

**ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ
ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ**

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

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПЕРГАМЕНОВ ИЗ СОБРАНИЯ РОССИЙСКОЙ
НАЦИОНАЛЬНОЙ БИБЛИОТЕКИ**

© 2020 г. Е. Ю. Терещенко^{1,2,*}, А. В. Мандрыкина², 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,
Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия

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

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.08.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Представлены результаты электронно-микроскопических исследований пергамена древнерусских рукописей из собрания Российской национальной библиотеки. Стратификация распределения элементов по толщине пергамена, полученная с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, позволяет выделить особенности технологий изготовления материального носителя текста рукописно-книжных памятников. Определена обработка кальцийсодержащими соединениями, яичным белком, пемзой, солью, глиноземным песком и т.п.

DOI: 10.1134/S1992722320050155

ВВЕДЕНИЕ

Тексты, сохранившиеся в рукописях, являются одним из важнейших источников исторических сведений. Однако рукописно-книжные памятники несут и важнейшую нетекстовую информацию о материалах, использовавшихся при создании документов, технологиях их обработки и производства, технологической культуре и технологических контактах своего времени в целом [1].

Пергамен представляет собой тонкий материал, изготовленный из кожи животных (как правило, мелкого и крупного рогатого скота). В процессе выделки пергаменный лист мог подвергаться различным видам механического и химического воздействия без использования дубления.

О разнообразии и сложности процесса выделки пергамена можно судить по материалам исследования античной, а также средневековой переднеазиатской и западноевропейской традиций [2–4] и, кроме того, по пособиям, зафиксировавшим историческую технику кустарной выработки пергамена [5], и полевым данным о сохранившейся традиционной технологии [6]. Процесс выделки снятой кожи мог включать в себя следу-

ющие операции: процедуры по предохранению шкуры от гниения (в том числе с использованием соли или солончатой почвы); промывку в воде; химическое размягчение кожи; обезволивание; удаление нижнего (внутреннего) слоя кожи (мездрение); обезжиривание; сушку в растянутом состоянии; механическую обработку поверхности пергамена для ее выравнивания (“шелушение”); покрытие поверхности различными составами; шлифование.

В условиях доиндустриального производства и сама структура рабочего процесса, и технологические нюансы отдельных процедур отображают как локальную специфику времени и места производства, так и индивидуальные особенности навыков мастеров-кожевников. Все это исключительно важно, когда речь идет об изучении древнерусской письменной культуры, для которой письменная фиксация технологической традиции произошла относительно поздно и имеет достаточно скупое отображение в исторических документах.

Представить специфику выделки исторических пергаменов можно путем изучения следов их производства. Для значительной части перечис-

ленных выше процедур такими следами могут являться особенности химического состава листа. Соответственно используемые в исследованиях инструменты должны обладать возможностью проведения элементного анализа с высоким пространственным разрешением.

Одним из наиболее перспективных методов для выявления и анализа технологических особенностей пергаменов является электронная микроскопия (ЭМ), особенно при использовании современных микроскопов с возможностью проведения исследований в условиях естественной среды (низкий вакуум). Однако существует ряд ограничений, связанных в основном с невозможностью размещения рукописей в вакууме из соображений их сохранности и в силу недостаточного размера камеры электронного микроскопа. Соответственно опубликованные на данный момент результаты ЭМ-исследований рукописных памятников получены на материале анализа отдельных фрагментов или специально отобранных проб, что возможно далеко не для всех памятников.

Отметим, что метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) в основном использовался для изучения степени сохранности/деградации структуры пергамена и степени поражения коллагеновых волокон [7, 8]. В [9] было показано различие в структуре волокон эфиопского и западноевропейского пергаменов. В [10] исследована биодеградация пергамена трех кодексов (собрание Grazie) из Государственного архива Венеции (Италия), при этом для определения элементного состава поверхности пергамена и зоны чернил применялся метод РЭМ с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ). В результате в зоне “здорового” пергамена было обнаружено повышенное содержание Al и Si, в поврежденной области – P, S, Ca. В публикации [11], представляющей результаты исследования пятидесяти рукописей из Египта, Ирана, Ирака и центральной Азии XIII–XIX вв., сообщается, что ЭРМ некоторых пергаменов выявил помимо C и O присутствие Si, Na, K, Ca, Mg, Cl, S, связанное, по-видимому, с обработкой материала письма с целью придания ему определенного оттенка.

