

Исследование славянского пергамента методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и люминесцентной спектроскопии

© Д.В. Панькин¹, М.В. Корогодина², А.В. Поволоцкая^{1¶}, А.А. Михайлова¹, В.Г. Подковырова², Е.А. Тилева², И.В. Цевелева², А.Г. Сергеев², А.В. Курочкин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Библиотека Российской академии наук,
199034 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: anastasia.povolotckaia@spbu.ru

Поступила в редакцию 04.09.2020 г.

В окончательной редакции 04.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Исследована палитра пигментов, входящих в состав пергаменного рукописного фрагмента из собрания Финляндских отрывков № 29 (Библиотека Российской академии наук, Финл. отр. 29, старый шифр — 4.9.28), датированной XIV в. Данная рукопись с полихромными изображениями, использованными для украшения заглавных букв текста, не проходила реставрацию. В рамках выполненной работы методами спектроскопии КРС было установлено использование киновари для красных оттенков, идентифицирована смесь сера-мышьяковых пигментов (аурипигмент и парареальгар), а также установлено использование смеси пигмента индиго и гипса в различных соотношениях для синих оттенков. Проведено исследование возможности детектирования характерной люминесценции обнаруженных пигментов с реальных (немодельных) образцов, при возбуждении лазерным излучением различных длин волн.

Ключевые слова: аурипигмент, парареальгар, индиго, спектроскопия КРС, люминесценция, пергамен.

DOI: 10.21883/OS.2021.01.50447.227-20

1. Введение

Применение современных оптических методов при исследовании произведений искусства имеет огромный потенциал в изучении состава материалов, контроле их состояния и разработке путей реставрации, в том числе красочных слоев [1]. На данный момент в этой области к числу широко используемых оптических методов можно отнести следующие: комбинационное рассеяние света (КРС), ИК поглощение в среднем ИК диапазоне, спектроскопия поглощения/отражения в УФ-БИК диапазонах (в том числе с использованием волоконно-оптических зондов), лазерная искровая спектроскопия, а также люминесцентная спектроскопия [2–4]. Комбинации этих методов, а также дополнение их другими структурными методами, например рентгеновскими (рентгеновская дифракция, рентгенофлуоресцентный анализ, метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и др.), позволяют существенно расширить возможности при исследовании объектов культурного наследия различного состава и размера, от миниатюр и различного рода изображений [5–8] до стеклянных и керамических предметов [9–12], а также продуктов коррозии металлических скульптур [13–16]. Кроме того, использование комплексного подхода позволяет получить информацию о структуре и составе культурных объектов, состояние которых еще в прошлом веке считалось безнадежно утраченным [17]. Особое значение имеет применение этих методов не только к модель-

ным системам, симулирующим возможные процессы, но также и к реальным объектам искусства. Важным аспектом является установление границ применимости до недавнего времени этих сугубо научных методов и определения оптимальных условий применения к реальным объектам культурного наследия с учетом их особенностей.

В ряде работ в качестве комбинации предлагается использование локальных методов характеристики вещества вкупе с оптоволоконной спектроскопией отражения [18,19]. Использование данного метода может быть затруднительным применительно к исследованию сильно руинированных объектов из-за сильного широкополосного поглощения в поверхностном сильно деградировавшем слое. Использование лазерного излучения с подобранной оптимальной длиной волны выступает альтернативным вариантом. В данной работе была выбрана комбинация спектроскопии КРС и люминесцентной спектроскопии с лазерным возбуждением. Люминесцентная спектроскопия при комнатных температурах представляет из себя относительно простой для миниатюрной реализации, но в то же время весьма чувствительный и информативный метод. Подбор оптимальных параметров эксперимента (характерных диапазонов эмиссии, эффективных длин волн возбуждения) в перспективе может способствовать увеличению пределов детектирования веществ и более быстрому сканированию областей.

В работе в качестве объекта исследования была выбрана фрагментированная рукопись из собрания Финляндских отрывков № 29 (Финл. отр. 29, старый шифр — 4.9.28), которая поступила в БАН в 1869 г. от профессора Гельсингфорского университета Ф. Нордквиста [20]. Рукопись представляет из себя 6 пергаменных листов с отрывками из Пролога за ноябрь [21]. В рукописи сохранились красочные заголовки и инициалы, в том числе плетеные и тератологические.

Бытование рукописей имеет долгую и сложную историю. Рукописи из собрания Финляндских отрывков были, по-видимому, вывезены шведами в конце XVI в. из разоренных во время Ливонской войны и оккупации русских монастырей и церквей Корельского уезда, а в дальнейшем использованы в хозяйственных целях, о чем свидетельствуют служебные надписи, связанные с налоговым обложением рыцарей и кнехтов по Нижнему Сагаундену (1613 г.) и области Тиллесальми (1616 г.) [20–22]. Несколько подобных собраний из отдельных листов славянских рукописей XI–XV веков хранятся в архивах и библиотеках Швеции и Финляндии [23]. Помимо непосредственной исторической ценности данные пергаменные фрагменты представляют интерес с материаловедческой точки зрения, поскольку исследованный объект является на момент публикации статьи нереставрированным. На нем присутствуют области с различной степенью сохранности материалов, что позволяет проводить на нем исследования материальной основы для разработки методик восстановления отчасти смытого текста и декорированных элементов оптически методами.

