

УДК 543.427.4

## ДРЕВНИЕ ПЕРГАМЕНЫ: ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ФРАГМЕНТОВ РУКОПИСНОГО ТЕКСТА – ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЙ ПОДХОД

© 2019 г. Е. А. Созонтов<sup>1</sup> \*, А. А. Демкив<sup>1</sup>, П. В. Гурьева<sup>1</sup>, Г. С. Петерс<sup>1</sup>, Н. Н. Колобылина<sup>1</sup>,  
Е. В. Уханова<sup>2</sup>, Е. Б. Яцишина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>2</sup>Государственный исторический музей, 109012 Москва, Россия

\*E-mail: Sozontov\_EA@nrcki.ru; esozontov@yahoo.com

Поступила в редакцию 15.08.2018 г.

После доработки 29.08.2018 г.

Принята к публикации 10.09.2018 г.

Аналитическая диагностика предметов искусства и культурных ценностей становится все более востребованной в современном междисциплинарном исследовании. В рамках естественно-научного подхода рукопись рассматривается как физический объект, состоящий из материалов двух типов. Первый тип – это различные основы для письма (папирус, бумага, пергамен, пальмовые листья), второй – письменные принадлежности (сажевые чернила, железо-галловые чернила или чернила на основе свинцового сурика). В работе выполнено элементное картирование и построено рентгенофлуоресцентное цифровое изображение текстовых фрагментов, включая скрытые текстовые фрагменты древних пергаменных рукописей. Проведена диагностика структуры коллагена пергамена и состава чернил.

**Ключевые слова:** рентгеновская флуоресценция, синхротронное излучение, малоугловое рентгеновское рассеяние, коллаген, пергамен, рентгенофлуоресцентная визуализация.

**DOI:** 10.1134/S0207352819040176

### ВЕДЕНИЕ

Применение естественно-научных методов в настоящее время становится все более актуальным в практике гуманитарных исследований [1, 2]. Современная научная экспертиза объектов культурного наследия использует междисциплинарный подход, основанный на совместном применении методов историко-материального анализа и современных естественно-научных методов и технологий, поскольку лишь такой комплексный подход может привести к наиболее достоверным результатам [3]. Следует отметить, что в последние годы наибольшую динамику для изучения и научной экспертизы объектов культурного наследия демонстрируют методы и аналитические инструменты, основанные на использовании современных источников синхротронного излучения. Новые методы синхротронной рентгеновской визуализации, реализованные на базе физических явлений динамического рассеяния рентгеновских лучей, фазового контраста, рентгеновской флуоресценции, в настоящее время применяются для анализа все новых объектов культурного наследия. Целью настоящей работы было развитие неразрушающего метода диагностики состояния и степени деградации древних пергаменов, а также развитие и апробация методики цифровой рентгеновской визуализации фрагментов текста, в

том числе угасшего или стертого, средневековых пергаменных рукописей.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Элементное картирование и цифровую визуализацию фрагментов текста пергаменной рукописи проводили на станции РЕФРА [4, 5] специализированного Курчатовского источника синхротронного излучения с использованием техники синхротронного рентгенофлуоресцентного анализа. Был использован яркий пучок широкополосного синхротронного излучения (СИ) из поворотного магнита с полем 1.5 Тл. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре. Образец устанавливали под углом 45° к направлению синхротронного пучка и к детектору. С целью адаптации экспериментального оборудования станции для исследования фрагментов пергаменных рукописей был решен ряд экспериментально-методических задач. Для определения места попадания пучка на образец использовали видеокамеру КТ&С КРС-4300РН с вариофокальным объективом Daiwon Optical с фокусным расстоянием 5.0–50 мм и маломощный полупроводниковый лазер Д6-5-650-5-Р видимого диапазона. На пути синхротронного пучка между образцом и коллимирующим шелевым устройством было установлено