Следует отметить, что на основании анализа современной научной литературы не выявлено сколько-нибудь активного использования методов электронной микроскопии в историко-технологическом исследовании пергаменов. Литературных источников, в которых бы приводились данные исследования пергаменов методами просвечивающей (или просвечивающей растровой) электронной микроскопии (ПЭМ и ПРЭМ соответственно), обнаружено не было.

Цель настоящей работы заключалась в определении возможностей получения технологической

информации от образцов срезов пергаменных листов с привлечением методов электронной микроскопии с минимальным разрушающим воздействием на письменные памятники.

ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Определение оптимального размера изучаемого образца, выделение зон с наилучшей сохранностью слоистой структуры пергамена и отработка методики пробоотбора выполнялись на тестовом образце пергамена XVI в. с областями различной степени износа: 1.1 – уплотненная и пигментированная поверхность (производственный дефект из-за контакта кожи с костью); 1.2 – загрязненная и утоненная зона с большим количеством следов (наиболее частый контакт с книги с руками читателей); 1.3 – наиболее чистая и ровная область вблизи переплета (область фиксации листа на картонной основе).

Объектами исследований были пергамены из трех древнерусских рукописей XII–XVI вв. из собрания Российской национальной библиотеки.

Образцы **п1–п3** из Стихираря минейного нотированного (XII в., шифр ОСРК Q.п.I.15.) и **п4–п6** из иллиуминированного Апостола из собрания М.П. Погодина № 26 (1391 г.) представляют два основных исторических типа древнерусского пергамена XI–XV вв. [12].

Образцы **п7, п8** – из иллиуминированного Синодика в Неделю Православия конца 1570-х–начала 1580-х гг. (шифр ОСРК F.п.IV.1). Пергамен данного памятника существенно отличается от типичных древнерусских пергаменных кодексов: он существенно белее, отверстия и следы инструментов выделки почти отсутствуют, не наблюдаются следов волосяного покрова.

При исследовании пергаменов основная задача заключалась в изучении срезов; для этого от трех листов из каждой рукописи отбирались образцы (размером 1–2 мм) в зоне производственных дефектов (складки, надрывы), максимально удаленных от зоны постоянного контакта с руками человека, – возле переплетов, сверху страниц.

Для изучения срезов пергаменов использовали РЭМ, которая позволяет изучать морфологию образца, а в соединении с ЭРМ дает возможность не только оценить основной и примесный состав объекта, но и построить карту распределения элементов по толщине образца, выявляя особенности организации слоистых систем.

Отметим, что структура пергамена исключала такие традиционные для РЭМ-исследований методы пробоподготовки слоистых систем, как шлифование (из-за мягкости материала пергаменов), вырезание ламелей ионным пучком (из-за зарядки образцов) и т.п. Поэтому для сохранения

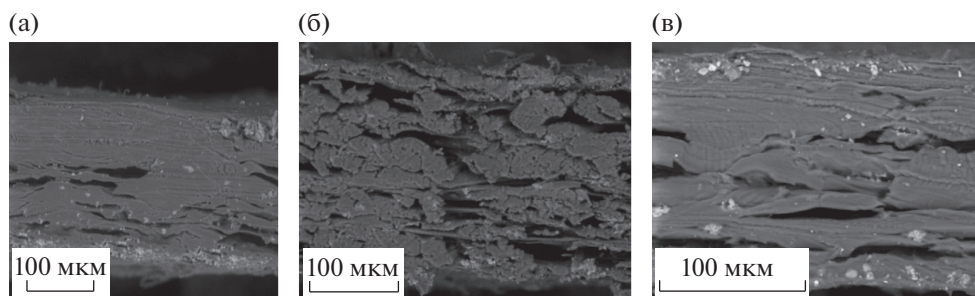


Рис. 1. РЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах тестовых образцов 1.1 (а), 1.2 (б) и 1.3 (в).

