

## ANALIZA TINTE U SLUŽBI PALEOGRAFIJE

*Kemijska analiza crvene tinte na Makedonskom evanđelju  
popa Jovana iz kraja 12. ili početku 13. stoljeća*

Krajem 17. stoljeća nastala je prekretnica u načinu proučavanja pisanih spomenika, i od tog vremena nadalje posebna se pažnja posvećuje sistematskom izučavanju vanjskih karakteristika dokumenata koje su od bitne važnosti za diplomatske analize i za utvrđivanje autentičnosti dokumenata. Za određivanje vremena i mjesta gdje su nastali pojedini rukopisi koji ne sadržavaju za to potrebnih podataka paleograf proučava historiju pisma, upoznaje materijale i alate za pisanje koji su utjecali na morfološke preobražaje u razvitku pisma. Smjernice takvu paleografskom proučavanju dao je Jean Jacques Mabillon. On je uočio važnost proučavanja materije na kojoj se pisalo u starini, jer razna svojstva materijala mogu biti od pomoći pri određivanju vremena nastajanja pisma koje je sačuvano na dotičnom materijalu, a isto tako mogu odrediti oblast ili čak mjesto proizvodnje takva materijala.<sup>1</sup>

### I. MATERIJALI, ALATI I SREDSTVA ZA PISANJE

Kroz historiju ljudske pismenosti susreće se čitav niz najraznovrsnijih materijala na kojima su ljudi ostavljali svoje zapise. Najstariji spomenici koji su bili pisani na materijalima kao što je kamen, pečena glina, staklo, drvo, plemeniti i neplemeniti metali, slonova kost, tkanine, razno lišće naročito palmino postali su danas predmetom proučavanja arheologa, dok paleografe u prvom redu zanima mekani ili polumekani materijal kao što su vosak, papirus, pergamena i papir.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> V. Novak: Latinska paleografija, Beograd 1962, str. 35

<sup>2</sup> V. Novak, o. c., str. 35

Raznovrsnost materijala utjecala je ne samo na morfološki preobražaj u procesu razvitka pisma, već i na samu tehniku pisanja. Na najstarijim spomenicima ljudi su znakove pisma uklesali ili ugrebli oštrim predmetima u materijal ili su ih isertavali na njegovoj površini obojenim materijama. Kako se čovjek služio svim onim sredstvima koja je pronašao već gotova u prirodi to je vrlo vjerovatno da su prvi alati za pisanje bili drveni štapići, oštro i šiljasto kamenje, školjke, kosti i slično. Za pisanje i isertavanje natpisa na zidovima ljudi su upotrebljavali ugljen i zemljane boje. Ti natpisi poznati pod nazivom »grafiti«, raznog su sadržaja i karakterističnih morfoloških osobina, pa su interesantan predmet studija, kako u paleografskom, tako i u kulturno-historijskom pogledu, što dokazuju mnogobrojne iskopine grafita u Pompejima i kršćanskim katakombama.<sup>3</sup>

Pronalazak papirusa, pergamene i papira izvršio je novu prekretnicu i napredak u razvoju pisma i načinu pisanja. Za pisanje po površini papirusa, pergamene i papira bio je potreban odgovarajući alat a i pogodna sredstva za pisanje. Tako se zajedno s papirusom javlja calamus (grč. κάλαμος), preteča kasnijeg pera. Calamus je trska cjevčica sa zašiljenim vrhom. Najprije se upotrebljavao nerasječen a kasnije rasječen jer je time dobio potrebnu elastičnost, što se odražavalo i na morfološkom preobražaju pisma.<sup>4</sup> Calamus se dosta dugo zadržao i u srednjem vijeku za pisanje na papirusu, u rjeđim slučajevima i na pergameni. Za pisanje na pergameni mnogo su se više upotrebljavala ptičja pera. Metalna pera počela su se javljati tek u novom vijeku, iako se za njih znalo već u srednjem vijeku a i u antičko doba.<sup>5</sup>

Za pisanje calamusom upotrebljavale su se već obojene tekućine (tinte). Vrh calamusa umočio bi se u takvu tekućinu za pisanje, tekućina se nakupila na vrhu i u cjevčici calamusa, pa je povlačenjem calamusa po površini papirusa istjecala i formirala željene oblike pisma. Tako se uz prvi savršeniji alat za pisanje pojavljuju i prve obojene tekućine za pisanje koje se danas zovu tinte.

Koliko je danas poznato, tinta je bila pronađena u Kini u vremenu između 2673. i 2517. godine prije naše ere.<sup>6</sup> Kinezi su proizvodili tinte od čade, smole i vode, a kasnije su toj smjesi dodavali još i prah drvenog ugljena. Čadu su dobivali sagorijevanjem biljnih i životinjskih supstancija. Na sličan ili isti način proizvodili su tinte i drugi azijski narodi, pa se u Aziji čada općenito zadržala kao osnovna sirovina tinte. Čada je u tinti imala ulogu pigmenta, smola je davala viskozitet tinti i služila za fiksiranje tinte na materijal za pisanje, a voda je služila kao otapalo.

Tinte na bazi čade vrlo su crne, postojane na svjetlo i rezistentne prema kemijskim agensima za izbjeljivanje, ali im je nedostatak što se

<sup>3</sup> V. Novak, o. c., str. 37

<sup>4</sup> V. Novak, o. c., str. 49

<sup>5</sup> V. Novak, o. c., str. 63

<sup>6</sup> H. Bauer, Veštačenje pismenih isprava, Beograd 1940, str. 32

mogu lako isprati vodom.<sup>7</sup> Ta je činjenica navela ljude na traženje jednog savršenijeg sredstva za pisanje. Da se poboljša kvaliteta tinte, počele su se smjesi tinte od čađe, smole (gumiarabike) i vode dodavati još neke druge supstance. Uzima se da je grčki naučenjak Pedanius Dioscorides (60. godine poslije naše ere) ili netko od njegovih predšasnika dodavao tinti od čađe male količine fero-sulfata (zelena galica ili vitriol)<sup>8</sup> i popravio njezin kvalitet.