тонкое стеклянное зеркало под углом  $45^\circ$  к пучку и к лазерному лучу. Пучок СИ проходил через зеркало, а свет от лазера отражался. Лазер был отъюстирован таким образом, что отраженный зеркалом лазерный луч совпадал с пучком СИ, визуализированным на люминофоре. Таким образом, красный свет от лазера и СИ попадали в одну и ту же область образца. Рентгеновское флуоресцентное излучение от исследуемого образца, возбуждаемое пучком СИ, регистрировал полупроводниковый детектор БДЕР-КИ-11К, подключенный к спектрометру СУ-06П, с разрешением 245 эВ на линии 5.9 кэВ и площадью чувствительной зоны 12 мм<sup>2</sup>. Экспериментальные спектры рентгеновской флуоресценции обрабатывали с помощью специально созданного программного обеспечения. В результате получали карту распределения относительной концентрации выбранного химического элемента на поверхности образца. Для калибровки по энергии использовали эталонные металлические образцы Cu, Fe, Pb, Sn. Пучок СИ коллимировался щелями, диаметр которых варьировался в диапазоне от 0.1 до 1.5 мм в зависимости от поставленной экспериментальной задачи. Детектировали флуоресцентное излучение химических элементов начиная с Ca, энергия спектральной  $K_\alpha$ -линии которого составляет 3.7 кэВ. Сигнал рентгеновской флуоресценции более легких элементов поглощался на воздухе. Расстояние от образца до детектора изменялось от 3 до 5 см в зависимости от поставленных экспериментальных задач. Образец устанавливали на моторизованные высокоточные подвижные устройства с ходом 50 мм по горизонтали и 90 мм по вертикали. Была специально разработана компьютерная программа, осуществляющая сканирование коллимированным пучком СИ заданной области фрагмента пергаменной рукописи с заданным шагом. Программа автоматически прерывала измерение при перенакоплении излучения и возобновляла измерение при благоприятных условиях. Экспозиция автоматически удлинялась по мере падения тока в накопителе.

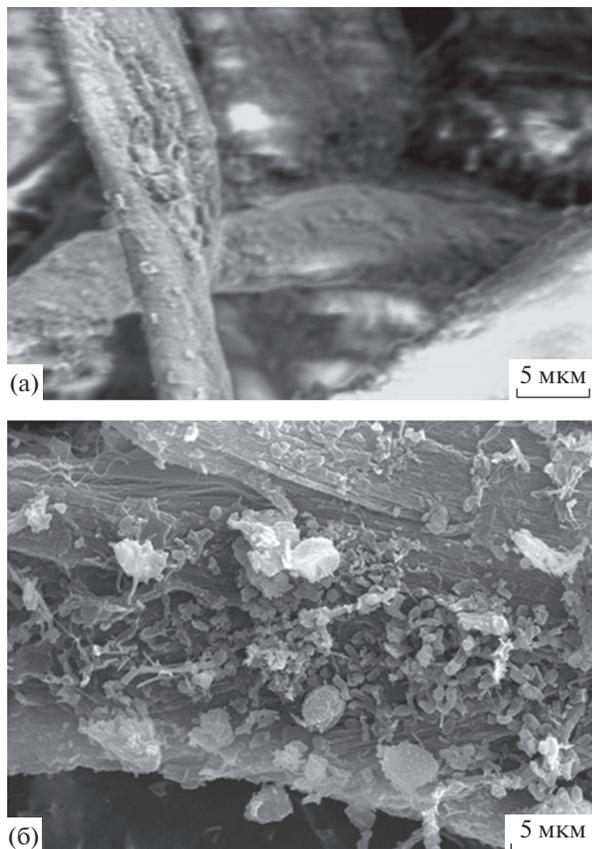
Эксперименты по малоугловому рассеянию и дифракции рентгеновских лучей проводились на станции ДИКСИ [6] специализированного Курчатовского источника СИ. Пучок синхротронного излучения, приходящий из накопителя, попадал на монохроматор — кристалл Ge(111). Длина волны монохроматического пучка СИ  $\lambda = 0.162$  нм соответствовала энергии фотона 7.62 кэВ. Пучок фокусировался в сагиттальной плоскости с помощью монохроматора, а в меридиональной — с помощью полисекционной системы зеркал, область засветки пучка на образце составляла около  $0.4 \times 0.6$  мм. Детектор — DECTRIS Pilatus3 1M с разрешением  $1043 \times 981$  пикселей, широким динамическим диапазоном 20 бит и нулевым собственным уровнем шума. Детектор построен по технологии pixel-agray, интенсивность каждого пикселя представляет собой число фотонов с энергией

