

02

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

© О.Ю. Деркачева<sup>1</sup>, А.Д. Нөелова<sup>1,2</sup>, Е.М. Лоцманова<sup>1</sup>, Е.С. Быстрова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российская национальная библиотека,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> 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], мёссбауэрская 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 рamanовского 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  $\approx 1.7 \mu\text{m}$ . Время накопления однократного спектра составляло 10 s, число повторений составляло 5–10. КР-спектры были записаны с решеткой  $600 \text{ mm}^{-1}$  в диапазоне рamanовских сдвигов  $100\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$ . В этом диапазоне проявляются основные полосы колебаний железистых чернил в спектрах комбинационного рассеяния. Спектральное разрешение прибора было приблизительно  $2.33 \text{ cm}^{-1}$ .

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, $\text{см}^{-1}$	Интенсивность <sup>1</sup>	Частота, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация по литературе <sup>5,9</sup>
Рукопись		Модель	
1581	сил.	1584	мода колебаний $8a$ бензольного кольца; интенсивность падает при комплексообразовании
1482	сил.	1485	мода колебаний бензольного кольца $19a$ , $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{C}-\text{H})$ ; чувствительна к кислотности рН
1435	сл.	1436	симметричные колебания группы $-\text{COO}-$ (карбоксилата $-\text{COO}-$ )
1394	сил.	1400	симметричные колебания группы $-\text{COO}-$ (карбоксилата $-\text{COO}-$ )
1336	сил.	1340	плоскостное растяжение ароматического кольца, $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{C}-\text{H})$ ; чувствительна к структуре полифенола и кислотности
1286	ср. узкая	1286	колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{C}-\text{H})$
1220	сл.		колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{C}-\text{H})$
1170	сл.	1170	
1100	сл.	1114	$\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{C}-\text{H})$
960	сл.	930	
815	сл.	815	
780	сл.	780	
705	ср. узкая	705	
645	ср. узкая	645	валентные колебания связи $\text{Fe}-\text{O}$ $\nu(\text{Fe}-\text{O})$
610	ср.	600	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$
540	ср.	540	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$
400	сил.	400	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$
230	сл.		

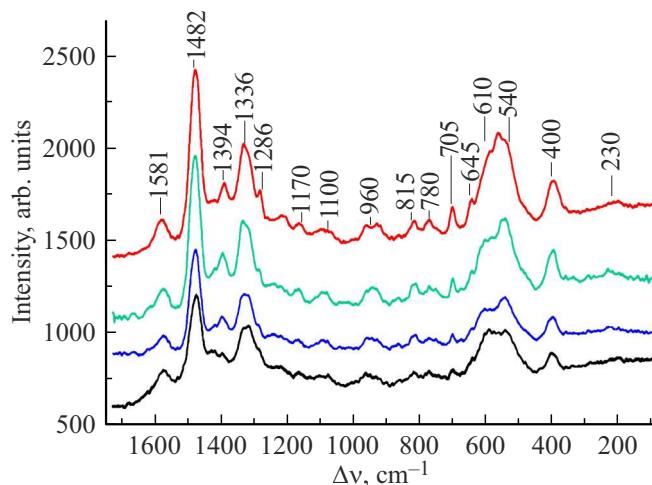
<sup>1</sup> Обозначения: сл. — слабая, ср. — средняя, сил. — сильная.

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

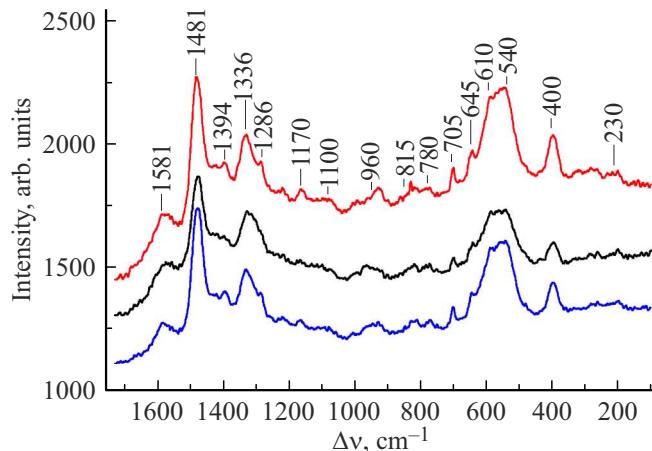
Из спектров видно, что перечисленные полосы присутствуют в КР-спектрах всех чернил, а различия заключаются в интенсивности сигнала, разрешенности спектров, соотношении интенсивностей полос. Из рис. 1 можно видеть, что полоса около  $1435 \text{ cm}^{-1}$  плохо разрешена в наименее интенсивном спектре. Отметим, что видимые различия в КР-спектрах чернил на странице 70 об. наблюдаются в области частот  $640-500 \text{ cm}^{-1}$ . Сложная полоса в данном диапазоне представляет собой сумму по крайней мере двух полос при  $610$  и  $540 \text{ cm}^{-1}$  с плечом около  $485 \text{ cm}^{-1}$ . В наиболее интенсивном спектре появляется еще полоса при  $570 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $1435 \text{ cm}^{-1}$  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  $680-500 \text{ cm}^{-1}$ . Данная полоса представляет собой сумму двух полос при  $600$  и  $540 \text{ cm}^{-1}$  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  $1400 \text{ cm}^{-1}$  и изменение в соотношении интенсивностей в сложной полосе  $680-470 \text{ cm}^{-1}$ .



