

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

УДК 902/904, 572.71, 572.77, 537.533.35, 543.51, 543.544.3, 621.384.8

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПИСЬМЕННЫХ ПАМЯТНИКОВ РОССИЙСКОЙ
НАЦИОНАЛЬНОЙ БИБЛИОТЕКИ

© 2021 г. Е. Ю. Терещенко^{1,2,*}, А. Л. Васильев^{1,2}, Е. А. Ляховицкий³, А. П. Балаченкова⁴,
Д. О. Цыпкин^{3,5}, Е. Б. Яцишина²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 28.12.2020 г.

Чернила исторических документов из собрания Российской национальной библиотеки и модельные образцы на бумаге и полимере исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Полученные результаты практически неdestructивного анализа чернил делают просвечивающую электронную микроскопию эффективным инструментом для изучения массивов рукописно-книжных памятников.

DOI: 10.31857/S0023476121030292

ВВЕДЕНИЕ

Информационный потенциал памятников письменности многогранен: они могут быть не только носителями текстов и изображений (историческими, лингвистическими, литературными и т.п. источниками), но и представляют большую ценность для истории материальной культуры, в частности для истории технологий. Каждая рукопись является результатом деятельности создававших ее людей, а также продуктом целого комплекса технологий (отлива бумаги, производства чернил и т.п.). Для полноценной реализации этой части информационного потенциала документа необходимы неdestructивные исследования с привлечением современных естественно-научных методов.

В современной науке о рукописях особую роль начинает играть историко-технологическое изучение письменных красителей (в первую очередь чернил): исследуются состав красителей, особенности их рецептуры, стабильность и изменяемость их свойств во времени. Для этих целей применяются различные методы оптической спектроскопии (мультиспектральная визуализация, рамановская спектроскопия и др.), рентгенофлуоресцентный анализ, газовая хроматография [1–5].

Методы электронной микроскопии (ЭМ) и микроанализа, по мнению авторов, в историко-технологическом и экспертном исследовании различных красителей, в том числе чернил рукописно-книжных памятников, могут занять особое место благодаря возможностям локального анализа структуры в сочетании с изучением элементного состава. Использование режима низкого вакуума и низкого ускоряющего напряжения в растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет изучать непроводящие образцы без дополнительной подготовки с минимальными радиационными повреждениями.

Малая глубина проникновения электронов в вещество обеспечивает преимущество методов ЭМ в сравнении с рентгеновскими методами, особенно в исследованиях приповерхностных областей, например, чернильного слоя или красителя на бумаге или пергамене. Безусловно, существует ряд ограничений, связанных в основном с невозможностью размещения большой части рукописных памятников в камере РЭМ из-за ее ограниченного размера и/или вероятных повреждений рукописей в вакууме. Поэтому результаты ЭМ исследований исторических документов, описанные в научной литературе, как правило,

Таблица 1. Состав рецептов реплицированных чернил

Вещество		<i>ч1, ч3</i>	<i>ч2</i>
% – к массе сухого вещества		Рецепт 1 Свод 67/24 [9]	Рецепт 2 Свод 39/133 [9]
чернильные	г	34	13.6
орешки	%	51.52	58.62
FeSO ₄	г	23.8	4.8
	%	36.06	20.69
камедь	г	8.2	4.8
	%	12.42	20.69
вода	мл	400	350

выполнены на фрагментах или специально отобранных пробах. Так, в [6] был применен метод РЭМ с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ) для определения элементного состава поверхности пергамента и зоны чернил на нем. В [7] комплекс методов РЭМ-ЭРМ использовался для исследования микроскопических образцов (микропроб) черных и красных красителей, классифицированных как углеродсодержащие чернила и киноварь соответственно. При этом в черных чернилах существовала проблема определения состава из-за малой интенсивности флуоресцентного сигнала от Fe. Еще одно показательное исследование – установление состава цветных чернил Корана X века [8]. ЭРМ пергамента кроме углерода и кислорода показал присутствие Si, Na, K, Ca, Mg, Cl, S, связанное, по мнению исследователей, с обработкой пергамента с целью придания ему определенного оттенка. При выполнении текста рукописи использовались чернила трех цветов: черного, красного и зеленого. В результате анализа было установлено, что часть красных чернил содержит ртуть, и изготовлены они на основе вермильона или киновари – HgS. В то же время в ряде образцов красного красителя обнаружены Fe и O, а это означает, что часть чернил могла быть изготовлена на основе охры – смеси окиси железа с глиной, возможно, с дополнением органического пигмента. Зеленые чернила содержали соли Cu, а черные – в основном C (сажевый компонент) с небольшой примесью Fe.