Fero-sulfat koji je topiva sol dvovalentnog željeza prelazi naime polaganom oksidacijom pomoću kisika iz zraka u netopive soli trovalentnog željeza, tj. u feri-sulfat i feri-oksidi tako da se tinta od čađe koja sadržava fero-sulfat ne može više isprati vodom s materijala za pisanje jer komponente željeza iz tinte ostaju nakon pisanja na materijalu kao netopljiva smeđa inkrustacija. Fero-sulfat u tinti od čađe pridonio je tome da postoje toliki palimpsesti i da nije bio potpuno izbrisan tekst mnogih rukopisa.<sup>9</sup>

Kako je dodatak malih količina fero-sulfata u tinti od čađe poboljšao svojstva tinte, smatralo se da će dodavanje većih količina fero-sulfata biti još djelotvornije. No rezultat je iznevjerio očekivanja jer dobivene tinte nisu bile homogene i nakon pisanja na materijalu je ostalo smeđe pismo s nejednoliko raspodijeljenim crnim česticama čađe. Taj nedostatak tinte uklonio se kasnije dodavanjem novih supstanci, koje su se počele upotrebljavati kod pripravljanja tinte na temelju nekih ranijih praktičnih iskustava. Već je od davnih vremena bilo poznato da se crna boja može dobiti, ako se ekstrakt hrastovih šišarica dodaje sulfatima željeza ili bakra. Na taj način pripravljale su se boje za kosu, obuću i za bojenje raznih predmeta od kože.<sup>10</sup>

Ekstrakt hrastovih šišarica sadržava galdnu i taninsku kiselinu, i ako se takav ekstrakt doda u tintu koja već sadržava fero-sulfat onda se najprije stvara bezbojan kompleksni spoj fero-galotanat koji polaganom oksidacijom na zraku prelazi u netopljivi crni pigment feri-galotanat. Zbog toga su sve željezno-galne tinte u početku blijede, pa je potrebno 14-30 dana da postignu maksimum crnoće koja nastupa tek nakon potpuno izvršene oksidacije. Čađa je time postala potpuno nepotrebna u tinti, jer su sami feri-galotanati davali dovoljno crnila. Kao veliku prednost željezno-galnih tinta treba istaći njihovu postojanost i otpornost prema vodi, jer se te tinte nisu više mogle isprati vodom s materijala za pisanje kao što je to bilo s tintama na bazi čađe.

Nazivi za tinte bili su razni. Nazivala se mélan, grafikón mélan, kasnije atramentum i enkauston. (incaustum).<sup>11</sup> Drži se također, da su

<sup>7</sup> H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, London, 1956, str. 63

W. J. Barrow, *Manuscripts and Documents their Deterioration and Restoration*, Charlottesville, Virginia 1955, str. 6.

<sup>8</sup> W. J. Barrow, *Manuscripts and Documents their Deterioration and Restoration*, Charlottesville, Virginia 1955, str. 6.

<sup>9</sup> W. J. Barrow, o. c., str. 7

<sup>10</sup> W. J. Barrow, o. c., str. 7

<sup>11</sup> V. Novak, *Latinska paleografija*, Beograd 1952, str. 49

tinte na bazi čađe bile poznate kao atramentum scriptorum ili jednostavno atramentum, dok su željezne tinte bile poznate kroz čitav srednji vijek kao incaustum a kasnije kao željezno-galne tinte.<sup>12</sup>

Teško je povući granicu između čistih željezno-galnih tinta i onih u prelaznom periodu koje su uz čađu sadržavale željezo i galnotaninsku komponentu, jer se i kasnije u željezne tinte čađa koji put dodavala kao pigment da se izazove brže crnjenje tinte. Pretpostavlja se da željezno-galne tinte datiraju još iz vremena prije naše ere i da je postupak za njihovu pripremu otkriven otprilike u isto vrijeme kada se počeo upotrebljavati tanin kod štavljenja kože da bi se zaštitila od truljenja.<sup>13</sup> Sigurno je da su željezno-galne tinte bile poznate mnogo ranije, nego što se to obično uzima, iako je do njihove široke primjene došlo tek u srednjem vijeku. Danas ima dokaza o tome da su već stari Rimljani upotrebljavali tinte koje su sadržavale željezo i galno-taninsku komponentu. Margival navodi da je u Vestfaliji bila iskopana jedna brončana posuda iz rimskog vremena i da se u posudi nalazio crni isušeni talog od tinte. Kemijskom analizom tog crnog taloga ustanovilo se da on sadržava čađu, željezni tanin i neke druge materije u vrlo malim količinama.<sup>14</sup> Rezultati te kemijske analize dokazuju da su već Rimljani u tintu od čađe dodavali željezno-taninsku komponentu.

Vještina pripravljanja željezno-galnih tinta usavršila se u srednjem vijeku premda ni u to doba proizvodnja tinte nije zauzela šire razmjere. Tintu su pripravljali sami pisari po vlastitim receptima, a najčešće se proizvodila u samostanima. Mnogi srednjovjekovni pisari čuvali su u tajnosti specifičnosti svojih postupaka za pripravljanje tinte. Zbog toga su i stari recepti za pripravljanje tinte vrlo oskudni uputama i međusobno različiti s obzirom na omjere pojedinih sastavnih dijelova tinte kao i s obzirom na vrstu upotrebljenog otapala jer su neki pisari upotrebljavali u tinti kao otapalo vodu, a neki vino ili ocat. Omjer pojedinih sastavnih dijelova tinte može se otprilike vidjeti iz ovog recepta koji se dosta često spominje jer se vjerojatno mnogo primjenjivao. Na 3 dijela ljepila (gumiarabika) dodavalo se 30 dijelova vode, 3 dijela hrastovih šišarica i 2 dijela fero-sulfata.<sup>15</sup> Kao što je ranije spomenuto, kvantitativni omjer sastavnih komponenata tinte bio je po različitim receptima različit, što je i razumljivo, jer u srednjem vijeku nije još postojala jedna stalna formula za pripravljanje tinte. Međutim, taj omjer sastavnih dijelova tinte bio je važan, jer je o njemu zavisila i kvaliteta tinte. Margival govori u »Encres usuelles« o toj promjeni kvalitete tinte i smatra da su tinte 9-11. stoljeća bile lošije od onih kojima su pisani palimpsesti, dok naprotiv ističe vanrednu kvalitetu talijanskih i španjolskih tinta 16. st.<sup>16</sup>

<sup>12</sup> W. J. Barrow, o. c., str. 6

<sup>13</sup> H. J. Plenderleith, The Conservation of Antiquities and Works of Art, London 1956, str. 64

<sup>14</sup> H. Bauer, Veštačenje pismenih isprava, Beograd 1940, str. 33.