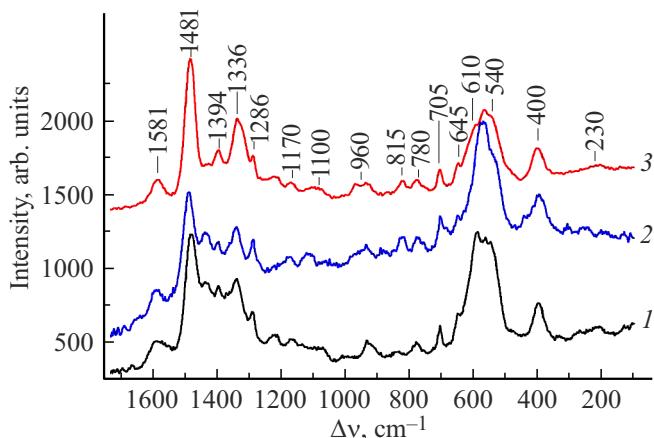
**Рис. 1.** КР-спектры чернил рукописи KB10/135 на странице 70 об. в четырех различных буквах.



**Рис. 2.** КР-спектры образцов чернил рукописи KB10/135 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 вы-



**Рис. 3.** КР-спектры реплицированных чернил N9 (1) и N3.9 (2), изготовленных на основе настоя галловых орешков и нанесенных на хлопковую бумагу, и чернил рукописи KB10/135 на странице 70 об. (3).

явлены полосы около  $400\text{ cm}^{-1}$ , около  $1340$  и  $1288\text{ cm}^{-1}$  и полосы около  $1487$  и  $1584\text{ cm}^{-1}$ . В спектрах чернил на основе отвара коры ольхи наблюдался дублет около  $1270$  и  $1315\text{ cm}^{-1}$ , полоса с максимумом при  $1482\text{ cm}^{-1}$  и широкая около  $1560\text{ cm}^{-1}$ .

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  $400\text{ cm}^{-1}$ , широкую сложную полосу в области  $500$ – $640\text{ cm}^{-1}$ , интенсивные полосы при  $1340$ ,  $1400$ ,  $1436$ ,  $1485$  и  $1584\text{ cm}^{-1}$ . Дополнительно наблюдаются менее интенсивные полосы при  $1286$  (узкая),  $1225$ ,  $1170$ ,  $1114$ ,  $930$ ,  $815$ ,  $705$  (узкая) и  $645\text{ cm}^{-1}$ .

Широкая полоса в области  $500$ – $640\text{ cm}^{-1}$  представляет собой сумму двух полос при  $600$  и  $540\text{ cm}^{-1}$ , при этом их интенсивности почти одинаковы с небольшим преимуществом полосы при  $600\text{ cm}^{-1}$ . Образец N3.9 изготовлен на основе настоя галловых орешков, ржавого железа с добавлением камеди и меди. В КР-спектре образца N3.9 видна еще полоса при  $565\text{ cm}^{-1}$ . Частоты полос в КР-спектрах модельных чернил перечислены в таблице. Отметим, что слабая полоса около  $1100\text{ cm}^{-1}$  может частично быть связана с рассеянием от основы — целлюлозы. На рис. 3 для сравнения представлен КР-спектр чернил рукописи KB10/135 (стр. 70 об.). Можно видеть близость спектров чернил и по расположению 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  $1450$ – $1490\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $1320$ – $1345\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ )

и  $400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), которые характерны для комплексов полифенолов с металлами [5,9].

Полоса  $\nu_1$  появляется в интервале частот  $1485\text{--}1465\text{ cm}^{-1}$ , причем положение ее зависит от структуры фенола. Полоса может быть приписана колебательной mode бензола 19a, валентным колебаниям связи C–O ( $\nu(C\text{--}O)$ ) и деформационным колебаниям C–H ( $\delta(C\text{--}H)$ ). Полоса является малоинтенсивной в феноле, не участвующем в комплексообразовании.

Полосу  $\nu_2$  можно видеть в интервале частот  $1345\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$ , и связана она с плоскостным растяжением ароматического кольца, растяжением связи  $\nu(C\text{--}O)$  и деформацией  $\delta(C\text{--}H)$ . Положение полосы чувствительно к структуре полифенола, и частота увеличивается в ряду таниновая кислота > галловая кислота > пиrogаллол. Обе полосы  $\nu_1$  и  $\nu_2$  чувствительны к кислотности pH, но полоса  $\nu_1$  более чувствительна.

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

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

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

Полоса  $\nu_3$  связана с валентными колебаниями связей Fe–O ( $\nu(\text{Fe}\text{--}O)$ ), возникших при взаимодействии железа с кислородом полифенольных соединений. Колебания  $\nu(\text{Fe}\text{--}O)$  могут проявляться в широком диапазоне частот  $650\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\mu(\text{Fe}\text{--}O)$  при  $650$ ,  $600\text{--}595$ ,  $560\text{--}550$  и  $400\text{ cm}^{-1}$ . 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  $640\text{--}500$ , около  $400$  и  $230\text{ cm}^{-1}$ . Кроме этих полос наблюдаются менее интенсивные полосы при  $1435$ ,  $1400$ ,  $1220$ ,  $1180$ ,  $1100$ ,  $960$ ,  $815$ ,  $780\text{ cm}^{-1}$ . 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  $680\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ , формирующейся в результате колебаний связи Fe–O  $\nu(\text{Fe}\text{--}O)$  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. Сирпо. 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