Отметим, что РЭМ-ЭРМ для изучения чернил применяется относительно редко и связано это с описанными выше ограничениями: электроизоляционными свойствами бумаги и пергамента, необходимостью отбора материала от исторических документов – пробы с малой толщиной слоя чернил, что ограничивает возможности использования этого метода при изучении памятников письменности. Выходом из этой ситуации может быть использование методов просвечивающей микроскопии, где размеры пробы могут быть крайне не-

значительными – в диапазоне от нескольких микрометров до 0.1 мм, что может стать существенным преимуществом в исследовании образцов чернил и пигментов. Однако в литературе данных об исследованиях исторических чернил рукописей методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) найти не удалось.

В настоящей работе предложено использование методов ПЭМ и ПРЭМ в сочетании с ЭРМ для исследований чернил нескольких исторических документов. Для сравнения проведен анализ модельных образцов чернил, изготовленных в лабораторных условиях по древнерусским рецептам. Результаты изучения этих образцов методами ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ рассмотрены в настоящей работе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследований включали в себя модельные образцы реплицированных (т.е. изготовленных в лабораторных условиях по древнерусским рецептам) чернил [9] и текстовых красителей исторических документов.

Модельные образцы представляли собой экспериментальные прописи реплицированных исторических чернил. Реплицированные чернила наносили на различные поверхности для тестовых исследований с целью отработки методики пробоотбора и подбора условий эксперимента: *ч1* (рецепт 1) и *ч2* (рецепт 2) – на бумажную основу, а *ч3* (рецепт 1) – высушивался на полимерной подложке (с целью исключения влияния бумаги на данные ПЭМ/ПРЭМ и получаемую информацию о составе). Реплицированные чернила были изготовлены по рецептам, приведенным в “Своде письменных источников ...” (табл. 1, код рецепта: “номер источника в Своде”/“номер статьи в источнике” [9]).

Исторические чернила отбирали со следующих рукописных документов: Рапорта Тульской палаты Гражданского суда в Правительствующий Сенат от 14 апреля 1808 г. (документ из экспериментальных материалов, не относящийся к фондам РНБ) (рис. 1), выполненного на бумаге – образцы *ч5* и *ч6*; и пергаменного Синодика кон. 1570-х – нач. 1580-х гг. (ОР РНБ, Основное собрание рукописной книги Ф.п.IV.1), лист 55, 2 строка 3 буква и лист 6, 4 строка 41 буква – образцы *ч7* и *ч8* соответственно.

Ключевые задачи проведенной методологической работы – определение минимально необходимого объема проб чернильного слоя для проведения ПЭМ/ПРЭМ-исследований и, исходя из