выше пороговой (выбирали порог в 2 раза ниже энергии пучка), зарегистрированных за время экспозиции. Типичное время экспозиции составляло 5 мин. Сила тока пучка в источнике СИ была 70–100 мА. Для калибровки шкалы углов рассеяния снимали рентгенограмму порошка бегената серебра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура древних пергаментов.** Пергамен является уникальным природным наноструктурированным материалом, обладающим высокой прочностью благодаря особой иерархической организации молекул белкового коллагена, составляющего его основу. Пергамен получают в результате специальной обработки шкур телят, овец или коз. До изобретения бумаги пергамен был основным материалом для письма, на котором были написаны практически все основные рукописные памятники средневековой Европы. Степень сохранности этих исторических носителей информации зависит от многих факторов окружающей среды и условий хранения (температуры, влажности, освещения) и определяется, прежде всего, степенью деградации коллагена на различных уровнях его структурной иерархии.

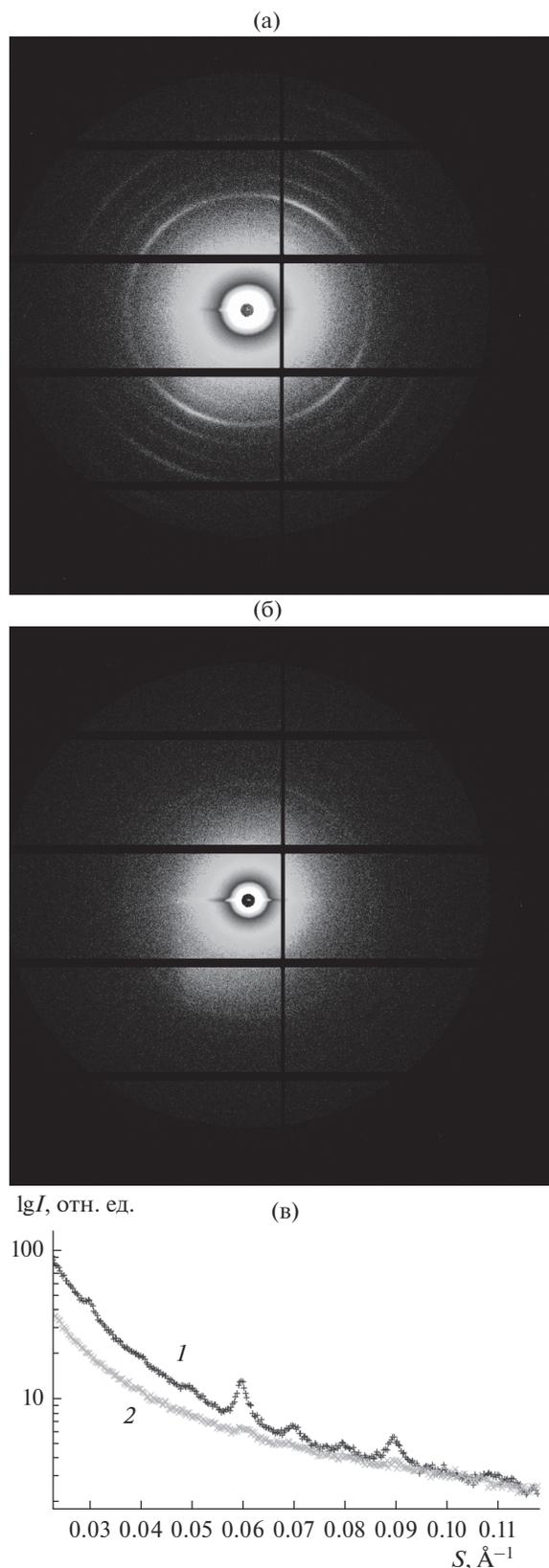
В работе был применен междисциплинарный подход к пониманию деградации коллагена, использован комплекс неразрушающих аналитических методов (оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия, малоугловая рентгеновская дифракция и дифракция в области больших углов рассеяния СИ), дающих возможность проанализировать различные уровни структурной иерархии. На рис. 1а приведено в качестве примера изображение структуры коллагена пробы древнего пергамена средневековой рукописи из коллекции Государственного исторического музея (ГИМ). Изображение получено в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Versa 3D в режиме низкого вакуума (70 Па). Для сравнения на рис. 1б также приводится РЭМ-изображение структуры коллагена исторического пергамена из [7], на котором наглядно продемонстрированы волокна с колониями бактерий на поверхности, которые разрушают структуру коллагена, что приводит к биодegradации и разрушению пергамена. Следует отметить, что на изображении, представленном на рис. 1а, бактерии отсутствуют, что связано, по видимому, с оптимальными условиями хранения данного образца пергаменной рукописи из коллекции ГИМ. Эффективными инструментами изучения и диагностики состояния и деградации коллагеновой структуры пергаментов являются методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей. Были использованы диапазоны малых и больших углов. Измерения проводились на станции ДИКСИ специализированного Курчатовского источника СИ. В качестве примера на рис. 2а, 2б приведены данные малоуглового рассеяния для двух проб пергамена рукописей из коллекции ГИМ: проба 1 — Син. греч. 9, Миноло-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения структуры коллагена средневекового пергамента: а – проба пергамента средневековой рукописи из коллекции ГИМ; б – образец пергамента из [7], на изображении видны коллагеновые волокна с колониями бактерий.