<sup>15</sup> H. Bauer, o. c., str. 34

<sup>16</sup> H. Bauer, o. c., str. 35

Iz svega toga može se izvesti zaključak da tinta koja se upotrebljavala u stara vremena nije bila uvijek jednaka, da se mijenjala u vremenu i u raznim zemljama po načinu pripravljanja, pa čak i po svojim bitnim sastavnim dijelovima, jer su je pisari ili majstori proizvodili s obzirom na raspoložive sirovine i mogućnosti.

Tinta se pripravljala na sasvim empirijskoj bazi sve do konca 18. st. Engleski kemičari Boyle i Lewis postavili su proizvodnju tinte na naučnu bazu. Boyle je krajem 17. st. naučnim putem odredio bitne sastavne dijelove željezno-galne tinte i ustanovio je da željezni sulfat boji crno i neke druge materije, a ne samo ekstrakt od hrastovih šišarica.<sup>17</sup> Tačan kvantitativni omjer pojedinih sastavnih dijelova tinte postavio je kasnije engleski kemičar Lewis.<sup>18</sup> On je ustanovio da suvišak željeznog sulfata u tinti izaziva smeđu boju tinte i blijeđenje prvobitno crnih slova, a da suvišak šišarica štetno djeluje na svojstva tinte jer je čini kiselom. Lewis je u stvari bio prvi koji je upozorio na kiselost tinte i na opasnost koju ta suvišna kiselina predstavlja za materijal za pisanje, naročito za papir.<sup>19</sup> Oslobođena kiselina uništava u polaganom procesu materijal za pisanje i izaziva potpunu degradaciju celuloze papira. Da bi se izbjegao taj nepovoljan efekat izazvan suviškom ekstrakta hrastovih šišarica, Lewis je dao tačan kvantitativni omjer između ekstrakta šišarica i željeznog sulfata i utvrdio je da se mogu dobiti najbolje i najtamnije tinte ako je omjer šišarica i željeznog sulfata 3 : 1.<sup>20</sup>

Početak primjene željezno-galnih tinta nije tačno utvrđen, ali se sigurno zna da su one dominirale sve do 1860. godine. Pronalaskom anilinskih boja 1860. nastale su radikalne promjene u proizvodnji tinte, i na njihovoj bazi počelo se s industrijskom proizvodnjom tinte.<sup>21</sup> Nakon tog vremena su se zadržale željezno-galne tinte u upotrebi sve do tridesetih godina ovog stoljeća, ali su bile postepeno istisnute. Danas se upotrebljavaju još samo u sasvim izuzetnim slučajevima kada se traži naročito otporna i postojana tinta.

Premda tinta nije imala većeg utjecaja na oblik pisma, ipak se poznavanjem njena sastava može doći do vrijednih podataka o izvornosti pisane građe, pa s tog gledišta analiza tinte može u znatnoj mjeri pomoći paleografska ispitivanja.

<sup>17</sup> H. Bauer, o. c., str. 36

<sup>18</sup> H. Bauer, o. c., str. 36

<sup>19</sup> W. J. Barrow, o. c., str. 16

<sup>20</sup> H. Bauer, o. c., str. 36

<sup>21</sup> W. H. Langwell, *The Conservation of Books and Documents*, London 1958, str. 46

## II. UPOTREBA CRVENIH I OBOJENIH TINTA

Već se kod starih Egipćana javljaju pored crne i obojene tinte, tinte u crvenoj boji. Te tinte Egipćani su izrađivali u formi četvrtastih, krutih štapića, koji su se neposredno prije upotrebe nastrugali i rastopili u malo vode. Za pripravljanje tinte u krutim štapićima Egipćani su pripremali gusto tijesto od pigmenta, gumiarabike i vode, stavljali ga u kalupe da se tako osuši i skrutne. Prije pisanja štapić se otopio u onoliko vode koliko se željelo imati tinte. Na sličan način pripravljali su svoje tinte i Grci koji su osobito cijenili crvenu tintu i upotrebljavali je samo za izvanredne i svečane svrhe.<sup>22</sup> Purpurna tinta, *sacrum incaustum*, bila je u Bizantu određena samo za carsku upotrebu. Ediktom Leona I (470. g.), bilo je najstrože zabranjeno da se crvena tinta upotrijebi u druge svrhe.<sup>23</sup> Ova carska tinta pripravljala se od purpura ili grimiza, ali zbog rijetkosti i skupoće pravog grimiza počele su se upotrebljavati jeftinije sirovine, pa su glavna baza crvenih tinta postali neki biljni ekstrakti i pigmenti anorganskog porijekla, kao što su cinober i minij. Tako je carskom tintom postao cinober koji je u Bizantu dugo vremena služio samo za potpisivanje vladarskih pisama, dok su se u rukopisima upotrebljavale crvene tinte biljnog porijekla, najčešće takozv. »zmajeva krv« (drakonova krv).<sup>24</sup> Ta crvena tinta dobivala se od smole drveta *Dracaena Draco* (zmajevac).

U srpskim i općenito slavenskim rukopisima upotrebljavala se isto tako crvena tinta ne samo za pisanje naslova u rukopisima, nego i za vladarske potpise, što je bio nesumnjivo utjecaj Bizanta.<sup>25</sup>

Ispisivanje i dekoriranje kodeksa na pergameni razvilo se u srednjem vijeku do prave umjetnosti, i kodeksi su se bogato ukrašavali izvanredno izrađenim inicijalima i minijaturama. V. Novak ističe u svojoj »Latinskoj paleografiji« važnost studija te specijalne grane slikarstva, jer ono daje paleografu dragocjena pomoćna sredstva pri određivanju starosti i porijekla nekog rukopisa za koji nije poznato mjesto i vrijeme postanka.<sup>26</sup> Kod paleografskih ispitivanja treba voditi računa o tome da minijaturno slikarstvo nosi obilježje i karakteristike umjetničkog stvaralaštva svog vremena i svoje zemlje. Strani utjecaj se kod toga ne može sasvim isključiti, ali specifičnosti zapadnog minijaturnog slikarstva uvijek su evidentno različite od onog na Istoku.