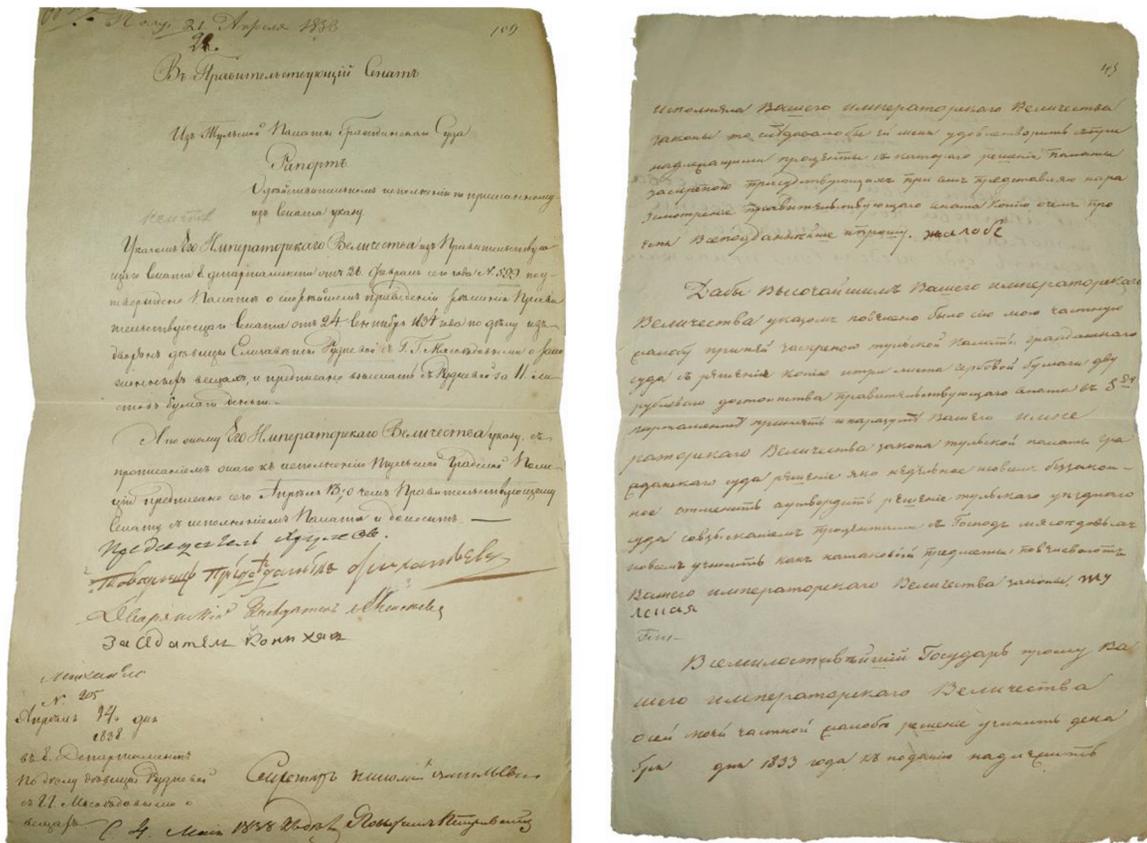


Рис. 1. Рапорт Тульской палаты Гражданского суда в Правительствующий Сенат от 14 апреля 1808 г (образцы ч.5, ч.6).

этого, поиск и обработка метода отбора проб с минимальным воздействием на рукописные документы.

Для отбора проб модельных образцов с окрашенной поверхности бумаги (образцы ч1 и ч2) и полимерной подложки (образец ч3) чернила соскабливали скальпелем из области размером не более 2 × 2 мм² с последующим переносом образца на электронно-микроскопические сетки.

В дальнейшем ЭМ-исследования показали, что данный объем образца является избыточным, поэтому для исторических документов отбор микропроб проводили с помощью инъекционной иглы $d = 0.5$ мм (при контроле посредством светового микроскопа или лампы-лупы × 10) в зонах с наибольшей плотностью штриха с площади 1 мм² и менее. Полученный в результате “разрыхления” поверхности штриха (буквы, символа) или соскабливания порошок захватывался медной электронно-микроскопической сеткой с дырчатой углеродной пленкой Laseu или дырчатой на основе SiO₂. Органические или неорганические растворители не использовали, частицы порошка прилипали к углеродной пленке за счет сил электростатического или Ван-дер-Ваальсового притяжения.

ПЭМ/ПРЭМ-исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific), снабженном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super-X (Bruker) и высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. В каждой пробе исследовали не менее пяти частиц, результаты усредняли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показали ПЭМ-исследования модельных образцов, они являются агломератами, состоящими из матрицы, которая на ПЭМ-изображениях выглядит аморфной, относительно крупных образований (несколько мкм) и мелких частиц (до 200 нм).

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения фрагмента пробы образца ч1 – некоторые крупные образования размером 1–3 мкм показаны белыми стрелками, группа мелких частиц обозначена черной стрелкой. Характер контраста от крупных образований близок к масс-толщинному, поэтому можно предположить, что они представляют собой аморфные образования различной толщины.

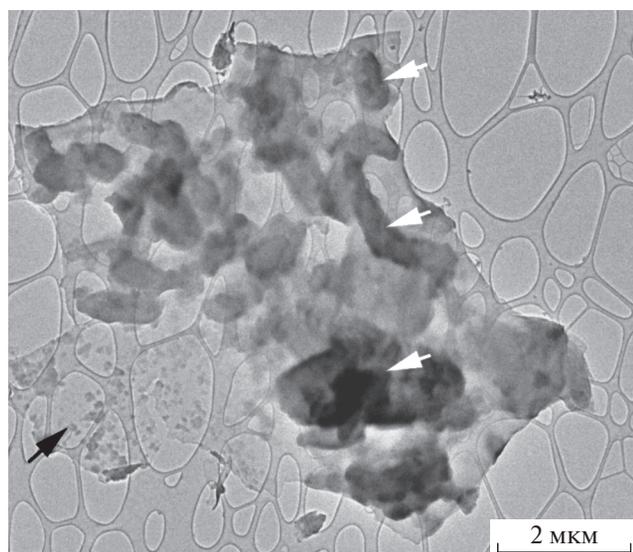


Рис. 2. Светлопольное ПЭМ-изображение фрагмента пробы модельного образца *ч1*.

