою очередь, не способствует выделению нужного количества уксуса.

По мнению канадского профессора Х. Вольфарта [119], уже в средневековье было известно множество медных солей, которые объединялись термином *byse, bys* или *bice*. Ссылаясь на большое количество рецептов, в которых предписывалось смешивать "испанскую зеленую" (распространенное в ту эпоху название уксуснокислой меди) с измельченной и пережженной яичной скорлупой и хлористым аммонием (*salammoniak*), автор приходит к выводу, что полученные по этим рецептам синие продукты представляли собой медно-аммиачные соединения. Подобные рецепты давали возможность получить гораздо более дешевые синие пигменты, чем натуральный ультрамарин и азурит. Вместе с тем Вольфарт оговаривается, что стабильность этих медных синих соединений не очень велика и с потерей аммиака они часто становились зелеными. (Следует учитывать, что гипотеза Вольфарта не была кем-либо проверена, поэтому она требует экспериментального подтверждения).

О зеленом *bice* пишут также Р. Гетгенс и Е. Фицхью [88]. Бледным сине-зеленым пигментом (*green bice*), называемым также зеленым вердитером (производное от *vert de terre*), пользовались не столь широко, как *blue verditer*. Первое упоминание в литературе об этом пигменте авторы относят к XVII в. А. Лавури [96] упоминает как основную углекислую медь (*blue verditer*), так и основную углекислую медную зелень (*green verditer*), отмечая, что "вердитеры" (зелени) делались путем приливания раствора нитрата меди к мелу, после чего образовавшийся пигмент промывали и высушивали. Можно предположить, что речь идет о приготовлении искусственных аналогов азурита и малахита. Вместе с тем все три исследователя считают, что несмотря на простоту приготовления, этот пигмент из-за своей бледности имел ограниченное применение и к XVIII в., видимо, совершенно исчез с палитры художников. К настоящему времени образцов красок на основе "вердитеров" не сохранилось.

Способ получения искусственного малахита из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и соды Na_2CO_3 лишь однажды был описан Ф. Швайцером и Б. Мюлеталером [114]. Состав синтезированного малахита ничем не отличается от натурального; дебаеграммы искусственного и

натурального малахита совпадают. Искусственный пигмент имел характерные особенности: высокую дисперсность и шарообразную форму частиц, дающих в скрещенных николях поляризационного микроскопа черный крест, т.е. являлись сферолитами. Форма же частиц натурального пигмента, получаемого измельчением природного минерала малахита — игольчатая и призматическая. Эти морфологические различия искусственного и натурального малахита были выявлены Мюлеталером с помощью электронного микроскопа.

К сожалению, во всех остальных публикациях, содержащих сведения об обнаружении малахита в красочном слое произведений живописи, ничего не сообщается о том, какова его природа, использовался измельченный минерал или синтезированный продукт. В связи с этим, очевидно, в последнем издании справочника М. Дорнера (1985 г.) ошибочно сделан вывод о том, что искусственное приготовление малахита неизвестно [80, с. 46].

В настенных росписях зеленые соединения меди применялись значительно реже. Зарубежные авторы сообщают об использовании малахита в западноевропейских памятниках XI-XVI вв., но также без указания на происхождение пигмента — искусственное или натуральное [88].

Об искусственном азурите впервые говорится в статье Р.Л. Феллера, посвященной исследованию картины Рубенса "Семейство Жербе" [85], где подробно описаны свойства искусственного азурита, не отличающегося по химическому составу от натурального минерала, но имеющего, как и искусственный малахит, совершенно другие морфологические характеристики частиц. В отличие от натурального пигмента, искусственный азурит представлен бледно-голубыми частицами, имеющими округлую форму и невысокую интерференционную окраску (в скрещенных николях поляризационного микроскопа). Высокая дисперсность, одинаковая форма частиц, слабая интенсивность окраски — все эти признаки надежно отличают искусственный пигмент от натурального.

Искусственный азурит получил широкое распространение в XVII столетии. Несмотря на то, что, по мнению А. Лаури [96], в средневековых рукописях содержатся рецепты приготовления этого пигмента, на сегодняшний день по нашим данным случаи обнаружения этого пигмента в более ранней живописи не известны. В нашей практике искусственный азурит обнаружен также только при исследовании произведений живописи XVII в. [37, 45, 47, 57].

Таким образом, сложившееся представление о том, что в живописи использовались только природные азурит и малахит, а

также искусственные соединения меди — ацетат (ярь-медянка) и резинат (лак, приготовляемый нагреванием ярь-медянки и смолы — венецианского терпентина), было разрушено.

В корне изменило представление о наборе медных минералов, применявшихся в качестве пигментов, использование структурных методов анализа. За последние годы опубликован ряд работ [81, 112, 120], в которых представлены результаты идентификации медных соединений, использование которых в живописи стало совершенно неожиданным фактом. Большая часть этих соединений обнаружена при исследовании станковой и миниатюрной живописи, полихромной скульптуры, росписей египетских саркофагов. В западноевропейской настенной живописи XI-XVI вв., кроме малахита [83], были идентифицированы также калометит, антлерит, паратакамит [120]. Мало распространенный медный хлорид — калометит — найден на различных объектах XI-XVI вв. [120]; в живописи голландского художника Мириса — в смеси с антлеритом [112]. В русской живописи он обнаружен в росписях церкви XVIII в. на Соловках [104].

При раскопках древней столицы Персии Пасарагда, основанной Дарием в 520 г. до н.э., был обнаружен очень редкий минерал меди, который до этого не был известен в качестве пигмента — тиролит $\text{Ca}_2\text{Cu}_9(\text{AsO})_4(\text{OH})_{10}$ [116].

Начиная с 70-х годов публикуются статьи, в которых сообщается об использовании целого ряда соединений меди в качестве пигментов живописи [79, 81, 83, 112, 118, 120]. В росписях египетских саркофагов, на деревянных панелях настенной живописи и в книжных миниатюрах XI-XV вв. обнаружен основной хлорид меди — паратакамит; в живописи на ткани и в настенных росписях XVI в. — калометит, в настенной живописи XIV-XVI вв. — нитрат меди — герхардит, в рукописных миниатюрах XII-XVI вв. — псевдомалахит с хальконантропитом. При исследовании красочного слоя древнерусских настенных росписей XVI в. и картины итальянского художника XVI в. Аньоло ди Бронзино нами был идентифицирован основной сульфат меди — познякит [29, 90, 102].

Итак, мы видим, какое разнообразие медных минералов использовалось в качестве пигментов (Прилож. 3, табл. 4-6). В то же время выяснилось, что минерал хризоколла, часто упоминаемый в различных античных и средневековых источниках, использование которого в живописи не вызывало сомнения, не был идентифицирован ни разу.

Западноевропейская практика получения зеленых и синих медных пигментов

Свойство меди в естественных условиях покрываться зеленым налетом было известно людям с тех пор, как они познакомились с этим металлом. И уже с древнейших времен искусственно получаемые медные соли использовались в качестве пигментов.

Впервые свойство меди образовывать зеленый налет под действием уксуса, получающегося в процессе брожения виноградных выжимок, было описано в уже упоминавшемся сочинении Теофраста [71], назвавшего получаемый при этом продукт ржавчиной меди (*ιοσχαλκον*).

Следующее описание этого, уже хорошо известного процесса получения зеленого пигмента, называемого *aeruca* содержит трактат Витрувия, где суть химического взаимодействия не отличается от того, что описывал Теофраст. В глиняные бочки складывали виноградные лозы и, залив их уксусом, покрывали кусками меди, а затем плотно закупоривали бочки крышками, чтобы уксус не выдыхался [6, кн. VII, гл. 12]. Вместе с тем незначительные изменения технологии, описываемой Витрувием — взаимодействие меди с чистым уксусом — давало возможность получения более чистого продукта, не содержащего никаких органических остатков разложения виноградных выжимок. При этом образование зеленого налета происходило, вероятно, быстрее, так как в этом случае не требовалось времени на брожение и образование уксуса.

Можно сказать, что в эпоху античности уксуснокислые соли меди, которые в русской терминологии объединяют общим понятием "ярь-медянка", имели уже широкое применение в качестве пигментов, о чем свидетельствует "Естественная история" Плиния. У Плиния ярь-медянка (*aerugo*) — это уже различные сине-зеленые и зеленые продукты коррозии, образующиеся на поверхности меди, медных сплавов и медных руд под воздействием уксуса. Отмечая, что медянку получают многими способами, он относит сюда и продукты, которые "соскребаются с камня, из которого выплавляется медь" [7, с. 303]. Далее Плиний предлагает несколько технологических вариантов по сути одного и того же химического процесса. В результате традиционные, известные задолго до Плиния способы, дополняются новыми технологическими разновидностями.

В уксусе выдерживают не только медные пластинки, но и опилки, а "иные предпочитают растирать эти же опилки вместе с уксусом в медных ступах" [7, с. 303-304]. Подобная рационали-

зация сокращает время растворения меди, а следовательно, и ускоряет образование конечного продукта.

У Плиния же впервые появляется описание получения ацетата на медных пластинах, подвешенных над сосудами с крепким уксусом. Этот технологический вариант получит свое дальнейшее развитие в средневековье, когда будут варьировать исходные компоненты, а медные пластины будут подвергаться различной предварительной обработке.

Также впервые Плиний сообщает об использовании в тех же целях белой меди — сплава меди с серебром. Заметим, что использованию серебра для получения синих медных пигментов — лазурей — посвящено немало рецептов в средневековых трактатах. Все эти способы Плиний относит к получению одного вида медянки, называемого им *aerugo*. Но есть, по его словам, "и другой род медянки". Этот продукт получают, растирая "в ступке из кипрской меди квасцы и соль или соду в одинаковых количествах с возможно более острым белым уксусом" [7, с. 304]. При этом рекомендуется делать эту медянку в самые жаркие дни и растирать до тех пор, пока не образуется густой зеленый продукт, похожий на червей. Вероятно, в данном случае описан способ получения не только уксуснокислых солей, но и других продуктов — сульфатов, карбонатов и хлоридов, либо их смесей. Так как образование этих соединений происходит или в слабокислой среде, или, в случае хлорида, в слабощелочной, крепкий уксус разбавлялся, либо полностью заменялся впервые здесь упоминаемой мочой. Впервые же Плиний описывает и способ получения другой медной соли, которая имеет и другое название, отличное от *aerugo* — *scolex* — *σχοληξ* (по-гречески — червь). При этом Плиний указывает на существование природного *scolex* — налета, соскребаемого с меднорудного камня.

Итак, уже во времена Плиния были известны несколько природных и искусственных соединений меди, пригодных в качестве пигментов для приготовления красок.

Сведения о развитии химической технологии в переходный период от античности к средневековью содержатся в целом ряде трактатов. Один из них, так называемый Луккский манускрипт относится к VIII в. и целиком посвящен художественным ремеслам [100]. Однако, несмотря на более чем тысячелетие, прошедшее со времени Теофраста, составитель Луккского манускрипта не знает иного способа приготовления медянки — *jarim* (рецепты 70 и 120), кроме растворения медных опилок в уксусе.

В отличие от Луккского манускрипта, большой интерес представляет средневековый сборник рецептов *Marrac clavicula*

("Ключ к живописи"), дошедший до нас в многочисленных списках, начиная с IX в. [97]. Этот сборник содержит шесть рецептов приготовления зеленых и синих медных пигментов. Первый рецепт (О лазури) представляет собой наставление по получению пигмента "самого лучшего качества" из очень чистого серебра: "Если хочешь сделать лазурь самого лучшего качества, возьми новый горшок, который никогда не был в употреблении, положи в него пластинки очень чистого серебра в любом количестве, затем закрой этот горшок и запечатай. После этого помести этот горшок в вино, которое осталось после выжимки на прессе. Причем, вино должно хорошо закрывать его. Держи его там около 15 дней. Затем открой этот горшок, собери тот цвет (*florem*), которым будут покрыты пластинки серебра истолки его в очень чистом сосуде".

В этом рецепте содержится явная ошибка, появившаяся, очевидно, при переписке¹: невозможно получить какой-либо продукт на серебре, если оно находится в плотно запечатанном сосуде без какого-либо химического агента. В данном случае первоначально речь, несомненно, шла о том, что в горшок с серебряными пластинами наливали вино, причем так, чтобы оно покрывало пластины.

По другому рецепту получали лазурь худшего качества, пригодную не для живописи, а лишь для покраски деревянных изделий. В данном случае брали известь (*calcem*) и крепкий уксус, помещая их в сосуд из "самой чистой меди".

Помимо традиционного способа приготовления зеленого медного пигмента путем взаимодействия медных пластин с уксусом, представленного двумя незначительно отличающимися друг от друга рецептами, Маррае *clavicula* предлагает некоторое видоизменение этого процесса — смазывание медных пластин со всех сторон мылом "самого лучшего качества".

Шестой рецепт положил начало средневековой практике использования меда для получения пигмента из меди: "Как сделать зеленую краску. Медь в пластинках смажь медом или пеной сваренного меда. Положи в сосуд ветки дерева, залей их человеческой мочой. Пусть стоит закрытым в течение 14 дней.

¹ Ошибки при переписке, искажение первоначального текста — явление не только обычное, но и неизбежное, которое необходимо критически осмысливать в каждом конкретном случае при работе с манускриптами.

Обработанный орихальк¹ смажь сваренным медом. Залей ее мочой и уксусом в равных количествах. Пусть стоит открытой в течение 14 дней. Получится нечто подобное лазури".

К концу эпохи раннего средневековья относятся два, несомненно, важнейших документа, позволяющих составить представление о химической технологии этого времени: трактаты Ираклия "О красках и искусствах римлян" (кн. I-II — X в., кн. III — XII-XIII вв.) [38] и Теофила "Записка о разных искусствах" (начало XII в.) [39].

Оба манускрипта содержат практически один и тот же текст, имеющий в своей основе рецепт Плиния, т.е. способ получения зеленого пигмента путем взаимодействия меди с парами уксуса, но и существенно отличающийся от него: медные пластины, согласно Ираклию и Теофилу, полагалось предварительно обмазать медом, как это уже отмечалось в трактате Маррае *clavicula*, а затем посыпать солью (Ираклий, кн. III, гл. 38; Теофил, кн. I, гл. 42).

Помимо этого, Теофил приводит рецепт приготовления "испанской зеленой" (в Маррае *clavicula* получаемый по этому рецепту пигмент назван "греческой зеленой"), путем обливания листов меди теплым уксусом (кн. I, гл. 43). Ираклий же рекомендует бросить что-нибудь медное в чашу с белым винным уксусом (кн. III, гл. 39). По сути химического процесса обе рекомендации тождественны.

В трактате Ираклия есть еще один рецепт, который как бы соединяет в себе два предыдущих: в медный сосуд наливают уксус с медом и по истечении 12 дней получают пигмент для письма (кн. III, гл. II).

Несомненный интерес представляет небольшая рукопись XIII-XIV вв. из собрания библиотеки г. Эрфурта — так называемый трактат Амплониуса [117]. Он содержит девять рецептов приготовления синих и зеленых пигментов, причем один из них — рецепт приготовления "испанской зеленой" — тождественен рецепту Теофила, два рецепта получения синих пигментов известны по Маррае *clavicula*, еще один рецепт соответствует описанию Плиния и Ираклия, а два других, восходящие к рецептам Теофила, несколько изменены.

Только один рецепт встречается здесь впервые и затем, вплоть до XVII в., фигурирует в различных трактатах по живописи. Это

¹ В переводе с древнегреческого "орихальк" значит горная медь. Плиний называл его "золотомедью". Сегодня исследователи полагают, что если и существовал такой сплав, то это была скорее всего какая-то "необыкновенная" латунь. (Спиридонов А. В служении ремеслу и музам. М., 1982, с. 153).

— наставление по получению лазури из ртути, хлористого аммония и серы, появившееся, по-видимому, из-за искажения первоначального текста, поскольку в результате взаимодействия указанных веществ невозможно образование какого-либо синего соединения.

Очевидно, здесь говорится либо о смешении двух способов получения ртутной киноvari (согласно классической рецептуре при соединении ртути и серы или путем взаимодействия чего-то с хлористым аммиаком), либо, что более вероятно, о способе получения лазури из серебра. В последнем случае в первоначальном тексте речь шла скорее всего не о ртути, называемой часто "живым серебром", а о настоящем, может быть, "чистом серебре". В какой-то момент, по ошибке переписчика, прилагательное "чистое" оказалось замененным на "живое", а затем вместо "живого серебра" появился его эквивалент — ртуть.

Вместе с тем описываемый в манускрипте Амплиониуса процесс получения синего пигмента из серебра, в отличие от рецепта *Marrae clavacula*, уже не вызывает удивления: серебряные пластины здесь рекомендуется перекладывать виноградными выжимками. По мнению автора, через 3-4 дня на них появляется лазурь. Это один из описанных еще Плинием способов получения медянки: "Некоторые, — пишет Плиний, — кладут даже сосуды из белой меди в глиняные бочки с уксусом и оскребывают их на десятый день. Другие покрывают их виноградными выжимками и оскребывают спустя столько же дней..." Белая медь по Плинию — это "белая бронза, своим блеском всего более приближающаяся к серебру, которое и преобладает в ее составе" [7, с. 295].

Сборник, составленный в первой половине XV в. Жаном ле Бегом, включающий помимо трактатов Ираклия, Теофила и несколько других манускриптов, содержит еще две рукописи с интересующими нас рецептами. Это прежде всего "Книга о приготовлении красок" мастера Петра из монастыря св. Омера [99] и трактат Амплиониуса, также представляющий собой компилятивный сборник. В нем наряду с медью предлагается использовать еще и латунь, а вместо уксуса — урину, причем некоторые способы приготовления синего пигмента дословно повторяют рецепты Плиния, *Marrae clavacula*, Ираклия и Теофила. Однако, автор не только описывает рецепты, заимствованные у предшественников, но и предлагает несколько новых вариантов известных способов получения зеленых медных пигментов для окраски кожи, дерева, ткани и для приготовления чернил. Основные вещества, используемые при этом (медь, окись меди или латунь), помещаются либо в уксуснокислую среду, либо в смесь урины с нашатырем. В одном рецепте, кроме уже известных по сочинению

Плутиния квасцов, добавляется еще медный купорос, а в другом — квасцы, соль, селитра и жженые квасцы.

Второй манускрипт из сборника Жана ле Бега — трактат Алхериуса "О различных красках" [99] — также содержит рецепт приготовления зеленой краски для письма, описанный в трактате Ираклия (II, кн. III).

На рубеже эпохи европейского средневековья и Возрождения, около 1400 г. в Италии было создано одно из важнейших для истории технологии живописи сочинений — "Книга об искусстве или трактат о живописи" Ченнино Ченнини [74]. В этом первом, по сути дела, сочинении, в котором систематизированы не только все технологические основы живописи, но и суммирован весь опыт живописной практики средневековья, мы находим всего лишь одно краткое наставление, касающееся способа приготовления из зеленого медного пигмента материала для письма.

Ченнини пишет: "Существует зеленая краска, которая называется *verderame*. Она сама по себе ярко-зеленая и готовится искусственно, химически, а именно, из меди и уксуса... Стирай ее с уксусом, который хорошо ее связывает по своей природе" [56].

Рецепт предельно лаконичен. Ченнини, по-видимому, исходит из того, что распространяться нет причин, так как способ этот хорошо известен и о нем можно лишь упомянуть¹. Ничего не говорит Ченнини и об искусственных синих медных пигментах, так как итальянские живописцы располагали в это время такими превосходными натуральными пигментами, как ультрамарин и азурит.

Ничего принципиально нового в отношении получения медных пигментов мы не узнаем и из трактатов мастеров живописи эпохи Возрождения. В манускрипте начала XVI в. *Secreti diversi*, получившем название "Рукопись Марциана", или Венецианский манускрипт (между 1503 и 1527 гг.) [99, т. II, с. 603-642], предлагается слегка измененный вариант получения "отличной лазури" (§ 315), описанный в *Marrae clavicula*. В сочинении Рафаэля Боргини "Il Riposo" ("Отдых"), изданном во Флоренции в 1584 г. [4, с. 157-165], содержится несколько рецептов приготовления лазури, с одним из которых — способом воздействия продуктов брожения винограда на серебро — живописцы были хорошо знакомы со времен античности. Там же приведен рецепт, подобный описанному Амплониусом (сплавление 3 унций ртути и 2 унций серы), по которому, однако, можно получить только киноварь, а не какой-либо синий пигмент. Затем

¹ Для сравнения укажем, что глава 62, посвященная приготовлению ультрамарина, занимает в трактате несколько страниц.

следуют не описанные ранее способы получения "обыкновенной синей": обливанием в сосуде крепким уксусом четырех унций негашеной извести, двух унций медных опилок и унции нашатыря", а также "зарыванием в навоз, покрытого серебряной пластинкой сосуда с крепким уксусом, квасцами и горной солью".

Согласно греческим ерминиям — руководствам по живописи, восходящим к средневековой технической традиции Византии, но дошедшим до нас в поздних списках XVII и XVIII вв., — ярь-медянку получали следующим образом. В ерминии 1566 г. (список XVII в.) [12] сообщается, что ярь-медянку — вардарамон — получают в результате растворения медных опилок в уксусе, либо добавляя сюда еще и негашеной извести. "Ерминия" Дионисия (1701-1733 гг.) [22] повторяет эти рекомендации.