В работе ставится задача исследования состава пигментов и возможности их идентификации на основании характеристичной люминесценции, на примере нескольких листов из собрания Финляндских отрывков, датированных XIV веком. Несмотря на то, что основу пигмента могут составлять довольно хорошо изученные минералы и органические соединения, вопрос подбора оптимальных условий регистрации на фоне люминесцирующего окружения является актуальным.

2. Методы исследования

Съемка спектров КРС осуществлялась с использованием конфокального спектрометра Senterra (Bruker), сопряженного с оптическим микроскопом Olympus BX51, в конфигурации обратного рассеяния (рассеяние назад). В качестве источника излучения выбран твердотельный лазер с длиной волны 785 nm, мощность 0.3 mW, излучение которого фокусируется 20× объективом (числовая апертура 0.4), для случая областей с синим пигментом мощность была увеличена до 3 mW. Для съемки спектров использовалась дифракционная решетка 400 l/mm, апертура прямоугольная 25 × 1000 μm. Времена съемки каждого спектра подбирались индивидуально и составляли от 60 до 200 с, число повторений 4. На представ-

ленных спектрах КРС произведено вычитание базовой линии и нормировка спектров.

Съемка люминесценции осуществлялась на конфокальном КРС-спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon), сопряженным с оптическим микроскопом Olympus BX41, в конфигурации обратного рассеяния. Для возбуждения люминесценции использовались моды лазеров 632.8 nm (He–Ne), а также 488 и 514.5 nm (Ar⁺). В связи с сильным поглощением отдельных пигментов на данных длинах волн, а также возможной деградацией связующего под сфокусированным лазерным излучением на начальном этапе была подобрана мощность, при которой отмечалась стабильная регистрация воспроизводимых спектров люминесценции. Мощность под объективом при регистрации спектров люминесценции составляла 2.5, ~0.3 и 0.1 μW для длин волн лазерного излучения 632.8, 488 и 514.5 nm соответственно. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась в диапазоне до 1000 nm, при этом весь диапазон разбивался на поддиапазоны, время съемки в котором составляло от 5 до 60 с и 2 повторения.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Идентификация пигментов методом КРС спектроскопии

На исследуемых листах было отмечено использование полихромных изображений для ряда инициалов. Пример отрывка одной из исследованных страниц приведен на рис. 1. Так, в частности, буква „В“ представляет собой пример относительно хорошо сохранившейся заглавной буквы, в то время как на букве „П“ имеются области с утратами.

На исследованных листах палитра используемых цветов для заглавных букв сформирована тремя основными цветами: красным, синим и желтым. Красный цвет



Рис. 1. Фотография фрагмента третьего листа рукописи БАН, Финл. отр. 29. На нем отмечены примеры области с синим (символ „×“) и желтым цветом (символ „*“), контур букв имеет красный цвет.

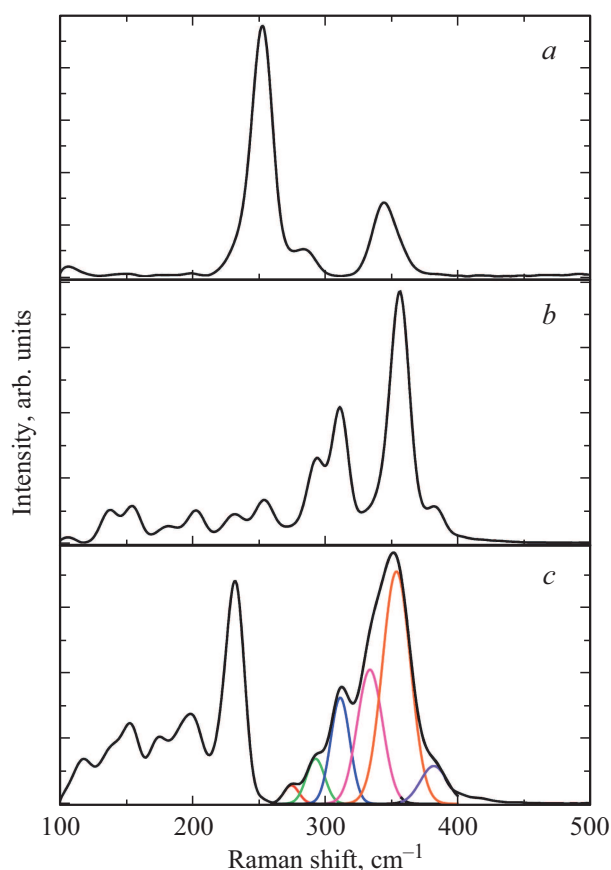


Рис. 2. Спектры КРС из областей с красным пигментом — минерал α -HgS (a). Спектры КРС желтых областей с высоким содержанием аурипигмента (b) и высоким содержанием парареальгара (c). Для случая (c) приведено разложение по гауссовым контурам в диапазоне $265\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

используется для окантовки и подчеркивания контуров, а также для отдельных слов с полностью окрашенными буквами. Исследование методом спектроскопии КРС в таких областях выявило использование киновари (α -HgS) (рис. 2, a). Данный пигмент был идентифицирован на основании пиков в спектрах КРС 254 , 285 и 346 cm^{-1} , интерпретируемых в ранней работе как пики фононов с неприводимыми представлениями A_1 , E и E соответственно [24]. В более поздней работе [25] у пика 254 cm^{-1} отмечался составной характер, и он был отнесен к дважды вырожденной моде с симметрией неприводимого представления E .