ЭРМ-спектр от модельных образцов *ч1-ч3* показывает наличие в их составе С, О, Na, Si, S, К, Fe (табл. 2). Отметим, что количественный ЭРМ-анализ проводили на частицах, расположенных не на углеродной сетке Lasey, а в свободных промежутках, но от нее возможен дополнительный вклад в интенсивность выхода флуоресценции от С. Достаточно интенсивный сигнал от Си обусловлен флуоресценцией от медной электронно-микроскопической сетки, поэтому он был исключен из рассмотрения состава модельных образцов. В составе образца *ч2* присутствует Са. Проведено сопоставление состава образца *ч3*, не имевшего контакта с бумагой, с образцом *ч1*, для которых использовался одинаковый рецепт. Среди заметных различий – полученное соотноше-

Таблица 2. Результаты исследования состава чернил образцов (мас. %)

Элемент	Образцы		
	<i>ч1</i>	<i>ч2</i>	<i>ч3</i>
Fe	12	12	9
S	4.5	3	4.5
O	14	13	10
C	68	71	75
Na	<1	<1	<1
K	<1	<1	<1
Ca		<1	
P	2	<1	<1
Si	<1	<1	<1
Al	<1	<1	<1

ние концентраций Fe:S \approx 1:1 практически по всему образцу. Отмечены существенные вариации в содержании кислорода – различия состава по поверхности образца достигали двукратной величины. В целом можно заключить, что бумага не вносит существенного изменения в состав чернил, идентифицированный методом ПЭМ/ЭРМ. Поскольку углерод входит в состав не только изучаемых проб, но и сеток, используемых как носителей образцов, при анализе состава он исключался из рассмотрения.

Анализ карт распределения элементов в образцах *ч1* и *ч2* (карты для образца *ч1* представлены на рис. 3), полученных методом ЭРМ, показал, что все элементы равномерно распределены по объему. Это свидетельствует об однородности образцов.

Исследования образца *ч1*, проведенные методом ПЭМ высокого разрешения (ВРПЭМ), подтвердили предположение о том, что большая доля образца аморфная. На отдельных участках ВРПЭМ-изображений (рис. 4а) наблюдаются упорядочения, но размеры этих областей слишком малы (менее 3 нм) для однозначных выводов. Фурье-анализ изображения подтверждает присутствие периодичности размером около 0.27 нм.

Анализ структуры образца *ч2* методами ВРПЭМ и электронной дифракции (ЭД) однозначно показал, что структура образца аморфна: на ВРПЭМ-изображении не выявляются областей с периодичностью, а электронограмма от выделенной области образца демонстрирует диффузное гало (рис. 4б). Такие же результаты получены на других агломератах образца *ч2*.

Структура образца *ч3* в отличие от образца *ч1*, имеющего тот же рецепт, по данным ВРПЭМ и проведенного фурье-анализа аморфна и не имеет упорядочений в виде структурированных микрочастиц. По-видимому, при определенных рецептах контакт с бумагой обуславливает появление в чернильном слое микрочастиц.

На исторических документах наблюдается специфическая неоднородность цвета чернил, с одной стороны, связанная с разной плотностью штриха, а с другой, с вариациями в составе использованных чернил. Кроме того, длительное взаимодействие чернил с носителем (бумагой или пергаментом), а также деструкция из-за длительного периода существования однозначно изменяют чернильный слой, провоцируя его структурные преобразования.

