

XVII CENTURY GEORGIAN BLACK INK MANUSCRIPT SURFACE
STUDY WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY, SCANNING
ELECTRON MICROSCOPY, AND ENERGY-DISPERSIVE
SPECTROPHOTOMETRIC METHODS

XVII საუკუნის ქართული შავი მელნის მანუსკრიპტის ზედაპირის
შესწავლა ატომური ძალის მიკროსკოპით, მასკანირებელი
ელექტრონული მიკროსკოპით და ენერგო-დისპერსიული
სპექტროფოტომეტრიული მეთოდებით.

Davit Khutsishvili

Ilia State University doctoral student; Tbilisi, Georgia

[ORCID ID:0000-0001-5968-3318](https://orcid.org/0000-0001-5968-3318)

davit.khutsishvili.6@iliauni.edu.ge

Rezo Kldiashvili

Professor of the Georgian Technical University,
Chief Scientist of the Korneli Kekelidze Georgian National Center of Manuscripts

Tbilisi, Georgia

[ORCID ID: 0000-0001-6374-9260](https://orcid.org/0000-0001-6374-9260)

Rezo.kldiashvili@yahoo.com

Mzia Zhvania

Chief Scientist of Beritashvili Experimental Biomedicine Center; Tbilisi, Georgia

ORCID ID: 0000-0002-5334-8428

mzia_zhvania@iliauni.edu.ge

Abstract

This study presents the morphological and elemental analysis of the surface of XVII century Georgian black ink manuscript using Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning electron microscopy (SEM), and Energy-Dispersion Spectrophotometry (EDS). Scanning electron microscopy (JEOL) obtained surface images of manuscript samples and EDS revealed chemical content of manuscript's surface in percent. EDS data were collected from 11 different surfaces of manuscript. According to our EDS data, Carbon and oxygen element content mean values (in percent) are 49.28% for carbon and 44.77% for oxygen. Besides those elements, trace elements such as: sulfur, iron, potassium, magnesium, calcium, silicon, aluminum, sodium, and lead were found. The scanning areas of a SEM images were: 50 and 100 micrometers. This work also presents the AFM (Veeco) method. In particular, with this method, microstructures on the ink surface were identified, with a maximum size of 12.87 microns and a minimum of 3 microns. In this study we have not presented structural identification of ink content, which will be conducted in our fu-

ture research. However, analyzing the data from EDS reveals, that indeed carbon-containing structures have been identified without recognizing specific substances. Georgian black ink sample might be made from burnt wood or a bone that was used as an ink pigment in seventeenth century. Our hypothesis suggests, that our ink sample presented in this study was created from black ink pigment.

Key words: AFM, Black SEM, Manuscript, EDS AFM.

დავით ხუციშვილი

ილიას სახელმწიფო უნივერსიტეტის დოქტორანტი

[ORCID ID:0000-0001-5968-3318](https://orcid.org/0000-0001-5968-3318)

davit.khutsishvili.6@iliauni.edu.ge

რეზო კლდიაშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის პროფესორი, კორნელი კეკელიძის სახელობის საქართველოს ხელნაწერთა ეროვნული ცენტრის

მთავარი მეცნიერი

[ORCID ID: 0000-0001-6374-9260](https://orcid.org/0000-0001-6374-9260)