Кроме того, в заглавных буквах были обнаружены другие серосодержащие минералы. Их спектры приведены на рис. 2, b, c. Рисунок 2, b соответствует области, содержащей относительно большую концентрацию минерала аурипигмент. Он был идентифицирован на основании присутствовавших в спектре пиков 106 , 138 , 155 , 182 , 202 , 293 , 312 , 356 и 383 cm^{-1} , которые совпадали с приводимыми пиками для данного минерала в других работах [26–28]. Относительно интенсивные характеристичные полосы данного минерала лежат в

области валентных колебаний, а именно дублет 293 и 312 , а также 383 cm^{-1} , интерпретируемые как пики симметричных и антисимметричных колебаний в пирамидах $\text{AsS}_{3/2}$, а также антисимметричные колебания в мостиковых связях As-S-As соответственно [28]. В [29] на основании проведенных квантово-механических расчетов кристалла аурипигмента (α - As_2S_3 модификация с пространственной группой $P2_1/c$) пики 138 , 155 , 182 , 202 , 293 , 312 , 356 и 383 cm^{-1} были отнесены к фононам с симметрией неприводимого представления A_g , а пик 106 cm^{-1} к B_g . Наиболее интенсивный пик 356 cm^{-1} , относящийся к валентным колебаниям в пирамидах $\text{AsS}_{3/2}$ [28], перекрывается с другими пиками серосодержащим минералом, что делает его ненадежным при интерпретации в данной смеси, а также приводит к уширению контура полосы и сдвигу ее максимума (например, рис. 2, c).

Рассмотрение спектров с отобранного образца в разных точках показало, что интенсивность пиков 117 , 232 и 275 cm^{-1} меняется скоррелированно, что позволило их отнести к одному веществу — минералу парареальгар. Этот минерал мало изучен, и на данный момент имеется интерпретация только пика 232 cm^{-1} , его относят к валентным колебаниям в As-As-As [28]. Спектр КРС, снятый с области с повышенным содержанием минерала парареальгар представлен на рис. 2, c. Рассмотрение спектров с различным соотношением минералов аурипигмент и парареальгар позволило определить в качестве характеристичных пиков для парареальгара пики 117 , 232 и 275 cm^{-1} , а для аурипигмента пару 293 , 312 cm^{-1} . Для остальных пиков отмечалась возможность перекрывания, что делает их ненадежными при идентификации отдельных веществ смеси. Также в отдельных точках съемки отмечался сигнал от минерала α -HgS, который идентифицировался по характерному пику 253 cm^{-1} (рис. 2, b), что может быть связано со случайным попаданием данного пигмента в слой с желтыми красками.

В синих областях в спектрах КРС отмечался ряд пиков, характерных для органического синего пигмента индиго (рис. 3). Наиболее интенсивными из них были 1576 , 546 и 255 cm^{-1} , относимые к фононам в кристалле индиго с пространственной группой C_{2h} с симметрией неприводимого представления (в скобках приведено в каких связях преимущественно происходит колебание) A_g ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{O}), \delta(\text{N}-\text{H})$), A_g ($\delta(\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{C})$) и B_g ($\nu(\text{C}=\text{C})$) соответственно [30]. Следует отметить, что пик 255 cm^{-1} в случае синих областей принадлежал именно пигменту индиго, а не следовым количествам киновари. Относительно высокая интенсивность пика 255 cm^{-1} также отмечалась в [31], что объяснялось близкими к резонансным условиям съемки спектра КРС при использовании лазера с длиной волны 785 nm .

Помимо индиго в спектрах КРС отмечались пики от гипса, что говорит об использовании смеси для создания нужного оттенка. Гипс был идентифицирован по полосе

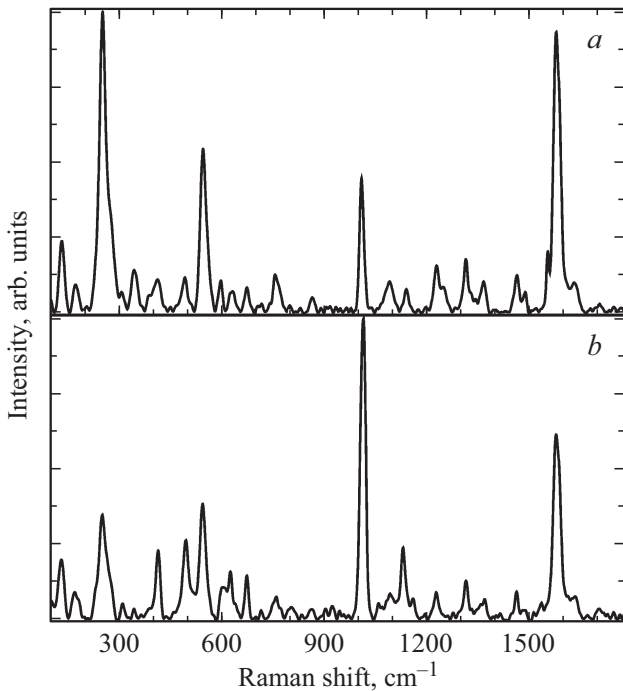


Рис. 3. Спектры КРС смеси пигмента индиго и гипса в двух соотношениях, полученные из синей области (а) — большее относительное содержание индиго, (b) — меньшее по сравнению с (а) относительное содержание индиго.