слоистой структуры исследование срезов пергаменов проводили без дополнительной обработки.

Качество срезов и выбор области исследования определяли по микроструктуре волокон с помощью РЭМ. Регистрация вторичных электронов давала информацию о рельефе образца и использовалась для визуализации морфологии поверхности. С помощью детектора обратно рассеянных электронов были получены электронно-микроскопические изображения с композиционным контрастом (по средней атомной массе), т.е. с информацией о фазовых композициях [13].

С использованием РЭМ/ЭРМ построены качественные карты распределения элементов по толщине образцов. Локальные полуколичественные измерения состава волокон в центре могут выявить следы пропитывающих веществ, которые были использованы в процессе начальной стадии изготовления пергаменов, а определение содержания элементов в приповерхностных областях позволяет выделить материалы, использованные на стадии обработки поверхности (содержание элементов приводилось к 100%).

Для снижения накопления статистического заряда под действием электронного пучка, из-за которого образуются поверхностные потенциалы и сильные электрические поля в исследуемой области [14], измерения выполняли в условиях низкого вакуума на растровом двулучевом электронно-ионном микроскопе с фокусированным ионным пучком Versa 3D (Thermo Fisher Scientific) с системой ЭРМ (EDAX). При подборе оптимальных условий эксперимента (ускоряющее напряжение 22 кВ в условиях естественной среды при 70 Па) основным требованием было отсутствие деструкции пергамена под действием пучка электронов, приводящей к размытию карт из-за разрушения коллагена в процессе их съемки. При построении карт распределения элементов для исключения деструктивного влияния электронного пучка было уменьшено время сканирования в каждой точке. Накопление сигнала происходило за счет увеличения количества сканов.

Для более детального исследования отдельных видов включений, обнаруженных в пергаменах, образцы в виде мелкой стружки от приповерхностных областей, в которых включения обнаруживались в высокой концентрации, наносили на медную электронно-микроскопическую сетку с углеродным покрытием. Методом ПРЭМ в сочетании с ЭРМ строили карты распределения элементов от отдельных включений. Далее для уточнения фазового состава проводили исследование включений методом электронографии. Измерения выполняли на просвечивающем электронном микроскопе Osiris (Thermo Fisher Scientific), оснащенном широкоугловым кольцевым детектором темного поля и системой ЭРМ Super-X (Bruker). Обработку микрофотографий проводили с помощью программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan), ТИА (Thermo Fisher Scientific). Обработку спектров ЭРМ и карт распределения элементов проводили с помощью программного обеспечения Esprit (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ

При РЭМ-визуализации тестовых образцов было определено (рис. 1), что только образец 1.3 обладает наилучшей сохранностью коллагеновых волокон и слоистой структуры по толщине. Образец 1.1 обладает уплотненной структурой, отражающей изначальный дефект кожи, что делает его менее чувствительным к воздействию различных соединений в процессе изготовления. Образец 1.2 показал разрушение слоистой структуры по толщине и нарушение сохранности коллагеновых волокон. Поэтому при дальнейшей работе аналогичные зоны (уплотненные участки кожи и загрязненные следами рук) для отбора образцов не использовали.

