02

Анализ модельных железистых чернил и чернил рукописи XV века методом спектроскопии комбинационного рассеяния

© О.Ю. Деркачева[1], А.Д. Неелова[1,2], Е.М. Лоцманова[1], Е.С. Быстрова[1]

[1] Российская национальная библиотека,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: derkachevaou@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.05.2025 г.
В окончательной редакции 15.07.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния был применен при исследовании модельных железистых чернил и чернил древнерусского рукописного кодекса XV века из фондов Отдела рукописей Российской национальной библиотеки (ОР РНБ). Наиболее близкими по набору полос и относительным интенсивностям к спектрам чернил рукописи были реплицированные чернила, изготовленные на основе танинов галловых орешков. Результаты исследования позволяют сделать предположение о типе чернил древнерусского рукописного кодекса XV века.

Ключевые слова: железо-галловые чернила, спектроскопия комбинационного рассеяния, древнерусские чернила рукописного кодекса.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61938.7986-25

Среди объектов культурного наследия особое место занимают книжные памятники, изучение и сохранение которых является важной задачей. При исследовании материалов древних документов и рукописей широкое применение получили разнообразные неразрушающие спектральные методы. Это, например, такие методы, как рентгеновская флуоресценция, ИК спектроскопия отражения, волоконно-оптическая отражательная спектроскопия [1,2], мёссбауэровская спектроскопия [3], электронный парамагнитный резонанс [4]. Спектроскопия комбинационного рассеяния входит в число основных методов при исследовании чернил рукописей [2,5,6], что связано с высокой чувствительностью метода к различным компонентам чернил. Основные особенности КР-спектров (спектры комбинационного рассеяния) различных типов чернил рукописей в данный момент известны, но из-за большого разнообразия рецептов и используемых ингредиентов при производстве чернил четких корреляций между полосами в КР-спектрах чернил и их составом не существует даже для реплицированных чернил. Задача идентификации чернил рукописей усложняется возможными изменениями в структуре при естественном старении материалов рукописи.

Цель настоящей работы заключалась в применении спектроскопии комбинационного рассеяния для анализа чернил древнерусского рукописного кодекса КБ10/135 из фондов ОР РНБ и проведении сравнительного анализа со спектрами модельных железистых чернил. Данная рукопись датируется 1467 годом (шифр КБ10/135, Евангелие (от Луки и от Иоанна), толковое Феофилакта Болгарского, Москва).

Запись КР-спектров образцов чернил осуществлялась с помощью рамановского микроскопа SOL Instruments (модель Confotec® MR350, Беларусь). Для возбуждения КР-спектров использовался твердотельный лазер с длиной волны 785 nm в геометрии обратного рассеяния. Мощность лазера на образце чернил была около 1 mW. При записи спектров использовали объектив с 40-кратным увеличением. Размер лазерного пятна на образце составлял $\approx 1.7\,\mu$m. Время накопления однократного спектра составляло 10 s, число повторений составляло 5–10. КР-спектры были записаны с решеткой 600 mm^{-1} в диапазоне рамановских сдвигов 100–1740 cm^{-1}. В этом диапазоне проявляются основные полосы колебаний железистых чернил в спектрах комбинационного рассеяния. Спектральное разрешение прибора было приблизительно 2.33 cm^{-1}.

Для каждой выбранной страницы рукописи измерение чернил осуществлялось в нескольких местах как одной буквы, так и разных букв. КР-спектры модельных чернил, нанесенных на хлопковую бумагу, также измерялись в нескольких местах.