1099 cm^{-1} , соответствующей полностью симметричному колебанию ν_1 в SO_4^{2-} . Дополнительным подтверждением присутствия гипса были менее интенсивные, но характеристичные пики сульфат иона, проявляющиеся в областях с высоким содержанием гипса (рис. 3). К ним относятся пики 414 и 494 cm^{-1} , интерпретируемые как колебания ν_2 , а также 630 и 675 cm^{-1} , интерпретируемые как колебания ν_4 [8,32–34].

На данный момент в открытой печати имеется информация о результатах исследования методами колебательной спектроскопии похожего объекта примерно такой же эпохи в работе [35]. Это Вруточское Четвероевангелие (название в оригинальной статье — „Vrutok four gospel“) — славянский манускрипт боснийского происхождения конца XIV века [35,36]. Несмотря на разные географические регионы происхождения объектов, материальное исследование основы пигментов выявляет ряд общих черт. В обоих случаях идентифицируется ограниченный круг пигментов. Аналогично в отличие от более поздних манускриптов отмечается использование для красного оттенка только киновари. В обоих текстах встречается сера-мышьяковый желтый минеральный пигмент — аурипигмент. В отличие от Вруточского Четвероевангелия [35] в случае фрагмента БАН, Финл. отр. 29 отмечается использование синего пигмента индиго для выделения ряда букв в начале абзаца в тексте.

3.2. Люминесцентные свойства иллиминированных областей

В настоящее время люминесценция при исследовании объектов искусства выступает одним из физических явлений, которое достаточно часто используется для быстрой идентификации и визуализации областей с близким составом. Уточнение спектральных областей, в которых отмечается одновременно большой качественный (спектрально отличимый) и количественный контраст, может способствовать не только более быстрой идентификации пигментов, но также и определению начальных степеней деградации пигментов. В связи с этим было произведено исследование люминесцентных свойств областей различных оттенков с использованием лазерных источников возбуждения с различной длиной волны при комнатной температуре.

Красный пигмент обладает своими колористическими свойствами в связи с характерным строением электронных уровней в кристалле $\alpha\text{-HgS}$. Ширина запрещенной зоны для него в различных источниках варьируется в диапазоне 2.0–2.1 eV, что вкуче с сильным поглощением в области больших энергий приводит к характерному красному цвету [37–39]. Типичные спектры люминесценции для красных областей при использовании разных длин волн возбуждения приведены на рис. 4.

При возбуждении люминесценции длиной волны 488 nm (2.541 eV) отмечался асимметричный пик с максимумом люминесценции около 598 nm (2.074 eV). При использовании моды 514.5 nm (2.410 eV) отмечался сдвиг максимума в более длинноволновую область до 620 nm (2.000 eV). Это близко к приводимой области доминирующей длины волны цветности 605–615 nm [40], а также приводимым в различных источниках диапазонам ширины запрещенных зон [37–39]. Спектр люминесценции, снятый с использованием в качестве источника возбуждения моды He-Ne лазера 632.8 nm (рис. 4), соответ-

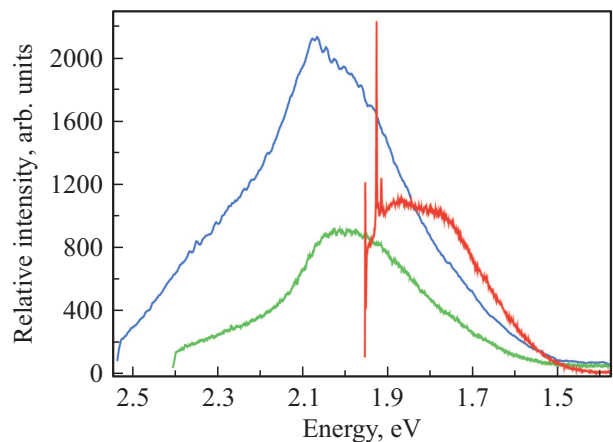


Рис. 4. Спектры люминесценции с лазерным возбуждением 488 nm (2.541 eV, синий (1)), 514.5 nm (2.410 eV, зеленый (2)) и 632.8 nm (1.959 eV, красный (3)). Интенсивность для сплошного спектра для сопоставимости масштаба была уменьшена в 9 раз.