Важное значение для характеристики технологии выделки исторических пергаменов может иметь уровень содержания азота в центральной части пергамена (табл. 1). Среди исследованных образцов очень низким на фоне других уровнем N

Таблица 1. Состав пергаменов (мас. %) в центральной зоне

Образец	Среднее значение	п1	п2	п3	п4	п5	п6	п7	п8
		XII в.			1391 г.			Первая половина 1580-х	
C	60.7	58.7	58.6	55.6	60.2	60.5	64.6	62.6	64.4
N	14.2	13.8	16.6	17.4	17.5	16.4	11	4.9	15.9
O	15.7	12.6	17	17.2	16.5	14.6	11	23.9	12.4
Na	0.7	0.9	1	0.9	0.8	0.9	0.4	0.6	0.3
Mg	0.3	0.4	0.2	0.3	0	0.5	0.1	0.6	0.5
Al	2.2	2.6	1	0.5	1.4	2.3	7.2	1.9	0.8
Si	0.3	0.2	0.3	0.4	0.2	0	0.2	0.7	0.3
P	0.2	0	0.1	0.3	0.4	0.1	0.1	0.6	0.2
S	0.8	1.2	0.6	0.6	0.8	0.8	0.6	0.3	1.2
Cl	1.5	2.1	1.4	1.3	1.3	2.1	1.9	0.5	1.2
K	1.6	4.1	2	2.9	0.7	1	1.1	0.6	0.6
Ca	1.9	3.4	1.2	2.7	0.2	0.7	1.9	2.9	2.3

отличается образец п7. Возможно, это связано с повреждениями пергамена. Среди остальных образцов наблюдается относительно высокое содержание N в диапазоне 11–17.5%. Такая варибельность, очевидно, свидетельствует о том, что помимо коллагена источником сигнала от азота по крайней мере для части образцов могут служить органические компоненты, использовавшиеся при размягчении, такие как мочевина, ферменты, амины и пр. [2]. Вопрос о том, какой именно уровень N должен считаться маркером присутствия этих веществ, будет предметом дальнейших исследований большого массива рукописей. Кроме того, наблюдается большой разброс в содержании элементов Al (0.5–7.2), Ca (0.2–3.4) и

K (0.6–4.1), которые могут отражать различные составы, также использованные при обработке кожи.

Сопоставление данных о составе приповерхностных слоев с обеих сторон пергамена показало (рис. 2–4), что на двух сторонах одного листа может наблюдаться примерно одинаковое количество Ca (п1, п3), но в основном имеет место контрастное содержание (п2, п4–п8). Это свидетельствует о разной степени обработки листов кальцийсодержащими соединениями.

Помимо этого, часто наблюдается значительный разброс в содержании остальных элементов (K, S, P, Fe, Na, Al, Si, Mg). В [4, 15, 16] упоминается возможная обработка поверхности перга-

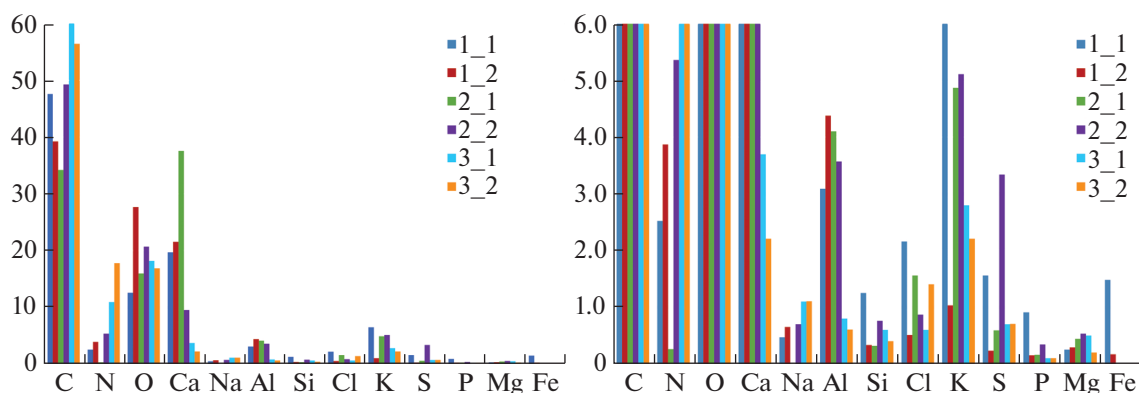


Рис. 2. Состав приповерхностных областей двух сторон образцов п1 (1-1 и 1-2), п2 (2-1 и 2-2) и п3 (3-1 и 3-2).