гий, Византия, 1063 г.; проба 2 – Увар. 289-4°, Евангелие Апракос, Болгария, XIII в. Отсутствие дифракционных пиков для пробы 2 на рис. 2в и широкое диффузное гало на рис. 2б позволяют сделать заключение о процессе желатинизации коллагена пергамента пробы 2. Такие интегральные оценки состояния структуры коллагена средневекового пергамента являются важными характеристиками для мониторинга состояния структуры пергамента в целом, а также для совершенствования процессов консервации и хранения пергаменных рукописей.

**Рентгенофлуоресцентная визуализация фрагментов текста.** Большой исторический интерес вызывает возможность чтения древних угасших или поновленных текстов, а также палимпсестов [8, 9]. Чернила проникают в пергамен достаточно глубоко и в своем составе часто содержат тяжелые элементы – железо, ртуть, свинец и другие элементы. СИ в процессе фотоэлектрического поглощения возбуждает интенсивную рентгеновскую флуоресценцию этих элементов, которую регистрирует полупроводниковый детектор. Это открывает уникальную возможность неразрушающего определения химического состава древних



**Рис. 2.** Азимутальные (а, б) и радиальные (в) распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния на пробах пергамента средневековых рукописей из коллекции ГИМ: а – проба 1; б – проба 2; в – пробы 1 (1) и 2 (2).

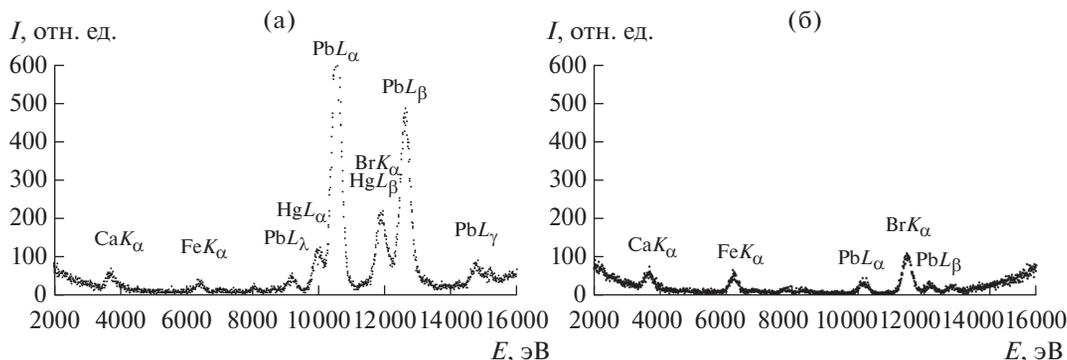


Рис. 3. Экспериментальные спектры синхротронного рентгенофлуоресцентного излучения пергамента с чернилами красного цвета (а) и пергамента без текста (б).

