

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

© О.Ю. Деркачева¹, А.Д. Неелова^{1,2}, Е.М. Лоцманова¹, Е.С. Быстрова¹

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 $\approx 1.7 \mu\text{m}$. 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 $100\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$. В этом диапазоне проявляются основные полосы колебаний железистых чернил в спектрах комбинационного рассеяния. Спектральное разрешение прибора было приблизительно 2.33 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 δa 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 pH
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.		

¹ 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 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 $640-500\text{ cm}^{-1}$. 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 $680-500\text{ cm}^{-1}$. 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 $680-470\text{ cm}^{-1}$.

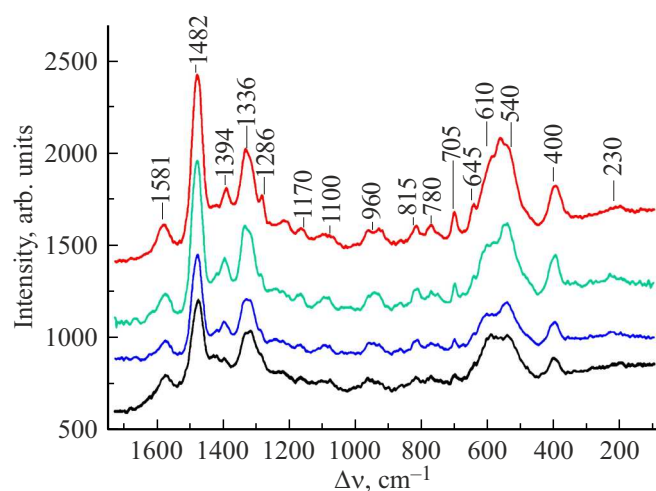


Рис. 1. КР-спектры чернил рукописи KB10/135 на странице 70 об. в четырех различных буквах.

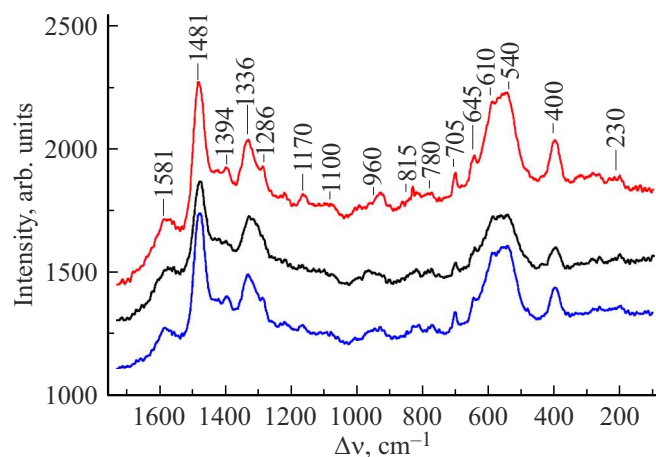


Рис. 2. КР-спектры образцов чернил рукописи KB10/135 в трех различных буквах на странице 283.

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-

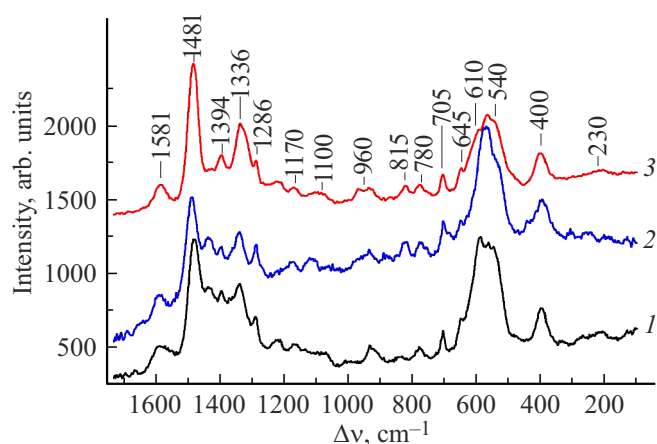


Рис. 3. КР-спектры реплицированных чернил N9 (1) и N3.9 (2), изготовленных на основе настоя галловых орешков и нанесенных на хлопковую бумагу, и чернил рукописи KB10/135 на странице 70 об. (3).

явлены полосы около 400 см^{-1} , около 1340 и 1288 см^{-1} и полосы около 1487 и 1584 см^{-1} . В спектрах чернил на основе отвара коры ольхи наблюдался дублет около 1270 и 1315 см^{-1} , полоса с максимумом при 1482 см^{-1} и широкая около 1560 см^{-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 см^{-1} , широкую сложную полосу в области $500\text{--}640\text{ см}^{-1}$, интенсивные полосы при 1340 , 1400 , 1436 , 1485 и 1584 см^{-1} . Дополнительно наблюдаются менее интенсивные полосы при 1286 (узкая), 1225 , 1170 , 1114 , 930 , 815 , 705 (узкая) и 645 см^{-1} .

Широкая полоса в области $500\text{--}640\text{ см}^{-1}$ представляет собой сумму двух полос при 600 и 540 см^{-1} , при этом их интенсивности почти одинаковы с небольшим преимуществом полосы при 600 см^{-1} . Образец N3.9 изготовлен на основе настоя галловых орешков, ржавого железа с добавлением камеди и меда. В КР-спектре образца N3.9 видна еще полоса при 565 см^{-1} . Частоты полос в КР-спектрах модельных чернил перечислены в таблице. Отметим, что слабая полоса около 1100 см^{-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 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 $1450\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $1320\text{--}1345\text{ см}^{-1}$ (ν_2)

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

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

Полосу ν_2 можно видеть в интервале частот $1345\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$, и связана она с плоскостным растяжением ароматического кольца, растяжением связи $\nu(\text{C—O})$ и деформацией $\delta(\text{C—H})$. 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 δa 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 $1299/1217\text{ cm}^{-1}$ и широкая полоса при 1100 cm^{-1} могут быть приписаны колебаниям $\nu(\text{C—O})$ и $\delta(\text{C—H})$. 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 ($\nu(\text{Fe—O})$), возникших при взаимодействии железа с кислородом полифенольных соединений. Колебания $\nu(\text{Fe—O})$ 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 $\mu(\text{Fe—O})$ при 650 , $600\text{--}595$, $560\text{--}550$ 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 $640\text{--}500$, 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 $680\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, формирующейся в результате колебаний связи Fe—O $\nu(\text{Fe—O})$ 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. Jurašková, 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. Jurašková, S. Sanchez-Cortes. *ACS Omega*, **7** (32), 27937 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.2c01679