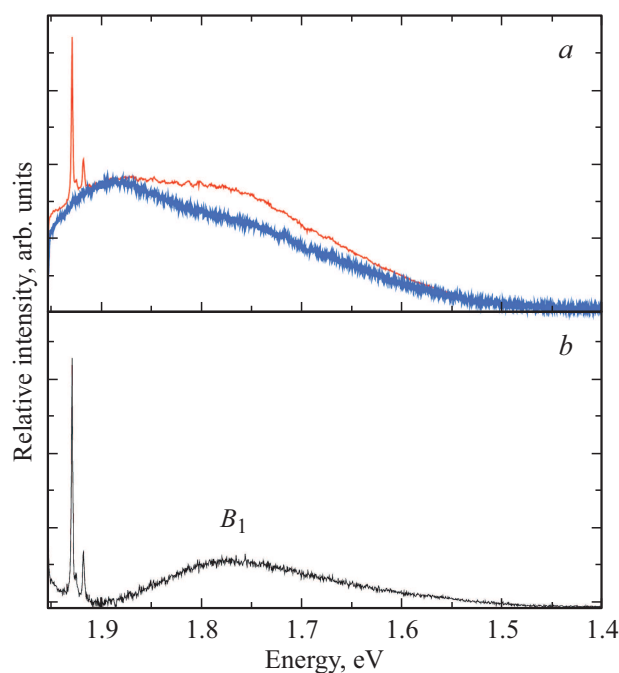


Рис. 5. Спектры люминесценции из красной области (красный (1)) и референсный (синий (2)) (а), нормированные по максимуму люминесцентного сигнала и их разностный спектр с обозначением пика B_1 (b).

ствует резонансному случаю. Это проявляется в резком увеличении интенсивности пиков КРС, что приводит к его принципиальной регистрируемости при использованных относительно невысоких плотностях мощности и резком увеличении люминесценции. Особенности возбуждения спектра люминесценции в реальном образце требуют для выявления люминесцентных особенностей сравнения с фоновым сигналом, формируемым за счет люминесценции окружения (например, органических веществ, используемых для связующих, остатков обработки пергамента, закрепителей, а также самого пергамента). Полученный спектр с красного пигмента и типичный фоновый спектр сравнения, а также разностные спектры приведены на рис. 5, а и 5, b соответственно. На рис. 5, а из-за относительно сильной люминесценции отмечались спектральные артефакты — приборная интерференция вблизи максимумам полосы. На рис. 5, b после вычитания фоновой люминесценции становится заметным пик B_1 , соответствующий переходам между донорным и акцепторными уровнями, расположенными в запрещенной зоне и отмечавшийся в [41].

Исследование люминесценции с желтых областей, в которых были идентифицированы сера-мышьяковые пигменты, имеет ряд особенностей. Как установлено выше, методом КРС, в отобранных образцах с желтой области отмечается смесь минералов аурипигмент, парареальгар, а также в небольших количествах киноварь. Характерная ширина запрещенной зоны минерала аурипигмент составляет 2.7 eV [29], что больше энергии фотона для мо-

ды Ag^+ -лазера с длиной волны 488 nm (2.54 eV). В то же время для реальгара — минерала, из которого мог образоваться в результате фотоиндуцированной деградации парареальгар, использование сфокусированного лазерного излучения с энергией более 2.7 eV может приводить к деградации. При возбуждении спектра люминесценции длиной волны 488 nm с желтых областей наблюдается одна интенсивная полоса. Положение максимума около 556 nm, что близко к положению максимума в области вне пигмента (пологий максимум с центром ~ 560 nm). К наблюдаемым различиям можно отнести большую интенсивность спектров люминесценции с пигмента, а также меньшую ширину полосы люминесценции с желтой области по сравнению с областью без пигмента со стороны больших длин волн (610–790 nm). Это особенно заметно на нормированных на максимум спектрах, представленных на рис. 6.

Так же как и для киновари, отмечалась возможность регистрации спектра КРС при используемых плотностях мощности при возбуждении КРС излучением с длиной волны 632.8 nm. Это продемонстрировано на рис. 7.

Отсутствие сильной и характеристичной люминесценции от аурипигмента отмечалось в работе [42].

Для случая синей области, в которой методом спектроскопии КРС была определена смесь гипса и индиго, из общих соображений возможны три причины для люминесценции: индиго, гипс (вместе с сопутствующими примесями и включениями), а также окружение (органическое связующее, основа документа и др.). Спектры люминесценции областей с различной глубиной синего оттенка, измеренные при возбуждении на длине волны 488 nm, приведены на рис. 8.

На спектрах люминесценции при возбуждении на длине волны 488 nm (рис. 8, а) отмечалось наличие двух полос. Контур длинноволновой полосы с максимумом 715 nm близок к гауссову, а его положение

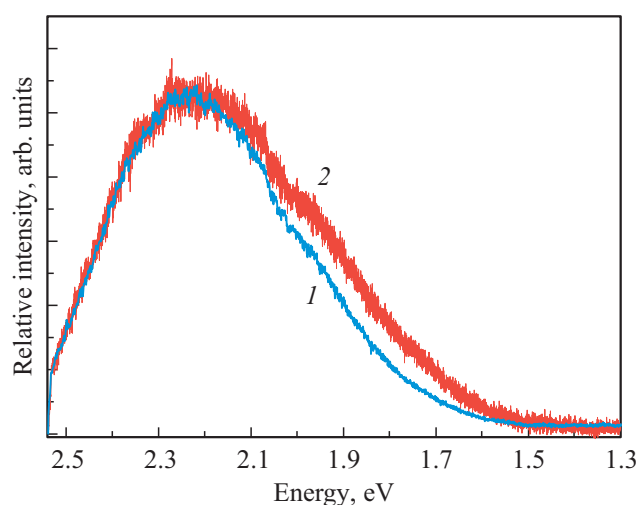


Рис. 6. Нормированные на максимум спектры люминесценции с желтой области (синий (1)) и фоновый спектр (красный (2)), снятые при возбуждении 488 nm.