Исследование чернил рукописи XV века

Чернила рукописи XV века были исследованы на шести страницах (70 оборот, 99 оборот, 175, 283, 284, 453) с помощью метода комбинационного рассеяния света. На рис. 1 представлены КР-спектры образцов чернил рукописи КБ10/135, измеренных на странице 70 об. в четырех разных местах страницы. В КР-спектрах чернил на этой странице наблюдаются следующие полосы:

Частоты полос в КР-спектрах чернил рукописи и модельных чернил с интерпретацией некоторых полос

Рамановский сдвиг, cm^{-1}	Интенсивность[1]	Частота, cm^{-1}	Интерпретация по литературе[5,9]
Рукопись		Модель	
1581	сил.	1584	мода колебаний *8a* бензольного кольца; интенсивность падает при комплексообразовании
1482	сил.	1485	мода колебаний бензольного кольца *19a*, ν(C−O) и δ(C−H); чувствительна к кислотности pH
1435	сл.	1436	симметричные колебания группы −COO− (карбоксилата −COO−)
1394	сил.	1400	симметричные колебания группы −COO− (карбоксилата −COO−)
1336	сил.	1340	плоскостное растяжение ароматического кольца, ν(C−O) и δ(C−H); чувствительна к структуре полифенола и кислотности
1286	ср. узкая	1286	колебания ν(C−O) и δ(C−H)
1220	сл.		колебания ν(C−O) и δ(C−H)
1170	сл.	1170	
1100	сл.	1114	ν(C−O) и δ(C−H)
960	сл.	930	
815	сл.	815	
780	сл.	780	
705	ср. узкая	705	
645	ср. узкая	645	валентные колебания связи Fe−O ν(Fe−O)
610	ср.	600	ν(Fe−O)
540	ср.	540	ν(Fe−O)
400	сил.	400	ν(Fe−O)
230	сл.		

[1] Обозначения: сл. — слабая, ср. — средняя, сил. — сильная.

при 1581, 1482, 1394, 1336, 1286 (узкая), 705 (узкая), 645 (узкая), составная в диапазоне 640−500 cm^{-1}, около 400 и 230 cm^{-1} [1]. Кроме этих полос наблюдаются менее интенсивные и выраженные полосы около 1435, 1220, 1170, 1100, 960, 815, 780 cm^{-1}. Интерпретация ряда полос представлена в таблице.

Из спектров видно, что перечисленные полосы присутствуют в КР-спектрах всех чернил, а различия заключаются в интенсивности сигнала, разрешенности спектров, соотношении интенсивностей полос. Из рис. 1 можно видеть, что полоса около 1435 cm^{-1} плохо разрешена в наименее интенсивном спектре. Отметим, что видимые различия в КР-спектрах чернил на странице 70 об. наблюдаются в области частот 640−500 cm^{-1}. Сложная полоса в данном диапазоне представляет собой сумму по крайней мере двух полос при 610 и 540 cm^{-1} с плечом около 485 cm^{-1}. В наиболее интенсивном спектре появляется еще полоса при 570 cm^{-1}. На рис. 2 представлены КР-спектры чернил рукописи КБ10/135, измеренных на листе 283 в трех местах. В спектрах чернил на данной странице присутствуют те же полосы, что и в спектрах на странице 70 об. Из рис. 2 можно видеть, что полоса около 1435 cm^{-1} плохо видна во всех представленных КР-спектрах чернил на странице 283. Подчеркнем небольшую разницу в интенсивности КР-спектров чернил на странице 283, а также можем отметить, что наблюдается полоса с близким контуром в области частот 680−500 cm^{-1}. Данная полоса представляет собой сумму двух полос при 600 и 540 cm^{-1} с близкими интенсивностями.

Измерения КР-спектров на других четырех страницах показали присутствие тех же колебательных полос, что и в спектрах на страницах 70 об. и 283. Несмотря на близость наборов полос в КР-спектрах исследованных чернил, наблюдаются некоторые различия как внутри одной страницы, так и на разных страницах. Основные различия связаны с разной интенсивностью. Стоит отметить также варьирование интенсивности полос при 1435 и 1400 cm^{-1} и изменение в соотношении интенсивностей в сложной полосе 680−470 cm^{-1}.