Образцы *ч5* и *ч6* были отобраны с “Рапорта Тульской палаты Гражданского суда...”, буквы имели разные оттенки. Необходимо отметить большую неоднородность состава частиц этих образцов. Разнообразие спектров различных частиц не позволило сделать окончательный вывод о различии образцов *ч5* и *ч6* по данным ЭРМ, по-

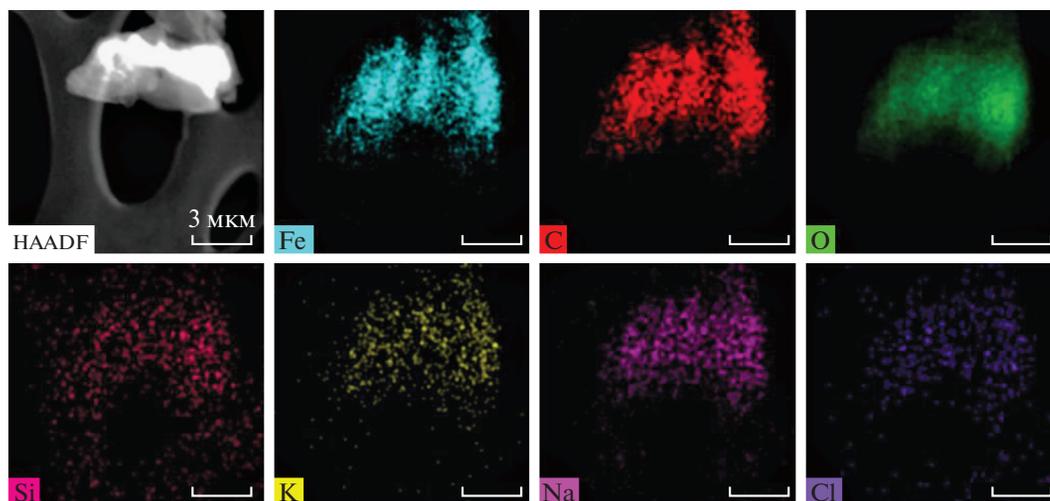


Рис. 3. Темнопольное ПРЭМ-изображение частицы чернил образца *ч1* и результаты ЭРМ элементного картирования образца.

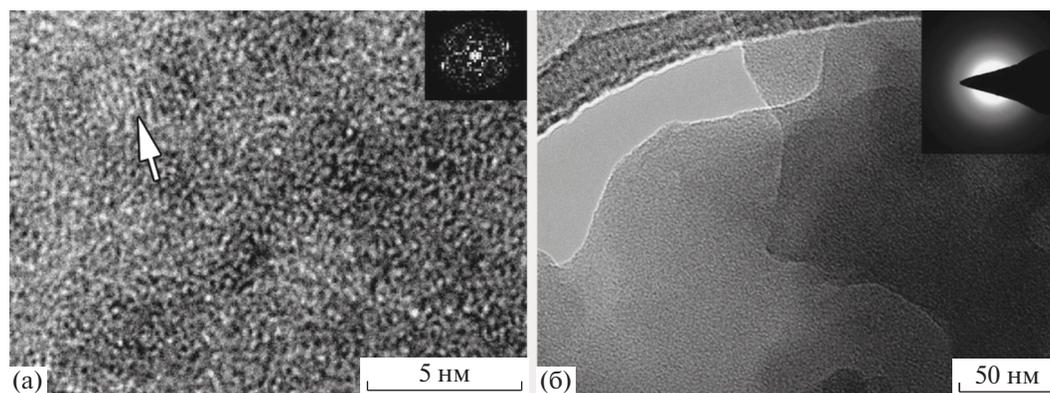


Рис. 4. ВРПЭМ-изображения образцов на бумаге: а – один из участков образца *ч1*, на вставке – двумерный спектр Фурье от этой области. Стрелкой отмечена область с упорядочением; б – участок пробы образца *ч2*, на вставке – результат ЭД от этой области.

этому ниже приведены обобщенные основные характеристики. Полученные результаты (рис. 5 – карты распределения элементов) показывают заметные вариации состава. Практически во всем объеме частиц наблюдается углерод. Частицы содержат Fe, C, Mg, K, также присутствуют конгломераты, содержащие Ca, S и O, предположительно, соответствующие CaO, CaCO₃ или CaSO₄. Наблюдается совпадение карт Ca и P, что, возможно, связано с наличием гидроксиапатита (CaH(PO₄)₃), в некоторых областях совпадают карты Al и Si, что может быть связано с присутствием алюмосиликатов. Проявляются области с равномерным распределением Na и Cl, которые скорее всего связаны с присутствием соли.

Результаты количественного анализа спектров, полученных от отдельных частиц образцов *ч5* и *ч6*, показали, что в образцах кроме углерода и

кислорода высокое содержание Fe, которое может достигать 15 мас. %. Содержание S может изменяться от 0 до 15 мас. %. Иногда встречаются частицы, где кроме Fe и S содержится Ca (до 12 мас. %) и K (до 8.5 мас. %).