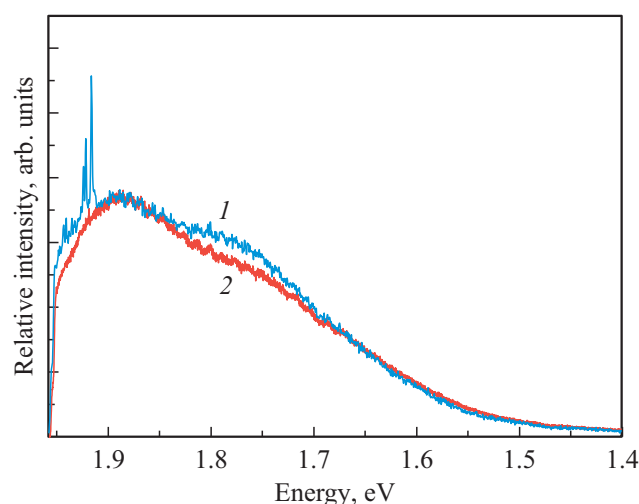


Рис. 7. Спектр люминесценции с желтой области при возбуждении 632.8 nm с резонансным КРС (синий (1)), а также приведенный фоновый сигнал (красный (2)).

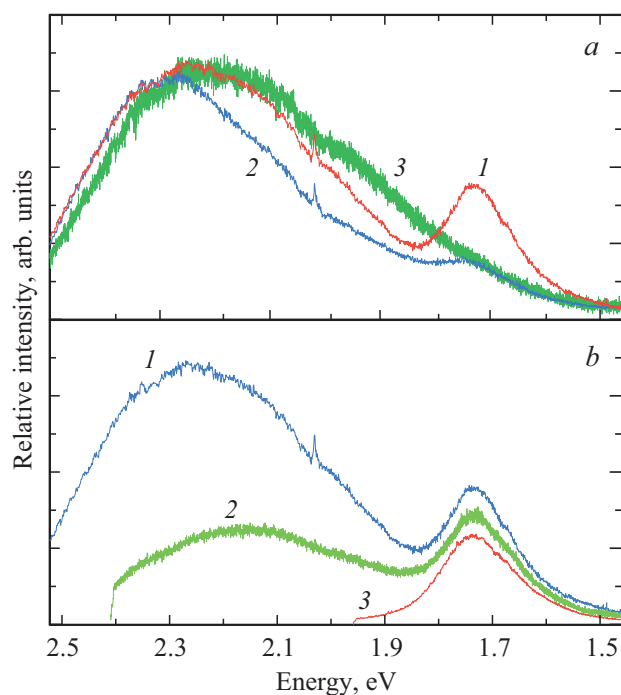


Рис. 8. Приведенные спектры люминесценции областей с различным оттенком синего с высокой (красный (1)) и низкой (синий (2)) интенсивностью пика 715 nm, а также приведенный спектр фоновой люминесценции (зеленый (3)) (a) и спектры люминесценции, измеренные при разных длинах волн возбуждения (b): 488 nm (синий (1)), 514.5 nm (зеленый (2)) и 632.8 nm (красный (3)).

слабо зависит от длины волны возбуждения (рис. 8, b). Эта полоса отнесена к полосе эмиссии в пигменте индиго в кето-модификации [42]. Как отмечается в [42], ее положение чувствительно к конденсации молекул и меняется от 650 nm в слабоконцентрированном растворе

до 720 nm для димеров и до 750 nm в кристаллическом пигменте. Снятые отдельно спектры люминесценции синтетического пигмента индиго при возбуждении длиной волны 488 nm демонстрировали близкую ширину линий на половине высоты 60–70 nm и предполагаемый длинноволновый сдвиг в [42]. Как отмечается в [43], на Руси данный синий пигмент изготавливали в том числе из „вайды красильной“ (*Isatis tinctoria* L.). Такой вариант приготовления мог приводить к вкладу дополнительной органической составляющей, что согласуется с уширением асимметричной полосы с более коротковолновым максимумом скоррелированно с увеличением относительной интенсивности полосы от индигоидного пигмента с максимумом 715 nm (рис. 8, a).

Сравнение использования приведенных здесь длин волн для возбуждения спектра эмиссии показывает, что для большей контрастности полосы эмиссии индигоидного пигмента на фоне остального сигнала предпочтительнее из рассмотренных использовать моду He–Ne-лазера с длиной волны 632.8 nm.