Na ukrašenim kodeksima na pergameni javljaju se, osim crne, i obojene tinte, i to u žutoj, zelenoj, plavoj, ali najviše u crvenoj boji. Crvena tinta mnogo se upotrebljavala za pisanje inicijala, naslova, novih poglavlja rukopisa i za bilježenje majuskulnih slova unutar teksta.

<sup>22</sup> H. Bauer, o. c., str. 33

<sup>23</sup> V. N. Ščepkin, Učebnik ruskoj paleografiji, Moskva 1918 str. 26  
V. Novak, Latinska paleografija, Beograd 1952, str. 49

<sup>24</sup> V. N. Ščepkin, o. c., str. 26

<sup>25</sup> V. Novak, o. c., str. 63

<sup>26</sup> V. Novak, o. c., str. 64

Velika su rijetkost bili rukopisi čitavi ispisani crvenom tintom.<sup>27</sup> Pisanje slova i slikanje minijatura vršilo se istim crvenim bojama, i takve univerzalne tinte ostale su dugo vremena u upotrebi. U srednjem vijeku bilo je umjetnika, koji su bili pisari, ali su se istovremeno bavili iluminiranjem kodeksa. S vremenom su takvi slučajevi postali sve rjeđi jer se pisanje odvojilo od slikanja, pa su i zadaci pisara i slikara iluminatora postali sasvim različiti.<sup>28</sup> Suglasno tome izmijenila se namjena i način priprave obojenih tinta. Među obojenim tintama crvena je tinta kroz čitav srednji vijek zadržala istaknuto mjesto, i njome su se ispisivali oni djelovi teksta, kojima se htjelo dati važnost.

Glavne su sirovine crvenih tinta bili anorganski pigmenti cinober (živin sulfid) i minij (olovni oksid) koje su poznavali već Grci i Rimljani i upotrebljavali ih još u klasično doba kao crvenu boju.<sup>29</sup> Ti pigmenti imali su vrlo široku i mnogostruku primjenu, i tokom mnogih stoljeća upotrebljavali su ih pisari, minijaturisti i slikari, pa ih susrećemo na stranicama najstarijih rukopisa, a i na drugim umjetničkim djelima.

Na osnovu studija W. F. Leggettija Barow spominje da su u srednjem vijeku bile poznate i crvene tinte, dobivene ekstrakcijom strugotina ili pilovine »brazilskog drveta« (brazil wood) koje se uvozilo iz Indije.<sup>30</sup> Za dobivanje crvene tinte strugotine »brazilskog drveta« kvasile su se nekoliko dana u octu ili urinu. Kasnije se tom ekstraktu dodavalo gumiarabike, da se dobije određeni viskozitet tinte, pogodan za pisanje. Ta tinta biljnog porijekla gubi crvenu boju i postaje smeda, katkada i potpuno izbljedi. Tek nakon 200 godina ona postaje relativno netopljiva u vodi, dok svježa tinta od ekstrakta brazilskog drveta uopće nije otporna prema vodi i lako se ispire s materijala za pisanje.<sup>31</sup> Ako se usporede svojstva te biljne tinte sa svojstvima tinte na bazi anorganskih pigmenta, cinobera i minija, koji su i nakon nekoliko stoljeća zadržali potpunu svježinu, intenzitet boje i čitljivost, onda je široka primjena cinobera i minija u srednjem vijeku potpuno razumljiva i opravdana.

Pripravljjanje tinte od minija ili cinobera bilo je relativno jednostavno. Fino istucana prašina pigmenta razmutila se s vodom i dobila vodena suspenzija<sup>32</sup> pigmenta, kojoj se dodavala neka smola, najčešće gumiarabika ili bjelanjce od jajeta da bi suspenzija dobila potreban viskozitet i da bi se mogla fiksirati na materijal za pisanje. Sigurno je da se za pripravljjanje crvene tinte upotrebljavao prirodni cinober jer

<sup>27</sup> V. Novak, o. c., str. 49, 63

<sup>28</sup> V. Novak, Latinska paleografija, Beograd 1952, str. 64

<sup>29</sup> V. N. Njegovan, Osnovi hemije, Zagreb 1947, str. 466, 283

<sup>30</sup> W. J. Barrow, Manuscripts and Documents their Deterioration and Restoration, Charlottesville, Virginia 1955, str. 19

<sup>31</sup> W. J. Barrow, o. c., str. 19

<sup>32</sup> Suspenzije su takve smjese u kojima su krute materije tako razdijeljene po nekoj tekućini da ona izgleda kao zamućena. Djelci krute materije toliko su sitni da se ne skupljaju odmah na dnu, ali stajanjem prije ili poslije padnu na dno. Ti su kruti djelci ipak tako veliki da se mogu odijeliti pomoću običnog filtra.

se nigdje ne spominje da se on dobivao na umjetni način, sintezom iz žive i sumpornih spojeva. Govori se samo o tome da se cinober za pripremljanje tinte prethodno tucao u finu i sitnu prašinu.<sup>33</sup>

Minij se dobivao žarenjem iz olovnog bjelila (olovni bazični karbonat), pa su ga već Grci i Rimljani dobivali na takav način. Ščavinskij spominje da neki rukopisi 17. st. sadržavaju propise za dobivanje minija iz olovnog bjelila.<sup>34</sup> Prema tim propisima olovno bjelilo se žarilo u željeznoj posudi tako dugo dok se nije pojavila crvena boja minija. Ti recepti bili su rijetki i nepotpuni i pretpostavlja se da su pisari i umjetnici kupovali tu boju već gotovu i da je nisu sami priređivali.