Наибольшее количество разнообразных рецептов приготовления медных пигментов предлагает рукопись XVII в., составленная де Майерном [4]. Автор не был живописцем. Профессиональный врач, сначала в Париже, а затем лейб-медик английских королей, он посвящал свой досуг фармакологии, а будучи любителем живописи — посещению мастерских многих художников и опытам в области приготовления красок. Де Майерн описывает способы получения химическим путем многих пигментов, в том числе синих и зеленых. При этом он не ограничивается переписыванием старой рецептуры, но предлагает и свои оригинальные способы с использованием многочисленных ингредиентов.

По мнению Э. Бергера [4], обилие рецептов получения синих пигментов, представленных в средневековых и более поздних рукописях, в частности, в рукописи де Майерна, объясняется тем, что алхимики стремились найти замену дорогим синим минералам, создавая искусственные аналоги.

В основе практически всех опытов де Майерна лежали традиционные способы. Например, приготовление "очень красивой зеленой" краски измельчением квасцов в медной ступке с уксусом с "обыкновенными белыми розами" — это описанный еще Плинием способ получения медянки под названием *scolex*, но без роз (§ 54).

Приготовление "лазури" из ртути (§ 116) также не ново: впервые мы встретили его описание у Амплониуса, а затем у Боргини. Из четырех приводимых де Майерном рецептов три (§§ 116, 156, 157) мало чем отличаются друг от друга, тогда как четвертый (§ 155) имеет принципиальное отличие от них: к сере и ртути добавляется раскаленный докрасна медный купорос, т.е., вероятно, оксид меди. Компонент измельчают в порошок и помещают в лошадиный навоз на 40 дней. По этому варианту

образование "прекрасной лазури", т.е. синего соединения, достаточно вероятно.

Применение "небесной", или "медной" воды, нашатыря, негашеной извести, либо белил или мела, очевидно, приводит к образованию медного карбоната, именуемого де Майерном "пепельной синей" (§ 40). Помимо негашеной извести используется пережженная яичная скорлупа.

Приготовление лазурей на серебре описано в трех вариантах: 1) тонко выбитое серебро и нашатырь перекладывают слоями в глиняном горшке и зарывают на 40 дней в конский навоз (§ 158); 2) смачивают серебряные пластины смесью уксуса, соли, нашатыря и квасцов и помещают в глиняном горшке в навоз или пресованный виноград; 3) вешают серебро над смесью "крепчайшего" уксуса с нашатырем, а затем тщательно закрыв сосуд, помещают его в навоз.

Необходимо отметить, что редкий рецепт обходится у де Майерна без нашатыря. Четыре рецепта предлагают использовать в качестве исходного вещества медянку, под которой, возможно, подразумеваются не только уксуснокислые соединения меди, а и другие медные соли (§§ 37, 149, 153). В двух рецептах (§§ 49 и 153) применяется виннокаменное масло и винный камень, которые ранее не упоминались в рецептах в связи с приготовлением синих и зеленых медных пигментов.

Таким образом, анализ дошедших до нас рецептов, начиная с античности до начала XVIII в., позволяет говорить о том, что западноевропейская традиция получения разнообразных медных пигментов имеет многовековую историю. Впервые зафиксированная античными авторами и берущая свое начало в еще более древние времена, она не угасала, передаваясь из поколения в поколение, фиксировалась письменно, технологически модифицировалась.

Интерес к получению пигментов из меди не ослабевал вплоть до середины XVII в. и, как показало изучение старинных рецептов, количество их постоянно увеличивалось, что можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, получение таких пигментов в ряде случаев не представляло труда. Во-вторых, эти соединения обладали хорошими цветовыми характеристиками, были стабильны в различных органических средах (связующих веществах красок), представляли собой порошок, не требующий дальнейшей переработки (очистки, дробления, растирания), которая необходима для приготовления пигментов из природных минералов. Немаловажным фактором, способствующим поиску новых путей получения медных пигментов, являлась дешевизна искусственных соединений.

РУССКАЯ ТРАДИЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕДНЫХ ПИГМЕНТОВ

Историография вопроса

Изучение древнерусской живописи, начатое еще в середине прошлого века, на первых этапах имело своей целью создание истории иконописания. Этой проблеме посвящено несколько работ, среди которых для нас представляют интерес прежде всего те, в которых в той или иной степени рассматриваются пигменты, использовавшиеся в русской живописи до конца XVII в. Первые исследователи древнерусской живописи, знали о ней, особенно о ее технологической стороне крайне мало. И тем не менее, авторы этих работ, в отличие от историков русского искусства последующего времени, обращали серьезное внимание на техническую сторону создания произведений живописи.

В трудах И.М. Снегирева [66] или И.Е. Забелина [23], а позже А.И. Успенского [70] мы находим лишь перечни пигментов со ссылками на архивные документы, где сообщается об их покупке или использовании при исполнении конкретных произведений — икон или настенных росписей (источники относятся к XVII в.). Затем появились работы, в которых впервые были опубликованы наставления, касающиеся техники живописи.

Впервые целый ряд отрывков из иконописных подлинников, главным образом, в списках конца XVII в., а также XVIII и XIX вв., сделал достоянием науки в середине XIX в. Д.А. Ровинский [62, 63]. После него П.Я. Аггеев, наряду с изложением содержания и переводом отдельных рецептов из важнейших западноевропейских трактатов средневековья и итальянского Возрождения, опубликовал отрывки из технической части двух русских иконописных подлинников в списках XVIII и начала XIX вв. [1]. В самом конце XIX в. Н.И. Петров издал полный текст рукописи, принадлежавшей Киевской духовной академии,

относящийся к художественному ремеслу, а также текст "Типика" (1599 г.) о церковном и настенном письме епископа Нектария в списке начала XVIII в. [53]. В 1904 г. Н.В. Покровским был опубликован один из самых интересных русских технических текстов конца XVII в. [58]. Автором этой рукописи, целиком посвященной живописи, был иконописец Никодим Сийский — сначала чернец, а затем настоятель Антониева Сийского монастыря, откуда и происходит сборник, из которого был извлечен опубликованный Покровским текст.

Значительный вклад в изучение технологии живописи внес П.К. Симони, опубликовавший в 1906 г., через 50 лет после Д.А. Ровинского, самый полный к этому времени свод письменных источников, освещающих приемы и методы работы, используемые материалы и их приготовление русскими живописцами [64]¹.

Следует, однако, заметить, что, понимая значение публикации подобных документов, никто из исследователей не ставил перед собой задачи интерпретации текстов в технологическом аспекте. Можно сослаться лишь на работу П.Я. Аггеева, где сделана попытка сопоставить названия некоторых красок, упоминаемых в русских технических текстах, с современными названиями пигментов [1].

Автор называет "голубцом" синий пигмент, и, ссылаясь на "Ерминию" Дионисия во французском переводе, отождествляет его с так называемой "персидской синей", или *zinkuari*. При этом он указывает, что "цинкиари" или "бардамон" получали "посредством обливания медных пластинок крепким уксусом" [1, с. 459]. Следовательно, заключает Аггеев, "это была медная лазурь, или горная синяя, называемая также голубцом. Подобные синие краски медного состава были известны в глубокой древности". Совершенно очевидно, что автор неоправданно объединяет под одним названием два разных пигмента. Правильно отождествляя "цинкиари" (в "Ерминии" Дионисия в публикации П. Успенского — "вардарамон"; в трактате Ченнини — *verderame*) с уксуснокислой медью, он ошибочно называет ее горной синей, тогда как это — азурит, т.е. углекислая медь. Зеленую медную, или ярь-медянку, Аггеев определяет в целом как "основную водную окись меди" [1, с. 460], что тоже неверно.

¹ Подробнее об истории публикации русских технических текстов см.: Гренберг Ю.И. Русская ремесленная книга в публикациях исследователей // Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV-XIX вв. СПб., 1995. Т. 1. Кн. 1.

Первым, кто обратился к серьезному изучению технологии древнерусской живописи, обобщив и систематизировав сведения, содержащиеся в опубликованных к тому времени рукописях, был химик-технолог, коллекционер и знаток европейской и русской живописи В.А. Щавинский [76]. В разделе, озаглавленном "Древние русские краски", он приводит данные о пигментах, группируя их по цвету и пытаясь выяснить их химический состав¹. Учитывая своеобразие древнерусской терминологии и путаницу в названиях, неизбежно присутствующую в рукописных источниках, сделать это было совсем непросто.

Большое внимание Щавинский уделил искусственным медным пигментам — ярям. Рассмотрев этимологию слова "ярь", он установил его происхождение от греческого *τζιγγιари*, обозначавшего такую же краску. Это слово, как полагает автор, — результат утраты корня "гдзинки"; оставшийся же суффикс "ари" или "яри", более близкий славянскому созвучию, приобрел значение существительного. По нашему мнению, есть более простое объяснение происхождения этого термина. В латинском тексте Луккского манускрипта VIII в. [100] уже фигурирует слово *jarim*, обозначающее уксуснокислую медь, которое через более поздние западноевропейские трактаты попало на русскую почву, превратившись в слово "ярь".

Если употребление в древнерусской живописи "природной горной", или малахита для Щавинского оставалось неясным, то применение искусственных медных пигментов не вызывает у него сомнения. Так как русские письменные источники, содержащие описание технологии приготовления ярь-медянки в XVII в. обширны и весьма разнообразны, исследователь пришел к выводу, что домашнее производство ее было довольно развито.

Принципиальное отличие западноевропейской технологии приготовления ярь-медянки от древнерусской Щавинский видит в замене уксуса прокисшим молоком, в результате чего и химический состав получавшегося продукта, по его мнению, отличался от западноевропейского аналога. Исследователь считал, что использование молока приводит к образованию не ацетатов, как в случае применения уксуса, а молочнокислой меди — лактата меди со значительным количеством белого казеина как побочного продукта.

¹ В.А. Щавинский начал работу по изучению технологии живописи еще в дореволюционные годы. Собранный им материал остался не до конца обработанным к моменту смерти автора в 1926 г. и был издан в 1935 г. в виде сборника статей.[76].

Полученный столь необычным способом пигмент должен был сильно уступать по своим цветовым характеристикам привозной "венецийской" яри. Русская ярь, как считал Щавинский, имела неопределенный грязноватый и неяркий цвет, который он наблюдал в красках книжных миниатюр. Такой цвет, по его мнению, мог быть результатом использования молочнокислой яри. Однако этот вывод, основанный на чисто визуальной оценке, не может рассматриваться как серьезный аргумент.

Привозная, так называемая венецианская, или "венецийская", ярь в русских рукописях называлась наилучшей и противопоставлялась обычной, приготовляемой на основе русской рецептуры. Судя по некоторым источникам, цвет привозной "венецийской" яри был скорее голубым, чем зеленым. Поэтому, вероятно, справедливо предположение Щавинского о том, что ярью называли, по-видимому, не столько цвет, сколько принадлежность к медным пигментам. Исследователь аргументирует свое предположение ссылкой на "Il Riposo" итальянца Боргини (1584 г.) [82], где представлено шесть синих медных пигментов, два из которых природные, а четыре — искусственные, а также на немецкое руководство "Illuminir — Kunst" (1720 г.), в котором есть статья о приготовлении искусственной голубой, так называемой "венецианской".

Опираясь в своих выводах только на русскую рукописную рецептуру, Щавинский затруднялся решить вопрос о применении в древнерусской живописи малахита. Подразумевая под словом "зелень" дорогую привозную краску, не имеющую отношения к привозной "венецийской" яри, он все же допускал возможность использования натурального малахита. Следует заметить, что лишь в XVIII в. малахитовая зеленая впервые встречается в письменных источниках, где она обозначается в списке красок после яри "венецийской" как "горная зелень", или "берггрин".

В настенной живописи Щавинский предполагал возможность применения еще одного натурального медного пигмента — азурита, считая, что, возможно, именно он упоминается в русских рукописях под названием "лазорь"¹.

Работа Щавинского сыграла в свое время очень большую роль для изучения русской живописи, так как в ней впервые серьезно рассматривались технологические проблемы. На основе тщательного анализа рукописного материала автор системати-

¹ Хотя сейчас аналитически доказано широкое использование азурита в настенной живописи, вряд ли следует отождествлять этот минерал с понятием "лазорь" в русских рукописях, где оно обозначало не только любой синий пигмент, но и синий цвет вообще.

зировав данные о живописных пигментах. Он стремился разобраться в терминологической путанице, царящей в рукописных подлинниках, и, что особенно важно, попытался связать название каждого пигмента в рецептах с конкретным химическим соединением или минералом. Прибегая лишь к визуальной оценке пигментов в произведениях живописи, Щавинский, будучи химиком, понимал, что определить истинный состав использовавшихся материалов можно только "путем непосредственного исследования в лаборатории" [76, с. 114].

Значительно позже было опубликовано еще несколько трудов, также посвященных технологическим аспектам живописи [25, 73], но ни один из них по объему почерпнутой из рукописей информации и ее критическому осмыслению не может соперничать с очерками Щавинского. Все последующие авторы, занимавшиеся исследованием медных пигментов, опирались на данные Щавинского.

Изданный в 1953 г. объемный (750 с.) труд "Материалы и техника монументально-декоративной живописи" А.В. Виннера содержит главу, посвященную зеленым краскам Древней Руси и, в частности, медному зеленому пигменту — яри [8]. Впервые в отечественной литературе подобного жанра была приведена химическая формула якобы этого соединения, называемого Виннером "двухосновой уксусно-медной солью состава $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ ". Однако в работе французского химика Готье, изданной несколькими годами позднее, упоминаются уже четыре типа уксуснокислых солей меди, установленных с помощью химического анализа, среди которых соли такого состава нет.

Столь же необоснованными выглядят и утверждения Виннера о том, что "древнерусские мастера стенной живописи в совершенстве владели искусством приготовления яри еще в XI-XII вв., употребляя ее главным образом в иконописи" [8, с. 183], а также о том, что в XV-XVII вв. ярь-медянка, якобы, применялась и в настенной живописи.

Следует учитывать, что письменных свидетельств, относящихся к рассматриваемому времени, способных пролить свет на эту проблему, не сохранилось. Самые ранние русские списки, содержащие рецепты приготовления зеленых пигментов на основе меди, относятся только к XVII в. Поэтому невозможно выяснить, с какого времени берет свое начало традиция приготовления медных пигментов на Руси. Однако Виннер утверждает, что в XVI-XVII вв. использовались медные пигменты двух типов: "простая ярь-медянка отечественного производства, представлявшая полутороосновную молочнокислую ярь-ме-

дянку, или же обыкновенную двухосновную уксусно-медную ярь" [8, с. 183]. Трудно сказать, чем при этом руководствовался автор. Ведь до настоящего времени никто не занимался реконструкцией технологии приготовления медных пигментов по русским рецептам и никто еще не получил так называемую молочнокислую медь.

Не обоснованы и высказывания Виннера о широком, если не сказать повсеместном, применении ярь-медянки в настенной живописи XVII-XVIII вв., подтверждением чему, по его мнению, служит приводимый им перечень памятников архитектуры того времени, в красочных слоях которых, якобы, обнаружена ярь-медянка.

В связи с этим возникает целый ряд вопросов о том, каким способом, с привлечением каких аналитических методов были проведены исследования такого широкого круга памятников, на основании каких из них конкретно сделан вывод об идентификации именно ярь-медянки. Если эти выводы сделаны на основании результатов только микрохимического качественного анализа, то в данном случае этот метод не может считаться надежным. Отнесение пигмента к ярь-медянке лишь по наличию положительной реакции на ион Cu^{2+} в принципе неверно, поскольку в древнерусской настенной живописи использовались и такие медные соединения, как например, основные карбонаты меди — азурит и малахит.

В процессе проведенных нами в последние годы многочисленных исследований древнерусской настенной живописи XII-XVIII в., в том числе и тех росписей, на которые ссылается Виннер, ни разу не удалось идентифицировать ни уксуснокислые, ни молочнокислые соли меди¹ [14, 15, 18, 29, 31, 41, 47, 50].

Заметим также, что использование ярь-медянки в настенной живописи не подтверждено в настоящее время и исследованиями западноевропейской средневековой настенной живописи, о чем свидетельствуют зарубежные публикации [112, 113, 120].

Подобный односторонний подход характерен и для другого автора, обратившегося к изучению состава пигментов, применявшихся в древнерусской живописи. П.М. Лукьянов с помощью эмиссионного спектрального анализа исследовал пробы красочного слоя, отобранные с произведений живописи [35]. В результате им были идентифицированы пигменты зеленых красочных слоев иконы XI в. "Петр и Павел" из собрания Новго-

¹ При исследовании пигментов живописи нами широко используется комплекс микроскопических, микрохимических и структурных методов анализа.

родского художественного музея-заповедника и настенных росписей XII в. церкви Спаса на Нередице. По наличию в спектре линий хрома Лукьянов сделал ошибочный вывод об использовании в качестве зеленого минерала волконскоита ($\text{Cr}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Проведенное нами в 1988 г. исследование живописи церкви Спаса на Нередице с привлечением комплекса физико-химических методов анализа не только полностью опровергло точку зрения Лукьянова, но еще раз показало бесперспективность применения для определения пигментов одних только методов элементного анализа [18]. Зеленый пигмент настенных росписей церкви Спаса на Нередице был однозначно идентифицирован как железосодержащий слоистый силикат — глауконит¹.

В рассматриваемой работе Лукьянова о древнерусских красках отмечается, что в ряде икон XIII-XVII вв. обнаружена ярь-медянка. Но поскольку автор не приводит никаких данных, на основании которых он пришел к такому заключению, можно предположить, что и здесь применялся один лишь эмиссионный спектральный анализ, а это не позволяет точно установить химический состав пигмента.

Несомненный интерес представляет многотомный труд того же автора, посвященный химическим промыслам и развитию химической науки в России [34]. Подробный анализ источников XVIII-XIX вв. по истории русского государства, торговых книг, таможенных правил, различных ведомостей о мануфактурах в России позволил Лукьянову выяснить, в частности, что в качестве пигментов русскими живописцами использовались вполне определенные соединения меди. Он нашел, в частности, свидетельство представителя шведского посольства, жившего в Московском государстве в 1673-1674 гг., о том, что "русские сами делают зелень из красной меди, но она и в половину не так хороша, как привозимая из чужих краев" [34, с. 104].

Действительно, в числе товаров, ввозившихся в начале XVIII в. в Россию через Архангельский порт на английских, голландских и французских кораблях, была ярь. Это не означает однако, что ярь была исключительно привозной. Еще в первой половине XVII в. в Москве был организован Аптекарский приказ (1620 г.), лекарства для которого доставлялись не только из-за границы, но и "получаемы были из внутренности России, как-то: селитра, поташ, мыло, ярь-медянка и проч." [34, с. 103].

К сожалению, Лукьянов ничего не пишет о том, как получали этот пигмент. В разделе, посвященном производству ярь-

¹ Следует отметить, что в штукатурных растворах некоторых памятников архитектуры Новгорода обнаружены следы хрома.

медянки, он, цитируя Щавинского, приводит лишь отдельные рецепты XVII-XVIII вв., в которых для приготовления пигмента рекомендовалось использовать молоко, молочные и другие продукты. В то же время автор полагает, что по этим рецептам "в результате брожения получался уксус, который, действуя на медь, давал уксуснокислую медь, т.е. ярь-медянку (основную уксуснокислую медь)" [34, с. 530].

Первые сообщения о промышленном производстве медных пигментов в России относятся ко 2-й половине XVIII в. [34, с. 222]. Причем, изготавливали тогда не только ярь-медянку, но и дорогую ярь венецкую. Таким образом, название "ярь венецкая" в XVIII в. уже указывало не на привозной продукт, как это было в XVII в., а относилось к определенному пигменту отечественного производства, отличающемуся по своим качествам от обычной яри.

В книге В.В. Филатова "Русская станковая темперная живопись" [73] перечисляются применявшиеся древнерусскими иконописцами пигменты, состав которых был установлен на основе результатов химического анализа, проведенного в лаборатории Всероссийского художественного научно-реставрационного центра (ВХНРЦ) им. И.Э. Грабаря и Московском химико-технологическом институте им Д.И. Менделеева. В качестве зеленых пигментов автором названы следующие: ярь-медянка различных оттенков; природные, содержащие медь (типа малахита); зеленая, содержащая соединения хрома, и глауконит (зеленая земля) [73, с. 21]. Полученная информация и в этом случае носит приблизительный характер, а определение "пигмент типа малахита", строго говоря, не научно.

Остается в рамках традиционных представлений о применении синих и зеленых медных пигментов в древнерусской живописи и один из современных ученых, работающих в этом направлении. В монографии Ю.И. Гренберга по технике живописи фигурирует стандартный набор синих и зеленых пигментов. Опираясь на результаты лабораторных исследований, сведения письменных источников и данные Щавинского, автор допускает, однако, использование молочнокислой яри [12].

Итак, исследование пигментов древнерусской живописи в России, так же как и в Европе, прошло несколько стадий. На первом этапе, еще в XIX в., изучались письменные источники, затем постепенно стали привлекаться современные аналитические методы, без которых невозможно установить химический состав вещества. Процесс внедрения физико-химических методов шел постепенно: от простейшего химического анализа к более сложным инструментальным методам. Несмотря на успехи

аналитической науки, очень многое зависело от правильной интерпретации результатов, которая, как известно, связана не только с профессиональной грамотностью исследователя. Немаловажное значение имела, как оказалось, и степень его информированности в этой области. Многие результаты, полученные с помощью химического или спектрального анализов, трактовались, исходя из того, что было известно о пигментах на тот момент. Если в зеленой краске обнаруживали хром, значит — это волконскоит, если медь — это ярь-медянка, т.е. исследователь как бы заранее ориентировался на какой-то определенный ответ.