В частицах наблюдаются упорядочения размером ~2 нм. Анализ двумерных спектров Фурье выявляет максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 0.36, 0.28$ и 0.24 нм, которые могут быть ассоциированы с сульфатом Fe(SO₄)₃ со структурой, принадлежащей ромбоэдрической сингонии с пр. гр. R3. Это соединение определено как микасаит [10] и характеризуется спектром цветов от белого до коричневого. Более точно определить фазу на кристаллитах размером до 2 нм не представляется возможным.

При исследовании образца *ч6* обнаружены частицы, содержащие SiO₂. Кроме этого, анализ

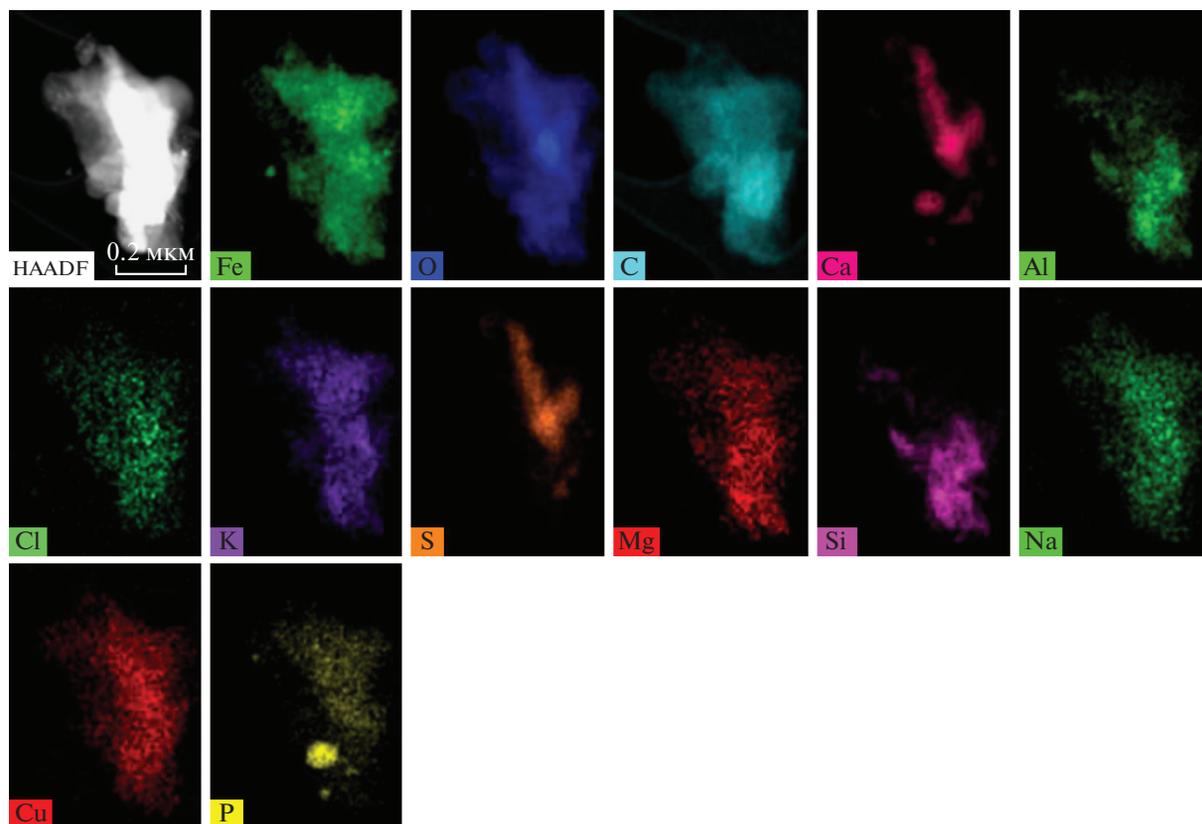


Рис. 5. Результат исследования частицы чернил *ч5*. Темнопольное ПРЭМ-изображение и результаты ЭРМ элементного картирования.

ВРПЭМ указал на возможное присутствие кристаллитов гематита Fe_2O_3 с ромбоэдрической элементарной ячейкой и пр. гр. $R\bar{3}c$. В этом же образце были обнаружены частицы с характерными графитовыми волокнами с межплоскостным расстоянием 0.334 нм (рис. 6).