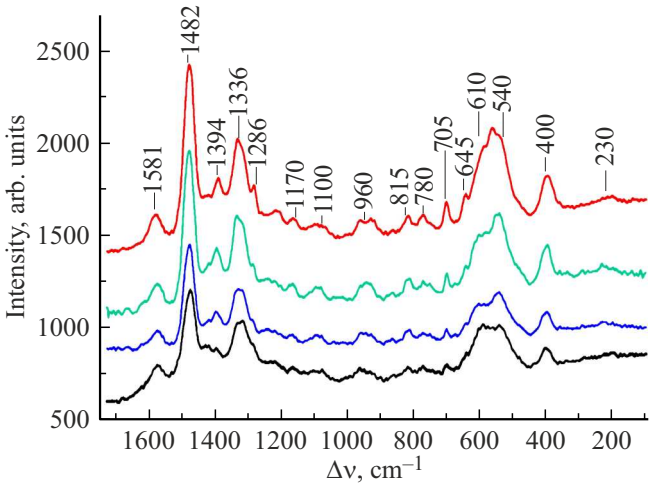


Рис. 1. КР-спектры чернил рукописи КБ10/135 на странице 70 об. в четырех различных буквах.

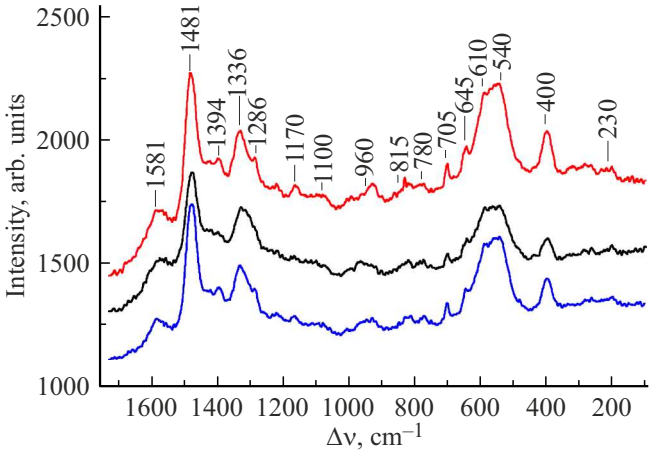


Рис. 2. КР-спектры образцов чернил рукописи КБ10/135 в трех различных буквах на странице 283.

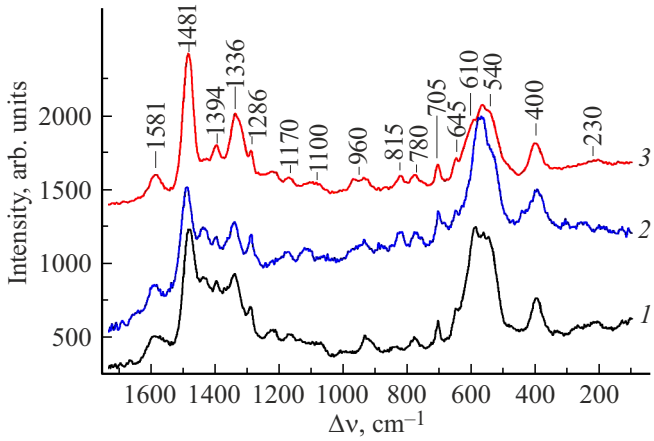


Рис. 3. КР-спектры реплицированных чернил N 9 (*1*) и N 3.9 (*2*), изготовленных на основе настоя галловых орешков и нанесенных на хлопковую бумагу, и чернил рукописи КБ10/135 на странице 70 об. (*3*).

Исследование модельных чернил

Для понимания и интерпретации молекулярных спектров чернил рукописи были измерены КР-спектры модельных чернил. Модельные чернила — чернила, изготовленные по древним рецептам и имеющие различные компоненты в своем составе [7]. Образцы чернил были изготовлены на основе экстрактов танинов, выделенных из настоя галловых орешков и отвара коры ольховой. Для получения комплексов полифенолов с железом были использованы ржавое железо или железный купорос. В качестве связующего была добавлена вишневая камедь. Кроме перечисленных веществ также добавлялись другие компоненты, имеющиеся в рецептурах древнерусских чернил. В статье [8] на модельных образцах показаны различия в КР-спектрах чернил, изготовленных на основе танинов от разных источников — галловых орешков и ольховой коры. Например, в КР-спектрах чернил на основе настоя галловых орешков были выявлены полосы около 400 cm^{-1}, около 1340 и 1288 cm^{-1} и полосы около 1487 и 1584 cm^{-1}. В спектрах чернил на основе отвара коры ольхи наблюдался дублет около 1270 и 1315 cm^{-1}, полоса с максимумом при 1482 cm^{-1} и широкая около 1560 cm^{-1}.