4. Заключение

Проведена идентификация палитры пигментов, использованных в древнерусской пергаменной рукописи XIV в. из собрания Финляндских отрывков (БАН, Финл. отр. 29). Установлено наличие минерала киноварь, использовавшегося для красного оттенка, как в отдельных инициалах, так и для выделения слов. В областях желтых оттенков идентифицированы аурипигмент и парареальгар. Не исключается, что присутствие парареальгара может быть связано с фотоиндуцируемыми процессами деградации реальгара. Было отмечено, что в смеси парареальгар-аурипигмент характерными пиками для аурипигмента являются $293, 312 \text{ cm}^{-1}$, а для парареальгара $117, 232 \text{ и } 275 \text{ cm}^{-1}$. Для создания синего оттенка была использована смесь гипса и индиго. Пределы детектирования аурипигмента могут быть существенно увеличены при регистрации КРС с использованием лазерного излучения с энергией кванта, близкой к 1.9 eV. Тем не менее для оценки смесового характера требуется дополнительно съемка с более длинноволновым лазером, например, 785 nm. На примере смеси аурипигмента и парареальгара продемонстрировано, что детектирование отдельных смесей мышьяк–сера содержащих пигментов может быть сопряжено с трудностями, заключающимися в близких диапазонах эмиссии в спектрах люминесценции. В спектрах люминесценции с синих областей для большей контрастности полосы эмиссии пигмента индиго предпочтительнее использовать настолько длинноволновое излучение, чтобы с одной стороны уменьшить вероятность возбуждения сопутствующей органики, но в то же время, чтобы энергия падающего излучения была больше энергии полосы эмиссии индигоидного пигмента, которым в данном случае соответствует длина