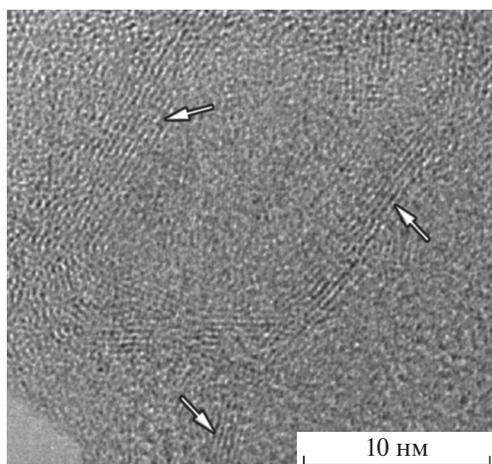


Рис. 6. ВРПЭМ-изображение частицы образца с углеродными волокнами (указаны стрелками).

В результате комплексных исследований образцов исторических чернил методами ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ можно заключить, что их состав ближе к рецепту 1 (модельные образцы *ч1* и *ч3*).

ЭРМ микропроб образцов *ч7* и *ч8* с картированием распределения элементов (рис. 7) показал, как и в образцах *ч5* и *ч6*, высокую неоднородность состава. Поэтому далее описаны обобщенные характеристики этих двух образцов. Кроме высокого содержания С (до 32 мас. %) и О (до 30 мас. %) ЭРМ-спектры показывают очень высокое содержание Са (до 20 мас. %) и Si (до 10 мас. %). Содержание Fe и S меньше, чем в остальных образцах, а именно до 6–7 мас. %. В образцах в незначительных количествах присутствуют К, Mg, Na, Cl, P, Al, а также наблюдается высокое содержание Са. Присутствие этих элементов в верхних слоях пергаменов отмечалось в [11]. ПРЭМ-изображение в режиме темного поля (рис. 7) демонстрирует округлую форму частиц, не отмеченную ранее в исследованных образцах.

Результаты исследования методами ПЭМ, ПРЭМ и ЭД показали, что частицы, содержащие С и Fe, — аморфны, частицы, содержащие кальций и кремний, — кристаллические. Одно из ха-

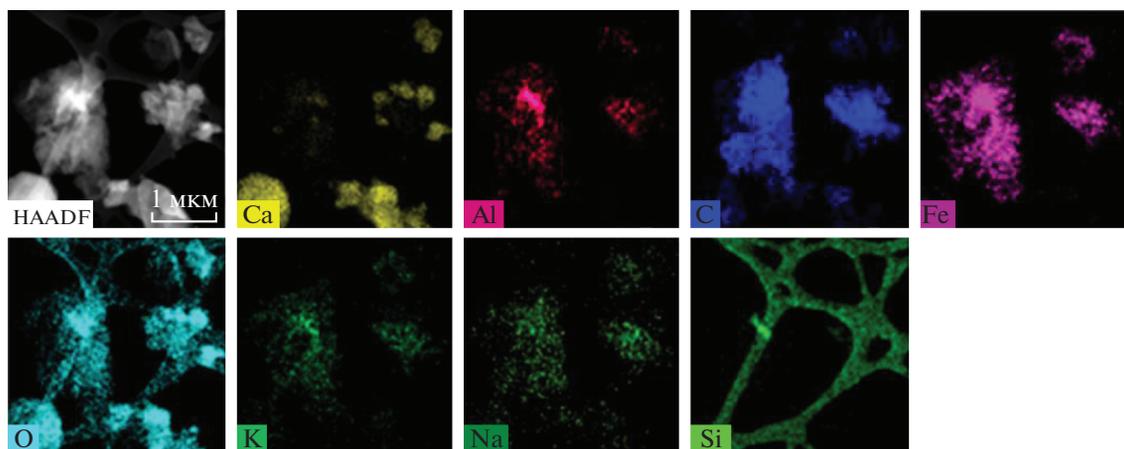


Рис. 7. Результат исследования частицы чернил ч7. Темнопольное ПРЭМ-изображение и результаты ЭРМ элементного картирования.

рактерных изображений группы частиц приведено на рис. 8.

Отметим, что ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ-исследования образцов чернил пергаменного памятника оказались менее информативными по сравнению с изучением исторического документа на бумажном носителе. Это связано с существенным влиянием на состав образцов элементной композиции поверхности пергамена. Тем не менее сравнение содержания С, Fe и S позволяет предположить, что чернила образцов ч7 и ч8 ближе к модельному образцу ч2 (рецепт 2).

