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}.

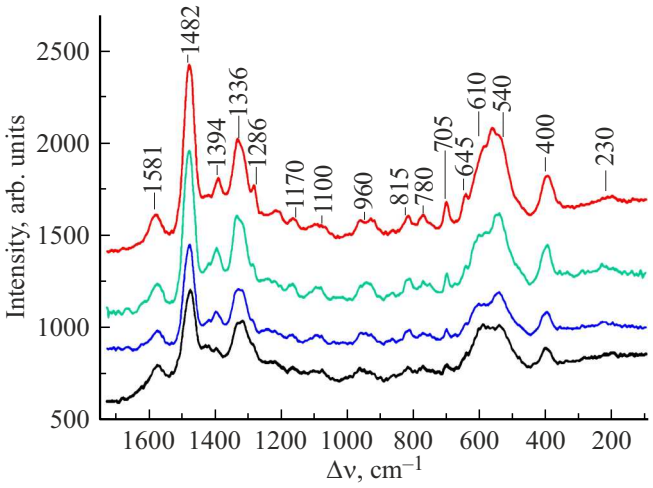

Рис. 1. КР-спектры чернил рукописи КБ10/135 на странице 70 об. в четырех различных буквах.

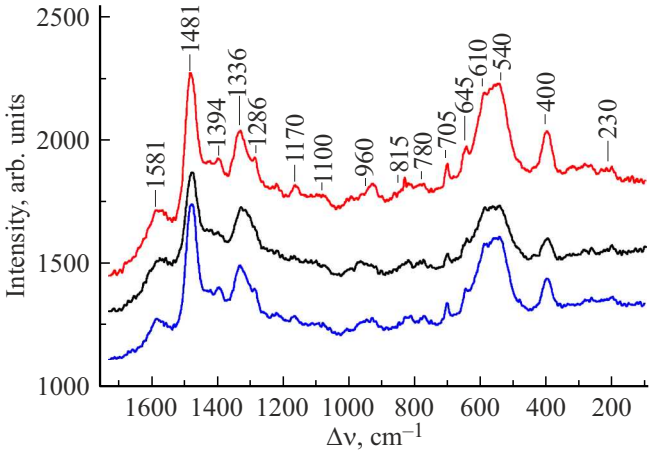

Рис. 2. КР-спектры образцов чернил рукописи КБ10/135 в трех различных буквах на странице 283.

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}.

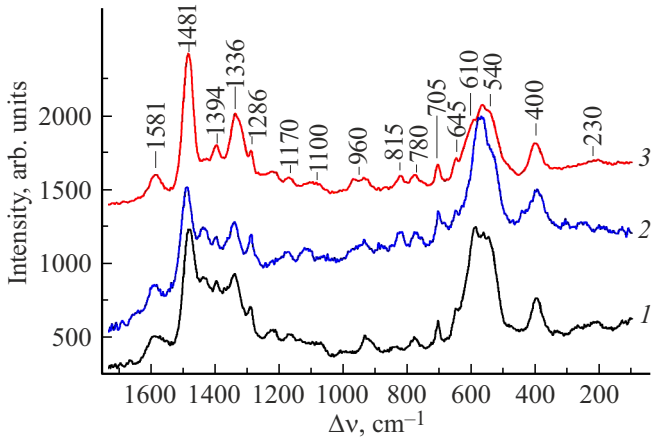

Рис. 3. КР-спектры реплицированных чернил N 9 (*1*) и N 3.9 (*2*), изготовленных на основе настоя галловых орешков и нанесенных на хлопковую бумагу, и чернил рукописи КБ10/135 на странице 70 об. (*3*).

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 железогалловым 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