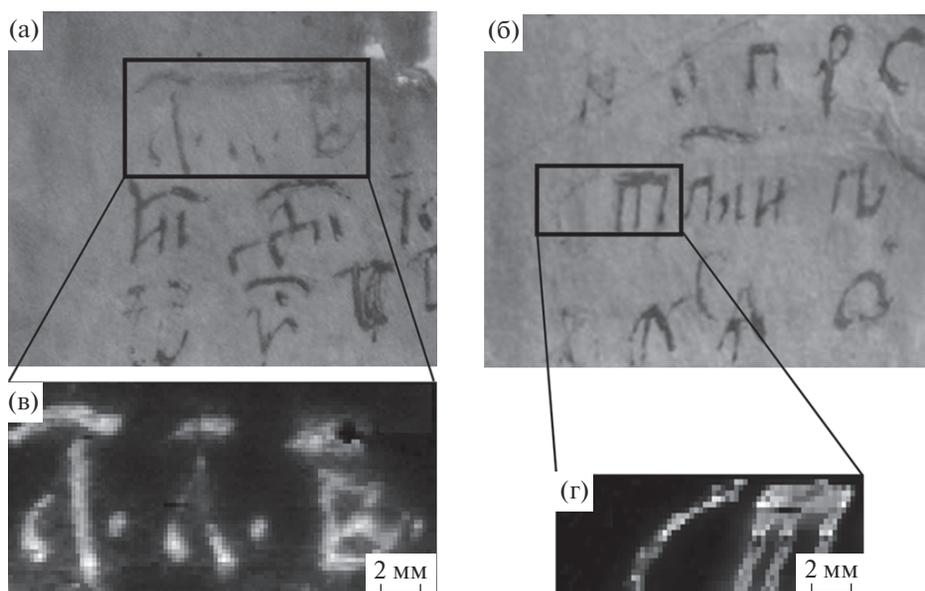


Рис. 4. Изображение фрагментов текста, включая угасшие фрагменты текста средневековой пергаменной рукописи с чернилами красного цвета: а, б – оптические фотографии в видимом диапазоне длин волн; в, г – реконструированные цифровые рентгенофлуоресцентные изображения. Область сканирования выделена прямоугольной рамкой.

чернил [10, 11], а также рентгеновской цифровой визуализации скрытого или угасшего исторического текста при сканировании поверхности рукописи коллимированным синхротронным пучком. Благодаря чрезвычайно высокой интенсивности синхротронного излучения можно регистрировать ничтожно малые концентрации элементов, а также строить карты распределения этих элементов по поверхности образца в процессе сканирования.

Для исследований использовали небольшой фрагмент пергаменного листа средневековой рукописи с текстом с обеих сторон, изъятый из переплета кодекса XV в. Эксперимент осуществляли на станции рентгенофлуоресцентного анализа РЕФРА специализированного Курчатовского источника СИ. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ проводили в традиционном варианте, когда содержание тех или иных химических элементов в образце определяют на основе детектирования и последующего анализа энергетического спектра рентгеновской флуоресценции. Текст

сканировали “белым” пучком СИ. Для обеспечения максимального выхода рентгеновской флуоресценции поглотители не использовали, в связи с этим перед сканированием исторического пергамента был проведен ряд экспериментальных тестов на тепловое воздействие “белого” пучка СИ на специально подготовленные для такого тестирования образцы пергамента. В ходе эксперимента повреждения тестовых образцов не было обнаружено, что позволило не использовать поглотители.

Для определения возможности получения рентгеновского цифрового изображения текста и состава средневековых чернил на первом этапе была выбрана область с визуально читаемыми буквами красного цвета. На рис. 3 приведены экспериментальные спектры синхротронного рентгенофлуоресцентного излучения от пергамента с красными чернилами и пергамента без чернил. Присутствие интенсивных линий свинца в основном элементарном составе используемых чернил красного цвета позволяет заключить, что основным компонен-

том чернил, которыми был написан текст, являлся свинцовый сурик (minium).