Rezo.kldiashvili@yahoo.com

მზია ჟვანია

ბერიტაშვილის სახელობის ექსპერიმენტული ბიომედიცინის ცენტრის

მთავარი მეცნიერი

ORCID ID: 0000-0002-5334-8428

mzia_zhvania@iliauni.edu.ge

აბსტრაქტი

ამ კვლევაში წარმოდგენილი გვაქვს მეჩვიდმეტე საუკუნის ქართული ქაღალდზე შესრულებული ხელნაწერი შავი მელნის ზედაპირის მორფოლოგიური და ელემენტური ანალიზი ატომურ ძალოვან-მიკროსკოპული (აბმ), რასტრულ ელექტრონულ მიკროსკოპული (რემ) და ენერგო-დისპერსული სპექტროფოტომეტრული მეთოდების გამოყენებით (ედს). რასტრულ ელექტრონული მიკროსკოპით (ფირმა jeol) მიღებულ იქნა ხელნაწერი მელნის ნიმუშის ზედაპირების გამოსახულებები და ზედაპირების კონკრეტულ არეებში, ედს-თი გამოვლინდა მელნის ზედაპირზე არსებული ქიმიურ ელემენტთა პროცენტული შემცველობა. ედს მონაცემები მივიღეთ შავი მელნის 11 სხვადასხვა ზედაპირიდან. ძირითადად გამოვლენილი იქნა ნახშირბადის და ჟანგბადის ელემენტები, რომელთა პროცენტული შემცველობა საშუალოდ ნახშირბადის შემთხვევაში 49.28% და ჟანგბადის შემთხვევაში 44.77%-ს შეადგენს. გარდა ამ ორი ელემენტისა შედარებით მცირე შემცველობით გამოვლენილი იქნა შემდეგი ელემენტები: გოგირდი, რკინა, კალიუმი, მაგნიუმი, კალციუმი, სილიციუმი, ალუმინი, ნატრიუმი და ტყვია. რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპის სკანირების არეალებია: 50 და 100 მიკრომეტრი. აგრეთვე ამ სტატიაში წარმოდგენილია აბმ კვლევა (ფირმა Veeco). ამ მეთოდით, გამოვლენილი იქნა მელნის ზედაპირზე მიკროსტრუქტურები, რომელთა ზომები

მაქსიმუმ 12.87 მიკრონი და მინიმუმ 3 მიკრონს შეადგენდა. ამ კვლევაში არ გვაქვს წარმოდგენილი ამ სტრუქტურების როგორც ნივთიერებების იდენტიფიცირება, რაც სამომავლოდ გვაქვს განზრახული. თუმცა აძმ-თი და ედს-ით მიღებული მონაცემების შეჯერება ცხადყოფს, რომ მართლაც ნახშირბადის შემცველი სტრუქტურებია გამოვლენილი კონკრეტული ნივთიერებათა იდენტიფიკაციის გარეშე. ეს შესაძლოა იყოს, როგორც გამომწვარი ხე ან ძვალი, რაც მელნის პიგმენტად იყო გამოყენებული მეჩვიდმეტე საუკუნის ქართულ ეპოქაში. ჩვენი ჰიპოთეზა გახლავთ, ის რომ, აღნიშნული საკვლევი მეჩვიდმეტე საუკუნის მელანის მანუსკრიპტი წარმოადგენს შავი პიგმენტისგან დამზადებულ მელანს.

საკვანძო სიტყვები: აძმ, შავი მელანი, რემ, მანუსკრიფტი, ედს

შესავალი

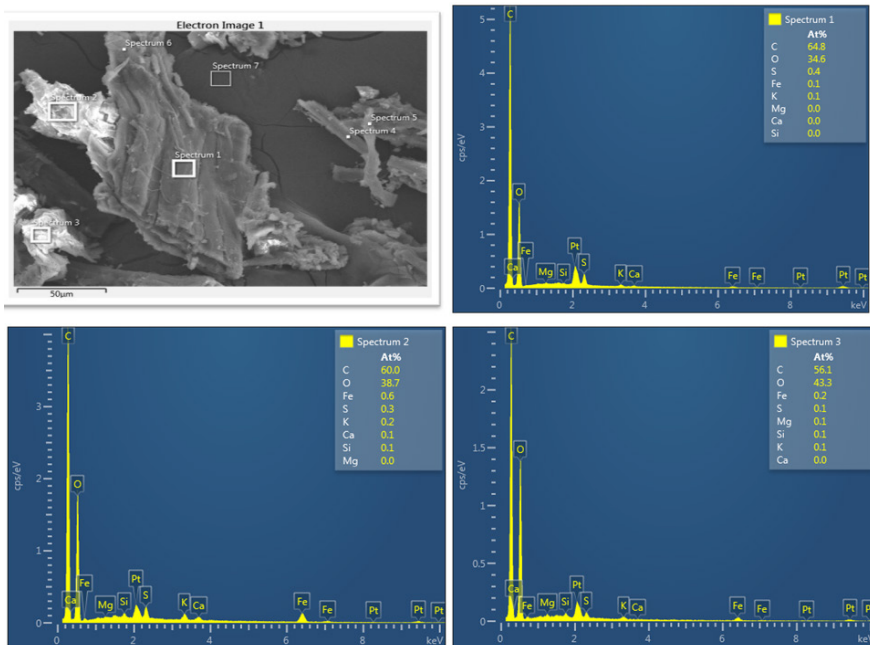
როგორც ცნობილია, მელანი პირველად 2700 წელს ჩვენს წელთაღრიცხვამდე, ძველ ეგვიპტეში იყო შექმნილი. იმ დროს პიგმენტად გამოიყენებოდა გამომწვარი ნახშირი და შემკვრელად ხარის რქების წებო (Tallet, P. 2012: 147–68). სადღაც მე-12-ე საუკუნეში რკინის შემცველი შავი მელანი გამოიგონეს (Henk, J. Porck and Teygeler, R. 2000). თუმცა დღეისთვის უცნობია სად იყო პირველად შექმნილი რკინის შემცველი შავი მელანი. რკინის მელანი (iron gall ink) შეიცავს რკინის სულფატს (FeSO_4) პიგმენტის სახით. ხოლო გამხსნელად ხშირ შემთხვევაში გამოიყენება ტანინის მჟავა (Diringer, D. 1982: 551–552).