Такой методически неверный подход затормозил активную работу по идентификации пигментов и привел к значительному искажению представления об использовавшихся в древнерусской живописи материалах. Это в наибольшей степени относится к соединениям и минералам меди.

Новый этап в истории изучения материалов древнерусской живописи, в том числе медных пигментов, начался с появлением принципиально новой концепции исследования, заключающейся в разработке методики, использующей комплекс методов физико-химического анализа, и в применении этой методики для анализа материалов непосредственно в произведениях живописи. Эта методика, разработанная специалистами ГосНИИР и успешно применяемая более 20 лет, позволила изменить бытовавшее долгие годы искаженное представление о технике живописи древнерусских мастеров и, в частности, об использовавшихся ими медных пигментах.

Русская рецептура получения синих и зеленых медных пигментов

Объективный анализ древнерусской рецептуры получения медных пигментов мог быть осуществлен лишь в случае ее достаточной представительности. Однако, как отмечалось в предыдущем разделе, опубликованных до последнего времени источников было для этого недостаточно. Положение изменилось коренным образом, когда в ГосНИИР началось составление свода письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла. Уникальный по количеству источников и широте охватываемых проблем, опубликованный “Свод” [13] не имеет прецедента в научной литературе. Он включает технические наставления, извлеченные из многочисленных русских рукописей в списках XV-

XIX вв., существенно расширяя представление о материальной культуре древней Руси.

В ходе работы над материалами "Свода" нами было отобрано, систематизировано и прокомментировано около 100 технических наставлений о приготовлении медных пигментов.

Технологические тексты в книжной письменной традиции сформировались на Руси не ранее XV в. [12]. Судя же по сохранившимся рукописям, рецептура получения рассматриваемых нами пигментов была зафиксирована лишь на рубеже XVI и XVII вв. Вместе с тем способы приготовления искусственных синих и зеленых медных пигментов русские мастера знали задолго до этого времени. Им несомненно была хорошо известна и западноевропейская рецептура получения медных пигментов, как и свинцовых белил, воздействием уксуса на медные и свинцовые пластины, о чем свидетельствуют дошедшие до нас источники. Однако подавляющее большинство русских указов и уставов предлагает иной способ получения медных солей, пригодных для их использования в качестве пигментов.

Принципиальное отличие русских рецептов от западноевропейских заключается в практически полном отсутствии в них указаний на использование уксуса. Объяснение этому, по-видимому, следует искать в том, что на Руси не было дешевого уксуса, которым располагали мастера Южной и Западной Европы.

Впервые в русских письменных документах уксус упоминается в середине XV в. [76]; в XVI столетии он подавался за царским столом в качестве приправы и был известен как уксус рейнский, т.е. привозной из Западной Европы. Возможно, уже в то время этот уксус иногда заменяли и отечественным продуктом, полученным из меда, на что указывает встречающееся тогда же название "уксус медвяный (медовый) жестокий", т.е. крепкий. Однако это не дает основания считать, что он был широко распространен на Руси. Собственно русская рецептура медных пигментов его также не зафиксировала.

Не имея уксуса в достаточном количестве, но будучи знакомыми с действием слабых органических кислот на медь, русские мастера использовали вместо него молочнокислые продукты — молоко, творог, а также дрожжи.

Все многообразие русских рецептов можно свести к следующим основным комбинациям главных реагентов, действующих на медь: 1. Творог, соль, мед. 2. Кислое молоко, творог, свинцовые белила. 3. Дрожжи и мед. 4. Пресное молоко, медный купорос. 5. Уксус. 6. Кислое молоко, творог 7. Кислое молоко, творог, винный уксус ("изюмные" и "веничные" ветки). 8. Нашатырь. 9. Моченый горох.

Наиболее ранний из известных сегодня рецептов приготовления ярь-медянки сохранился в составе технических наставлений Дубининского иконописного подлинника 2-й четверти XVII в. "Аще хочещи ярь составити. Возми сыр козелей молодой как бы ис творила. Да против четвертоя сыра, меду пресного. Да положи в медяно судно. Да покрый медью же и поставь в глиу^а на солнце на две и на три недели. И будет ярь" (Прилож. 1; 1.1).

^а Т.е. в навоз.

Трудно судить о времени возникновения протографа этой статьи, но можно предположить, что он появился не позднее рубежа XVI-XVII столетия. Не исключена и более ранняя дата, так как рецепт Дубининского иконописного подлинника дошел до нас в несколько искаженном виде: в нем опущена целая фраза, в результате чего в тексте отсутствует такой важный ингредиент, как соль¹.

В полной редакции этот рецепт, известный по шести дошедшим до нас спискам (Прилож. 1; 1.2.1-1.2.6), сохранил опущенное переписчиком. Мы воспроизводим этот рецепт по Леопардовскому сборнику технических наставлений в списке начала XVIII в.

"Указ, како составити ярь. Возми сыр козей молодой ис творила. Да против четверти сыра соли. Да против четверти сыра меду пресного. И положи в медной сосуд, и наклади меди. И покрый медью же. И поставь сосуд на солнце в зной на три недели". (Прилож. 1, 1.2; 1.2.1-1.2.5).

Итак, основу рецепта во всех списках составляет указание: в медный сосуд наряду с кусками меди, нужно положить сыр из творила (специально для этой цели изготовлявшейся деревянной емкости), мед и соль. Это свидетельствует о знакомстве русских мастеров с западной рецептурой, нашедшей отражение в трактате Теофила (кн. 1, гл. 42), описавшего получение зеленого пигмента, действуя на медь медом и солью. Однако вместо ук-

¹ Дубининский иконописный подлинник, содержащий это наставление, хорошо известен исследователям древнерусских рукописей. Обратим внимание, однако, на одну деталь. Месяцеслов, входящий в состав подлинника, был составлен значительно раньше 2-й четверти XVII в., точнее между 1591 и 1606 гг.: последний упоминаемый в нем канонизированный митрополит — Филипп Московский (1591), тогда как царевич Димитрий Угличский, канонизированный в 1606 г., в нем не упоминается. В пользу существования более раннего протографа говорит пропуск фразы, существенной для понимания всего рецепта и повторяющейся в пяти списках XVII-XVIII вв. (Прилож. 1.1.2, 1.2.1-1.2.5).

суса, который фигурирует в трактате, русский источник рекомендует сыр.

Возникает вопрос, какой продукт подразумевается под словом "сыр"? В "Словаре русского языка XI-XVII вв." приводятся следующие значения этого слова, взятые из русских рукописей: "сыр губленный — творог" — в рукописи 1597 г.; "сыр губчатый — творог, створоженная грибками (губками) масса" — в рукописи 1613 г. Там же указано, что слова "губленный", "губчатый" происходят от слова "губка" — сырны губки, творожные грибки [65, с. 152-153, 154].

Таким образом, можно сделать вывод, что в качестве основного окислителя, действовавшего на медь, в данном случае использовалась свежая творожная масса, взятая непосредственно из творила.

Русские мастера хорошо знали и способ получения зеленых медных пигментов с использованием медного купороса, что также позволяет говорить о знакомстве со средневековой традицией: указание на использование римского, т.е. медного купороса, применяемого в тех же целях, мы находим в манускрипта Жана ле Бега (§ 81). Это был очень распространенный русский рецепт, который сегодня известен в 19 списках, отличающихся незначительными разночтениями, не носящими смыслового характера (Прилож. 1; 2.1, 2.1.1-2.1.18). Наиболее ранний текст содержится в так называемом Музейском отрывке из иконописного подлинника и датируется 2-й четвертью XVII в.:

"Как ставить ярь. Возми горшек медной, да сыра^а четверть, да молоко пресново безмен^б, да купоросу^в. И положи в горшек. И покрой покрывкою медною и запечатай тестом. И положи на печь на две недели^г. Да мечи куски меди там в горшек^д". (Прилож. 1; 2.1).

^а Т.е. творога. В ркп. 2.1.11 ошиб. — вохры; в ркп. 2.1.9 и 2.1.10 ошиб. — яри.

^б Мера веса. "А золотников в безмене 240 золотников". — сказано в Торговой книге XVI-XVII вв. В ркп. 2.1.4 ошиб. — без меры; в ркп. 2.1.8 (л.68) — полтрети гривенки; в ркп. 2.1.10 — полтора фунта; в ркп. 2.1.16 ошиб. — без сметаны; в ркп. 2.1.17 — фунт.

^в Далее следует читать — золотник. В большинстве ркп. — 6 золотников; в ркп. 2.1.10 и 2.1.14 — 7 золотников; в ркп. 2.1.15, 2.1.16, 2.1.18 — 5 золотников.

^г В ркп. 2.1.15-2.1.19 — на двенадцать недель.

^д В некоторых ркп. фраза опущена.

Многие рецепты приготовления ярь-медянки основаны на рекомендации использовать взаимодействие меди с кислым мо-

локом. Подобные рецепты встречаются в довольно большом количестве, начиная со 2-й четверти XVII в.

Самый простой из этих рецептов, сохранившийся в списке Никитинского иконописного подлинника третьей четверти XVIII в., гласит:

"О яри медянке. Ярь медянку делать. Возми котел медной и вымажь кислым молоком. И не замай недели три. И станет ярь". (Прилож. 1; 3.2).

Однако значительно чаще кислое молоко используют в комбинации с другими кисломолочными продуктами — обычно с творогом (сыром). До наших дней дошли две редакции подобных наставлений.

Первая известна в шести списках (Прилож. 1; 4.1, 4.1.1-4.1.5), наиболее ранний из которых содержится в Музейском сборнике смешанного содержания (третья четверть XVII в.):

"О яри. Поставить судно медное и влити молока кислого, и крохи сыра кислого. И смочи с молоком^а. И будет ярь". (Прилож. 1; 4.1.).

^а В остальных списках этой редакции — молоком кислым.

Вторая редакция сохранилась в двух списках (Прилож. 1; 4.2, 4.2.1): в Русско-украинском составном сборнике конца XVII в. и в Щукинском сборнике рубежа XVII-XVIII вв.:

"Отрины^а котельные медные, чистые с кислым молоком и з гнилым сыром поставь на 3 месяца" (Прилож. 1; 4.2).

^а Т.е. медная окалина.

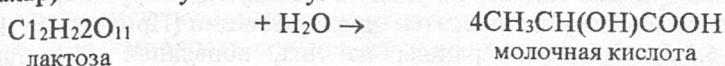
К последней четверти XVII в. относится статья Софийского иконописного подлинника (Прилож. 1; 3.1), которая позволяет предположить, что под кислым молоком могли подразумеваться не прокисшее молоко и не простокваша, а кислый творог. На мысль о твороге наводит и статья из Устьсысольского сборника "Указов о всяких промыслах и рукоделиях..." конца XVII в. (Прилож. 1; 6.1).

"Указ как ярь составити. Молока кислово твороженово положить в сосуд медной красныя меди нелуженые. Да класти утиски^а медныя же да в то молоко. И запечатав поставити в тепло на 12 дней или и болши. И розпечатав, выняв, засушити. Станет ярь". (Прилож. 1; 3.1).

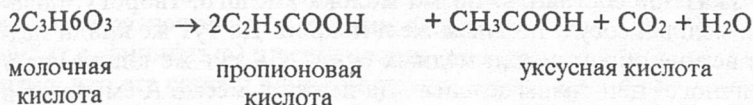
^а Может быть, следует читать — куски; возможно, речь идет и о медной окалине, образующейся при ковке меди.

С химической точки зрения скисание молока представляет собой сложный процесс, при котором образуется не только молочная, но также и другие кислоты (уксусная, пропионовая и масляная), а также углекислота [20]. Молоко свертывается при pH 5.

Молочнокислые бактерии превращают лактозу (молочный сахар) в молочную кислоту:



В свою очередь молочная кислота подвергается пропионовокислому брожению:



Молочная кислота — характерная кислота кислого молока — результат сбраживания лактозы молочнокислыми бактериями, кишечной палочкой и другими микроорганизмами, сбраживающими сахар.

Некоторые бактерии образуют большое количество масляной кислоты при сбраживании сахаров. В результате получается уксусная кислота, углекислый газ и водород, а также немного муравьиной кислоты. Медь, по-видимому, в основном играет роль катализатора при окислении радикалов ненасыщенных жирных кислот триглицеридов молочного жира¹.

Представляет несомненный интерес и другая, также достаточно распространенная редакция рецепта приготовления ярьмедянки. Известно десять ее списков (Прилож. 1; 5.1, 5.1.1-5.1.9), наиболее ранний из которых восходит к концу XVI — началу XVII вв. Он дошел до наших дней в Дубининском иконописном подлиннике в списке второй четверти XVII в. Здесь рекомендуется, наряду с кислым молоком, использовать порошок (крохи) свинцовых белил.

"Инако ярь ставити. Судно медно налей кислого молока^а и крохи сыра вся^б, крохи белильные. Да смочи кислым молоком. И будет ярь". (Прилож. 1; 5.1).

^{а-б} В ркп. 5.19 опущено.

^б Может быть, следует читать — всякие; в других списках слово опущено.

¹ В прежнее время медь и ее сплавы широко использовались для изготовления молочного оборудования, благодаря высокой теплопроводности металла и его легкой обработке. Сейчас допустимы лишь небольшие площади соприкосновения меди и ее сплавов с молоком, так как малейшие следы солей меди вызывают салитный или олеистый вкус. Поэтому используют луженую медь и луженые медные сплавы. Бронза, например, применяется для производства многих видов молочного оборудования.

Объединение западноевропейской и русской традиций получения ярь-медянки можно увидеть в следующей группе рецептов, состоящей из шести статей одной редакции (Прилож. 1; 6.1, 6.1.1-6.1.5). Наиболее ранняя из них, вошедшая в состав "Устава о всяких промыслах и о рукоделиях..." Устьысьольского сборника, относится к концу XVII в.:

"Указ ярь составить. Возми молока кислого, творогу, положи в медный сосуд. Медным же и покрой. Да тут же клади медные всякие обломки или медных окал^а. Да тут же клади листу виничного^б или травы зеленые. Да держать месяц. А смотреть в месяце четырежды и вымешивать...^в. А держать в тепле на пече. А сущить испотиха в тепле ж" (Прилож. 1; 6.1).

^а Т.е. окалины; в некоторых списках — крох медных.

^б В остальных рукописях, кроме 6.1.6 — веничного.

^в Часть листа утрачена. В ркп. 6.1.2 дальше — чтоб зелено было; в остальных — чтоб зеленело.

Вызывает недоумение упоминание в этом рецепте, наряду с кислым молоком и творогом, виничных, или веничных, листьев и зеленой травы.

Зная способ получения ярь-медянки по западноевропейским источникам, можно было бы предположить, что мы имеем здесь дело с искаженным текстом какого-нибудь южнославянского или латинского руководства, где речь идет не о листьях, а о виноградных выжимках или других отходах производства, использовавшихся для получения ярь-медянки в винодельческих регионах.

Следует заметить, что Н. Петров [53], опубликовавший известный "Типик" епископа Нектария, оставил без внимания указание на веничные (так в этом списке) листья и зеленую траву в "Извлечениях из наставлений о мастерстве" (статья о приготовлении ярь-медянки рассматриваемой нами редакции. См. Прилож. 1; 6.1.2).

Комментируя это место по публикации Н. Петрова, А. Виннер в подготавливавшейся им публикации русских источников так интерпретирует это место: "Веничные листья — листья березы, или дуба и других лиственных пород, из веток которых выделялись венички"¹.

¹ Комментируя рецепт этой редакции по другой рукописи (Прилож. 1; 6.1.5), Виннер повторяет то же самое: "Веничные листья березы или какого-либо другого лиственного дерева, ветви которых применялись для приготовления веников". Машинописные копии с примечаниями Виннера см. в библиотеке ГосНИИ реставрации (без шифра).

Однако и эта точка зрения, так же как и высказанное нами выше предположение, оказываются необоснованными.

Среди исследованных нами источников обращают на себя внимание семнадцать списков наставления одной редакции по приготовлению металлического оловянного пигмента (твореного олова), получаемого перетираанием оловянных опилок на камне с толченым зеркальным стеклом одновременно (и тут начинаются разночтения по разным спискам): со свинцом, "финифтом" (т.е. финифтью) и вениковыми листьями. Совершенно очевидно, что все списки одной редакции имеют в своей основе некое единое понятие, которое было искажено последующими переписчиками, чем и объясняются разночтения.

В наиболее раннем из известных сегодня списков этой редакции — в Дубининском иконописном подлиннике 2-й четверти XVII в. (Прилож. 1; ркп. 1.1, л. 331) — упоминается "виник".

"Олово по тому же три пилюю. Потом на камени с виником и стеклом зеркальным. Истер, перепусти водою трижды и твори с клеєм".

Нет никакого сомнения в том, что и в рассматриваемой нами редакции статьи о приготовлении ярь-медянки указание на "виничные", или "веничные", листья есть не что иное, как искажение того же понятия "виник", которое, по всей вероятности, бытовало в русском языке, а затем оказалось не понятным переписчиками 2-й половины XVII, а тем более XVIII в.

Что же имеется в виду ?

Коль скоро в нашем случае речь идет о получении ярь-медянки, можно однозначно утверждать, что под "винником" может подразумеваться только винный уксус, взаимодействие которого с медью в присутствии кислого молока и творога и дает в результате ярь-медянку.

Не отнесся критически к упомянутым в этой статье веничным листьям и траве и такой серьезный исследователь, как В. Щавинский, полагавший, что их использовали для улучшения цвета ярь-медянки. Упоминание в статьях этой редакции "травы зеленой", по нашему мнению, может быть связано с желанием переписчика объяснить непонятное ему значение "веничных" листьев.

По-видимому, к этой группе наставлений, сохранявших отголосок древнейшей традиции, следует отнести и довольно позднее, относящееся к 1790 г. наставление о приготовлении ярь-медянки, вошедшее в состав хозяйственных статей Вениаминовского "Лечебника скотского":

"Ярь составить. Взять молока кислого, что словет творог и положить в судно зеленые меди. Да истёреть пилою медных обломков и пересыпать тот творог и по местам прокладывать, чтобы пронела для зелени. А перекадывать изюмными ветками. И поставь в тепло на печь на двенадцать суток. И выняв ис того судна суши на воле^а, а не вдруг^б. А как станешь сушить вкруте и она почернеет" (Прилож. 1; 7.1).

^а Т.е. естественным путем.

^б Т.е. не прибегая к ускорению процесса сушки.

Несомненно, речь идет здесь об использовании в том или ином виде винограда в качестве окислителя при получении ярь-медянки, но действующего, как указано и в предыдущей группе наставлений, одновременно с молочнокислыми продуктами.

Русским мастерам был известен еще один древний способ получения в одинаковых условиях свинцовых белил (на свинцовых пластинах) и ярь-медянки (на листах меди). Об этом свидетельствует ряд рецептов, согласно которым уксуснокислая среда создается оригинальным, нигде ранее не встречающимся способом — смесью дрожжей и меда (Прилож. 1; 8.1-8.3). Технология этого процесса восходит еще к временам Плиния (кн. XXXIV, гл. 26), который рекомендует подвешивать медь над парами уксуса.

В русской интерпретации это наставление в одной из первых редакций, относящейся ко 2-й четверти XVII в., представлена в Дубининском иконописном подлиннике:

"А инако ярь ставить. Бити медь тонко, да ставить как. Резати полосы^а, ширина им по три персты. И сверти в трубку медь, как бы ся не стыкася вместо^б. И влити в кадку дрожжей и подложити медом пресным. Сколко свинцу^в, а меду вполы. И решедку поставити под нее выше дрожжей. Медены крупки те ставити на решетку стойма, и покрый, гораздно утушиг, чтобы дух не выпшел". (Прилож. 1; 8.1)¹

^а Т.е. полосы меди.

^б Т.е. в виде спиралей.

^в Ошибка переписчика; следует читать — меди. Ср. со статьей о приготовлении свинцовых белил в Прилож. 1; 8.3.

^г Сл. читать — удуши, т.е. плотно закрыть.

Еще одна группа русских рецептов XVIII в. содержит указание на применение одного общего ингредиента — нашатыря, т.е. хлористого аммония. Использование нашатыря для получения зеленых медных пигментов известно со времени европейского средневековья. Впервые он упомянут в трактате XIII-XIV вв. ма-

¹ Сокращенные редакции этого наставления см. в Прилож. 1; 8.2, 8.3.

стера Петра из монастыря св. Омера, где сообщается о том, что воздействие на медь осуществлялось в присутствии уксуса.

В наиболее "чистом" виде способ взаимодействия меди с нашатырем описан в наставлении "Проходного вертограда" Каспарского 2-й половины XVIII в.: "Как составлять ярь медянку. Взять меди лому, которая была б избита тонко, и положить в медной котел. И на оную медь налить розваренным нашатырем так, чтоб оную медь поняло^а. И варить довольное число по тех мест, пока ржа зеленая оную медь съест, и оная медянка солиютца. И будет ярь". (Прилож. 1; 9.1).

^а Т.е. покрыло.

В случае использования этой технологической операции происходило образование, конечно, не ярь-медянки, т.е. не уксуснокислой меди, а, по-видимому, хлористой меди зеленого цвета¹.

Интересен рецепт получения зеленого медного пигмента, называемого в данном случае праззеленью, содержащийся в Софийском иконописном подлиннике последней четверти XVII в.:

"О праззелени. Взяти гороху да мочити 5 дни и больши да истолчи. Да по тому же^а составляти с медью" (Прилож. 1; 10.1).

^а Т.е. по тому, как это описано в предшествующей статье той же ркп. См. Прилож. 1; 3.1.