На рис. 3 представлены КР-спектры реплицированных образцов чернил. Образец N9 изготовлен на основе настоя галловых орешков, ржавого железа с добавлением вишневой камеди [8]. В КР-спектре данных чернил можно отметить полосу около 400 cm^{-1}, широкую сложную полосу в области 500–640 cm^{-1}, интенсивные полосы при 1340, 1400, 1436, 1485 и 1584 cm^{-1}. Дополнительно наблюдаются менее интенсивные полосы при 1286 (узкая), 1225, 1170, 1114, 930, 815, 705 (узкая) и 645 cm^{-1}.

Широкая полоса в области 500–640 cm^{-1} представляет собой сумму двух полос при 600 и 540 cm^{-1}, при этом их интенсивности почти одинаковы с небольшим преимуществом полосы при 600 cm^{-1}. Образец N 3.9 изготовлен на основе настоя галловых орешков, ржавого железа с добавлением камеди и меда. В КР-спектре образца N 3.9 видна еще полоса при 565 cm^{-1}. Частоты полос в КР-спектрах модельных чернил перечислены в таблице. Отметим, что слабая полоса около 1100 cm^{-1} может частично быть связана с рассеянием от основы — целлюлозы. На рис. 3 для сравнения представлен КР-спектр чернил рукописи КБ10/135 (стр. 70 об.). Можно видеть близость спектров чернил и по положению полос, и по соотношению интенсивностей.

Известно, что галловая кислота, таниновая кислота, пирогаллол входят в состав водного экстракта настоя галловых орешков. Экспериментальные КР-спектры комплексов данных соединений с железом и квантово-химический расчет колебаний комплекса галловая кислота–железо показали, что три наиболее интенсивные полосы появляются в диапазонах 1450–1490 cm^{-1} (ν_1), 1320–1345 cm^{-1} (ν_2)

и 400–650 cm^{-1} (ν_3), которые характерны для комплексов полифенолов с металлами [5,9].

Полоса ν_1 появляется в интервале частот 1485–1465 cm^{-1}, причем положение ее зависит от структуры фенола. Полоса может быть приписана колебательной моде бензола 19a, валентным колебаниям связи C–O (ν(C–O)) и деформационным колебаниям C–H (δ(C–H)). Полоса является малоинтенсивной в феноле, не участвующем в комплексообразовании.

Полосу ν_2 можно видеть в интервале частот 1345–1295 cm^{-1}, и связана она с плоскостным растяжением ароматического кольца, растяжением связи ν(C–O) и деформацией δ(C–H). Положение полосы чувствительно к структуре полифенола, и частота увеличивается в ряду таниновая кислота > галловая кислота > пирогаллол. Обе полосы ν_1 и ν_2 чувствительны к кислотности pH, но полоса ν_1 более чувствительна.

Полоса при 1580 cm^{-1} приписывается к моде *8a* бензольного кольца, интенсивность которой значительно уменьшается при формировании комплекса с металлами.

Полоса при 1430 cm^{-1} и, возможно, при 1395 cm^{-1} связаны с симметричным колебанием группы –COO–. Эти полосы появляются в КР-спектрах таниновой и галловой кислот из-за существования карбоксилата –COO– в их структуре и отсутствуют в спектре пирогаллола.

Слабый дублет при 1299/1217 cm^{-1} и широкая полоса при 1100 cm^{-1} могут быть приписаны колебаниям ν(C–O) и δ(C–H). Данные полосы могут быть использованы при идентификации фенольных соединений в чернилах из-за чувствительности к положениям заместителей в ароматических кольцах.