ყურადღებამისაქცევია ნახშირბადშემცველი შავი პიგმენტის მელანი (Bomford, D. Kirby, J. Leighton, J. Roy, A. 1990: 112–119). ნახშირბადის მელანისთვის პიგმენტად გამოიყენება ან ხისგან, ან ძვლისგან გამომწვარი ნახშირი, შესაძლოა გამომწვარი ქვანახშირი ან ნავთობპროდუქტი (Arnal, C., Aizueta, M-U, Miliera, A. Bibao, R. 2011). ნახშირბად პიგმენტის შავი მელანი ტოვებს შავ ფერს საწერ ზედაპირზე, რამეთუ სინათლის დიდ ნაწილს შთანთქავს. სწორედ ნახშირბადის შემცველი სტრუქტურები განაპირობებს სინათლის სხივის დიდი ინტენსიობით შთანთქმას და ხილულ სინათლის მცირე არეკვლას. ამგვარ შავი მელნის შემთხვევაში დიფუზური არეკვლა საკმაოდ მცირე სიდიდისაა და დამოკიდებულია მელნის შემცველობაზე. კერძოდ, რა წილ ნახშირბადს შეიცავს ხსნარი. აღნიშნული ტიპის ნახშირბადის პიგმენტი პრეისტორიული ხანიდან გამოიყენებოდა (Winter, J. and West FitzHugh, E. 2007: 1–37). ნახშირბადის პიგმენს ასევე იყენებდნენ: რემბრანტი, ვერმეერი, ვან დუკი, ცეზანე, პიკასო და მანე (Bone black. *Colour-Lex* (<https://colourlex.com/project/bone-black/>)).