На втором этапе исследования осуществлена цифровая рентгеновская визуализация угасших фрагментов рукописного текста. В качестве примера на рис. 4а, 4б приведены оптические фотографии фрагментов текста в видимом свете, на рис. 4в, 4г — цифровые рентгенофлуоресцентные изображения тех же фрагментов текста, полученные с использованием рентгеновской спектральной линии свинца, на которых хорошо видны реконструированные изображения угасших/стертых фрагментов. Следует отметить достаточно хорошее соответствие оптического и рентгеновского изображений, что демонстрирует возможность рентгеновской цифровой визуализации текста пергаменных рукописей с помощью синхротронного излучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований экспериментально продемонстрирована эффективность методов дифракции СИ, включая область малых углов, и растровой электронной микроскопии для диагностики процессов деградации пергамена. Интегральные данные о состоянии структуры коллагена, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния и дифракции СИ, являются важными характеристиками для контроля состояния пергамена в целом, а также для совершенствования процессов консервации и хранения пергаменных рукописей. Выполнено элементное картирование фрагментов текста, написанного чернилами красного цвета на средневековом пергамене. Определен химический состав чернил красного цвета, на основе которого сделано заключение, что основной компонент чернил, которыми был написан текст, — свинцовый сурик. Показано полное соответствие фрагмента текста, написанного красными чернилами, его цифровому изображению в рентгеновском диапазоне длин волн, и экспериментально проде-

монстрирована возможность цифровой визуализации угасших (стертых) фрагментов рукописного текста на пергамене с помощью синхротронного рентгенофлуоресцентного излучения.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проводилась в рамках Соглашения о научном сотрудничестве между Национальным исследовательским центром “Курчатовский институт” и Государственным историческим музеем. Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-29-04476 офи-м) и частичной финансовой поддержке НИЦ “Курчатовский институт”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчук М.В., Яцишина Е.Б., Благоев А.Е. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 681. doi 10.7868/S002347611605009X
2. Bertrand L., Dillmann P., Reiche I. // J. Anal. At. Spectrometry. 2015. V. 30. P. 540.
3. Косолапов А.Н. Естественные научные методы в экспертизе произведений искусства. С.-Пб.: Изд-во гос. Эрмитажа, 2015. 222 с.
4. Artemiev A., Artemiev N., Dyatlov A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2007. V. 575. P. 228.
5. Tyutyunnikov S.I., Shalyapin V.N., Belyaev A.D. et al. // Phys. Particles Nuclei Lett. 2017. V. 14. № 3. P. 474.
6. Ariskin N.I., Gerasimov V.S., Korneev V.N. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2001. V. 470. P. 118.
7. Pinzari F., Sterflinger K., Piñar G. // Abstr. 3<sup>rd</sup> Intern. Seminar and Workshop on Emerging Technology and Innovation for Cultural Heritage. Bucharest, 2014. P. 31.
8. Bergmann U. // Physics World. 2007. V. 20. № 11. P. 39.
9. Glaser L., Deckers D. // Proceed. Conf. Natural Sci. Technol. Manuscript Analysis. University of Hamburg, 2013. P. 104.
10. Hahn O., Malzer W., Kannegiesser B. et al. // X-Ray Spectrometry. 2004. V. 33. P. 234.
11. Tack P., Cotte M., Bauters S. et al. // Scientific Rep. 08 February 2016. doi 10.1038/srep20763

## Ancient Parchments: Structural Diagnostics and Visualization of Textual Fragments of Manuscripts – a Natural Science Approach

E. A. Sozontov, A. A. Demkiv, P. V. Guryeva, G. S. Peters, N. N. Kolobylyna,  
E. V. Oukhanova, E. B. Yatsishina

The analytical diagnostics of art objects and cultural heritages becomes more and more needed in the modern multidisciplinary research. In frame of the natural science approach, a manuscript is considered as a physical object consisting of materials of two types. The first type comprises various substrates (papyrus, palm leaves, parchment, paper), while the second one includes writing materials (carbon ink, iron gall ink, and red lead ink). An elemental mapping is performed and synchrotron based fluorescent digital image of textual fragments of ancient parchment manuscripts including hidden ones is constructed. Diagnostics of the parchment collagen structure and ink composition is carried out.

**Keywords:** X-ray fluorescence, synchrotron radiation, small angle X-ray scattering, collagen, parchment, X-ray fluorescence imaging.