По мнению В. Щавинского, которому был известен этот рецепт, получаемый в таких условиях медный пигмент — результат воздействия на медь продуктов брожения сахаристых веществ, образующихся из крахмала, а также фермента, выделяющегося при проращении гороха [76, с. 105].

Сравнивая древнерусскую рецептуру медных пигментов с западноевропейской, некоторые русские исследователи отмечали, что вся западная практика сводилась к приготовлению уксуснокислой меди, тогда как русские мастера, используя молочные продукты, получали другое соединение — молочнокислую медь со значительной примесью казеина. "Замена уксуса кислым молоком, — писал В. Щавинский, — приводила,

¹ Другой рецепт этой группы (Прилож. 1; 9.2) предлагает сложный состав исходных веществ, который не дает возможности говорить о каком-то определенном конечном продукте. Что подразумевается под левкасом (для его приготовления обычно использовали мел или гипс), какую роль в данной смеси играет ртуть? — на все эти вопросы, естественно возникающие при чтении рецепта, ответить трудно. Так же трудно интерпретировать и последний рецепт этой серии (Прилож. 1; 9.3), так как нельзя даже предположить, каким по составу получится зеленый продукт в столь многокомпонентной смеси, и получится ли он вообще.

конечно, к совершенно другим результатам: вместо уксуснокислой меди получалась медь молочнокислая, кроме того значительная примесь казеина еще более изменяла внешний вид и качество краски. Примесь эта, однако, могла оказаться желательной. Коллоидальный творог, растворяя едкую соль, играл роль субстрата, непрозрачного носителя пигмента, иные стали добавлять его еще как таковой. Цвет получавшейся краски, как это видно по краскам книжных миниатюр и как легко можно убедиться, получив ее на самом деле согласно указу, был довольно неопределенный и грязноватый и неяркий зелено-голубой, не удовлетворявший художников. Улучшить его пытались, прибавляя "листу веничного или травы всякие зеленые", купорос (медный, конечно) или крох белильных" [76, с. 104-105].

Хотя эти и аналогичные им выводы были основаны лишь на интерпретации письменных источников и теоретических предположениях, не подкрепленных экспериментально, можно сделать вывод, что и западноевропейская, и русская химическая технология позволяла вырабатывать не только ацетаты меди. Окончательный ответ на вопрос, какие искусственные медные пигменты умели синтезировать русские мастера, можно дать лишь после моделирования древнерусской рецептуры в соответствии с данными письменных источников.

Особо следует остановиться на проблеме получения в России уксуснокислой меди, т.е. ярь-медянки, которая была известна в странах Южной и Западной Европы задолго до появления древнерусской живописи.

Сегодня можно утверждать, что способы приготовления этих медных солей классическим способом знали и в России. Трудно сказать, сколь распространена была здесь эта технология, но русские рецепты получения искусственных пигментов, восходящие к античным, фигурируют уже в списках XV в.¹ А от середины XVII в. до наших дней дошли уже и прямые переводы античных и средневековых авторов. В рукописи середины XVII в. — Орфеевском описании минералов, руд и камней, — воспроизводящей многие тексты Диоскорида, Плиния Старшего, Галена, Авиценны, Альберта Великого и других ученых Древнего мира и средневековья, — мы находим шесть подобных статей получения "вериде ерис" и "ернис еруго" (названия переданы российским переводчиком транслитерацией), т.е. ярь-медянки (Прилож. 1; 11.1).

Из других источников этого времени можно сослаться на "Книгу химическую и алхимическую Семена Фураева" середины

¹ См. "Троицкий сборник" 2-й половины XV в. (ГБЛ. ф. 304, 408, 120, л. 13) — Указ, творится киноварь.

XVIII в. (архив СОИРИ, ф. 238, оп. 1, № 376), состоящую из нескольких частей. Одна из них, озаглавленная "Книга четвертая. Книга алхимистическая. Списывана в нынешнем 1647-м году со всяким поспешением камисара Дмитрия Стойкина", дошла до наших дней в списке середины XVIII в. Это лишний раз подтверждает, что европейские алхимические и химические сочинения были известны на Руси и до середины XVII столетия (см. "Свод". ркп. 101, гл. 1-10).

Изменение цвета ярь-медянки в процессе приготовления краски

Существовала традиция последующей обработки ярь-медянки с целью изменения ее цветовых характеристик. Полученные путем рассмотренных выше технологических операций ацетаты меди имели синюю или голубую окраску (это подтверждено нашими экспериментами). Однако в таких синих соединениях по сути дела не нуждались ни европейские, ни русские живописцы, поскольку они имели в своем распоряжении превосходные, насыщенные по цвету, химически и светостойкие пигменты — натуральный ультрамарин и азурит. Зеленых же пигментов и тем и другим постоянно не хватало. Поэтому получаемую голубую (основную) ярь-медянку приходилось переводить в зеленую, т.е. в нейтральный ацетат меди.

В "Типике" епископа Нектария 1599 г. перечислены различные вещества, с которыми рекомендовалось стирать ярь-медянку:

"Указ, како ярь творить. Ярь творити на квасцах. Ярь творити на желчи коровьи. Ярь творити на укусе на сильном. Ярь творити на масле льняном. Ярь творити на олифе житко. Ярь творити на патоке. А все преже терти краски на камени горазно". (Прилож. 1; 12.1).

Здесь следует различать несколько типов операций: 1) стирание пигмента со связующим, т.е. приготовление масляной краски (с льняным маслом или с олифой) и краски типа современной акварели (с патокой, т.е. с жидким свежим медом); 2) превращение основной яри в нейтральную, когда на первую действуют квасцами, укусом, а возможно и желчью.

Известны и другие наставления, описывающие каждую технологическую операцию, из которых прямо следует, с какой целью они осуществляются. Так, в Толстовском иконописном подлиннике третьей четверти XVII в. мы находим следующее указание:

"О яри. Ярь терти с квасцами на камени, зелено ставится". (Прилож. 1; 13.1).

Многочисленны сведения о получении зеленого пигмента в результате стирания ярь-медянки с уксусом в чистом виде или с дополнительными компонентами, например, с уксусом и луковым соком (Прилож. 1; 14.1), с уксусом или с шафраном¹. (Прилож. 1; 15.1).

К числу наиболее подробных наставлений по превращению голубой яри в зеленую с помощью уксуса относится "Указ о всяких промыслах" конца XVII в. из Устьсысольского сборника, известный по многим более поздним спискам (включая рукописи 2-й половины следующего столетия):

"Ин указ. Возми уксусу доброго ренсково и вылей на камень гладкой. И возми яри, и три на камени. И ты увидишь, на уксусе будет зелено. А захошь того зеление, и ты возми немного шафрану, да подпусти. И пиши кистью или пером, по чему хошь". (Прилож. 1; 15.2-15.2.6).

Рекомендации стирать ярь-медянку с уксусом известны с древнейшего времени (впервые они приводятся в "Естественной истории" Плиния). Химический смысл этого процесса заключается в следующем. При взаимодействии меди с уксусом (уксусной кислотой) образуется основная уксуснокислая медь. Если ее растворить в уксусной кислоте, то спустя некоторое время начнется кристаллизация другой уксусной соли — нейтрального ацетата меди, в результате вместо исходного голубого соединения получается зеленое. Иногда в русских рецептах вместо уксуса рекомендуется применять квасцы. С этой же целью использовали, по-видимому, и коровью желчь, имеющую слабокислую реакцию, в силу чего действие ее на ярь-медянку могло быть аналогичным уксусу².

Если стирание ярь-медянки с уксусом и с рассмотренными выше другими компонентами было вызвано необходимостью изменения цвета, то стирание со скипидаром превращало ее уже в совершенно новое химическое соединение.

В "Указе о всяких промыслах" конца XVII в. из Устьсысольского сборника эта рекомендация записана следующим образом:

"Указ, как ярь растворити. Возми скипидару, да влей на камень. Да на нем три ярь, во весь день, чтоб утерлась мелко и раствори на искусе^а, и ты возми кисть или перо, и пиши по бумаге, что хошь". (Прилож. 1; 16.1).

¹ Существуют многочисленные наставления, согласно которым рекомендовалось стирать ярь-медянку только с шафраном. В этом случае речь идет о механическом соединении синего и желтого пигментов для получения зеленой смеси.

² Возможно, правда, что желчь использовалась так же, как шафран.

^a Сл. читать — на усусе, как в других списках этой редакции. Статья этой редакции известна еще в пяти списках (Прилож. 1; 16.1.2-16.1.6).

При соединении меди со смоляными фракциями, содержащимися в скипидаре, получали красивую лессировочную краску, или прозрачный зеленый лак, известный в литературе под названием "медный резинат" и использовавшийся в классической живописи для завершающих прописок по другим зеленым (например, по глаукониту, ярь-медянке или малахиту). Медный резинат нашел широчайшее применение в русской иконописи XVII в. и декоративно-прикладном искусстве XVII-XVIII вв., в частности, при расписывании позолоченных и покрытых серебром изделий.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ДРЕВНЕРУССКОЙ ЖИВОПИСИ

Моделирование русской рецептуры

Рассмотрев все основные группы рецептов, вошедших в состав наставлений по приготовлению пигментов на основе меди, объединяемых в русских письменных источниках одним понятием — ярь-медянка, необходимо, наконец, разобраться в том, что же получали русские мастера в результате своей деятельности.

В основу эксперимента был положен метод, заключающийся, с одной стороны, в моделировании рецептов, а с другой — в сопоставлении результатов с аналитическими данными, полученными в процессе исследования конкретных произведений древнерусской живописи. Сущность метода моделирования технологии приготовления пигментов заключалась в точном следовании указаниям, содержащимся в рецептах. Такой подход в изучении технологии древнерусской живописи никем ранее не применялся.

Методы исследования и аппаратура

Изучение медных пигментов в красочных слоях произведений древнерусской живописи проводилось по методике, разработанной в Лаборатории физико-химических исследований ГосНИИ реставрации. Эта методика, предусматривающая применение комплекса аналитических методов, позволяет получить объективную информацию о составе исследуемого вещества¹.

¹ Подробно о каждом из этих методов см. учебное пособие "Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи" // Под редакцией Ю.И. Гренберга. М., 1987.

Наш опыт работы по определению пигментов, представляющих собой соединения меди, показывает, что простейшими аналитическими методами — микроскопическими, микрохимическим качественным и эмиссионным спектральными анализами — ограничиться невозможно. Эти методы позволяют получить важную и полезную информацию, но они могут применяться только на первом этапе исследования при идентификации пигментов этого класса.

Учитывая то обстоятельство, что многие медные соединения, использовавшиеся в живописи, близки по химическому составу (например, атакамит, паратакамит и калюметит или лангит, познякит и брошантит), непременным условием их точной идентификации является применение методов структурного анализа. Для кристаллических веществ — это метод рентгеновской дифракции, имеющий различные приборные варианты: рентгеновские аппараты с фоторегистрацией (метод Дебая-Шеррера) и рентгеновские дифрактометры, фиксирующие характеристическое рентгеновское излучение на бумаге; электронная микроскопия и электронный микрозонд, имеющие приставки с рентгеновской микродифракцией.

Рентгеноаморфные и изотропные соединения, например, медный резинат, определяются с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Этот метод, наряду с рентгеновской дифракцией, используется также и для кристаллических веществ¹.

Для выяснения состава соединений, образующихся при воспроизведении древнерусских рецептов, нами применялись следующие аналитические методы.

1. Микроскопические:

а) в простом отраженном свете, увеличение 25^x, микроскоп МБС-2; б) в проходящем поляризованном свете, увеличение 360^x, микроскоп ПОЛАМ Р-112.

2. Микрохимический качественный анализ.

3. Рентгенофазовый анализ, рентгеновский аппарат УРС 2,0, U 38 кв, I 20 ма, Си-излучение, экспозиция 12-18 часов.

4. ИК-спектроскопия, спектрометр Specord-71R, 600-4000 см⁻¹.

¹ Для сопоставления рентгенометрических данных, получаемых при исследовании того или иного пигмента, пользуются рентгенометрической карточкой Американского общества по испытанию материалов (ASTM). Для работы с ИК-спектрами служат таблицы Horst Moenke. Mineralspektren // Berlin, 1966.

Моделирование рецептов

Все проанализированные источники разбиты на следующие технологические группы, объединенные одним и тем же набором исходных ингредиентов, воздействующих на медь:

1. Творог, сол., мед (р.кп. 1.2-1.2.5).
2. Кислое молоко, творог, белила (р.кп. 5.1-5.1.9).
3. Дрожжи, мед (р.кп. 8.1-8.3).
4. Творог, пресное молоко, купорос (р.кп. 2.1-2.1.18).
5. Уксус (р.кп. 11.1).
6. Кислое молоко, творог (р.кп. 4.1-4.1.5; 4.2-4.2.1; 3.1, 3.2).
7. Кислое молоко, творог, винный уксус (р.кп. 6.1-6.1.5; 7.1).
8. Нашатырь (р.кп. 9.1-9.3).
9. Горох, вода (р.кп. 10.1).

Техника проведения экспериментов

Эксперименты по реконструкции рецептов осуществлялись следующим образом.

В стеклянный бюкс помещали небольшой кусочек медной пластины или стружки и добавляли все перечисленные в рецептах компоненты. По рецепту 8.1 (группа 3) медные стружки укреплялись с обратной стороны крышки бюкса так, чтобы они находились над смесью дрожжей с медом. Для экспериментов использовали уксус в виде уксусной кислоты разной концентрации (концентрированная и разбавленная 1:2, 1:5, 1:10); натуральное коровье молоко; творог; натуральный пчелиный мед; свиные белила; хлористый аммоний (нашатырь).

Все рецепты предполагают помещение реакционного сосуда в тепло — на солнце, в теплое место, в навоз, где благодаря брожению, достигаются температуры от 50° С и выше. Это тепло необходимо для осуществления реакций, либо для их ускорения. В наших экспериментах бюксы, в которых находилась реакционная смесь, помещались в термощкаф, где устанавливалась температура от 60 до 70° С.

Результаты

В ходе работы проведено моделирование всех 9 основных технологических вариантов получения зеленых медных пигментов.

В результате по рецептам, предписывающим использование молока и молочных продуктов (группы 2, 4, 6, 7; р.кп. 2.1-2.1.18;

3.1, 3.2; 4.1-4.1.5; 4.2-4.2.1; 5.1-5.1.9; 6.1-6.1.5; 7.1) были получены сложные смеси, состоящие из различных органических соединений, голубовато-зеленая окраска которых обусловлена присутствием иона меди Cu (II). Помимо этой смеси солей жирных кислот и белков — продуктов взаимодействия меди и различных органических соединений, образующихся в результате скисания молока, получается и уксуснокислая соль меди, так называемая ярь-медянка. Это подтвердили результаты исследования постоянного препарата в проходящем поляризованном свете сине-зеленых кристаллических частиц, извлеченных из изотропной массы конечных продуктов. Цвет кристаллов, интерференционная окраска в скрещенных николях, а также ярко-выраженный плеохронизм позволяют считать, что при взаимодействии молока с медью на одной из стадий этого сложного химического процесса (в данном случае по истечении двух месяцев) образуется ацетат меди — основная ярь-медянка¹. Количество этого пигмента по отношению к общей массе продуктов, образующихся в процессе скисания молока, незначительно (отдельные частицы).

По рецепту группы 1 (р.кп. 1.2-1.2.5) не получилось никаких синих или зеленых соединений меди.

Согласно другой группе рецептов — 3,5 (р.кп. 8.1-8.3; 11.1) образуются уксуснокислые соли меди (ацетаты): на первой стадии — основные соли, а по прошествии некоторого времени (приблизительно через 2-3 недели) — нейтральный ацетат меди, или нейтральная ярь-медянка.

В соответствии с оригинальными русскими рецептами замена уксуса смесью дрожжей с медом приводит к образованию уксусной кислоты, которая взаимодействует с медью (это отмечено и в западноевропейских рецептах).

Рецепты группы 8 предлагают для приготовления яри использовать нашатырь (хлористый аммоний) (р.кп. 9.1-9.3), позволяющий получить хлорид меди (атакамита) и еще одно кристаллическое соединение меди, состав которого не удалось идентифицировать.

По рецепту, рекомендующему воздействовать на медь продуктами брожения гороха — группа 9 (р.кп. 10.1), не было получено никаких медных соединений.

¹ Полученный пигмент исследовался также методом ИК-спектроскопии (Прилож. 2, табл. 1, с. 127).

Выводы

В результате экспериментального воспроизведения древнерусских рецептов установлено следующее.

1. Оригинальный русский способ получения так называемых ярей, т.е. зеленых медных пигментов, путем воздействия молока на медь на одной из стадий сложного химического процесса скисания молока приводит к образованию незначительного количества уксуснокислой меди, которую очень непросто выделить и очистить от смеси продуктов распада молока (солей белков, жиров и других органических соединений). Полученное зеленое соединение представляет собой ацетат меди (ярь-медянку), а не лактат (молочно-кислую медь).

Образовавшееся количество ярь-медянки по отношению к общей массе конечных продуктов столь невелико, что использовать такой малопродуктивный способ не имеет смысла.

2. Более предпочтительно воздействие на медь смесью дрожжей с медом. Этот чисто русский способ не имеет аналогов в западноевропейской практике получения ацетатов меди. Выделившаяся в результате брожения дрожжей и меда уксусная кислота реагирует с медью, образуя основную ярь-медянку (Прилож. 2; табл. 2, с. 127), ничем не отличающуюся от ярь-медянки, получающуюся по западным рецептам с использованием винного уксуса.

3. Применение нашатыря, т.е. хлористого аммония, вызывает образование основного хлорида меди, известного в минералогии под названием атакамита (Прилож. 2; табл. 2, с. 128).

4. Взаимодействие упоминаемого в некоторых рецептах горюха с медью не приводит к образованию зеленых соединений.

Чтобы понять, применялись ли на практике пигменты, получаемые всеми перечисленными в рецептах способами, необходимо сравнить данные идентификации медных пигментов в древнерусской живописи с составом пигментов, приготовленных в результате воспроизведения старых рецептов.

Анализ приведенных в таблице 4 данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Различные соединения меди использовались в живописи книжных миниатюр, несколько реже — в иконописи и практически совсем не встречаются в красочных слоях настенной живописи, за исключением церкви Рождества Богородицы Фе-

рапонтова монастыря¹. Это не относится к азуриту — синему основному карбонату меди, широко применявшемуся древнерусскими художниками во всех без исключения видах живописи.

2. В иконописи, помимо азурита, достаточно часто применялись малахит (как натуральный, так и искусственный), медный резинат, ярь-медянка.

3. Несмотря на бытовавшее представление, до конца XVII в. ярь-медянка и ее производное — медный резинат — использовались не часто. Но с конца XVII в., и особенно в XVIII в., медный резинат начинает широко применяться в иконописи в качестве лессировочной краски по металлическим подложкам (золоту и серебру).

4. Атакамит (основной хлорид меди) обнаружен в зеленой краске на иконе XVI в. Но это единственный, известный на сегодняшний день факт использования этого пигмента в станковой темперной живописи.

5. Не совсем ясно, какие еще пигменты — соединения меди, кроме азурита, встречающегося в красочных слоях многих исследованных М.М. Наумовой книжных миниатюр XI-XV вв., за исключением Евангелия Хитрово XV в., где вообще нет медных пигментов, использовались русскими живописцами. В служебнике Варлаама Хутынского XII в., например, соединение меди не идентифицировано; в хронике Георгия Амартола XV в. зеленый пигмент разложился настолько, что невозможно точно определить его состав: по присутствию ионов Cu^{2+} установлена лишь его принадлежность к медным соединениям. В Сильвестрове сборнике XIV в. зеленый красочный слой состоит из смеси искусственного малахита, азурита и еще одного медного пигмента, который предположительно можно считать минералом каледонитом. Очевидно, таким образом, что для живописи книжных миниатюр характерно большее разнообразие медных пигментов, чем для иконописи.

6. В настенных древнерусских росписях медные пигменты, за исключением азурита (натурального, а начиная с XVII в. — искусственного), практически не применялись. Единственный зеленый пигмент, использовавшийся в настенной живописи, — глауконит. Это подтверждают наши исследования, не выявив-

¹ К сожалению, не сохранилось древнерусских памятников конца XV — начала XVI вв., поэтому трудно судить об исключительности феррапонтовских росписей.

шие в стенописях большого числа древнерусских памятников зеленых медных пигментов¹.

Исключение составляют настенные росписи собора Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря, где обнаружены три искусственных медных минерала (малахит, познякит и атакамит) и один натуральный — псевдомалахит. При исследовании настенных росписей XVIII в. также были выявлены зеленые медные пигменты: атакамит (Богоявленский собор Авраамовского монастыря в Ростове) и калюметит (Спасо-Преображенский собор Соловецкого монастыря).

Следует подчеркнуть, что вопреки данным, приведенным А.В. Виннером [8], нами ни в одном памятнике с настенной живописью ни разу не были идентифицированы уксуснокислые соли меди (ярь-медянка).

7. Молочнокислая соль меди до сих пор не обнаружена в красочных слоях ни одного произведения древнерусской живописи.

Использование природных и искусственных медных пигментов в древнерусской живописи.

Проведенное моделирование древнерусской рецептуры медных пигментов позволило установить, что ассортимент получаемых химических соединений не ограничивался только уксуснокислой медью. Но при этом возникли и другие вопросы: каковы были зеленые медные пигменты, обнаруженные в живописных произведениях, были ли среди них искусственные соединения?

По данным зарубежных исследователей целый ряд природных минералов меди, не упоминавшихся в каких-либо письменных источниках античности, средневековья или Возрождения, использовался художниками в качестве пигментов до конца XVII в.