волны 715 nm. Среди использованных нами длин волн лазеров наиболее подходящей была 632.8 nm.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров „Оптические и лазерные методы исследования вещества“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Artesani A., Ghirardello M., Mosca S., Nevin A., Valentini G., Comelli D.* // *Heritage Science*. 2019. V. 7. N 1. P. 17. doi 10.1186/s40494-019-0258-x
- [2] *Mazzeo R.* *Analytical chemistry for cultural heritage*. Springer. 2017. 370 p.
- [3] *Fotakis C., Anglos D., Zafropoulos V., Georgiou S., Tornari V.* *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage Principles and Applications*. Taylor & Francis. 2007. 336 p.
- [4] *Vandenabeele P., Edwards H.G.M., Moens L.* *Chem. Rev.* 2007. V. 107. N 3. P. 675. doi 10.1021/cr068036i
- [5] *Magistro F., Majolino D., Migliardo P., Ponterio R., Rodriguez M.* // *J. Cultural Heritage*. 2001. V. 2. N 3. P. 191. doi 10.1016/S1296-2074(01)01121-9
- [6] *Петрова О.И., Панькин Д.В., Поволоцкая А.В., Борисов Е.В., Безносова М.О., Кривулько Т.А., Курочкин А.В.* // *Оптика и спектр*. 2017. Т. 123. № 6. С. 957.; *Petrova O.I., Pankin D.V., Povolotckaia A.V., Borisov E.V., Beznosova M.O., Krivul'ko T.A., Kurochkin A.V.* // *Opt. Spectrosc.* 2017 V. 123. № 6. P. 957. doi 10.1134/S0030400X17120128
- [7] *Lluveras-Tenorio A., Andreotti A., Boujamid A., Castelvetro V., Ibnoussina M., Lorenzetti G., Raihane M., Salvadori B., Colombini M.P.* // *J. Cultural Heritage*. 2018. V. 33. P. 213. doi 10.1016/j.culher.2018.03.009
- [8] *Petrova O., Pankin D., Povolotckaia A., Borisov E., Krivul'ko T., Kurganov N., Kurochkin A.* // *J. Cultural Heritage*. 2019. V. 37. P. 233. doi 10.1016/j.culher.2018.11.010
- [9] *Colomban P., Tournié A., Bellot-Gurlet L.* // *J. Raman Spectroscopy* 2006. V. 37. N 8. P. 841. doi 10.1002/jrs.1515
- [10] *Colomban P.* // *J. Cultural Heritage*. 2008. V. 9. P. 55. doi 10.1016/j.culher.2008.06.005
- [11] *Gajić-Kvašček M., Bikić V., Wright V.J., Evans I.R., Damjanović-Vasilić L.* // *J. Cultural Heritage*. 2018. V. 32. P. 9. doi 10.1016/j.culher.2018.01.018
- [12] *Simsek G., Colomban P., Wong S., Zhao B., Rougeulle A., Liem N.Q.* // *J. Cultural Heritage*. 2015. V. 16. N 2. P. 159. doi 10.1016/j.culher.2014.03.003
- [13] *Pini R., Siano S., Salimbeni R., Pasquinucci M., Miccio M.* // *J. Cultural Heritage*. 2000. V. 1. P. 129. doi 10.1016/S1296-2074(00)00139-4
- [14] *Osticioli I., Mendes N.F.C., Porcinai S., Castellucci E.* // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2009. V. 394. N 4. P. 1033. doi 10.1007/s00216-009-2653-8
- [15] *Prokuratov D., Davtian A., Pankin D., Mikhaylova A., Povolotckaia A., Shimko A.* 2018 IEEE Internat. Conf. Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). 2018. P. 253. doi 10.1109/EExPolytech.2018.8564388
- [16] *Prokuratov D.S., Davtian A.S., Vereshchagin O.S., Kurganov N.S., Samokhvalov A.A., Pankin D.V., Povolotckaia A.V., Shimko A.A., Mikhailova A.A., Somov P.A., Parfenov V.A.* // *Optical and Quantum Electronics*. 2020. V. 52. N 2. P. 113. doi 10.1007/s11082-020-2231-z
- [17] *Povolotckaia A., Korogodina M., Pankin D., Podkovyrova V., Kurganov N., Tileva E., Tseveleva I., Mikhailova A., Petrov Yu., Povolotskiy A., Borisov E., Kurochkin A.* // *J. Cultural Heritage*. 2020. doi 10.1016/j.culher.2020.06.011
- [18] *Leona M., Winter J.* // *Studies in Conservation*. 2001. V. 46. N 3. P. 153. doi 10.1179/sic.2001.46.3.153
- [19] *Delaney J.K., Ricciardi P., Glinsman L.D., Facini M., Thoury M., Palmer M., de la Rie E.R.* // *Studies in Conservation*. 2014. V. 59. N 2. P. 91. doi 10.1179/2047058412Y.0000000078
- [20] *Бубнов Н.Ю., Лухачева О.П., Покровская В.Ф.* *Пергаменные рукописи БАН СССР. Описание русских и славянских рукописей XI–XVI веков*. Л.: Наука. 1976. С. 257.
- [21] *Копанев А.И., Петров В.А., Мурзанова М.Н.* *Исторический очерк и обзор фондов Рукописного отдела Библиотеки Академии наук. В. II. XIX–XX века.* / ред. Адрианова-Перетц В.П. Л.: Наука. 1958. С. 398.
- [22] *Бубнов Н.Ю.* // *Материалы и сообщения по фондам Отдела рукописей БАН*. под ред. Кукушкина М.В. Л.: Наука, 1978. С. 198.
- [23] *Князевская О.А., Шёберг А.П.* // *Археографический ежегодник за 1980 год* / отв. ред. О.Ю. Шмидт. М.: Наука. 1981. С. 171.
- [24] *Dawson P.* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectr.* 1972. V. 28. N 12. P. 2305. doi 10.1016/0584-8539(72)80210-1
- [25] *Frost R.L., Bahfenne S., Keeffe E.C.* // *J. Raman Spectr.* 2010. V. 41. N 12. P. 1779. doi 10.1002/jrs.2627
- [26] *Forneris R.* // *American Mineralogist: J. Earth and Planetary Materials*. 1969. V. 54. N 7–8. P. 1062.
- [27] *Cheng H., Zhou Y., Frost R.L.* // *Spectroscopy Lett.* 2017. V. 50. N 1. P. 23. doi 10.1080/00387010.2016.1277359
- [28] *Vermeulen M., Saverwyns S., Coudray A., Janssens K., Sanyoga J.* // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 1649. P. 290. doi 10.1016/j.dyepig.2017.10.009
- [29] *Cuenca-Gotor V.P., Sans J.A., Gomis O., Mujica A., Radescu S., Muñoz A., Rodríguez-Hernández P., da Silva E.L., Popescu C., Ibañez J., Vilaplana R., Manjón F.J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 3352. doi 10.1039/C9CP06298J
- [30] *Tatsch E., Schrader B.* // *J. Raman Spectr.* 1995. V. 26. N 6. P. 467. doi 10.1002/jrs.1250260611
- [31] *Vandenabeele P., Moens L.* // *Analyst*. 2003. V. 128. N 2. P. 187. doi 10.1039/B209630G
- [32] *Berenblut B.J., Dawson P., Wilkinson G.R.* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1973. V. 29. N 1. P. 29. doi 10.1016/0584-8539(73)80005-4
- [33] *Buzgar N., Buzatu A., Sanislav I.V.* // *Analele Stiintifice ale Universitatii Al.I. Cuza*. 2009. V. 55. P. 5.
- [34] *Brotton S.J., Kaiser R.I.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. N 4. P. 669. doi 10.1021/jz301861a
- [35] *Nastova I., Grupče O., Minčeva-Šukarova B., Turan S., Yaygingol M., Ozcatat M., Martinovska V., Jakovlevska-Spirovska Z.* // *J. Raman Spectroscopy*. 2012. V. 43. N 11. P. 1729. doi 10.1002/jrs.4084
- [36] *Вялова С.О.* // *Вспомогательные исторические дисциплины*. 2010. Т. 31. С. 209–220.

- [37] *Roberts G.G., Zallen R.* // J. Physics C: Solid State Physics. 1971. V. 4. N 13. P. 1890. doi 10.1088/0022-3719/4/13/040
- [38] *Nassau K.* Color for Science, Art and Technology. Elsevier. 1998. 490 p.
- [39] *O'Donoghue M.* // Gemstones. Springer. 1988 P. 69. doi 10.1007/978-94-009-1191-8_5
- [40] *Gettens R.J., Feller R.L., Chase W.T.* // Studies in Conservation. 1972. V. 17. N 2. P. 45.
- [41] *Simpson C.T., Imano W., Becker W.M.* // Physical Review B. 1980. V. 22. N 2. P. 911. doi 10.1103/PhysRevB.22.911
- [42] *Romani A., Clementi C., Miliani C., Favaro G.* Photochemistry and cultural heritage. What is the impact of light on works of art? Royal Society of Chemistry. 2011. 294 p. doi 10.1039/9781849732826-00256
- [43] *Никитин А.М.* Художественные краски и материалы. Справочник. М.: Инфра-Инженерия, 2016, 400 с.