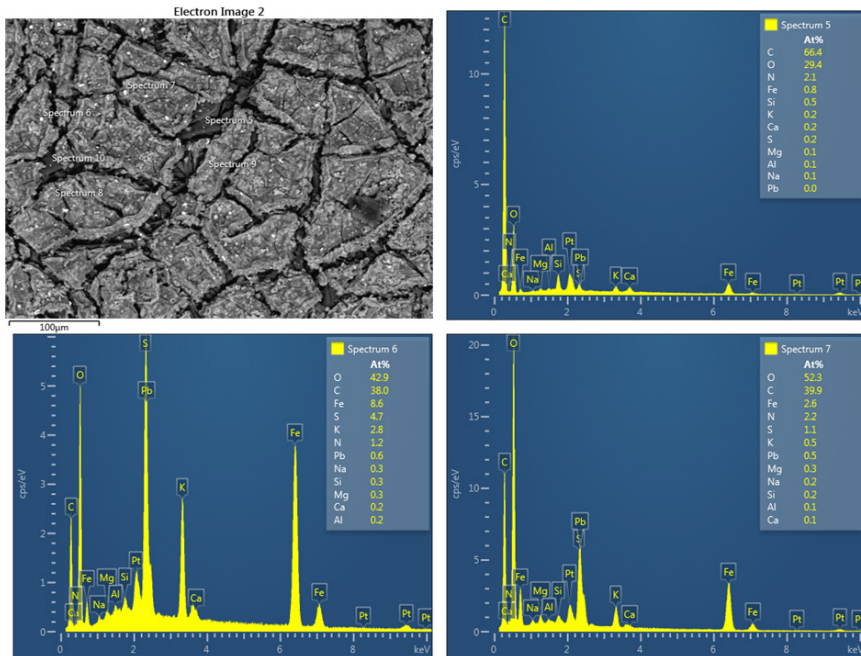
ნახშირბადის პიგმენტის მელანის ხელნაწერი ზედაპირი ხასიათდება ქიმიურად შთანთქმული ჟანგბადის შემცველობით (კარბოქსილი, $-\text{CH}=\text{C}(=\text{O})-$ ჯგუფები, ფენოლები და სხვ), რომელიც დამოკიდებულია როგორც მელნის დამზადების ტექნოლოგიაზე, ისე ხსნარის შემცველ ნივთიერებათა გვარობაზე და მათ კონცენტრაციაზე. ზედაპირზე ჟანგბადშემცველი

ჯგუფები ხასიათდება აქროლადობით; ამიტომ ელექტრონული მიკროსკოპული კვლევისთვის სიძნელეს წარმოადგენს გამოსახულების მიღება მეტალის თხელი ფენით დაფარვის შემთხვევაშიც კი, რადგან მაღალი ძაბვის ელექტრონული სხივის მოხვედრის შემთხვევაში ადგილი აქვს ჟანგბადის შემცველ კომპოზიტების ქიმიურ დაშლას – აირების გამოყოფას. გარდა ამისა, აქროლადშემცველი ზედაპირი დიელექტრიკს წარმოადგენს – რაც ართულებს ელექტრონული მიკროსკოპულ გამოსახულების მისაღებად საჭირო სიგნალების დეტექციას. ამჟამად ნახშირბადის პიგმენტის მწარმოებელი ინდუსტრიები ითვალისწინებენ ამ გარემოებას და წარმოებისას საკმარისად მაღალ ტემპერატურაზე გამოწვავენ ნახშირს, რათა ნარჩენი ჟანგვადშემცველი აქროლადი ნივთიერებები აორთქლდეს (Hennion, M.-C. 2000: 73–95).

ჩვენ ყურადღებას ვამახვილებთ როგორც რკინის მელანზე, ასევე ნახშირბადპიგმენტიან მელანზე, რადგან ჩვენი კვლევის მიხედვით, მეჩვიდმეტე საუკუნის ხელნაწერი მელანი შეიცავს დიდი რაოდენობით ნახშირბადს, აბსორბირებულ ჟანგბადს და ასევე რკინის მცირე შემცველობითაც ხასიათდება. ჩვენი კვლევა არ აკონკრეტებს, თუ რომელი ტიპის მელანია, თუმცა ცალსახად ცხადყოფს, რომ შესაძლოა საკვლევი მელნის კომპოზიტში შერეული იყოს როგორც ნახშირბადის პიგმენტი, ასევე რკინის სულფატის პიგმენტი.



სურათი 1. მეჩვიდმეტე საუკუნის ქართული ხელნაწერი შავი მელნის რემ გამოსახულება და შესაბამისი ედს სპექტრები. რემ სკანირების არეალია 50 მიკრონი.