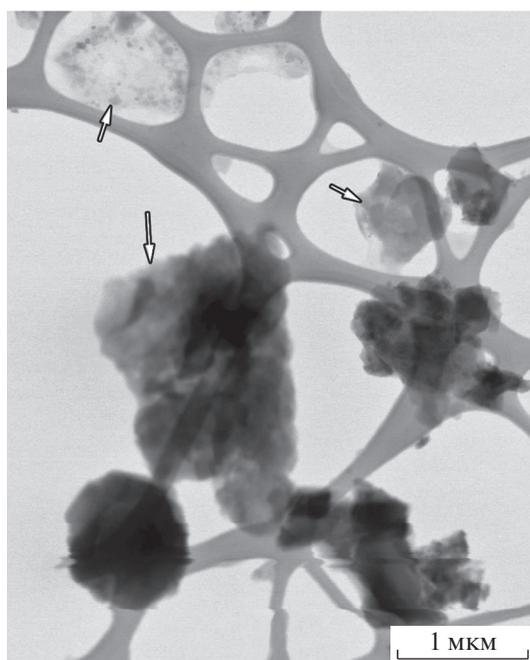


Рис. 8. Светлопольное ПРЭМ-изображение частиц образца ч6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что разработанная процедура отбора микропробы дает достаточное количество материала для электронно-микроскопических исследований чернил с исторических документов. Использование данной техники пробоотбора в силу ее исключительной малой, практически незначимой инвазивности, а также оперативности и доступности для реализации непосредственно в подразделениях хранения рукописей делает метод ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ крайне перспективным для изучения больших массивов рукописно-книжных памятников.

Было обнаружено, что часть изученных проб чернил содержит окислы железа, которые могут кристаллизоваться в виде нанокристаллов гематита. При этом часть материала остается в аморфном состоянии. Еще один составляющий компонент чернил – графит, который выявлен в различных образцах в виде волокон, размером в несколько микрометров или в виде наночастиц, размером не более 30 нм. Кроме этого, в чернилах обнаружен ряд соединений, которые можно ассоциировать с $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, алюмосиликатами (по-видимому, глинистыми минералами) и гидроксипатитами. Эти данные показывают возможность достаточно “тонкого” выделения характерных особенностей древнерусских чернил, позволяющих разделять их на рецептурные группы.

Сравнение модельных и исторических чернил на бумажных носителях показало удовлетворительное совпадение исторических чернил с бумажного документа с рецептом 1 (образцы ч1, ч3). Образцы чернил, отобранные с пергамена, ближе к модельному рецепту 2. Однако в этом случае окончательный вывод усложняет сильная “загрязненность” образцов продуктами обработки пергаменов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант КОМФИ (К) 18-00-00429, включая гранты 18-00-00407 и 18-00-00311) в части исследования рукописных памятников и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития методов электронно-микроскопической диагностики для изучения многофазных многокомпонентных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geissbühler M., Dietz G., Hahn O. et al.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 133.
2. *Ghigo T., Bonnerot O.* // Manuscript Cultures. 2018. V. 11. P. 157.
3. *Frühmann B., Cappa F., Vetter W. et al.* // Heritage Sci. 2018. V. 6. Art. № 10.
4. *Díaz Hidalgo R.J., Córdoba R., Nabais P. et al.* // Heritage Sci. 2018. V. 6. Art. № 63.
5. *Barbara H. Stuart.* “Analytical Techniques in Materials Conservation”. 2007. Publisher John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. 446 p.
6. *Pinzari F., Cialei V., Piñar G.* // Historical Technology, Materials and Conservation: SEM and Microanalysis / Eds. Meek A. et al. London: Archetype Publications, in association with the British Museum, 2012. P. 93.
7. *Knipe P., Eremin K., Walton M. et al.* // Heritage Sci. 2018. V. 6. Art. № 55.
8. *Bahadori R., Bahrololoomi F., Kashani N.M. et al.* // Proceed.39 Intern. Symp. on Archeometry. Leuven, Belgium. 2012. P. 462.
9. Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV–XIX вв.: В 2 т. / Сост., вступ. ст. и примеч. Ю.И. Гренберга. СПб.: Пушкин. фонд, 1995. Т. 1. Кн. 1. 436 с. Кн. 2. 448 с.
10. *Masse R., Guitel J.C., Perret R.* // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. 1973. V. 96. P. 346.
11. *Терещенко Е.Ю., Мандрыкина А.В., Ляховицкий Е.А. и др.* // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 588.