¹ Новгород: Софийский собор, XII в.; церковь Спаса на Нередице, XII в.; Николо-Дворищенский собор, XII в. (археологические фрагменты); Георгиевский собор Юрьева монастыря, XII в.; церковь Спаса на Ильине, XIV в.; церковь Федора Стратилата, XIV в.; церковь Спаса на Ковалеве, XIV вв.; церковь Сергия, XV в.; церковь Симеона Богоприимца, XV-XVIII вв.; Троицкий собор Клопского монастыря, XVII в.; Ростов Великий, церковь Иоанна Богослова, XVII в.; Владимир, Успенский собор, XV в.; Ярославль, церковь Ильи Пророка, XVII в.; Москва: Успенский собор Кремля, XV — начало XVI вв.; Спасский собор Новоспасского монастыря, XVII в., а также памятники средневековой Армении (Татевский монастырь, XII в., церковь Рождества Богоматери в Ахтале, XIII в.; Киранц, XIII в.), церковь Успения Богородицы XVII в. в с. Арбанаси (Болгария).

До недавних пор представления об использовании в древнерусской живописи синих и зеленых медных пигментов, как правило, не выходили за рамки обычных суждений, о которых говорилось выше. Поэтому совершенно неожиданными оказались результаты исследования настенных росписей, исполненных Дионисием с артелью живописцев в соборе Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря (начало XVI в.) [29, 31]. Живопись храма издавна привлекала к себе внимание необычностью сине-зеленой гаммы. Этим объясняется появление различных гипотез о ее особенностях.

Впервые о технике ферапонтовских росписей писал в 1911 г. В.Г. Георгиевский [9]. Однако более известна работа Н.М. Чернышева [75], который считал, что Дионисий использовал пигменты, получаемые путем перетирания местных галек и глин. Эта точка зрения нашла поддержку у историков искусства, а позднее была развита геологами В.Н. Голубовым и Л.П. Галдобониной [10], полагавшими, что Дионисий мог применять также местный малахит, и, возможно, — вивианит (синий фосфат железа).

Реставрации живописи ферапонтовского храма, которая проводилась с 1981 г. специалистами ГосНИИР, впервые в отечественной практике предшествовало всестороннее исследование красочного слоя.

Полученные результаты опровергли прежние представления о составе применявшихся при расписывании собора материалов, в том числе синих и зеленых пигментов [29, 103]. Исследованиями М.М. Наумовой было впервые установлено, что в соборе Рождества Богородицы, использовались искусственные малахит, познякит, атакамит, а также натуральный псевдомалахит¹. Такого количества медных пигментов не содержат росписи ни одного из памятников западноевропейской живописи. Нет подобного разнообразия и в древнерусской иконописи, где чаще всего встречается натуральный и искусственный малахит и отмечен единичный факт использования атакамита в иконе

¹ Псевдомалахит — природный минерал $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ — внешне очень похож на малахит, чем объясняется его название, но имеет иной химический состав. Никогда ранее этот минерал в древнерусской живописи не идентифицировался. В зарубежных работах сообщается об обнаружении псевдомалахита в красках рукописей XI–XVI вв. [120], а также в красочном слое триптиха из Шварценберга [112]. По мнению автора статьи, псевдомалахит происходит из близлежащего месторождения в Шварцвальде.

XVI в.¹. В настенных росписях русских памятников XVIII в. автором были идентифицированы также атакамит и калюметит (Прилож. 3, табл. 4).

Искусственные пигменты из меди и проблемы их идентификации

Вопрос о том, являются ли медные соединения, использовавшиеся в живописи, природными минералами или они получены химическим путем, до сих пор оставался открытым. Несмотря на то, что уже сегодня известны диагностические признаки, отличающие некоторые искусственные медные пигменты от приготовленных из природного сырья, многие исследователи ограничиваются, как правило, лишь идентификацией состава пигмента, не рассматривая проблему его происхождения. Вместе с тем установление природы пигмента (или способа его получения) объясняет происходящее со временем изменение колорита живописи, а также значительно расширяет наши знания в области истории технологии живописи. Это позволяет не только судить о хронологических рамках применения того или иного пигмента, но и решить ряд принципиальных историко-искусствоведческих проблем, связанных с технологической экспертизой, а в конечном счете — и с атрибуцией произведений живописи.

Некоторые исследователи не исключают возможности образования в красочном слое различных медных соединений в результате изменения малахита под действием атмосферы или света [120]. По мнению других, обнаруживаемый в иллуминированных рукописях искусственный малахит мог появиться в результате взаимодействия ацетата меди (ярь-медянки) с мелом, которым предварительно обрабатывали пергамент [110]. Все эти специалисты полагают, что изначально взятый природный минерал — малахит или азурит — под воздействием различных факторов превращается в другое соединение меди, так что при исследовании красочного слоя анализу подвергаются уже вторичные соединения. Поскольку же факторы воздействия могут быть различными, это объясняет многообразие медных пигментов.

Наша многолетняя практика в области изучения материалов, использовавшихся в живописи, дает основание высказать ряд замечаний по этому вопросу.

Применение синтезированных соединений меди в живописи началось в глубокой древности. Медь — благодатный металл,

¹ Существует не подтвержденное пока предположение об использовании в иконах познякита, но не как индивидуального пигмента, а в виде примеси к искусственному малахиту [31].

дающий возможность легко, без особых затрат получить целую гамму сине-зеленых соединений, которые хорошо сочетаются с различными связующими, дешевы и не нуждаются в трудоемкой переработке, неизбежной при извлечении окрашенных частиц из минеральной породы.

Большинство зарубежных исследователей считают, что различные медные соединения стали применяться живописцами, начиная с XI в. Нами зеленые хлориды меди обнаружены на керамических черепках IV в. н.э. из раскопок в Средней Азии. Это по большей части малораспространенные в природе минералы, а в отдельных случаях просто редкие. Поэтому не случайно предположение о том, что в большинстве случаев использовались не минералы, а синтетические пигменты.

К сожалению, письменные источники содержат описание способов приготовления далеко не всех соединений, идентифицированных в произведениях живописи. Сохранившиеся рукописи ничего не сообщают о приготовлении искусственного азурита, пигмента, нашедшего широкое применение как в европейской, так и в русской станковой и настенной живописи, что подтверждается многочисленными исследованиями. Нигде нет сведений о рецептах получения малахита и познякита, хотя и эти пигменты имели не только минеральное происхождение.

Для того, чтобы диагностировать искусственный пигмент, необходимо выделить признаки, по которым можно отличить природный минерал от искусственного. Анализ пигментов проводится с использованием методов, определяющих его состав и кристаллическую структуру, но природный минерал и его искусственный аналог имеют один и тот же химический состав и кристаллическую решетку.

Впервые существенное различие между искусственным и природным пигментом (на примере сначала малахита, а затем и азурита) было обнаружено при сравнении их под микроскопом в проходящем поляризованном свете. Оказалось, что частицы искусственных соединений существенно отличаются от природных. Для того, чтобы стать пигментом, минерал должен быть тщательно измельчен. В результате такой процедуры его частицы приобретают вид осколков разного размера с преимущественными для каждого минерала очертаниями, что связано с определенным габитусом¹ кристалла. Синтетические пигменты, получаемые осаждением из раствора, выпадают в виде осадков, в которых частицы имеют одинаковую форму и близки по раз-

¹ Габитус -- наружный вид кристаллов, определяемый преобладающим развитием граней тех или иных простых форм.

мерам. Степень дисперсности таких осадков достаточно высока (5-10 мкм).

Как показало наше исследование осадков, полученных при приготовлении медных пигментов, ряд характерных особенностей можно без труда выявить и с помощью обычного светового микроскопа при увеличении 400х: у азурита, малахита и швейнфуртской зеленой образуются частицы сферической формы или сферолиты¹.

Для малахита, в отличие от азурита и швейнфуртской зеленой, характерно наличие черного креста в скрещенных николях, пересекающего каждую частицу, а для познякита — сростки монокристаллов, образующих сложные геометрические формы.

Существенной разницы в форме частиц природного и искусственного пигмента атакамита не выявлено. Возможно, его получали не осаждением из раствора, а выращиванием кристаллов на поверхности медных пластин, посыпанных солью и помещенных в уксуснокислую среду, как это описано у Теофила.

В процессе изучения западноевропейской станковой живописи нами был идентифицирован минерал познякит — основной сульфат меди $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$ с примесью натурального малахита. Он был обнаружен методом рентгеновской дифракции в зеленых красочных слоях картины итальянского художника XVI в. Аньолю ди Бронзино "Святое семейство" из собрания Музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина (Прилож. 2; табл. 2, с. 129) [90].

Когда впервые в практике изучения настенной живописи — ферапонтовских росписей — был открыт познякит, удивила необычная форма его частиц и возник вопрос о его происхождении.

Пигментные частицы познякита и малахита итальянской картины имеют все признаки природных минералов. Использование столь редкого минерала² в качестве пигмента можно объяснить следующим образом. В природе познякит образуется в зоне окисления медных руд, там же, где происходит образование малахита. Этим, по-видимому, объясняется их совместное присутствие в красочных слоях картины. Вероятно, познякит в данном случае использовался как малахит, который в итальян-

¹ Скругленные, оплывшие края частиц характерны и для искусственного ультрамарина. Хотя они и не являются сферолитами, их форма существенно отличается от формы частиц природного минерала, дающего при истирании стекловидные осколки с острыми краями.

² Познякит — очень редкий минерал; впервые в природе обнаружен в 1967 г. Е.Н. Нефедовым в зоне окисления вольфрамовых месторождений в Центральном Казахстане [26].

ской живописи этого времени широко применялся в качестве зеленого пигмента.

Сравнительное изучение кристаллов природного минерала¹ и познякита из красочного слоя росписей Дионисия позволило сделать вывод об искусственном происхождении последнего. Е.Л. Рихтер [112] также полагает, что основные сульфаты меди, такие как познякит и брошантит, могли быть получены искусственным путем, хотя минерал брошантит, встречающийся в зонах окисления медных руд часто наряду с малахитом, широко распространен в природе.

В качестве пигментов использовались не только сульфаты, но и хлориды меди. Так, в росписях Дионисия в смеси с искусственным малахитом был обнаружен основной хлорид меди — атакамит. Природный атакамит образуется в зонах окисления медных месторождений в засушливых местностях; на территории бывшего СССР он является минералогической редкостью. Как пигмент атакамит был выявлен в красочных слоях рукописи XIV в. (Прилож. 3, табл. 5, с. 135), русской иконы XVI в. и на географических картах [104] (Прилож. 3, табл. 4, с. 133).

В зарубежных и отечественных трудах об атакамите обычно сообщалось в связи с перерождением пигментов в настенных росписях (в Кахрие-Джами [89], в австрийских храмах [92], а также в русской церкви Иоанна Богослова [47]). В работе Е.Л. Рихтера [112] приводятся сведения об атакамите как пигменте в различных произведениях живописи XI-XIII вв., но поскольку большая их часть находится вблизи Балтийского моря, не исключено, по мнению автора, что атакамит образовался в результате изменения азурита.

Здесь уместно остановиться на одном небезынтересном, до конца еще не выясненном явлении, связанном с изменением колорита настенной живописи. Общеизвестны изменения красочного слоя под воздействием пожаров, когда желтые охры становятся коричневыми, а изображения напоминают негативы, где на темном фоне четко вырисовываются детали лиц, написанные известковыми белилами (живопись рубежа XVII-XVIII вв. в соборе новгородского Знаменского монастыря). Известны случаи превращения синего азурита в черный оксид меди (черные "пробела") на фигурах в алтаре церкви Федора Стратилата в Новгороде.

¹ Образец природного минерала был нам любезно предоставлен В.П. Постниковой; он был обнаружен ею на месторождении Фестивальное в Восточной Сибири; публикация с данными исследования — в Докладах АН СССР. М. 1981. Т. 256. 5. С. 1221-1224.

Наш опыт исследования материалов живописи показывает, что процессы, связанные с химическим изменением пигментов возможны, но происходят они, в основном, в настенной живописи, где постепенно превращение свинцовых белил и свинцового сурика в темно-коричневый оксид свинца вызывается воздействием бактериальных агентов [36]. Подобные изменения произошли в красочных слоях настенных росписей ряда памятников (церкви XVII в. — Иоанна Богослова в Ростове [47] и Успения Богородицы в с. Арбанаси (Болгария), грузинский пещерный храм XIII в. [19], а также храм VII в. в Татевском монастыре и церковь XIII в. в Киранце (Армения).

В таких случаях измененные участки красочного слоя представляют собой округлые пятна. Разрушение первоначального пигмента идет как вширь, так и в глубину слоя. Красочный слой уже не представляет собой однородную композицию: здесь можно обнаружить участки, состоящие только из свинцовых белил или диоксида свинца, либо — из смеси того и другого. Таким образом, исчезают равномерная цветовая окраска и однородность состава.

Для нас особый интерес представляет так называемое превращение азурита в малахит.

Азурит — единственный синий медный пигмент, как природный, так и искусственный, широко распространенный в русской настенной живописи. Нам неизвестен ни один памятник, где бы натуральный азурит со временем изменил свой цвет. Иное дело — искусственный азурит. Он обнаружен в настенных росписях церкви Иоанна Богослова в Ростовском Кремле, в росписи барабана Спасского собора Новоспасского монастыря в Москве, во многих иконах этого времени [47, 104] (Прилож. 3, табл. 4, с. 132).

Необходимо отметить, что искусственный азурит действительно не стабилен в настенной живописи: очень часто участки живописи, выполненные этим пигментом, покрываются зелеными пятнами. Превращение азурита в зеленое медное соединение было подмечено давно, но до тех пор, пока не был установлен его состав, бытовало ошибочное мнение, что азурит превращается в малахит. Такой точки зрения придерживался итальянский химик С. Аугусти, считавший, что на фресках Чимабуэ в Ассизи (Италия) азурит превратился в малахит и что вообще нет ни одной итальянской церкви, где бы этого не произошло [89].

У подавляющего большинства отечественных реставраторов настенной живописи, а также у некоторых специалистов в области изучения техники живописи сложилось ошибочное пред-

ставление о том, что присутствие в красочных слоях росписей малахита является результатом перерождения азурита. Так объясняют наличие малахита в росписях Дионисия геолог В. Голубов и химик Ю. Кукс [11, с. 58-59]¹. Однако подобные высказывания были основаны на чисто визуальных оценках².

Впервые легенда о превращении азурита в малахит была опровергнута в статье Геттенса, где рассматривается единственный случай перехода азурита в хлорид меди — паратакамит [87]. Исследованиями готических настенных росписей на территории Австрии [92] и настенной живописи церкви Иоанна Богослова в Ростове [47] зеленые пятна на красочных слоях, состоящих из азурита, были идентифицированы соответственно как паратакамит и атакамит. Причина этих превращений до сих пор не выяснена. Австрийские ученые объясняют такие изменения присутствием поваренной соли (NaCl) в штукатурном растворе, наносившемся под живопись. В росписях церкви Иоанна Богослова ионы хлора в штукатурном растворе не обнаружены, однако это не спасло голубые участки живописи от превращения в зеленые. Так как изменение искусственного азурита зарегистрировано только в настенных росписях, некоторые исследователи решили, что основным фактором, вызывающим подобное явление, служит воздействие внешней атмосферы. Ряд зарубежных авторов связывают превращение азурита в атакамит в росписях памятников, находящихся вблизи моря, с воздействием соленого морского воздуха [92, 112]. В станковых произведениях, где живопись защищена слоем покровного лака, а частицы пигмента окружены связующим, искусственный азурит не претерпевает таких изменений.

Ни в одной из зарубежных работ, сообщающих об изменениях азурита, не отмечено главное: превращению азурита в

¹ Основной мифа о превращении азурита в малахит является автоматический перенос процессов, протекающих в природе, на красочный слой, нанесенный на поверхность стены. Действительно, в процессе формирования этих минералов (а часто они залегают вместе) условия таковы, что термодинамически благоприятнее образование малахита, а не азурита. Вероятно, отсюда и объяснение природы зеленых пятен на голубых красочных слоях некоторых памятников стремлением неустойчивого азурита перейти в более стабильное соединение — малахит (Vink B.W. Stability Relations of Malachite and Azurite // *Mineralogic Magazine*. 1986. V. 50. 355. P. 41-47).

² Нет ничего удивительного в такой точке зрения, так как даже в "Курсе неорганической химии" 1972 г. говорится: "На влажном воздухе он (азурит) превращается постепенно в зеленый малахит, что препятствует применению его в качестве краски" [60, с. 388].

атакамит подвержен только искусственный пигмент. По нашему убеждению, изменения, происходящие с искусственным азуритом, объясняются способом его приготовления [47]. Так, согласно технологии получения азурита, подробно описанной в XIX в. Н.И. Лавровым [28], в качестве исходного продукта берут раствор хлорида меди CuCl_2 , приливают известковое молоко, образовавшийся осадок промывают, полученную массу оставляют на некоторое время стоять на воздухе, причем она под действием углекислого газа воздуха отчасти переходит в углекислую соль. В конечном продукте какое-то количество хлорид-ионов, не удаленных после промывки, впоследствии, по-видимому, и приводит к смещению химического равновесия в сторону образования менее растворимого основного хлорида меди — $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Чтобы ответить еще на один вопрос, можно ли получить искусственным путем медные пигменты, обнаруженные в росписях Дионисия, нами был осуществлен их синтез. Нужно было установить, как синтезировались эти пигменты: каждый в отдельности и затем смешивались, либо сразу же получалась смесь желаемого зеленого тона; какова форма частиц синтетически полученных продуктов в каждом конкретном случае и насколько она соответствует форме частиц аналогичных пигментов исследуемого красочного слоя.

Получение познякита

Синтетический познякит был впервые получен в Лаборатории осадочных пород Института литосферы АН СССР [51]. В основу наших экспериментов положена методика синтеза, представленная в данной работе (Прилож. 2, табл. 3).

Познякит был синтезирован нами при добавлении в сернокислый раствор меди (медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) бикарбоната натрия (порошка питьевой соды NaHCO_3). Полученный в близнеutrальных (слабокислых) растворах познякит был представлен пластинчатыми кристаллами ромбической и псевдогексагональной формы и в меньшей степени — сложными двойниками и тройниками правильной гексагональной формы, в которых при скрещенных николях (в поляризационном микроскопе) выявлялись разновременно гаснущие сектора. Минерал окрашен в ярко-голубой цвет; под микроскопом он выглядит слабо окрашенным с едва заметным плеохроизмом и слабой анизотропией. Оптические свойства и кристаллическая структура искусственного и природного познякита идентичны.

Получение малахита

В качестве исходного раствора, как и в предыдущем случае, использовался сернокислый раствор меди, к которому добавлялся бикарбонат натрия либо в виде порошка, либо в виде раствора. Исходные компоненты брались в таких количествах, чтобы соотношение бикарбонат-иона к сульфат-иону было больше трех. В этом случае происходило выпадение изумрудно-зеленого осадка. Осадок исследовался микроскопически и рентгенографически (Прилож. 2, табл. 2) и был идентифицирован как малахит.

В сравнении с природным малахитом, для которого характерны коротко- и длиннопризматические, игольчатые кристаллы, синтетический пигмент представлен сферолитами — сферическими образованиями, состоящими из тончайших волокон кристаллического вещества, радиально расположенных вокруг некоторого центра. При скрещенных николях сферолиты дают широкий, расплывчатый черный крест.

Совместное осаждение познякита и малахита.

В ходе эксперимента была поставлена серия опытов, отличающихся соотношением исходных ингредиентов — медного купороса и соды. В результате было установлено, что с увеличением соотношения бикарбонат-ионов и сульфат-ионов (по сравнению с таким же соотношением при получении чистого познякита) вместе с познякитом начинается осаждение и малахита (а при соотношении этих ионов больше трех, как было сказано выше, в осадок выпадает только малахит).

Таким образом, становится очевидным, что познякит и малахит могут быть получены не только в виде индивидуальных соединений, но возможно и их совместное осаждение.

Получение атакамита и совместное осаждение атакамита с малахитом

В основу синтеза положена методика, описанная в работе Л.П. Листойвой и А.А. Рябининой [32]. Для совместного осаждения атакамита и малахита в раствор медного купороса добавлялся порошок поваренной соли; с помощью раствора едкого натра создавалась щелочная среда, а затем всыпалась питьевая сода; осадок отфильтровывался через несколько суток, высушивался и исследовался под микроскопом. Полученный осадок представлял собой двухкомпонентную смесь: атакамит в виде

зеленых частиц со слабой анизотропией и малахит в виде мелких сферолитов с высокой интерференционной окраской [103].

Эксперименты показали, что искусственные медные пигменты, идентифицированные в настенных росписях церкви Рождества Богородицы, можно получить, имея в своем распоряжении медный купорос, питьевую соду и поваренную соль. Меняя соотношение исходных компонентов и создавая необходимую для получения того или иного пигмента кислотность среды, можно синтезировать либо индивидуальные соединения, либо их смеси. Такие возможности, видимо, были известны древнерусским мастерам, поскольку в ферапонтовских росписях для создания разных оттенков голубого и зеленого цвета использовались как чистые пигменты, так и их смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы и техника древнерусской живописи всегда привлекали внимание исследователей. В качестве первоисточника сведений о технологии древнерусской живописи, начиная с XIX в., служили рукописные книги — иконописные подлинники, мастерственники и т.п. Специалисты, в той или иной степени, касавшиеся материальных аспектов при изучении древнерусской живописи, черпали всю информацию из письменных источников и практики иконописцев XIX в. Однако эта информация не была однозначной, так как содержание рецептов интерпретировалось, а следовательно, носило субъективный характер. Такое положение вещей сохранялось до тех пор, пока не стало очевидным, что без применения современных естественнонаучных методов исследования невозможно решить насущные проблемы как в области реставрации, так и в области истории искусства, атрибуции, экспертизы и, тем более, в области истории технологии живописи.