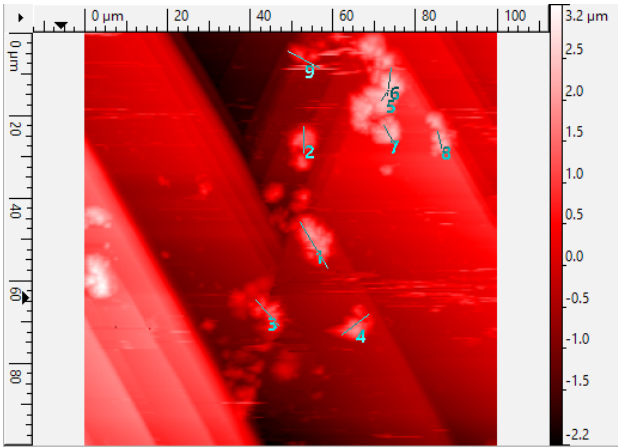
სურათი 2. მეგვიდმეტე საუკუნის ქართული ხელნაწერი შავი მელნის რემ გამოსახულება და შესაბამისი ედს სპექტრები. რემ სკანირების არეალია 100 მიკრონი.

მასალა და მეთოდები ედს და რემ

იმის დასადგენად, თუ რა ქიმიური ელემენტებისგან შედგება სინ-გური მელანი, EDS-ით აღჭურვილი მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპის საშუალებით (ფორმა JEOL), ჩატარდა მელნის ზედაპირის ქიმიურ ელემენტთა პროცენტული შემცველობის ანალიზი. მიღებული იქნა შესაბამისი სპექტრები და ზედაპირის რასტრული ელექტრონულ მიკროსკოპული გამსახულებები. ედს მონაცემები მიღებული გვაქვს გვაქვს ნიმუშის 11 სხვადასხვა უბანიდან. მიღებული სიდიდეები, კერძოდ ელემენტთა შემცველობა პროცენტებში ამ 11 უბნიდან გასაშუალოვდა.

ატომურ-ძალოვანი მიკროსკოპია

კვლევის აღნიშნული ნაწილი ჩატარდა ატომურ-ძალოვანი მიკრო-სკოპის, Bioscope 2 (VEECO) საშუალებით. მელნის ზედაპირის სკანირება ხორციელდებოდა კონტაქტურ რეჟიმში, DNP-20 ტიპის კანტილევერის D ტიპის წვეროს გამოყენებით (სიხისტის კოეფიციენტი 0.06 ნ/მ). 100 მიკრონი კვადრატის არეალზე გაანგარიშებული იქნა ზედაპირზე არსებული ნახშირბადოვანი სტრუქტურების ზომები. აღნიშნული სტრუქტურების ზომათა მნიშვნელობების შესაბამისი მონაცემების მიღება მოხდა კომპიუტერული პროგრამის, GWYDDION-ის საშუალებით.

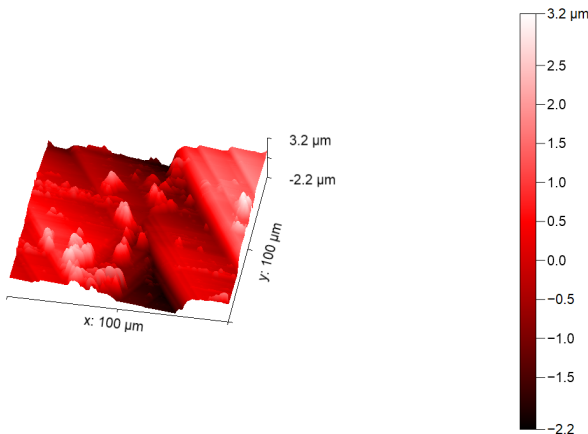


სურათი 3. შავი მელნის ატომურ-ძალოვან მიკროსკოპული გამოსახულება. სკანირების არეალი 100 მიკრონი კვადრატი. ხაზებით დანომრილია ზედაპირზე ის შერჩეული სტრუქტურები, რომლებიც აღნიშნულ ხაზების ტოლ სიგრძეს შეესაბამება მიკრონებში.