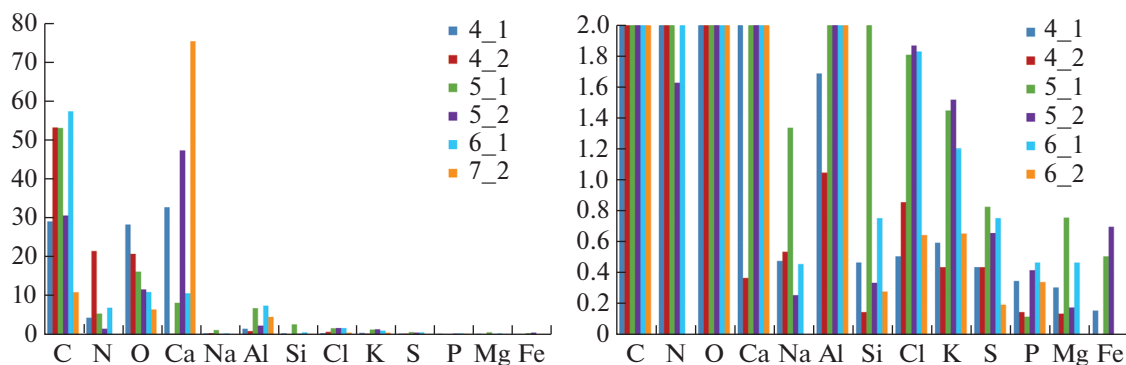


Рис. 3. Состав приповерхностных областей образцов п4 (4-1 и 4-2), п5 (5-1 и 5-2) и п6 (6-1 и 6-2).

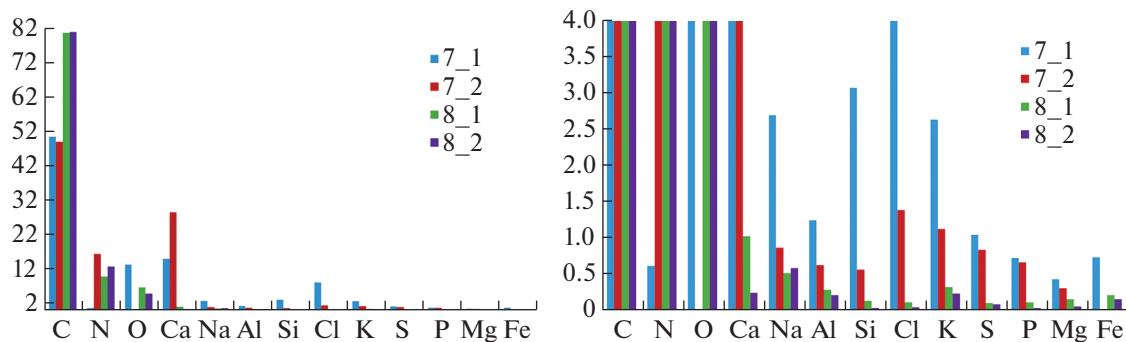


Рис. 4. Состав приповерхностных областей образцов п7 (7-1 и 7-2) и п8 (8-1 и 8-2).

менных листов составом, содержащим яичный белок, куда входят [17]: Cl, S, Na, K, P, Mg, Ca (указаны по мере уменьшения содержания), а также следовые количества Fe, I, Mn, Cu. Поэтому вариации в выходе флуоресценции от этих элементов, особенно Cl, S, Na и K, имеющих наибольшее содержание в яичном белке, в приповерхностных слоях, вероятно, можно рассматривать как следы именно такой обработки. Это предположение также будет проверяться при дальнейших исследованиях больших массивов рукописей.