Благодаря внедрению этих методов в сферу, долгое время считавшуюся прерогативой исключительно гуманитарных наук, совершенно изменилось представление о технике древнерусской настенной живописи как чисто фресковой. Сегодня известно, что иконописцы писали не только чистыми красками, но и широко применяли комбинации различных пигментов. Выяснилось, что некоторые пигменты, постоянно упоминавшиеся в письменных источниках, древнерусскими художниками никогда не использовались, зато были обнаружены другие, о которых ранее ничего не было известно. Так, в частности, произошло с росписями Дионисия — легенда о гальках оказалась только легендой, но в результате научного исследования был установлен факт использования новых, ранее не известных в древнерусской живописи медных пигментов.

Сопоставление рецептов и идентифицированных в произведениях живописи пигментов, показало, что изучение одних только письменных источников не позволяет составить представление обо всем многообразии материалов живописи. Но и одного экспериментального воспроизведения старых рецептов для это-

го недостаточно. Только комплексное исследование, включая анализ образцов пигментов, взятых непосредственно из красочного слоя, дает основание для достоверных выводов о составе материалов живописи и ее технологии.

При анализе русских рецептов было установлено, что некоторые из них имеют непосредственную связь с западноевропейской технологией, в то время как другие содержат описание чисто русских, никогда не использовавшихся в западноевропейской практике способов получения медных пигментов.

Большое разнообразие русских наставлений с указаниями, как приготовить "яри", казалось бы, могло свидетельствовать о многообразии медных пигментов. Однако моделирование рецептов позволило выяснить, что во всех случаях получалось только два основных соединения — ацетат меди и хлорид меди, т. е. ярь-медянка и атакамит. При этом оказалось, что большинство вариантов получения "ярей", предлагающих в качестве исходных реагентов молочные продукты, приводят в итоге к образованию не молочнокислой, а уксуснокислой меди, причем загрязненной большим количеством побочных продуктов.

Более совершенный способ получения этого пигмента, представленный всего лишь четырьмя рецептами, — использование не молочных продуктов, а смеси дрожжей с медом. Он позволяет получить чистый ацетат меди — ярь-медянку, ничем не отличающуюся от пигмента, приготовленного по западноевропейской рецептуре.

Вполне вероятно, что несмотря на обилие рецептов, способ получения ярь-медянки из молока, не нашел практического применения. Аналитические данные подтверждают это предположение: ярь-медянка до XVII в. довольно редко применялась в станковой живописи (иконописи) и, вопреки существующей точке зрения, никогда не применялась в настенной живописи. Использование этого пигмента в книжной миниатюре отрицательно повлияло на сохранность ее основы (бумаги, пергамента). В иконописи XVII-XVIII вв. ярь-медянка и медный резинат получили уже значительное распространение. Это особенно характерно для медного резината — зеленого лака, который наносился по золотой и серебряной подготовке.

Исследование большого числа произведений древнерусской живописи выявило не известное ранее разнообразие медных пигментов, способы получения которых не нашли отражения в дошедших до нас письменных источниках. Так, помимо использовавшихся в живописи таких натуральных материалов, как азурит и малахит, впервые был установлен факт использования других медных минералов — калометита, псевдомалахита, а

также искусственных медных пигментов — азурита, малахита, атакамита и познякита.

Одновременно экспериментально подтвердилась гипотеза об искусственном происхождении целого ряда медных пигментов. Синтезирование искусственных малахита, атакамита и познякита привело к образованию соединений, абсолютно идентичных пигментам, обнаруживаемым при исследовании конкретных красочных слоев произведений древнерусской живописи. Выяснилось также, что постепенное изменение цвета широко использовавшегося в настенной живописи азурита (переход в зеленый цвет) происходит только с искусственным пигментом, что связано с технологией его получения.

Таким образом, естественнонаучный подход к изучению письменных источников и произведений живописи позволил критически пересмотреть сложившиеся традиционные представления, открыть неизвестные ранее факты.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Работа над русской рецептурой началась в ходе составления "Свода письменных источников по технике живописи, книжному делу и художественному ремеслу" [13]. Предметом рассмотрения стали около 70 технических статей (указов, уставов) в списках XVII — первой половины XIX вв., извлеченных из 50 рукописей (раздел I). Кроме того, из этих же и некоторых других рукописей того же времени рассмотрено около тридцати статей, посвященных последующему использованию медных солей для приготовления из них красок (раздел II). Собранный материал был систематизирован, интерпретирован и вошел в состав "Свода".

Все привлеченные рецепты разбиты на основные технологические группы. Определяющим при этом служило указание на основные используемые реагенты, воздействующие на медь в процессе получения пигментов.

В состав каждой классификационной группы рецептов включены все характерные для нее наставления одной или нескольких редакций. При этом для статей каждой редакции выбрано одно, как правило, наиболее раннее или наиболее полное наставление, текст которого приводится полностью. Указания на разночтения и интерпретация отдельных мест текста каждой устанавливающей и всех других статей данной редакции содержатся в соответствующих разделах основного текста, либо в примечаниях.

Все устанавливающие статьи публикуются полностью по тексту оригиналов, без каких-либо купюр, с указанием на листы рукописи. При этом в текст введена современная пунктуация — точка и запятая, делающая более понятным его смысл; ошибочное разделение или слитное написание отдельных слов исправлено. Все тексты воспроизведены с сохранением орфографии оригинала, но с упрощением графики.

Всем рукописям, использованным в настоящей работе, дано их традиционное название, либо, если такового нет, они названы по имени их бывших владельцев или современных хранилищ, как это принято в "Своде"¹.

¹ Подробное описание каждой упомянутой в Приложении рукописи см. в "Своде".

I. Получение медных пигментов действием на медь различных агентов

1. Получение ярь-медянки, действуя на медь творогом, солью и медом

1.1 Дубининский иконописный подлинник. 2-я четв. XVII в. НРБ ОР. Собр. ОЛДП. 0.21. 8^о. 355 л. "Свод", ркп. 27 [14].

л. 336. Аще хоцещи ярь ставити. Возми сыр козелей молодой, как бы ис творила. Да против четвертоя сыра меду пресного. Да положи в медяно судно. Да покрый медью же. И поставь в глуи на солнце на две и на три недели. И будет ярь.

1.2. Леопардовский сборник технических наставлений с "Типиком" епископа Нектария. Нач. XVIII в. ЦНБ НАН. ДА/212-Л (муз. № 797). 8^о. 88 л. "Свод", ркп. 83 [19].

Рукопись целиком состоит из технических наставлений нач. XVIII в. (л. 1-65) и "Типика" епископа Нектария 1599 г. (л. 66-87). л. 8 об. Указ, како составити ярь. Возми сыр козей молодой ис творила. Да против четверти сыра соли. Да против четверти сыра меду пресного. И положи в медной сосуд, и наклади меди. И покрой медью же. И поставь сосуд на солнце в зной на три недели.

Публикуя этот рецепт, В. Щавинский ошибочно приписывает его Нектарию.

В этой редакции статья известна по следующим рукописям:

1.2.1. Кулишинский иконописный подлинник. Последняя четв. XVII в. ГИМ ОР. Собр. Уварова. № 847. 4^о. 69 л. "Свод", ркп. 56 [24].

л. 64. Указ, как ставити ярь.

1.2.2. Ростовский сборник "Рецепты о разных составах". Последняя треть XVIII в. НРБ. Собр. Титова. № 4736. 8^о. 142 л. "Свод", ркп. 132 [72].

л. 24. Как ставить ярь.

1.2.3. Барсовское "Сказание о всяких промыслах и указы о иконном мастерстве..." 2-я пол. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Барсова. 2210. 4^о. 24 л. "Свод", ркп. 118 [27].

л. 9. О том же. Возми сыр козей молодой...

1.2.4. Русско-украинский составной сборник смешанного содержания. Конец XVII в. НРБ. Собр. Толстого. О. XVII. 142. 4^о. 393 л. "Свод", ркп. 66 [150-б].

л. 290. Козловой молодой сыр...

1.2.5. Щукинский сборник "Указы о разных статиях, составы в красках, в золоте и в чернилах и како их составляти..." Конец XVII — нач. XVIII вв. ГИМ ОР. Собр. Щукина. № 795. 8^о. 145 л. "Свод", ркп. 72 [150-б].

л. 130. Козловой молодой сыр...

Текст идентичен рукописи 1.2.4.

2. Получение ярь-медянки, действуя на медь пресным молоком и творцом в присутствии медного купороса

- 2.1. *Музейский отрывок из иконописного подлинника. 2-я четв. XVII в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 1933. 8^о. "Свод", ркп. 25 [11].*
л. 3. Как ставить ярь. Возми горшек медной, да сыра четверть, да молока пресново безмен, да купоросу. И положи в горшек. И покрой покрывшкою медною, и запечатай тестом. И положи на печь на две недели. Да мечи куски меди там в горшек.
В этой редакции статья известна по следующим рукописям:
- 2.1.1. *Мезенский текст технического содержания. Сер. XVII в. ИРЛИ ДРХ. Собр. Мезенское. № 93. 16^о. 8 л. "Свод", ркп. 31 [5].*
л. 4. Устав, как ставить ярь.
- 2.1.2. *Архивский сборник о разных составах. 1675 г. РГАДА. Ф. 181. № 925/1491. 4^о. 26 л. "Свод", ркп. 37 [4].*
л. 4 об. Составити ярь.
В тексте другим почерком сделаны вставки, заимствованные из наставлений редакции статей рукописи группы 1.2.4: после указания на молоко сказано: "да листу венишного и травы зеленые", а в конце текста добавлено — "или окал вымешать. А сушить исподволь".
- 2.1.3. *Музейский сборник смешанного содержания. 3-я четв. XVII в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 2651. 4^о. 235 л. "Свод", ркп. 39 [111].*
л. 228. Указ, как ярь ставить.
- 2.1.4. *Черновский иконописный подлинник. 2-я пол. XVII в. СОИРИ. Ф. 238. ОП. 1. № 159. 8^о. 123 л. Технические тексты 2-й пол. XVII в. (л. 103 об.-110) и 1-ой пол. XVIII в. (л. 120-121). "Свод", ркп. 46 [11].*
л. 120. Как составить ярь.
- 2.1.5. *Забелинский сборник технических наставлений. Конец XVII в. ГИМ ОР. Собр. Забелина. № 450. 8^о. 25 л. "Свод", ркп. 65 [9].*
л. 3 об. Составити ярь.
- 2.1.6. *Невеженский иконописный сборник. Конец XVII в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 2126. 8^о. 199 л. "Свод", ркп. 67 [33].*
л. 145. Составити ярь.
- 2.1.7. *Мезенский иконописный подлинник. Конец XVII в. БРАН. 45.10.1. 8^о. 139 л. "Свод", ркп. 69 [1].*
л. 121. Составити ярь.
- 2.1.8. *Щукинский сборник "Указы о разных статиах..." Конец XVII — нач. XVIII вв. См. ркп. 1.2.5.*
л. 9. О составлении яри.
- 2.1.9. *Музейный иконописный подлинник. 1-я четв. XVIII в. РГБ ОР. Ф. 178. № 4235. 4^о. 81 л. "Свод", ркп. 87 [10].*
л. 70. Ярь как делать.
- 2.1.10. *Мельниковский лечебник со сборником технических наставлений. 2-я четверть XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Забелина. № 248. 4^о. 109 л. "Свод", ркп. 91 [63].*
л. 61 об. Как ставити ярь.

- 2.1.11. *Забелинский сборник с лечебником и техническими наставлениями. Сэр. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Забелина. № 518. 8^о. 165 л. "Свод", ркп. 95 [73].*
л. 32. Как составить ярь.
- 2.1.12. *Большаковский Лечебник к составлению лекарств. 1767 г. РГБ ОР. Ф. 37. № 24. 1^о. 364 л. "Свод", ркп. 104 [26].*
л. 305 об. Состав ярь.
- 2.1.13. *Яковлевский иконописный подлинник. 3-я четв. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 3532. 4^о. 115 л. "Свод", ркп. 110 [1].*
л. 24. Составить ярь.
- 2.1.14. *Матвеевский иконописный подлинник. Последняя четв. XVIII в. РГБ ОР. Ф. 209. № 411. 4^о. 106 л. "Свод", ркп. 136 [3].*
л. 60 об. Указ, как становить ярь.
- 2.1.15. *Воротиловский сборник технических наставлений. Конец XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 2698. 8^о. 94 л. "Свод", ркп. 141 [7, 35 А].*
л. 5. об. Составити ярь.
л. 68. Как составлнвать ярь.
- 2.1.16. *Азарковский иконописный подлинник. 1811 г. ИРЛИ ДРХ. Собр. Амосова-Богдановой. № 42. 4^о. 77 л. "Свод", ркп. 150 [20].*
л. 68. Указ, как ярь составить.
- 2.1.17. *Севастьяновский иконописный подлинник. Нач. XIX в. РГБ. Ф. 270 (собр. Севастьянова). N 33. 8^о. 322 л. "Свод", ркп. 151 [29].*
л. 301. Указ, как становить ярь.
- 2.1.18. *Погодинский иконописный подлинник. 2-ая четв. XIX в. НРБ. Собр. Позодина. N 1931. 4^о. 288 л. "Свод", ркп. 152 [4].*
л. 265 об. Указ как составить ярь.

3. Получение ярь-медянки, действуя на медь кислым молоком

- 3.1. *Софийский иконописный подлинник. Последняя четв. XVII в. НРБ. Софийское собр. N 1524. 8^о. 92 л. "Свод", ркп. 53 [1].*
л. 81. Указ, как ярь составить. Молока кислово твороженово положить в сосуд медьной красныя меди нелуженыя. Да класти утиски медные же в то молоко. И запечатав, поставити в тепло на 12 дней или и больше. И розпечатав, выняв, засушити. Станет ярь.
- 3.2. *Никитинский иконописный подлинник. 3-я четв. XVIII в. НРБ. Собр. Титова. № 900. 4^о. 256 л. "Свод", ркп. 114 [218].*
л. 133 об. О яри медянке. Ярь медянку делать. Возми котел медной и вымажь кислым молоком. И не замай недели три. И станет ярь.

4. Получение ярь-медянки, действуя на медь кислым молоком и творогом

- 4.1. *Музейский сборник смешанногo содержания. 3-я четв. XVII в. См. ркп. 2.1.3.*
л. 218 об. О яри. Поставить судно медное и влити молока кислого и крохи сыра кислого. И смочи с молоком. И будет ярь.

В этой же редакции статья известна по следующим рукописям:

4.1.1. Черновский иконописный подлинник. 2-я пол. XVII в. Технические статьи приписаны в 1-й пол. XVIII в. См. ркп. 2.1.4.

л. 120 об. О яри.

4.1.2. Мельниковский лечебник со сборником технических наставлений. 2-я четв. XVIII в. См. ркп. 1.1.10.

л. 51 об. Яри поставити.

4.1.3. Забелинский сборник с лечебником и техническими наставлениями. Сер. XVIII в. См. ркп. 1.1.11.

л. 16. О яри.

4.1.4. Востриковский сборник статей по пробирному делу. 2-я пол. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Вострикова. № 92. 8^о. 69 л. "Свод", ркп. 121 [26].

л. 65 об. Состав яри.

4.1.5. Воротиловский сборник технических наставлений. Конец XVIII в. См. ркп. 2.1.15.

л. 75 об. О яри, отчего она составляетца.

4.2. Русско-украинский составной сборник смешанного содержания. Конец XVII в. См. ркп. 1.2.4.

л. 290. Отрины котельные чистые с кислым молоком и з гнилым сыром поставь на 3 месяца.

В этой редакции статья известна по рукописи:

4.2.1. Щукинский сборник "Указы о разных статиях..." Конец XVII — нач. XVIII вв. См. ркп. 1.2.5.

л. 130 об. Отрины котелные медные...

5. Получение ярь-медянки, действуя на медь кислым молоком и творогом в присутствии свинцовых белил

5.1. Дубининский иконописный подлинник. 2-я четв. XVII в. См. ркп. 1.1 л. 336 об. Инако ярь ставити. Судно медно налей кислого молока и крохи сыра вся и крохи белильные. Да смочи кислым молоком. И будет ярь.

В этой же редакции статья известна по следующим рукописям:

5.1.1. Коломятинский сборник энциклопедического состава. 60-е гг. XVII в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 2803. 8^о. 220 л. "Свод", ркп. 35 [8].

л. 189 об. Указ како ярь ставить.

5.1.2. Кулишинский иконописный подлинник. Последняя четв. XVII в. См. ркп. 1.2.1.

л. 64. Указ как ставить ярь.

5.1.3. Русско-украинский составной сборник смешанного содержания. Конец XVII в. См. ркп. 1.2.4.

л. 290. В судно медное налей кислова млека...

5.1.4. Щукинский сборник "Указы о разных статиях..." Конец XVII — нач. XVIII вв. См. ркп. 1.2.5.

л. 130. О составлении яри.

- 5.1.5. *Степановский сборник энциклопедического содержания с иконописным подлинником. Конец XVII — нач. XVIII вв. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 3813. 8^о. 525 л. "Свод", ркп. 74 [4].*
л. 28 об. Указ, как ярь ставити.
- 5.1.6. *Леонардовский сборник технических наставлений с "Типиком" епископа Нектария. Начало XVIII в. См. ркп. 1.2.*
л. 8 об. Указ о том же. Как составить ярь.
- 5.1.7. *Музейный сборник смешанного содержания. Между 1762 и 1796 гг. ГИМ ОПИ. Ф. 440. № 1157. 8^о. 94 л. "Свод", ркп. 105 [49]. л. 90. Ярь ставить.*
- 5.1.8. *Барсовское "Сказание о всяких промыслах..." 2-я пол. XVIII в. См. ркп. 1.2.3.*
л. 9. О том же указ. [Како ярь составлять].
- 5.1.9. *Ростовский сборник "Рецепты о разных составах". Последняя треть XVIII в. См. ркп. 1.2.2.*
л. 24. Как составить ярь.
- 6. Получение ярь-медянки, действуя на медь кислым молоком, творогом и винным уксусом**
- 6.1. *Устьсысольский сборник "Указ о всяких промыслах и о рукоделиях..." Конец XVII в. НРБ. Собр. Толстого. Q. XIII. 10. 4^о. 16 л. "Свод", ркп. 64 [56]*
л. 11. Указ ярь составить. Возми молока кислово, творогу, положи в медной сосуд. Медным же и покрой. Да тут же клади медные всякие обломки или медных окал. Да тут же класти листу виничного или травы зеленые. Да держать месяц. А смотреть в месяце четырижды и вымешивать... А держать в тепле на пече. А сушить испотиха, в тепле ж.
В этой же редакции статья известна по следующим рукописям:
- 6.1.1. *Леонардовский сборник технических наставлений с "Типиком" епископа Нектария. Конец XVII — нач. XVIII вв. См. ркп. 1.2.*
л. 8. Указ како ярь составливати.
- 6.1.2. *Васильчевский составной сборник с иконописным подлинником. Последняя четв. XVII в. — 1-я пол. XVIII в. и 1-я пол. XIX в. Технические наставления в списке XVIII в. РГБ ОР. Ф. 178. № 3342. 4^о. 185 л. "Свод", ркп. 57 [14].*
л. 144. Указ, как ярь составить.
- 6.1.3. *Барсовское "Сказание о всяких промыслах..." 2-я пол. XVIII в. См. ркп. 1.2.3.*
л. 9. Указ, како ярь составлять.
- 6.1.4. *Барсовский сборник смешанного содержания с указами "О составах на разные мастерства". 2-я пол. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Барсова. № 2209. 4^о. 140 л. "Свод", ркп. 119 [102].*
л. 59. О яри медянке.
- 6.1.5. *Ростовский сборник "Рецепты о разных составах. Последняя треть XVIII в. См. ркп. 1.2.2.*
л. 13. Указ как ярь составливати.

7. Получение ярь-медянки, действуя на медь кислым молоком, творогом и "изюмными ветками"

7.1. Вениаминовский "Лечебник скотский". 1790 г. ИРЛИ ДРХ. Собр. Перетца. № 407. 4^о. 93 л. "Свод", ркп. 139 [9].

л. 78 об. Ярь составить. Взять молока кислова, что слово творог, и положить в судно зеленые меди. Да истереть пилою медных обломков, и пересыпать тот творог, и по местам прокладывать, чтобы пронела для зелени. А перекладывать изюмными ветками. И поставь в тепло на печь, на двенадцать суток. И выняв ис того судна, суши из воли, а не вдруг. А как станешь сушить вкруте, и она почарнеет.

8. Получение ярь-медянки, действуя на медь дрожжами и медом

8.1. Дубининский иконописный подлинник. 2-я четв. XVII в. См. ркп. 1.1.

л. 337. А инако [ярь ставить]. Бити медь тонко, да ставити как. Резати полосы, ширина им по три персты. И сверти в трубку медь, как бы ся не стыкася вместо. И влити в кадку држжей и подложити медом пресным. Сколко свинцу, а меду вполю. И решедку поставити под нее выше дрожжей. Медены крушки те ставити на решетку стойма, и покрый, гораздно утуши, чтобы дух не вышел.