Interesantno je da je terminologija za crvene pigmente kod starih osobito zapadnoevropskih autora bila nejasna, pa su nazivi za cinober i druge crvene pigmente bili potpuno pobrkani. Ščavinskij navodi čitav niz primjera iz kojih se vidi da je teško zaključiti kojem pigmentu je neki autor pripisivao navedeni naziv, odnosno na koji crveni pigment se stvarno mislilo pod dotičnim nazivom.<sup>35</sup> Na primjer Vitruvije i Plinije nazivaju cinober minijem; autor Leidenskog papirusa 3. st. zamjenjuje cinober sa crvenim zemljama (željezni oksidi), sandarakom (arsenski sulfidi realgar i auripigment) i minijem. Heraklije smatra cinober karminom, Teofil crvenom zemljom, pa su se čak još i u 17. st. koji put upotrebljavali krivi nazivi za cinober.

Identifikacija crvenog pigmenta tinte ne može se izvršiti na osnovu površnog ispitivanja, tj. promatranjem tinte pod lupom ili uspoređivanjem njezine boje sa skalom boja poznatih crvenih pigmentata. Rezultati takvih proučavanja nisu sigurni radi toga, jer su pigmenti tokom stoljeća djelomično izgubili svoju jasnoću zbog djelovanja prašine i vlage i više ili manje intenzivna narandžasta ili ružičasta boja pigmenta ne može biti siguran dokaz da se radi o cinoberu ili miniju. Upravo je vanjska sličnost tih pigmentata bila razlogom da su ih stariji autori zamjenjivali, ili im davali pogrešne nazive, što je bilo spomenuto ranije, pa se danas tačna identifikacija pigmentata crvenih tinta provodi samo na osnovu kemijske analize.

Cinober i minij imali su jednaku važnost za pripremljanje crvenih tinta, no drži se da je upotreba minija prevladavala u zapadnoj pismenosti, dok se u Bizantu više upotrebljavala biljna tinta »zmajeva krv«, a kao carska tinta cinober, koji je služio za potpisivanje vladarskih pisama, diploma i naročito važnih državnih i crkvenih dokumenata.<sup>36</sup>

Čini se, da se i u najstarijim slavenskim rukopisima nije upotrebljavao cinober. Kao primjer može poslužiti staroslavenski rukopis »Savina knjiga« iz 11. st. u kojoj su naslovi pisani minijem.<sup>37</sup> Taj staroslavenski, ćirilski rukopis nastao je u srednjem dijelu bugarsko-makedonskog

<sup>33</sup> V. A. Ščavinskij, Očerki po istorii tehniki živopisi i tehnologiji krasok v drevnei Rusi, Moskva-Lenjingrad 1935, str. 9

<sup>34</sup> V. A. Ščavinskij, o. c., str. 9

<sup>35</sup> V. A. Ščavinskij, o. c., str. 9

<sup>36</sup> V. N. Ščepkin, Učebnik ruskoj paleografiji, Moskva 1918, str. 26

<sup>37</sup> V. N. Ščepkin, o. c., str. 26



teritorija, tj. u oblasti Rilskih planina. Danas se taj rukopis čuva u Publichnaia biblioteka SSSR u Moskvi.<sup>38</sup>

U najstarijim slavenskim rukopisima, upotrebljavala se katkada i biljna tinta »zmajeva krv« (drakonova krv), na primjer u glagoljskom rukopisu »Marijinsko evanđelje« iz 11. st.<sup>39</sup> To je bio po svoj prilici utjecaj Bizanta.

Najstariji datirani slavenski rukopis »Ostromirovo evanđelje« (1056–1057), bogato dekoriran inicijalima i ukrasima raznih boja, odlikuje se već velikim bogatstvom materijala i savršenom tehnikom izrade. Ščavinskij navodi da se na tom evanđelju uz cinober i minij javlja i ljubičasto-crvena boja, vjerojatno biljnog ili animalnog porijekla. Od ostalih boja spominje oker, azurit, ultramarin, olovno bjelilo, neke zelene boje i dvije vrste crnila od kojih se ono za pisanje teksta razlikuje od crnila na minijaturama.<sup>40</sup> U potpunu tačnost tih podataka može se opravdano posumnjati, jer sam autor navodi da je ispitivanje boja na Ostromirovu evanđelju bilo izvršeno običnom lupom.

Od 13. st. nadalje, cinober se sve više upotrebljavao u ruskim rukopisima. No već od druge polovine 17. st. cinober je bio potisnut upotrebom jeftinijeg minija. U ruskim rukopisima 18. st. i 19. st. cinober je sasvim iščeznuo i upotreba minija toliko je prevladala da se to uzima kao podatak za datiranje ruskih rukopisa.<sup>41</sup>

Najstariji srpski, makedonski i bugarski rukopisi nesumnjivo su pod jakim bizantskim utjecajem.<sup>42</sup> Prema tome može se pretpostaviti da su boje srpskih, makedonskih i bugarskih rukopisa bile identične s onima koje su se upotrebljavale u Bizantu. Na primjer, na Zapadu su se rijetko upotrebljavale crvene, zelene i plave bakarne boje, ali ih često nalazimo na bizantskim rukopisima.<sup>43</sup> Te boje bile su mnogo puta uzrokom oštećenja rukopisa na pergameni ili papiru. Iz tih boja oslobađa se tokom vremena kiselina koja uništava materijal za pisanje i čini ga krtnim i lomnim. Čak i na takvim mjestima rukopisa gdje je bakarna boja na pergameni već gotovo sasvim izbljedjela ostali su vidni tragovi oštećenosti zbog djelovanja kiseline iz boje. Oštećenja od boje mjestimice se opažaju i na »Miroslavljevu evanđelju«, najstarijem srpskom rukopisu iz kraja 12. st.

Miroslavljevo evanđelje ima stilske elemente ukrašenih bizantskih rukopisa 9–11. stoljeća.<sup>44</sup> No, najveći dio inicijala u tom rukopisu raden je prema romanskim uzorima, dok su neke minijature (kojih ima najmanje) kopirane iz istočnjačkih rukopisa, sirske i koptskih.<sup>45</sup> Miro-

<sup>38</sup> Za ovaj podatak zahvaljujem dr. V. Mošinu.