Карты распределения элементов (рис. 5) были получены для каждого образца. При анализе карт совпадение распределения различных элементов рассматривалось как включение комплексного состава. Обнаруженные включения FeNiCr и FeNiCrMn могут быть следами инструмента, которым отбиралась проба. Относительно редкие комплексные включения, сочетающие в себе элементы Si, Al, Na, K, Fe и Ca, могут быть частицами пемзы (SiO_2 70–75%; Al_2O_3 10–14%; Na_2O 2.5–5%; K_2O 1.5–5%; Fe_3O_4 1.5–3.5%; CaO 0.2–2.5%) и, следовательно, маркировать одну из финальных процедур при выделке — шлифование пергамента. Достаточно часто встречаются включения с

составами, содержащими Si, Ca, K, Al, которые соответствуют минералам группы полевых шпатов ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$). Возможно, это следы посыпания песком только что написанного текста, проникшие в процессе бытования в толщу листа. Совпадающие карты Na и Cl позволяют предположить наличие следов соли. Соль могла использоваться для предохранения шкур от порчи после снятия с туши, а также при химическом размягчении [2, 18].

Интерес представляет распределение Al на границах образцов п2 (рис. 5) и п7 в виде тонкого слоя. Это обстоятельство может указывать на использование глиноземного алюмосодержащего песка для обработки поверхности, в частности, в виде присыпки при письме.

Распределение Ca в образцах имеет различный характер (рис. 6). Вероятно, такую варибельность следует связать с тем обстоятельством, что содержащие кальций соединения могли использоваться при выделке кожи в ходе различных технологических процедур. В исследованных образцах наблюдается четыре вида распределения Ca:

— в виде относительно толстых и плотных слоев на поверхностях (образцы п7 и п8). Такое распределение можно связывать с поверхностным

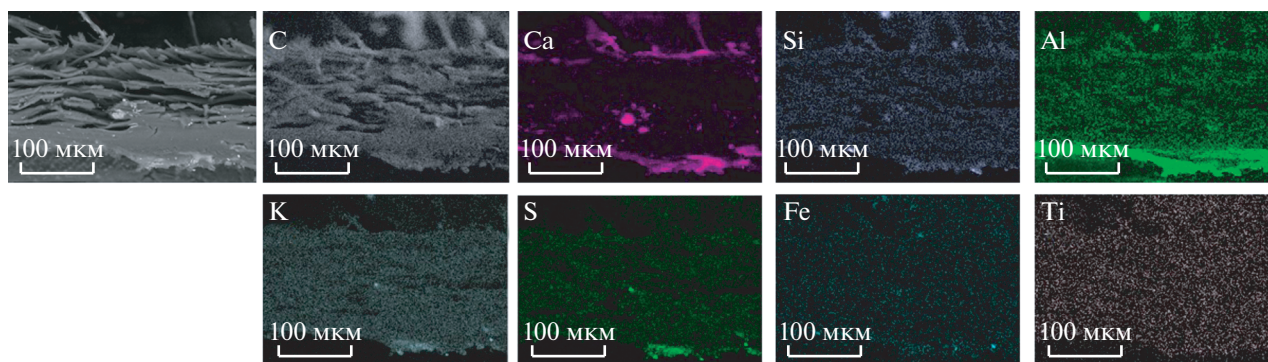


Рис. 5. Карты распределения элементов в образце п2.

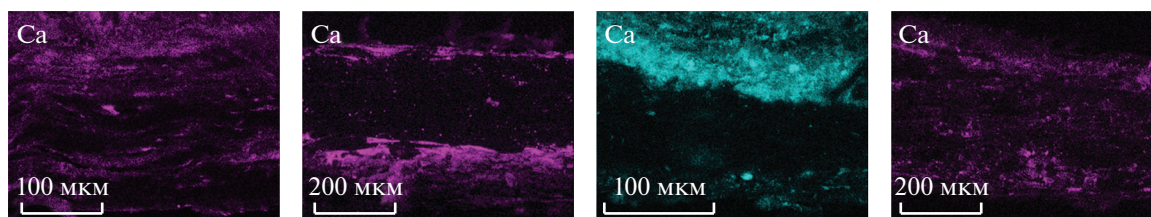


Рис. 6. Виды распределения Ca по толщине пергамента: однородное по всей толщине – образец п1, приповерхностные слои разной толщины – образцы п5 и п6, смешанное распределение – образец п3.