Полоса ν_3 связана с валентными колебаниями связей Fe–O (ν(Fe–O)), возникших при взаимодействии железа с кислородом полифенольных соединениях. Колебания ν(Fe–O) могут проявляться в широком диапазоне частот 650–400 cm^{-1}, что обусловлено различными взаимодействиями катиона железа с атомами кислорода в полифенолах. Так, например, в КР-спектрах света комплекса железа и таниновой кислоты или других полифенолов можно наблюдать полосы μ(Fe–O) при 650, 600–595, 560–550 и 400 cm^{-1}. Интерпретация ряда полос дана в таблице.

Сравнение КР-спектров рукописи и модельных чернил показало, что наиболее близкими по набору полос и относительным интенсивностям к спектрам чернил рукописи были чернила, изготовленные на основе танинов галловых орешков.

Заключение

Результаты исследования чернил древнерусского рукописного кодекса XV века показали, что в КР-спектрах чернил рукописи на шести страницах наблюдаются близкие наборы полос при 1580, 1485, 1340, 1290, 705, 645, составная в диапазоне 640–500, около 400 и 230 cm^{-1}. Кроме этих полос наблюдаются менее интенсивные полосы при 1435, 1400, 1220, 1180, 1100, 960, 815, 780 cm^{-1}. Выявлено, что КР-спектры чернил рукописи показывают разброс, связанный с разной интенсивностью спектров и некоторыми изменениями в относительных интенсивностях полос. Особенно это касается сложной полосы в области 680–500 cm^{-1}, формирующейся в результате колебаний связи Fe–O ν(Fe–O) в органо-металлическом комплексе.

Сравнение с КР-спектрами чернил на основе танинов галловых орешков позволяет по набору полос и их относительным интенсивностям отнести чернила на исследованных страницах рукописи КБ10/135 к железо-галловым чернилам, изготовленным с использованием танинов галловых орешков.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-68-00028 „Физико-химические процессы изменений памятников русской письменности XI–XVIII вв. в ходе их исторического существования как отражение обстоятельств их создания и бытования“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K. Retko, L. Legan, J. Kosel, P. Ropret. Heritage Science, **12** (1), 212 (2024). DOI: 10.1186/s40494-024-01323-0
[2] W. Vetter, B. Frühmann, F. Cappa, M. Schreiner. Heritage Science, **9** (1), 87 (2021). DOI: 10.1186/s40494-021-00553-w
[3] A. Lerf, F.E. Wagner, M. Dreher, T. Espejo, J.L. Pérez-Rodríguez. Herit. Sci., **9**, 1–14 (2021). DOI: 10.1186/S40494-021-00522-3/FIGURES/6
[4] S. Caterino, I. M. Caniola, M. Pignitter, A. Zoleo, C. Crestini, S. Sanchez-Cortés, K. Sterflinger, F. Cappa. Inorganic Chemistry, **64** (10), 4802 (2025). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c04232
[5] E. Vassiou, D. Lazidou, E. Kampasakali, E. Pavlidou, J.A. Stratis. J. Cultural Heritage, **66**, 584 (2024). DOI: 10.1016/j.culher.2024.01.006
[6] Z. Jurašeková, A. Cresp, S. Sanchez-Cortes. J. Phys. Chem. C, **128** (41), 17492 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c03802
[7] Е.С. Быстрова, Е.М. Лоцманова, Е.А. Ляховицкий, С.В. Сирро. Российские нанотехнологии, **18** (5), 711 (2023). DOI: 10.56304/S1992722323050047
[8] O.Yu. Derkacheva, E.M. Lotsmanova, E.S. Bystrova. Nanobiotechnology Reports, **19** (4), 509 (2024). DOI: 10.1134/S2635167624601499
[9] A. Espina, M.V. Cañamares, Z. Jurašeková, S. Sanchez-Cortes. ACS Omega, **7** (32), 27937 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.2c01679