<sup>39</sup> V. N. Ščepkin, o. c., str. 26

<sup>40</sup> V. A. Ščavinskij, o. c., str. 8

<sup>41</sup> V. N. Ščepkin, o. c., str. 26

<sup>42</sup> D. Diringer, *The Illuminated Book its History and Production*, London 1955, str. 119

<sup>43</sup> V. A. Ščavinskij, o. c., str. 40

<sup>44</sup> V. A. Ščavinskij, o. c., str. 43

<sup>45</sup> S. Radojčić, *Stare srpske minijature*, Beograd 1950, str. 24

slavljevo evanđelje odlikuje se i originalnim detaljima u izradi inicijala ćirilskih slova, koja nisu mogla biti kopirana iz latinskih rukopisa. Originalni ćirilski inicijali pokazuju vrlo čiste konture i precizne oblike prepleta s palmetama.<sup>45</sup> Glavni su ukras Mirosavljeva evanđelja umjetnički izrađeni inicijali. Skala boja na inicijalima i minijaturama razmjerno je jednostavna i ne obiluje bogatstvom kao na Ostromirovu evanđelju. Uz crvenu, žutu i zelenu javlja se i zlatna boja za ukrašavanje svih većih inicijala. Prema podacima koje navodi Ščavinskij o Mirosavljevju evanđelju pretpostavlja se da je crvena boja cinober, žuta oker raznih nijansa, a zelena da je bakarna boja koja je oštetila rukopis na nekoliko mjesta. Te podatke dao je Ščavinskij na osnovu ispitivanja boja pod lupom, i to na jednom listu evanđelja, koji se čuva u Javna biblioteka u Lenjingradu.<sup>47</sup> Cijeli ostali tekst Mirosavljeva evanđelja pohranjen je u Umjetničkom muzeju u Beogradu. Budući da nije izvršena kemijska analiza pigmenta na inicijalima tog evanđelja, može se samo pretpostaviti da su crvena i žuta boja cinober i oker, a sigurno je da je zelena boja na bazi bakra, s obzirom na migraciju boje i s obzirom na oštećenja koja su nastala na pergameni na mjestima zelenog pigmenta. Taj zeleni pigment pokazuje sve vanjske, specifične karakteristike bakarnih boja.

### III. ANALIZA CRVENE TINTE NA MAKEDONSKOM EVANĐELJU POPA JOVANA IZ KRAJA 12. ILI POČETKA 13. STOLJEĆA

Među makedonskim i bugarskim rukopisima koji se čuvaju u Arhivu Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti u Zagrebu nalazi se i Makedonsko izborno evanđelje popa Jovana iz kraja 12. ili početka 13. st. To evanđelje primila je Jugoslavenska akademija u sastavu Mihanovićeve zbirke.

Rukopis je srednjeg formata, (16×23 cm), pisau na žučkastoju pergameni od ovčje kože. Jako je oštećen uz rubove, a oba su mu vanjska ugla oglodana od miševa. Uvez rukopisa bio je vrlo star i korice su po svoj prilici originalne. Kako se samo sredina rukopisa držala u jednom bloku, a listovi s početka i kraja rukopisa ležali slobodno, izvršeno je 1950. preuvezivanje tog evanđelja. Za uvez su bile ponovo upotrijebljene stare, originalne korice. Istovremeno je bilo izvršeno čišćenje listova rukopisa od prašine koja je prekrivala tekst u debeloj naslazi.<sup>48</sup>

Evanđelje je ukrašeno sa tri zastavice, mnogobrojnim inicijalima, s nekoliko ornamentalnih cvjetova na margini i s nekoliko tipičnih »ruka« sa citatima upisanim među viticama koje izlaze iz stisnute pesnice.

<sup>45</sup> S. Radojčić, o. c., str. 25

<sup>47</sup> V. A. Ščavinskij, o. c., str. 45

<sup>48</sup> V. Mošić, Makedonsko evanđelje na pop Jovana, Skopje 1954 str. 11, 12

Sva ornamentika izradena je u posebnom bizantsko-slavenskom stilu koji karakterizira iluminaciju grčkih i slavenskih rukopisa 10-12. stoljeća.<sup>49</sup> Za izradu ornamentalnih ukrasa bila je upotrijebljena crvena boja, žuta boja koja je mjestimice svjetlija, pa u pojedinim ornamentima prelazi u svijetlo-smeđi kolorit, zatim zelenkasto-plava boja koja prema stupnju zasićenosti varira između ta dva tona. Crna boja koja je bila upotrijebljena u zastavicama i konturama inicijala po svoj prilici je ista tinta kojom je pisan i tekst.<sup>50</sup>

U sastavu programa istraživačkog rada Laboratorija Historijskog instituta Jugoslavenske akademije u Zagrebu izvršena je na Makedonskom evanđelju popa Jovana kemijska analiza crvene boje, odnosno tinte koja je bila upotrijebljena za ornamentirane ukrase i za pisanje naslova. Tu crvenu boju sam pisac evanđelja naziva »kinavar«, tj. cinober. U opisu evanđelja V. Mošin spominje da ta boja ima ružičast odsjev koji podsjeća na minij.<sup>51</sup> Da bi se ustanovilo da li je pisac zbog sličnosti cinobera i minija upotrijebio samo pogrešan naziv za crvenu boju, i da bi se utvrdilo, da li je upotrijebljena boja bila stvarno cinober, izvršili smo kemijsku analizu crvenog pigmenta na spomenutom evanđelju. Samim promatranjem boje pod običnom lupom ili na osnovu narandžastog tona koji karakterizira cinober, odnosno ružičastog tona, koji se pripisuje miniji, nije se moglo sigurno zaključiti o kojem se crvenom pigmentu stvarno radi, jer se samo putem kemijske analize može provesti sigurna diferencijacija cinobera i minija.

Ispitivanje pigmenta na originalnom rukopisu delikatan je posao. U takvim slučajevima kemičar izabira za svoje analize samo metode koje ga najjednostavnijim putem dovode do sigurnog rezultata. U laboratorijima za ispitivanje umjetničkih objekata i slikarskih materijala danas se primjenjuju dvije metode za analizu pigmenta na slikama i iluminiranim rukopisima. Prva je metoda mikro-kemijskih analiza, a druga je spektrografska metoda. Mi ćemo se zadržati na opisu prve mikro-kemijske metode, jer je po toj metodi bila izvršena analiza crvenog pigmenta na Makedonskom evanđelju popa Jovana.