ცხრილი 1: შავი მელნის ედს გასაშუალოებულ ქიმიურ შემცველობათა ცხრილი

ელემენტი	%
C	49.28182
O	44.77273
S	1.218182
Fe	2.609091
K	0.554545
Mg	0.163636
Ca	0.363636
Si	0.145455
Al	0.133333
Na	0.15
Pb	0.183333

სურათი 4. შავი მელნის ზედაპირის სამგანზომილებიანი გამოსახულება



ცხრილი 2: სურათ 3-ზე წარმოდგენილი ნახშირბადოვანი სტრუქტურების ზომები მიკრონებში

n	R [μm]
1	12.87492
2	6.376812
3	8.208581
4	8.058805
5	3.135262
6	6.723138
7	5.321032
8	5.062101
9	8.559318

შედეგები და მათი განსჯა ედს, რემ და აპმ

სურათ 1- და სურათ 2-ზე მოცემულია შავი მელნის ზედაპირები ორ სხვადასხვა ხედვის არეალში რემ გამოსახულება. ამ რეგიონების ფართობებია 50 და 100 მიკრონი კვადრატი. ზედაპირების სხვადასხვა

წერტილში ჩატარდა ედს გაზომვები, რომელთა შესაბამისი ზოგიერთი სპექტრი (ყველა არა) მოცემულია ამავე სურათებზე.

პირველ ცხრილში მოცემულია ედს მონაცემები, კერძოდ, ელემენტების პროცენტული შემცველობათა გასაშუალოებული სიდიდეები.

მე-3-ე სურათზე მოცემულია შავი მელნის ამგვარი გამოსახულება 100 მიკრონის ზედაპირის სკანირების არეალით. ხოლო მე-4-ე სურათზე წარმოდგენილია შესაბამისი გამოსახულების სამგანზომილებიანი ხედი.

ამგვარი შავი მელნის ზედაპირის გამოსახულებაზე ყუდადდება გამახვილებული გვაქვს მთა-გრეხილების მსგავს სტრუქტურებზე. მათი ზომები მიკრონებში მოცემულია მეორე ცხრილში.

დასკვნა

როგორც ცხრილი 1 აჩვენებს, მეჩვიდმეტე საუკუნის შავი მელნის ზედაპირი ძირითადად შედგება ჟანგბადისგან და ნახშირბადისგან. გარდა ამისა, რკინის და გოგირდის შემცველობაც შეინიშნება, რაც იმის დასკვნის გაკეთების საშუალებას გვაძლევს, რომ აღნიშნული მელანი წარმოადგენს რკინის მარილის (სულფიდი ან სულფატი) და ნახშირბადის პიგმენტის მელნის ნარევს. როგორც ცხრილი 2-ზე ჩანს, ჩვენს მიერ გაზომილი შავი მელნის ზედაპირზე არსებული ნახშირბადოვანი სტრუქტურების წირითი ზომები საშუალოდ 7 მიკრონს შეადგენს. აღსანიშნავია, რომ ნახშირი სხვადასხვა ალოტროპიული სახეცვლილებით ხასიათდება. ამ სტრუქტურებში შეიძლება იყოს როგორც ჭვარტლი, ისე კარბონის სტრუქტურენი, ისე კარბონის ნანო ნაწილაკებიც, რაც ჩვენი შემდგომი კვლევისთვის იქნება შესწავლილი.

დამოწმებული ლიტერატურა

Tallet, P. (2012). Ayn Sukhna and Wadi el-Jarf: Two newly discovered pharaonic harbours on the Suez Gulf (PDF). *British Museum Studies in Ancient Egypt and Sudan*. 18: 147–68. ISSN 2049-5021. Retrieved 21 April 2013.

Henk, J. Porck and René Teygeler, R. (December 2000). Preservation Science Survey An Overview of Recent Developments in Research on the Conservation of Selected Analog Library and Archival Materials. *Council on Library and Information Resources Washington, D.C.*

Diringer, David (1 March 1982). *The Book Before Printing: Ancient, Medieval and Oriental*. Dover Publications. pp. 551–2.

Bomford D, Kirby J, Leighton, J., Roy A. *Art in the Making: Impressionism*. National Gallery Publications, London, 1990, pp. 112–119.

Arnal, C, Aizueta, M-U, Miliera, A, Bibao, R. (2011). Experimental and kinetic study of the interaction of a commercial soot toward NO at high temperature (PDF). Retrieved 2012-04-25.

Winter, J. and West FitzHugh, E. (May 2007). Pigments based on Carbon. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*. Volume 4.

Bone black, ColourLex (<https://colourlex.com/project/bone-black/>).