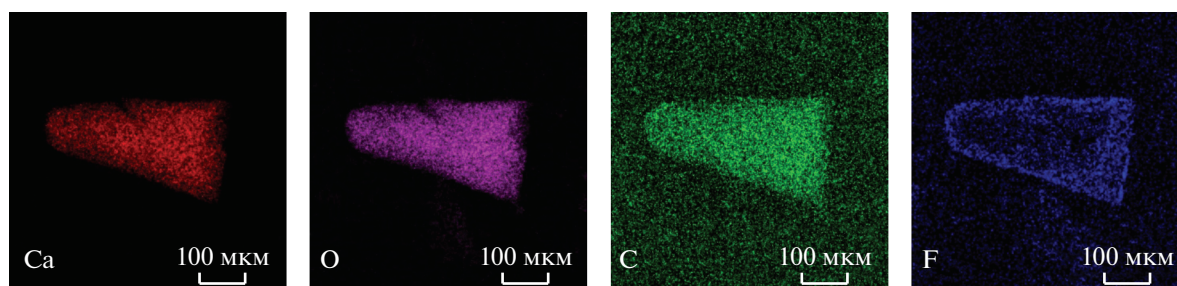


Рис. 7. Картирование распределения элементов в области включения, полученное методом ПРЭМ/ЭРМ.

покрытием на базе мела или извести. В этой связи характерно бросающееся в глаза различие между сторонами образца по толщине слоя покрытия. Одной из главных задач, которая решалась посредством нанесения покрытия на поверхность пергаменного листа, было нивелирование естественных различий между сторонами;

– в виде тонких разреженных слоев на поверхностях (образцы п2, п5, п6). Такое распределение может быть связано с процедурой обезжиривания, для которой использовалось припудривание порошком извести или мела [5];

– равномерное распределение по толщине образца (образец п1) может указывать на процедуру химического размягчения с использованием соединений, содержащих кальций – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 ;

– смешанное распределение (образцы п3 и п4) может быть результатом сочетания процедур химического размягчения и обезжиривания.

Использование мела при выделке образца п2 было подтверждено анализом кальцийсодержащей микрочастицы с поверхности образца (рис. 7). В центре частицы находятся Ca, C, O, а по ее границе распределен фтор.

В области включения, приведенного на рис. 7, была получена дифракционная картина (рис. 8), расшифровка которой показала фазу CaCO_3 .

Таким образом, выявленные особенности состава приповерхностных слоев и центральной зоны позволяют сделать предположение о возможных соединениях, использованных при изготовлении пергамента на различных стадиях: соли NaCl , пемзе, кальцийсодержащих материалов (мела, извести и т.п.), глиноземного песка, яичного белка.

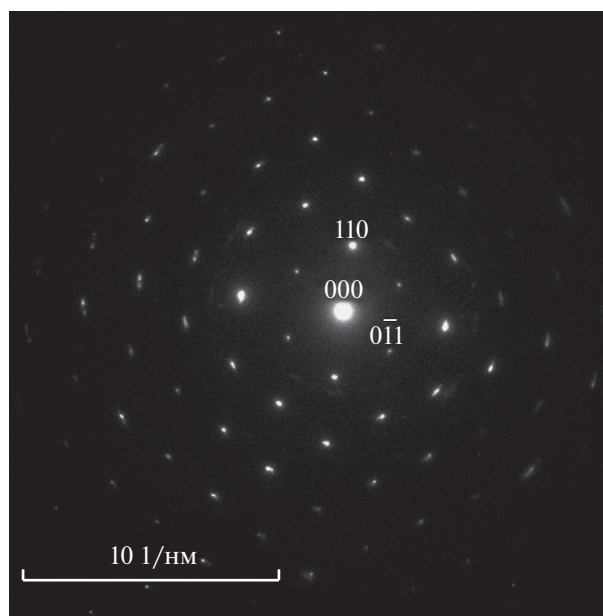


Рис. 8. Исследования фазы кальциевого включения методом электронографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты исследований образцов пергаменов древнерусских рукописей с применением метода РЭМ/ЭРМ показали его перспективность для реконструкции технологического процесса выделки пергамена и его использования в производстве книг.