Mikro-kemijska analiza pigmenta, može se izvršiti na dva načina: 1. lokalnom reakcijom (spot test) na jednom mikro-djeliću pigmenta na samom rukopisu, 2. s obojenog inicijala ili slova rukopisa uzima se ekstremno mali uzorak koji se onda posebno ispituje. U prvom i u drugom slučaju od kemičara se zahtijeva najveća opreznost, jer ni najmanji dio teksta rukopisa ne smije ni jednog časa biti izložen opasnosti od oštećenja. Drugim riječima, ako se izvodi lokalna reakcija na neki pigment na samom rukopisu, onda se svi tragovi upotrijebljenih kemijskih reagensa moraju odstraniti sa tretiranog mjesta neposredno nakon završene reakcije da ne bi došlo do naknadnog, štetnog djelovanja kemikalija na boju, tintu ili na materijal za pisanje. Isto

<sup>49</sup> V. Mošin, o. c., str. 18

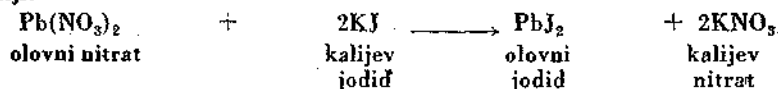
<sup>50</sup> V. Mošin, o. c., str. 18

<sup>51</sup> V. Mošin, o. c., str. 18

tako ako se za analizu uzima uzorak pigmenta, onda se skidanje tankog sloja boje s površine nekog slova mora izvršiti s tolikim oprezom da ne ostanu vidni tragovi bilo kakvog mehaničkog oštećenja. Kod mikro-kemijskih analiza kemičar se zato služi posebnim laboratorijskim mikro-priborom i uređajem koji mu omogućuje rukovanje s ekstremno malim količinama materijala i izvođenje kemijske analize.

Spomenutom metodom mikro-kemijske analize utvrđen je kemijski sastav crvenog pigmenta na Makedonskom evanđelju popa Jovana. Analizom je trebalo dokazati da li je crveni pigment tog rukopisa cinober ili minij. Uzorak za analizu uzeli smo s jednog slova evanđelja ostrim kirurškim nožićem (skalpelom) pomoću kojeg se neprimjetno ostrugalo s površine slova nekoliko mikroskopskih zrnaca pigmenta. Uzorak pigmenta s rukopisa bio je najprije ispitan na minij. Minij je po svom kemijskom sastavu olovni oksid ( $Pb_3O_3$ ), pa se u kemijskoj analizi minij dokazuje reakcijom na olovo. Pozitivna reakcija na olovo sigurno je dokaz, da je crveni pigment minij. Analogno tome kod analize crvenog pigmenta negativna reakcija na olovo dokazuje da se radi o jednom drugom crvenom pigmentu a ne o miniju.

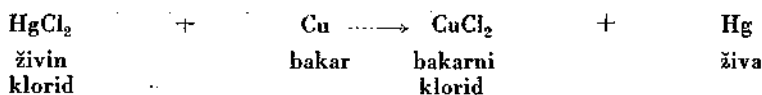
Ispitivanje crvenog pigmenta rukopisa izvršili smo na ovaj način: nekoliko zrnaca skinutog pigmenta stavili smo na objektno stakalce, i staklenom kapilarom dodali na uzorak pigmenta kap razrijeđene dušične kiseline (18-20%). Dušična kiselina otapa dio minija oko dvije trećine i kod toga nastaje olovni nitrat [ $Pb(NO_3)_2$ ]. Kap bezbojne bistre otopine bila je prenesena u bijelu porculansku jažicu i u otopinu dodan sićušan kristalić kalijeva jodida (KJ). Da je u otopini bilo olova, odnosno olovnog nitrata čak i u najmanjim tragovima, nastao bi dodatkom kalijeva jodida intenzivno žuti talog olovnog jodida prema reakciji:



Međutim, u našem slučaju kod analize crvenog pigmenta evanđelja nije se pojavio žuti talog olovnog jodida. Znači da se pigment uopće nije otopio u dušičnoj kiselini i da prema tome otopina nije sadržavala olovnog nitrata, pa je reakcija na olovo bila negativna. Drugim riječima, crveni pigment evanđelja ne sadržava olovo, što je dokaz da nije minij.

Da bismo bili sigurni da je postupak i rezultat analize točan, s obzirom na to da je analiza bila izvršena na ekstremno malom uzorku pigmenta, izvršili smo paralelno s tom analizom i jednu komparativnu analizu na isto tako maloj količini čistog minija. Uz potpuno iste uvjete analize, uzorak čistog minija dao je s kalijevim jodidom intenzivno žuti talog olovnog jodida. Pozitivna reakcija na olovo u uzorku čistog minija dokazuje, da je postupak analize bio ispravan. Pošto je istina, dakle ispravnim postupkom analize crveni pigment rukopisa dao negativnu reakciju na olovo, rezultat analize je siguran i potvrđen prethodni zaključak da taj crveni pigment nije minij.

Nakon toga trebalo je kemijskom analizom dokazati da li je crvena tinta na evanđelju cinober. Cinober je po kemijskom sastavu živin sulfid (HgS) i dokazuje se reakcijom na živu. Za analizu bila je uzeta jednako mala količina pigmenta sa slova rukopisa kao i u prijašnjem slučaju kod ispitivanja na minij. Naš uzorak bio je stavljen na objektivno stakalce i otopljen u kapi zlatotopke<sup>52</sup> dodane kapilarom. Opreznim zagrijavanjem te otopine iznad malog plamenika bili su ispareni dušikovi oksidi i suhom ostatku nakon isparavanja dodana kap solne kiseline. Ta mikro-količina otopine bila je ponovo zagrijana, razrijeđena jednom do dvije kapi destilirane vode i pomoću kapilare prenesena na čisti bakarni lim. (Čistoća bakarnog lima važna je za uspjeh reakcije, a samo čišćenje bakarnog lima vrši se uronjavanjem lima u koncentriranu dušičnu kiselinu i ispiranjem pod snažnim mlazom vode.) Kap ispitivane otopine na bakarnom limu izazvala je stvaranje sive mrlje koja je trljanjem filter-papirom postala sjajno srebrnasta. Ta sjajno srebrnasta mrlja bila je elementarna živa, koja se izlučila iz otopine redukcijom na bakarnom limu. Stvaranje te mrlje elementarne žive može se prikazati ovom kemijskom reakcijom:



(Živin klorid nastao je otapanjem cinobera, tj. crvenog pigmenta s rukopisa u zlatotopci nakon uklanjanja dušikovih oksida.)