8.2. Шукинский сборник "Указ о разных статиах..." Конец XVII — нач. XVIII вв. См. ркп. 1.2.5.

л. 130. О багру. Бити медь и резать на полосы, на 3 перста. В трубки медь, чтобы согнулася. Влить дрождей в кадь, положить медом пресным. И покрой гораздо, чтобы дух не прошел. Не замай месяца 4 или пять.

Название статьи ошибочно. Наставление несомненно восходит к протографу Дубининского подлинника, однако дает дополнительное указание на время выдерживания меди для ее полного окисления.

В этой же редакции статья известна еще по одной рукописи:

8.2.1. Русско-украинский составной сборник смешанного содержания. Конец XVII в. См. ркп. 1.2.4.

л. 290. Бити медь и резать на полосы...

8.3. Музейный сборник смешанного содержания. Между 1762 и 1796 гг. См. ркп. 5.1.7.

Наиболее сокращенная редакция статьи протографа Дубининского подлинника. л. 90. Инако [ярь ставит]. Бей медья толко до-става^а, как белила^б на дрозжах. Да снимай тако ж.

^{а-а} Сл. читать — тонко, да ставь.

^б Т. е. так, как "ставят", т.е. приготавливают свинцовые белила, о чем сообщается в этой же рукописи на л. 89. Белило составлять. Свинец толки на камени и резати на полосья ширина три перста. А верти в крушки свинец, чтоб не слилося вместо. И влити в кадь дрозжей, положить с медом пресным. Аще свинцу два безмена, и ты положи безмен меду преснова. И решетку по-

ставь выше дрозжей. И свинец, крушки те, ставь на решетку стоймя и покрой гораздо, чтоб дух не выпустить нимало.

9. Приготовление ярь-медянки, действуя на медь нашатырем

9.1. *Прохладный вертоград Каспарского. 2-я пол. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Щукина. № 488. 4^о. 85 л. "Свод", ркп. 122. Статья в "Своде" опущена.*

л. 76 об. Как составлять ярь медянку. Взять меди лому, которая была б избита тонко, и положить в медной котел. И на оную медь налить розваренным нашатырем так, чтоб оную медь по-няло. И варить довольное число по тех мест, пока ржа зеленая оную медь съест, и оная медянка солиотца. И будет ярь.

9.2. *Титовский иконописный подлинник. Конец XVII — 2-я пол. XVIII вв. Публикуемая статья относится к концу XVII в. НРБ. Собр. Титова. № 1759. 8^о. 220 л. "Свод", ркп. 76 [3].*

л. 179. Состав, как ярь ставить. Возми левкасу фунт, да положи в горшек. Да воды фунт, меди полфунта жеребьями, ртути 2 золотника. Да поставити и замазать. 12 суток и как минет, ино посмотри. На правом поле листа более мелким почерком приписано: крушинных ягод, нашатырю.

9.3. *Музейный иконописный подлинник. 1-я четв. XVIII в. См. ркп. 2.1.9*

л. 68 об. О яри состав. Фунт меди красной терти, 3 четверти нашатырю, 12 золотников финивша^а зеленово, вина горячего чарка копеешная, молока козья 2 ковшы тверских. Сложить все в сосуд медной, запечатать накрепко. Поставити в назем^б на 6 недель. Спустя 3 недели посмотри и помешивать оттоле по вся недели.

^а Сл. читать — финифти.

^б Т.е. в навоз.

10. Получение ярь-медянки, действуя на медь моченым горохом

10.1. *Софийский иконописный подлинник. Последняя четв. XVII в. См. ркп. 3.1.*

л. 81 об. О празелени. Взяти гороху да мочити 5 дни и больши, да истолчи. Да по тому же составляти с медью.

11. Получение ярь-медянки классическим способом, действуя на медь уксусом

11.1. *Орфеевское описание минералов, руд и камней. Сер. XVII в. РГБ ОР. ф. 173. 11. № 34. 4^о. 268 л. "Свод", ркп. 32 [1-10].*

В составе сборника статьи, заимствованные составителем протографа из сочинений Аристотеля, Диоскурида, Плиния Старшего, Галена, Солина, Серапиона, Авиценны, Альберта Великого и других авторов древнего мира и средневековья.

л. 29. Возми сосуд, чтоб и сверх и со дна равен был. И влей в него уксусу злого. И подвеси на батошкых над уксусом чистого скваме ерис сси прова. А до уксусу бы ся не доткнуло. И тот сосуд затыкай, чтоб дух из него не вышел. А на десятой день тот

сосуд открой. И от тоя меди, что иней прильнет, отсколбн. И то есть еруго ерис, сиречь ржавчина медяная.

Иная статья. Коим обычаем делаем есвириде. Емли сосуд медян и наполняй уксусом. И покрой его, и закутай гораздо векома медяным же. И тако то постонт десять ден и потом раскрой. И что прилнет к меди, и то скреби. И то есть есвириде.

^a В данном случае — покрывшей, крышкой; вообще — блюдо, поднос.

Третья же статья. Емли медь и разбей ея тонко в куски. И привяжи ея на батошки, повеси ея в сосуде, который исполнен уксусу, чтоб до укосу не досягнуло. И закутай гораздо. И тако постонт 10 ден. А на десятой день откутай. И что к меди прилнет, то отскреби. И то есть вириде ерис.

л. 29. об. Иным же статьяем. Емли отирки медяные и смешай с уксусом добрым. И то мешай по 10 на всяк день. А то твори не по колико ден, доспеется на дне груди. И то выми. И то есть вириде ерис.

И то есть есвириде, кои на меди, ссядется. И то есть ржавина медяная. А того родится немного.

Некоего же находят в ямах, где медь копают. И тот есть бел или черн, а тот есть добр. И промеж тех всех ярей, та ярь всех лутчи, кою из земли копают. А потом такую от меди скоблим.

В помещенном на л. 27 об. Глоссарии сказано:

Вириде ерис и ерис еруго по латыни, ярь или ржавчина медная по-русски.

II. Последующая обработка полученных ацетатов меди для использования их в качестве пигментов

12. Перетирают ярь-медянку с разными добавками

12.1. "Титик" епископа Нектария 1599 г. Список нач. XVIII в. См. ркп. 1.2.

л. 84. Указ, како ярь творити. Ярь творити на квасцах. Ярь творити на желчи коровьи. Ярь творити на уксусе на сильном. Ярь творити на масле льняном. Ярь творити на олифе житко. Ярь творити на патоке. А все преже терти краски на камени гораздо. Статья известна в этой редакции по рукописи:

12.1.2. Кулцинский иконописный подлинник. Последняя четв. XVII в. См. ркп. 1.2.1.

л. 65 об. Ярь творить...

13. Перетирают ярь-медянку с квасцами

13.1. Толстовский иконописный подлинник. 3-я четв. XVII в. НРБ. Собр. Толстого. XVII. 37. 4^o. 201. "Свод", ркп. 40 [2 А].

л. 141. О яри. Ярь терти с квасцами на камени, зелено ставится. А буде цветно надобе писать, и тою составною ярию пиши по

белу хоть с чернильными трафками. Будет гораздо цветно и трафки испод яри видети будет. А буде захошь, и ты и выолифи. Статья известна в этой редакции по рукописям:

13.1.1. *Устюжский иконописный подлинник. 3-я четв. XVII в. ГИМ ОР. Собр. Уварова. № 495. 4^о. 176 л. "Свод", ркп. 42 [2 А].*
л. 168 об. О составе яри.

13.1.2. *Забелинская тетрадь технических наставлений. Сер. XIX в. ГИМ ОР. Собр. Забелина. № 671. 1^о. 12 л. "Свод", ркп. 156 [2].*
л. 2. О яри.

14. Перетирать ярь-медянку с уксусом и луком

14.1. *Музейский лицевой иконописный подлинник с Соборником. Конец XVII – нач. XVIII вв. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 4167. 16^о. 249 л. "Свод", ркп. 75 [8].*

л. 230. А ярь твори медянку. Как поспеет лук саженец, стрелок купи, да наскобли, да скрозь плат процеди. Да три ярь на соку. Да прибавь уксусу маленко, да засуши. А как станешь творить ярь, и ты прибавь маленко яичко свежее.

Статья известна в этой редакции по рукописям:

14.1.2. *Ивановский иконописный подлинник. 2-я пол. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Уварова. № 1043. 4^о. 168 + IV л. "Свод", ркп. 129 [8].*
л. 150. А ярь твори меденку.

14.1.3. *Лихачевский иконописный подлинник. Конец XVIII в. СОИРИ. Ф. 238 Оп. 1. № 184. 8^о. 165 л. "Свод", ркп. 142 [8].*
л. 151. А ярь твори медянку.

14.1.4. *Вифанский сборник выписок об иконописцах. 2-я пол. XIX в. РГБ ОР. Ф 556. № 85. 4^о. 23 + III л. "Свод", ркп. 161 [8].*
л. 8. а ярь твори медянку.

14.1.5. *Музейский иконописный подлинник. Конец XIX в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 3772. 4^о. 160 л. "Свод", ркп. 162 [6].*
л. 128. А ярь твори меденку.

15. Перетирать ярь-медянку с уксусом и шафраном

15.1. *Архивский сборник о разных составах. 1675 г. См ркп. 2.1.2.*
Приписано на полях в конце XVII – нач. XVIII вв.

л. 4 об. Составити ярь. А творити ярь на уксусе, и пиши по бумаге. И приложишь шафрану, и то будет зеленее.

15.2. *Устььсьольский сборник "Указ о всяких промыслах..." Конец XVII в. См. ркп. б.1.*

л. 12. Ин указ. Возми уксусу доброго ренсково и вылей на камень гладкой. И возми яри, и три на камени. И ты увидишь, на уксусе будет зелено. А захочешь того зеление, и ты возми немного шафрану, да подпусти. И пиши кистью или пером, по чему хошь.

Статья известна в этой редакции по рукописям:

15.2.1. *Леопардовский сборник технических наставлений... Нач. XVIII в. См. ркп. 1.2.*
л. 21. Указ, како ярь творити.

- 15.2.3. *Васильчиковский составной сборник с иконописным подлинником. Последняя четв. XVII в. Технические статьи 1-ой пол. XVIII в. См. ркп. 6.1.2.*
л. 144 об. Как ярь творити.
- 15.2.4. *Ростовский сборник "Рецепты о разных составах". Последняя треть XVIII в. См. ркп. 1.2.2.*
л. 15. Как ярь творити.
- 15.2.5. *Музейский иконописный подлинник. 2-я пол. XVIII в. ГИМ ОР. Собр. Музейское. № 2419. 8°. 197 л. "Свод", ркп. 124 [31].*
л. 189. Память как ярь творить.
- 15.2.6. *Барсовское "Сказание о всяких промыслах..." 2-я пол. XVIII в. См. ркп. 1.2.3.*
л. 10. О том же как ярь творить.

16. Стирать со скипидаром и уксусом

- 16.1. *Устьысольский сборник "Указ о всяких промыслах..." Конец XVII в. См. ркп. 6.1.*
л. 12. Указ, как ярь растворити, чтобы не лентяла на бумаге. Возми скипидару, да влей на камень. Да на нем три ярь, во весь день, чтоб утерлась мелко, и раствори на искусе, и ты возми кисть или перо, и пиши по бумаге, что хошь.
Статья известна в этой редакции по рукописям:
- 16.1.2. *Леопардовский сборник технических наставлений. Нач. XVIII в. См. ркп. 1.2.*
л. 21. Указ како ярь творити, чтоб не лентяла з бумаги.
- 16.1.3. *Васильчиковский составной сборник с иконописным подлинником. Последняя четверть XVII в. Технические статьи 1-ой пол. XVIII в. См. ркп. 6.1.2.*
л. 144. Указ как ярь составить.
- 16.1.4. *Музейский иконописный подлинник. 2-я пол. XVIII в. См. ркп. 15.2.5.*
л. 189. Память как ярь творить, что не линяла з бумаги.
- 16.1.5. *Ростовский сборник "Рецепты о разных составах". Последняя треть XVIII в. См. ркп. 1.2.2.*
л. 15. Как ярь творити, чтоб не лентяла з бумаги.
- 16.1.6. *Барсовское "сказание о всяких промыслах..." 2-я пол. XVIII в. См. ркп. 1.2.3.*
л. 9. Указ как ярь творить, чтоб не стиралась з бумаги

Полосы поглощения основной ярь-медянки в см^{-1} (спектрометр "Specord-71R", $4600-700 \text{ см}^{-1}$) Таблица 1

Пигмент, полученный по рецепту 3. 1.	Данные из уч пособия "Технология, исследование и хранение произведенный станковой и настенной живописи". М., 1987. Табл. 12.
3500	3500
300-2900	-
1580	1560
1420	1410
1360	1340
1150	1170
1030	-
1000	1000
690	672

Рентгенометрические данные, полученные по рецептам пигментов¹ Таблица 2

Ярь-медянка нейтральная $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ASTM 14-811		Ярь-медянка, полученная по рецепту 8. 1 (медь + дрожжи + мед)	
I/I ₀	d	I/I ₀	d
100	6.94	с	6.79
50	6.22	-	-
40	5.91	ср	5.92
40	5.80	-	-
40	5.41	-	-
-	-	сл	5.26
30	3.60	ср	3.58
-	-	сл	3.07
-	-	сл	2.54
20	2.30	ср	2.30
-	-	сл	2.01
-	-	сл	1.96
-	-	сл	1.76

¹ Сокращения:

с - сильная линия; сл — слабая; ср — средняя; I/I₀ — относительная интенсивность дифракционных линий; d — межплоскостное расстояние.

Съемка образцов производилась по методу Дебая-Шеррера, аппарат УРС-2,0, Си-излучение. D камеры 54,7 мм. I 18 ма, U 35 кв.

Ярь-медянка, нейтральная $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ASTM 14-811		Ярь-медянка по рецепту 11 (медь + уксус)	
100	6.94	с	6.98
50	6.22	-	-
40	5.91	-	-
40	5.80	-	-
40	5.41	ср	5.42
-	-	сл	4.21
30	3.60	ср	3.65
30	3.54	сл	3.52
-	-	сл	2.58
20	2.30	ср	2.32
-	-	ср	2.24
-	-	сл	1.98
-	-	сл	1.90
Атакамит $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM 29-346		Атакамит по рецепту 9.3 (медь + нашатырь + молоко + вино)	
100	5.40	с	5.36
100	5.00	-	-
100	2.82	с	2.80
100	2.75	-	-
20	2.62	-	-
40	2.52	-	-
100	2.26	с	2.28
40	2.19	ср	2.18
60	2.13	-	-
30	2.03	-	-
40	1.95	-	-
80	1.82	с	1.86
40	1.78	-	-
Познякит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ASTM 20-364		Познякит из красочного слоя картины Бронзино "Святое семейство"	
100	6.94	о.с.	6.90
8	5.25	-	-
4	5.15	-	-
6	4.85	-	-
4	4.77	-	-
2	3.74	-	-
30	3.47	с	3.47
6	3.33	-	-
4	3.23	-	-
2	2.88	-	-
2	2.79	-	-
25	2.70	ср	2.71
16	2.614	-	-
2	2.576	-	-
25	2.42	ср	2.42
12	2.33	-	-
8	2.26	ср	2.25
12	2.018	ср	2.01
6	1.952	ср	1.964
4	1.870	ср	1.85
2	1.734	сл	1.725
4	1.662	-	-
2	1.616	-	-
4	1.585	сл	1.595
10	1.541	сл	1.540

Атакамит $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM		Атакамит, полученный при синтезе	
5.40	100	с	5.26
5.00	100	сл	4.56
2.82	100	сл	2.96
2.75	100	с	2.72
2.62	20	-	-
2.52	40	-	-
2.26	100	с	2.24
2.19	40	-	-
2.13	60	сл	2.01
2.03	30	-	-
1.95	40	-	-
1.82	80	сл	1.88
1.78	40	ср	1.79
1.74	60	-	-
1.71	40	ср	1.69
1.67	40	-	-
1.60	80	-	-
1.56	80	-	-
Малахит $\text{CuCO}_3/\text{Cu}(\text{OH})_2$ ASTM 10-339		Малахит, полученный при синтезе	
12	7.41	-	-
55	5.99	ср	6.00
75	5.06	с	5.08
14	4.70	-	-
85	3.69	с	3.72
18	3.03	сл	3.03
18	2.99	-	-
100	2.86	с	2.87
40	2.82	ср	2.84
45	2.78	-	-
55	2.52	ср	2.53
30	2.48	-	-
Псевдомалахит $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ ASTM 13-28		Псевдомалахит из красочного слоя настенных росписей Дионисия	
100	4.49	с	4.50
50	3.46	ср	3.49
40	3.11	ср	3.08
60	2.44	ср	2.40
70	2.39	с	2.30
60	2.42	-	-
50	2.32	сл	2.27
50	1.73	сл	1.68

Таблица 3

Условия осаждения малахита из раствора медного купороса

№ опыта	Отношение бикарбонат-иона к сульфат-иону $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	Состав осадка
1	1,17	познякит - брошантит
2	1,28	познякит + 10% малахита
3	1,75	познякит + 20% малахита
4	3,51	малахит

Таблица 4

Медные пигменты в различных произведениях древнерусской живописи, идентифицированные в Лаборатории физико-химических исследований ГосНИИР

Название произведения	Время создания	Место нахождения	Пигменты
1	2	3	4
<i>Книжная миниатюра</i>			
Изборник Святослава Служебник Варлаама Хутынского Сильвестров сборник	XI в.	ГИМ	Малахит [42]
	XII в.	ГИМ	Медный пигмент (?)
	XIV в.	РГАДА	Искусственный малахит, азурит, каледонит ¹
Хроника Георгия Амартола Новгородское евангелие Евангелие Хитрово	XIV в.	ГИМ	Зеленый медный пигмент(?), азурит [44]
	сер. XIV в.	ГИМ собрание Хлудова	Азурит [31]
Морозовское евангелие	к. XIV в. - нач. XV в.	РГБ	Не использовались медные пигменты [31]
	к. XIV в. - нач. XV в.	ГММК	Азурит [31]
<i>Иконы</i>			
Спас Златые Власы Мученик Георгий	XIII в.	ГММК	ярь-медянка [77]
	XIV в.	Иконостас Благовещенского собора ГММК	Искусственный малахит [43]
Мученик Дмитрий	XIV в.	Иконостас Благовещенского собора ГММК	Искусственный малахит [43]
Благовещение	нач. XV в.	Иконостас Благовещенского собора ГММК	Натуральный малахит [43]
Успение	нач. XV в.	Иконостас Благовещенского собора ГММК	Натуральный малахит [43]
Никола в житии	нач. XV в.	Успенский собор, ГММК	Ярь-медянка
Иоанн Предтеча	к. XV в.	Успенский собор, КБМ	Искусственный малахит, медный резинат [30, 31]
Апостол Петр	к. XV в.	Успенский собор, КБМ	Искусственный малахит + медный пигмент (?) [30, 31]
Таблетки	XV в.	Софийский собор, Новгород	Искусственный малахит [31]

¹ Идентификация осуществлена сотрудником ИГЕМ РАН А. Моховым

1	2	3	4
Апостол Петр (Дионисий)?	нач. XVI в.	церковь Рождества Богородицы, Ферапонтово	Натуральный малахит [31]
О Тебе радуется (Круг Дионисия)	XVI в.	Успенский собор, ГММК	Натуральный малахит [31]
Иконостас церкви Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря	XVI в.	КБМ	Искусственный малахит, медный пигмент (?) [30, 31]
Иконы круга Дионисия	XVI в.	Успенский собор, ГММК	Натуральный малахит [31]
Великомученица Варвара	XV - начало XVI вв.	Музей, Сергиев Посад	Атакамит [31]
Иов	XVII в.	церковь Большие Вяземы Новодевичьего монастыря, (филиал)	Искусственный азурит [31]
Пророк Захария	XVII в.	церковь Большие Вяземы Новодевичьего монастыря, (филиал)	Искусственный малахит [31]
Иконостас Преображенского собора Спасо-Евфимиевского монастыря (Суздаль)	XVII в.	МИАР	Искусственные азурит и малахит, ярь-медянка, медный резинат [45]
Иконы ярославской школы	XVII-XVIII вв.	Ярославский художественный музей-заповедник	Искусственный азурит
Поствизантийские иконы	XVII в.	ГИМ	Медный резинат, искусственный азурит [49]
Богоматерь с младенцем	XVII в.	ГИМ, № 1234	Искусственный малахит [31]

Настенная живопись

Церковь Рождества Богородицы	нач. XVI в.	Ферапонтовский монастырь	Искусственные малахит, познякит, атакамит; псевдомалахит [29]
Церковь Иоанна Богослова	XVII в.	Ростов Великий, Кремль	Искусственный азурит [47]
Церковь Ильи Пророка	XVII в.	Ярославль	Искусственный азурит
Спасский собор	XVII в.	Новоспасский монастырь, Москва	Искусственный азурит [104]
Богоявленский собор	XVIII в.	Авраамовский монастырь, Ростов Великий	Атакамит [104]
Спасо-Преображенский собор	XVIII в.	Соловецкий монастырь	Калюметит [104]

Таблица 5

Соединения меди в произведениях средневековой книжной миниатюры [104]

1	Евангелие греч., РГБ ф. 270-1а, № 6, пергамент и бумага	1043	Ярь-медянка
2	Альбом вырезанных миниатюр РГБ, Ин. 1678 а) английская миниатюра б) итальянская миниатюра	XIII в. XIV в.	Ярь-медянка Познякит, искусственный малахит
3	Карахисарское евангелие РНБ греч. 105	XIII в.	Ярь-медянка
4	Латинская псалтырь. Ю. Германия, РГАДА, ф. 201, № 172	XIII в.	Атакамит, ярь-медянка
5	Книга сокровищ. Франция, РНБ Fr. F. v. III, 4	XV в.	Ярь-медянка, резинат меди
6	Часослов, Франция, РГБ, ф. 68, п. 437	XV в.	Искусственный малахит, медный пигмент?
7	Акафист Богоматери. ГИМ, греч. 429	XIV в.	Атакамит
8	Евангелие Леона Сапеги. Вильюс-ский Гос. худ. музей, № 9-19-32	XVI в.	Искусственный малахит, отдельные кристаллы натуральных малахита и азурита

Таблица 6

Минералы меди, идентифицированные в различных произведениях живописи

<i>Карбонаты</i>		
1	Азурит натуральный и искусственный	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
2	Малахит натуральный и искусственный	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
3	Розазит	$(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
4	Хальконантронит	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Хлориды</i>		
5	Атакамит	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
6	Паратакамит	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
7	Боталлакит	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
8	Калюметит	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Сульфаты</i>		
9	Антлерит	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
10	Брошантит	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_8$
11	Познякит натуральный и искусственный	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	Лангит	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Нитраты</i>		
13	Герхардит	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$
<i>Фосфаты</i>		
14	Псевдомалахит	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_4$
<i>Сульфато-карбонат меди и свинца</i>		
15	Каледонит	$\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_8$
<i>Арсенат меди и кальция</i>		
16	Тиролит	$\text{Ca}_2\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)(\text{OH})_{10}$
<i>Силикат меди и кальция</i>		
17	Купрореваит искусственный (египетская синяя)	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

СОКРАЩЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ПРИЛОЖЕНИЯХ 1 И 3

БРАН	—	Библиотека Российской Академии наук, Санкт-Петербург.
РГБ ОР	—	Российская Государственная библиотека. Отдел рукописей. Москва.
ГИМ ОР	—	Государственный исторический музей. Отдел рукописей. Москва.
ГИМ ОПИ	—	Государственный исторический музей. Отдел письменных источников. Москва.
РНБ ОР	—	Российская Национальная библиотека. Отдел рукописей. Санкт-Петербург.
ИРЛИ ДРХ	—	Институт русской литературы. Древле-хранилище. Москва.
СОИРИ	—	Санкт-Петербургское отделение Института русской истории.
ЦНБ НАН	—	Центральная научная библиотека Национальной Академии наук Украины. Киев.
РГАДА	—	Российский государственный архив древних актов. Москва.
ГММК	—	Государственные музеи Московского Кремля, Москва.
КБМ	—	Кирилло-Белозерский монастырь. Г. Кириллов Вологодской обл.
МИАР	—	Центральный музей древнерусского искусства и культуры им. А. Рублева. Москва.