Состав приповерхностных слоев материала за редким исключением позволяет предположить его обработку кальцийсодержащими соединениями (известь или мел), а также (в некоторых случаях) яичным белком. Отдельные включения смешанного состава могут интерпретироваться как следы обработки пемзой. Выявлены следы соли NaCl (по совпадению расположения элементов в картах). Обнаружение алюминия на поверхностях образцов авторы склонны связывать с использованием глиноземов при обработке поверхности, например, с присыпанием текста глиноземным песком для просушивания чернил.

Увеличение количества образцов в дальнейших исследованиях позволит более детально изучить следы технологий выделки пергамена. Например, обнаруживается различие в содержании азота в толще образцов, которое, возможно, будет объяснено использованием органических компонентов во время процедуры химического размягчения пергамена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант КОМФИ 18-00-00429 (К), включая гранты 18-00-00407 и 18-00-00311) в части исследования рукописных памятников и Ми-

нистерства 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. Цыпкин Д.О., Ляховицкий Е.А., Шибяев М.А. и др. // Библиотечное дело. 2019. № 21 (351). С. 2.
2. Reed R. Ancient skins, parchment and leathers. London-New York: Seminar Press, 1972. P. 46–61; 118–173.
3. Reed R. The Nature and Making of Parchment. USA: Elmete Press, 1975. P. 25.
4. Галфаян Х.К. // Художественное наследие. М.: ГНИИР, ВЦНИЛКР. 1975. Вып. 1 (31). С. 77.
5. Скобликов М. // Руководство к выделке кож, овчин и мехов. СПб.: Типография Департамента Внешней торговли, 1852. С. 244.
6. Winslow S.M. // Ethiopian Manuscript Culture. Practices and Contexts. Toronto: University of Toronto, 2015. P. 93.
7. Stuart B.H. Analytical Techniques in Materials Conservation. USA: John Wiley Sons, 2007. 424 p.
8. Васильев А.Л., Яцишина Е.Б., Ковальчук М.В. // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 845.
9. Bicchieri M., Biocca P., Colaizzi P., Pinzari F. // Heritage Science. 2019. V. 7. Art. 47.
10. Pinzari F., Cialei V., Piñar G. // Historical Technology, Materials and Conservation: SEM and Microanalysis / Eds. Meeks N. et al. Oxford: Archetype Publications, 2012. P. 93.
11. Knipe P., Eremin K., Walton M. et al. // Heritage Science. 2018. V. 6. Art. 55.
12. Алексеева А.Н., Ляховицкий Е.А., Симонова Е.С. и др. // Вспомогательные исторические дисциплины в современном научном знании: материалы 33-й междунар. науч. конф. М., 2020. С. 49.
13. Бондаренко Г.Г., Кабанова Т.А., Рыбалко В.В. Основы материаловедения: учебник / под ред. Г.Г. Бондаренко. 2-е изд. (эл.). М.: БИНОМ, 2015. 763 с. <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996323777.html>
14. Рау Э.И., Евстафьева Е.Н., Андрианов М.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 599.
15. Быкова Г.З. // Хризограф. М.: Сканрус, 2005. С. 8.
16. Мокрецова И.П., Наумова М.М., Киреева В.Н. и др. // Материалы и техника византийской рукописной книги (по реставрационной документации ГосНИИР). М.: Индрик, 2003. С. 22.
17. Sunwoo H.H., Gujral N. // Chemical Composition of Eggs and Egg Products / Eds. Cheung P., Mehta B. Handbook of Food Chemistry. Berlin-Heidelberg: Springer, 2015. P. 336.
18. Winslow S.M. Ethiopian Manuscript Culture. University of Toronto. Doctoral Theses. 2015. P. 95. <http://hdl.handle.net/1807/71392>