Živa (Hg) izlučena na bakarnom limu dokazuje da je crveni pigment Makedonskog evanđelja popa Jovana cinober (HgS). I u tom slučaju bila je izvršena i komparativna analiza na uzorku čistog cinobera. Postupak analize bio je potpuno isti kao i kod ispitivanja uzorka originalnog crvenog pigmenta s rukopisa. Komparativnom analizom uzorka čistog cinobera dobio se isti rezultat, tj. elementarna živa izlučila se na bakarnom limu. Time je još jednom bilo dokazano, da je analiza bila ispravno izvršena i da je crveni pigment evanđelja cinober.<sup>53</sup>

Na osnovu kemijske analize može se uvijek u svim dvojbjenim slučajevima doći do točnih podataka o sastavu tinte. Kemijske analize tinte rjeđe pomažu kod datiranja rukopisa, ali one mogu dati dragocjene podatke o njihovu porijeklu. Danas se mnogo cijeni primjena kemijskih i modernih fizikalno-optičkih metoda za ispitivanje umjetničkih objekata i pisanih spomenika. Podaci dobiveni analizom tinte, slikarskog materijala i materijala za pisanje od jednakog su interesa i važnosti za historičare, paleografe i konzervatore.

<sup>52</sup> Zlatotopka sadržava 3 dijela koncentrirane solne kiseline i jedan dio koncentrirane dušične kiseline.

<sup>53</sup> Ovim želim zahvaliti dr. M. Mirniku koji mi je dao na raspoloženje svoj laboratorij s pomogao svojim iskustvom u mikro-kemijskoj tehnici.

## Zusammenfassung

### TINTENANALYSE IM DIENSTE DER PALÄOGRAPHIE

(Chemische Analyse der roten Tinte im Makedonischen Evangelium des Priesters Jovan aus dem Ende des 12. oder dem Anfang des 13. Jhdts.)

In dem Artikel wird die Wichtigkeit der Kenntnis und des Studiums des Schreibmaterials hervorgehoben – wegen deren Einfluss auf die morphologischen Veränderungen in der Entwicklung der Schrift. Die Beschaffenheit des Schreibmaterials ermöglicht die Zeit und das Gebiet zu bestimmen, wo und wann die Schrift entstanden ist. Eingehender wird über die Tinten, deren Zusammensetzung, Bereitung, Eigenschaften und Chemismus gehandelt, den die in alten Zeiten verwendete Tinte war nicht immer gleich, sondern änderte sich je nach der Epoche und dem Lande und unterschied sich durch die Bereitungsart, ja sogar durch ihre wesentlichen Bestandteile, da sie von den Schreibern und Meistern mit Bezug auf die verfügbaren Rohstoffe und Möglichkeiten hergestellt wurde. Von diesem Standpunkte aus gesehen kann die Kenntnis der Tinte in bedeutendem Masse paläographischen Untersuchungen und der Bestimmung der Herkunft schriftlicher Denkmäler beitragen. Die Tinte wurde von den Chinesen (2673–2517 v. u. Ä.) erfunden. Sie bereiteten sie aus Russ. Diese Tinte übernahmen und behielten auch andere Völker Asiens. Die Tinte aus Russ ist chemisch, ist aber völlig unwiderstandsfähig gegen das Wasser und kann leicht ausgelöscht werden. Eine andere Art, die Eisengallustinte, herrschte vornehmlich durch das ganze Mittelalter, sogar noch eine Zeitlang nach der Erfindung der Anilinfarben i. J. 1860, als man begann Tinte fabrikmässig auf Grund dieser Farben zu erzeugen. Die Eisengallustinten zeichnen sich durch grosse Widerstandskraft aus, da sie auf dem Material eine unlösliche Schichte bilden wegen der chemischen Veränderungen, die in dieser Tinte durch Oxidation der Ferrogallotannate zu unlöslichen Ferrigallotannaten entstehen. In der Übergangsperiode der Tinten aus Russ zu den Eisengallustinten verwendete man Tinten die Eisen, d. h. Ferrosulphat und Russ als Pigment enthielten.

Von den farbigen Tinten waren am wichtigsten rote Tinten. Sie dienten zum Zeichnen von Initialen, Titeln, neuer und besonders wichtiger Kapitel der Handschriften und zur Bezeichnung von Majuskeln innerhalb der Texte. Die roten Tinten waren anorganische Pigmente (z. B. Zinnober und Minium) oder waren sie pflanzlichen Ursprungs wie z. B. »Drachenblut« und ein Extrakt aus dem Brazillholz. Rote Tinte aus echtem Purpur war sehr teuer und wurde in Byzanz nur kurze Zeit als Kaisertinte »sacrum incaustum« verwendet, später jedoch diente zu diesem Zweck Zinnober. In den Manuskripten verwendete man eine Pflanzentinte, das s. g. Drachenblut. Minium finden wir auch oft in

slavischen Handschriften und ausschliesslich in russischen des 18. und 19. Jhdts. In serbischen, makedonischen und bulgarischen Manuskripten, die unter byzantinischen Einfluss entstanden, wurde Zinnober (z. B. in Miroslavs Evangelium) und »Drachenblut« (z. B. im Marienevangelium) verwendet.

In der Abhandlung wird ferner die chemische Analyse der roten Tinte im makedonischen Evangelium des Priesters Jovan (Johannes) aus dem Ende des 12. oder dem Anfang des 13. Jhdts. beschrieben. Das genannte Evangelium wird im Archiv der Jugoslavischen Akademie der Wissenschaften und Künste in Zagreb aufbewahrt. Die rote Tinte dieser Handschrift nennt der Schreiber »kinavar«, d. h. Zinnober, doch hielt man die rote Farbe wegen des rosa Tones für Minium. Die chemische Analyse wurde mittels der mikrochemischen Technik durchgeführt. Die Analyse des roten Pigments ergab eine negative Reaktion auf Blei, d. h. Minium. In der Tinte wurde vielmehr Quecksilber nachgewiesen, ein Beweis dass Zinnober verwendet wurde.