1. *Аггеев П.Я.* Краски старых русских иконописцев // Вестник изящных искусств. — М., 1886. Т. 4. № 6. С. 450-464.
2. *Аггеев П.Я.* Старинные руководства по технике живописи // Вестник изящных искусств. — М., 1887. Т. 5. С. 509-526, 540-573.
3. *Арте А.Н., Гольинко Н.З.* Новый способ получения технического ацетата меди // Труды Ленинградского Краснознаменного химико-технологического института. Л., 1940. № 8. С. 140-149.
4. *Бергер Э.* История развития техники масляной живописи. — М., 1961.
5. *Быкова Г.З.* Реставрация энкаустической иконы "Сергий и Вахх" VI-VII вв. // Художественное наследие. Хранение, исследование, реставрация. — М., 1977. № 2(32). С. 124-133.
6. *Витрувий.* Десять книг об архитектуре. М., 1936.
7. Вопросы техники в *Naturalis Historia* Плиния Старшего // Вестник древней истории. — М., 1946. Т. 3. С. 269-339.
8. *Виннер А.В.* Материалы и техника монументально-декоративной живописи. М., 1953.
9. *Георгиевский В.Т.* Фрески Ферапонтова монастыря. СПб, 1911.
10. *Голубов В.Н., Галдобина Л.П.* Краски Дионисия и древний ледник // Природа. — М., 1984. № 1. С. 51-59.
11. *Голубов В.Н., Кукс Ю.М.* Палитра Дионисия // Художник. — М., 1986. № 8. С. 58-60.
12. *Гренберг Ю.И.* Технология станковой живописи. М., 1982.
13. *Гренберг Ю.И.* Свод письменных источников по технике живописи, книжному делу и художественному ремеслу. — СПб., 1995. Т. 1, 2.
14. *Гренберг Ю.И., Писарева С.А.* Настенная живопись древнего Новгорода в аспекте технологического исследования // Художественное наследие. — М., 1991. № 14. С. 53-62.
15. *Гренберг Ю.И., Писарева С.А.* Исследование настенных росписей XII в. в центральном барабане новгородского Софийского собора // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1987. Вып. 6. С. 10-15.
16. *Гренберг Ю.И., Писарева С.А.* Исследование настенной живописи XIII в. церкви Рождества Богоматери в Ахтале // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1987. Вып. 6. С. 6-10.

17. Гренберг Ю.И., Писарева С.А. Настенная живопись церкви Рождества Богоматери в Ахтале в свете технологического исследования // Художественное наследие. — М., 1991. № 14. С. 63-82.
18. Гренберг Ю.И., Окуньков В.С., Иванов В.А., Писарева С.А. Исследование настенных росписей церкви Спаса Преображения на Нередице. (Отчет хранится в ГосНИИР). М., 1988.
19. Днепровская М.Б., Дубик О.Ю. Комплексный анализ пигментов настенных росписей храма Богородицы из Бертубани (Давид-Гареджи, историческая Грузия) // Художественное наследие. — М., 1995. № 16. С. 44-56.
20. Дэвис Дж. Г. Словарь-справочник по молочному хозяйству. М., 1961.
21. Ерминия или наставление в живописном искусстве, написанное неизвестно кем, вскоре после 1566 г. // Труды Киевской духовной академии. — Киев, 1867. № 7. С. 139-165.
22. Ерминия Дионисия Фурноаграфиота // Труды Киевской духовной академии. — Киев, 1868. № 2. С. 269-315.
23. Забелин И.Е. Материалы для истории русской иконописи // Временник имп. Московского общества истории и древностей российских. — М., 1850. Кн. 7. С. 1-128.
24. Забелин И.Е. Материалы для иконописи // Русский художественный архив. — М., 1894. Вып. 2. С. 107-130. Вып. 3. С. 163-175.
25. Киплик Д.И. Техника живописи. М.-Л., 1950. (1-е изд. 1926 г.).
26. Комков А.И., Нефедов Е.Н. Познякит – новый минерал // Записки Всесоюзного минералогического общества. — М., 1967. Вып. 1. С. 58-62.
27. Курц Б.Г. Сочинение Кильбургера о русской торговле в царствование Алексея Михайловича. Киев, 1915. С. 1-83.
28. Лавров Н.И. Описание красок, употребляемых и предложенных для употребления на жидкостях в картинной и декорационной живописи и при окраске зданий. СПб., 1869.
29. Лелекова О.В., Наумова М.М. Исследование красочного слоя росписи Рождественского собора Ферапонтова монастыря // Ферапонтовский сборник. М., 1985. Вып. 1. С. 134-168. М., 1988. — Вып. 2. С. 208-230.
30. Лелекова О.В. Иконостас 1497 г. Успенского собора Кирилло-Белозерского монастыря // — М., 1988. № 11. С. 118-132.
31. Лелекова О.В., Наумова М.М. Исследование материалов и техники темперной живописи (по материалам реставрируемых произведений). (Отчет хранится в ГосНИИР). М., 1985.
32. Листова Л.П., Рябина А.А. Экспериментальное исследование осаждения некоторых соединений меди // Геохимия. — М., 1971. С. 1380-1388.
33. Лукас А. Материалы и ремесленные производства Древнего Египта. М., 1958.
34. Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX в. — М., 1955. Т. 4. С. 103-105; 222-225; 323-329; 437-442; 528-537.

35. Лукьянов П.И. Краски Древней Руси // Природа. — М., 1956. № 11. С. 77.
36. Ляшкова Н.И., Петушкова Ю.П. Микроорганизмы — разрушители памятников архитектуры // Природа. — М., 1988. № 6. С. 31-37.
37. Максимова Т.В., Писарева С.А., Мирошников В.Ю. Художественный метод голландского живописца XVII в. Я. Викторса (по материалам технологического исследования) // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1985. Вып. 8. С. 12-16.
38. Манускрипт Ираклия об искусствах и красках римлян VIII-IX вв. // Сообщения ВЦНИЛКР. — М., 1961. № 4. С. 23-75.
39. Манускрипт Теофила "Записка о разных искусствах" // Сообщения ВЦНИЛКР. — М., 1963. Т. 7. С. 66-195.
40. Маркова В.Э. Картины итальянских мастеров XIV-XVIII вв. из музеев СССР. Советский художник. — М., 1986. С. 76.
41. Наумова М.М. Исследование состава синих и зеленых пигментов некоторых памятников древнерусской темперной живописи и монументальной (XVI в.) методом рентгенофазового анализа // Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. Научный реферативный сборник. — М., 1976. № 2. С. 10-12.
42. Наумова М.М. Пигменты миниатюр Изборника 1073 г. // Древнерусское искусство. — М., 1983. С. 109-112.
43. Наумова М.М. Краски икон Благовещенского иконостаса // Древнерусское искусство. — М., 1985.
44. Наумова М.М. Технологическое исследование миниатюр Хроники Георгия Амартола // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1991. Вып. 4-5. С. 48.
45. Наумова М.М. Исследование красочного слоя праздничного ряда иконостаса Преображенского собора Спасо-Евфимьевского монастыря (XVII в.) // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1991. Вып. 4-5. С. 37.
46. Наумова М.М., Бирштейн В.Я. Сравнение характера красочных слоев и материалов живописи трех энкаустических икон из Киевского музея западного и восточного искусства // Художественное наследие. — М., 1983. № 8(38). С. 150-153.
47. Наумова М.М., Писарева С.А. Исследование красочного слоя росписей XVII в. ц. Иоанна Богослова в Ростове // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1985. Вып. 1. С. 8-9.
48. Наумова М.М. Исследование миниатюр двух греческих рукописей XII в. // Консервация и реставрация музейных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1992. Вып. 6. С. 29.
49. Наумова М.М. Некоторые приемы письма поствизантийских икон // Поствизантийская живопись. Иконы XV-XVIII вв. Каталог. — Афины, 1995. С. 21-23.

50. *Наумова М.М., Писарева С.А.* Какими красками писал Дионисий? // Природа. — М., 1989. № 2. С. 52-61.
51. *Нечипоренко Г.О.* О синтетическом позняките // Записки Всесоюзного минералогического общества. — М., 1971. Вып. 6. Ч. 100. С. 754-756.
52. *Олсуфьев Ю.А.* Краски древнерусской станковой живописи. — М., 1940. Отдел рукописей ГТГ, ф. 18, д. 78.
53. *Петров Н.И.* Типик о церковном и о настенном письме епископа Нектария... // Записки имп. Русского Археологического общества. Труды отделения славянской и русской археологии. — СПб., 1899. Кн. 4. С. 1-52.
54. *Писарева С.А., Наумова М.М., Быкова Г.З.* Зеленые медные пигменты средневековой живописи // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1990. С. 32-36.
55. *Писарева С.А., Киреева В.Н.* Исследование состава красочного слоя в образцах настенных рукописей из Эребуни // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1987. Вып. 6. С. 1-2.
56. *Писарева С.А.* Некоторые технологические особенности голландской и немецкой живописи XVII-XVIII вв. // Художественное наследие. — М., 1991. № 14. С. 35-41.
57. *Писарева С.А.* Данные по составу наполнителей грунтов и пигментов на примере исследования итальянской живописи XVII в. из собрания ГМИИ им А.С. Пушкина // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Экспресс-информ. — М., 1992. Вып. 6. С. 1-16.
58. *Покровский Н.В.* Материалы для истории русского иконописания // Вестник археологии и истории. — СПб., 1904. Вып. 15. С. 111-130.
59. *Приготовление яри-медянки в Монпельере. Краткие известия, собранные из сочинений бывшего академика Фербера* // Технологический журнал. — СПб., 1812. Т. IX. Ч. 3. С. 78-80.
60. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М., 1972.
61. *Рихтер В.* История медицины в России. — М., 1814. Ч. 1. с. 325.
62. *Ровинский Д.А.* Обзорение иконописания в России до конца XVII в. М., 1903.
63. *Ровинский Д.А.* История русских школ иконописания в России до конца XVII в. // Записки имп. Археологического общества. — СПб., 1856. Т. 8. С. 1-126.
64. *Симони П.К.* К истории обихода книгописца, переплетчика и икононого писца при книжном и иконном строении. Материалы для истории книжного дела и иконописи, извлеченные из русских и сербских рукописей и других источников XV-XVIII столетий // Памятники древней письменности и искусства. — СПб., 1906. Т. 161.
65. *Словарь русского языка XI-XVII вв.* — М., 1977. Т. 4.
66. *Снегирев И.М.* Памятники московской древности. М., 1842.
67. *Тепел А.* Химия и физика молока. М., 1979.

68. *Торопов С.А.* Пигменты в древнерусской живописи. Лекция. — М., 1940. Отдел рукописей ГТГ, ф. 18. д. 78.
69. *Успенский А.И.* Царские иконописцы и живописцы XVII в. // Вестник археологии и истории. М., 1906 и 1909. Вып. 17 и 18 // Записки Московского археологического института. — М., 1910, 1913, 1914. Т. 1-3.
70. *Успенский А.И.* Словарь патриарших иконописцев // Записки Московского археологического института. — М., 1917. Т. 30.
71. *Феофраст.* О камнях // Художественное наследие. — М., 1977. № 2 (32). С. 180-193.
72. *Фестер Г.* История химической техники. Харьков. 1938.
73. *Филатов В.В.* Русская станковая темперная живопись. М., 1961.
74. *Ченнино Ченнини.* Книга об искусствах или трактат о живописи. М., 1933.
75. *Чернышев Н.М.* Искусство фрески в Древней Руси. М., 1954.
76. *Щавинский В.А.* Очерки по истории техники живописи и технологии красок в Древней Руси. М.-Л., 1935.
77. *Яковлева А.И.* Три иконы домонгольской эпохи из Музеев Московского Кремля // Художественное наследие. — М., 1980. № 16. С. 31-39.
78. *Banik G.* Discoloration of green copper Pigments in Manuscripts and Works of Graphic Art // Restaurator. — Copenhagen, 1989. V.10. № 2. P. 61-73.
79. *Banik G., Mairinger F., Stachelberger H.* Erscheinungen und Probleme des Kupferfrassens in der Buchmalerei // Restaurator. — München, 1981. № 1-2. S. 71-93.
80. *Doerner M* Malmaterial und seine Verwendung im Bilde. Stuttgart, 1985.
81. *Banik G., Stachelberger H., Mairinger F.* Analytical Investigations of the Problem of "Kupferfrass" in Illuminated Manuscripts // Mikrochimica Acta. — Wien, 1981. № 1. P. 49-55.
82. *Borgini R.* Il Riposo. Milan, 1807.
83. *Ellwanger-Eckel F.* Herstellung und Verwendung künstlicher grüner und blauer Kupferpigmente in der Malerei. Diplomarbeit. Institut für Technologie der Malerei, Staatliche Akademie der Bildenden Künste. — Stuttgart. 1979. № 5. 1-52.
84. *Farnsworth M., Ritchie P.D.* Spectrographic Studies on Ancient Glass // Technical Studies in the Field of the Fine Arts. — Harvard University, 1938. № 6. P. 159.
85. *Feller R.L.* Ruben's the Gerbier Family Technical Examination on the Pigments and Paint Layer.
86. *Gauthier J.* Les acetates et basiques de cuivre // Bull. de L'association francaise pour L'avancement des sciences. — Paris, 1959. P. 62-72.
87. *Gettens R.J., Stout G.L.* A Monument of byzantine Wallpainting — the Method of Constraction // Studits in Conservation. — L., 1958. № 3. P. 107-119.
88. *Gettens R.J., Fitzhugh E.W.* Malachite and green Verditer. // Studies in Conservation. — L., 1974. № 19. P. 2-23.
89. *Gettens R.J., Fitzhugh E.W.* Azurite and blue Verditer // Studies in Conservation. — L., 1966. V. 11. № 2. P. 54-61.

90. Grenberg J.I., Kireeva V.N., Pisareva S.A. Das Gemälde "Die Heilige Familie" von Bronzino // Restauro. — München, 1992. № 3. S. 180-184.
91. Harley R.D. Artists Pigments c. 1600-1835. L., 1970.
92. Kerber G. Studies of blue-green Alterations into Austrian medieval Wall-painting. ICOM. — Madrid, 1972.
93. Kühn H. Grünspan und seine Verwendung in der Malerei // Farbe und Lack. — Hannover, 1964. B. 70. S. 703-711.
94. Kühn H. Verdigris and copper Resinate // Studies in Conservation. — L., 1970. № 15. P. 12-36.
95. Kühn H. Naturwissenschaftliche Untersuchung von Leonardos "Abendmahl" in Santa Marie delle Grazie in Mailand // Maltechnik-Restauro. — München, 1985. № 4. S. 24-51.
96. Laurie A.P. The Pigments and Mediums of the old Masters. L., 1914.
97. Mappae clavicula // Archeologia. 1847. V. 32.
98. Martin E., Eveno M. Contribution to the Study of old green copper Pigments in easel Paintings. 3rd International Conference of Non-Destructive Testing... — Viterbo, 1992. P. 781-791.
99. Merrifield M.-P. Original Treatises, dating from the XIIth to XVIIIth centuries...L., 1967.
100. Muratori L.A. Antiquitates Italical mediavesive dissertationes de moribus ritibus religione... // Mediolani. — 1739. V. 2. P. 364-387.
101. Mühlethaler B., Thissen J. Smalt // Studies in Conservation. — L., 1969. V. 14. № 2. P. 37-44.
102. Naumova M.M., Pisareva S.A. New Data on copper Pigments in Wallpainting. ICOM. — Dresden, 1990. P. 530-533.
103. Naumova M.M., Pisareva S.A., Nechiporenko G.O. Green copper Pigments of old russian Frescoues // Studies in Conservation. — L., 1990. V. 35. № 2. P. 81-88.
104. Naumova M.M., Pisareva S.A. A Note on the Use of blue and green copper Compounds in Paintings. // Studies in Conservation. — L., 1994. V. 39. № 4. P. 277-283.
105. Neumann B. Antike Gläser, ihre Zusammensetzung und Färbung // Zeitschrift für angewandte Chemie. — Berlin, 1925. № 38. S. 776-780, 857-864.
106. Orna M.V., Low M.J.D., Baer N.S. Synthetic blue Pigments: ninth to sixteenth Centuries // Studies in Conservation. — L., 1980. № 25. P. 53-63.
107. Orna M.V., Low M.J.D., Julian M.M. Synthetic blue Pigments: ninth to sixteenth Centuries // Studies in Conservation. — L., 1985. V. 30. № 4. P. 155-160.
108. Лелеков Л.А. Монументальная живопись Передней Азии VI-I тыс. до н.э. // Художественное наследие. — М., 1977. № 3 (33). С. 83-97.
109. Pisareva S.A., Grenberg J.I. Russian 17-18th centuries Production Formulas for blue and green Pigments. ICOM. — Dresden, 1990. P.68-71.
110. Radosavljevic V. Conservation of miniatures. ICOM. Madrid, 1972.

111. Richter E.L., Härlin H. The "Stuttgarter Kartenspiel" — Scientific Examination of the Pigments and Paint Layers of medieval playing Cards // Studies in Conservation. — L., 1976. № 21. P.18-24.
112. Richter E.L. Seltene Pigmente im Mittelalter // Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung. — Worms am Rhein. 1988. H.1. № 2. S. 171-177.
113. Schroeter J. History of Inorganic Copper Pigments // CIBA Review. — Basel, 1958. № 127. P. 11-14.
114. Schweizer F., Mühlethaler B. Einige grüne und blaue Kupferpigmente: Herstellung und Identifikation // Farbe und Lack. — Hannover, 1968. № 7. S.1159-1173.
115. Spurrell F.C.J. Notes on Egyptian colours // The Archaeological Journal. — L., 1895. LII. V. 11. P. 227.
116. Stodulski L., Farrell E., Newman R. Identification of ancient Persian Pigments from Persepolis and Pasargadae // Studies in Conservation. — L., 1984. V. 29. № 3. P. 143-154.
117. Thompson D. De coloribus Naturalia exscripta et collecta Erfurt, Stadtbücherel, M.S.Amplonius, quarto 189 (XIII-XIV century) // Technical Studies. — Harvard University, 1934-1935. V. 3. P. 133-145.
118. Wächter O. De Viride. Destruktive und unschädliche grüne Kupferpigmente in der Buchmalerei // Bibliss. Jg. — 1981. H. 4. № 30. S. 270-284.
119. Wohlfahrt H. Mittelalterliche Pigmente // Maltechnik. München, 1966. S. 65-71.
120. Van't Hul-Ehrreich E.H., Hallebeek P.B. A new Kind of old green copper pigments found. ICOM. — Madrid, 1972. P. 1-9.

С.А. Писарева

Медные пигменты древнерусской живописи

Формат 60×90 / 32. Гарнитура Таймс. Тираж 500 экз.

Издательский отдел

Государственного научно-исследовательского института реставрации
Москва. Ул. Гастелло 44

LIP

