

X—XIV դարերի ԹՂԹՅԱ ՉԵՌԱԳՐԵՐԻ ՊԱՏԱՌԻԿՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՌԻԾՈՒԹՅԱՆ ԱՐԳՅՈՒՆՔՆԵՐԸ

Մերոպ Մաշտոցի անվան մատենադարանի X—XIV դարերի թղթյա ձեռագրերի և պատառիկների թղթի և թանաքի քիմիական բաղադրությունը ստուգելու նպատակով ֆիզիկաքիմիական անալիզի են ենթարկվել մի քանի նմուշներ, պարզելու համար, թե ինչ հումքից են պատրաստվել թուղթն ու թանաքը և ժամանակի ընթացքում ինչ փոփոխությունների են ենթարկվել¹:

Հայտնի է, որ թղթի պատրաստման ամենահին կենտրոնները գտնվել են Արևելքում (Առաջավոր Ասիա, Միջին Ասիա, Չինաստան), որտեղ թուղթը պատրաստել են կղզանից, թթի ծառի կեղևային հյուսվածքից, հին լաթերից, բամբակից²: Ընդունված կարծիք է, որ Հայաստան թուղթ բերվել է Արևելքից: Ստորև կտեսնենք, որ ֆիզիկաքիմիական անալիզի արդյունքները հիմք են տալիս ենթադրելու, որ նշված դարերում թուղթ է պատրաստվել նաև Հայաստանում:

Ուսումնասիրվել են թղթի 11 և թանաքի 3 նմուշներ: Տվյալները բերված են № 1, 2, 3, աղյուսակներում: Չափումների և ստացված տվյալների քննարկման ու գնահատման ժամանակ մենք հանդիպել ենք որոշ դժվարությունների, որոնք ավելի զգալի էին դառնում մանավանդ այն պատճառով, որ մեր ձեռքի տակ չկար նախօրոք կատարված որևէ ուսումնասիրություն, որում քննարկված լինեին նույնչափ հին պատառիկների ֆիզիկաքիմիական անալիզի արդյունքները: Մեզ ծանոթ է միայն այն, որ 1889 թ. նևապոլիտանական արքեպիսկոպոս Բարոնեն պրոֆեսոր Ջիովանի Ֆրեդին ուղարկում է ձեռագրի մի կտոր, որը գրանցված է եղել որպես 1284 թ. բամբակից: Մանրադիտակի տակ ուսումնասիրելուց հետո Ֆրեդը պարզում է, որ դա բամբակից չէ: Իսկ սա նշանակում է, որ թուղթը բամբակից չի պատրաստված կղել: Բայց Ֆրեդի աշխատանքը վերաբերում է միայն թղթի մազմզուկների ֆիզիկական և ոչ քիմիական կառույցին:

Մեր կատարած ֆիզիկաքիմիական անալիզին դժվարություններ էր հարուցում նաև այն հանգամանքը, որ անցած հազարամյակի ընթացքում փոշին, շուրքը

¹ Հայերեն հնագույն ձեռագիրը (Մաշտոցի անվան մատենադարան, ձեռ. № 2679) իր հազարամյակը բոլորելու առիթով (գրված է 981 թ.) հրատարակվելու է լուսատիպ նմանահանությամբ, վերծանությամբ և ուսումնասիրությամբ: Հարյուրամյակների ընթացքում թանաքը աստիճանաբար քայքայել է թուղթը: Նրանից առաջացած փոշին կուտակվել էր թերթերի թիկնամասում: Ավագ գիտաշխատող, ձեռագրագետ Ա. Մաթևոսյանը հրատարակության նախապատրաստելու համար ձեռագիրը քանդելիս, հավաքված թանաքափոշին և քայքայված թղթի մասուներները, ինչպես նաև XI—XIII դարերի և Հաղբաթի քարայրներում վերչերս հայտնաբերված XII—XIV դարերի թղթյա ձեռագրերի պատառիկներից նմուշներ տրամադրեց մեզ, որոնց ֆիզիկաքիմիական անալիզի արդյունքները ներկայացվում են սույն հոդվածում:

² Բրիկեն (C. M. Briquet, Neue Quellen zur Papiergeschichte, Wien, 1888) պնդում է, որ թուղթը երբեք բամբակից չին պատրաստելու նա նույնիսկ առաջարկում է թուղթ բառը գործածությունից հանել բոլոր այն լեզուներից, որոնցում թուղթ բառի արմատը վերցված է բամբակ բառից:

և ուրիշ աղտոտություններ ներծծվել էին անալիզի ենթարկվող նմուշների մազմրզուկների մեջ և ոչ մի կերպ հնարավոր չէր ազատվել դրանցից: Փորձեցինք լվանալ տարրեր բենոացում ունեցող լուծիչներով (ջուր, ացետոն, էթանոլ, բրոմֆորմ, դիքլորէթան, բենզոլ, քսիլոլ), բայց արդյունքները բոլոր դեպքերում չէ, որ զուհացուցիչ եղան: Նմուշներից մեկը բենզոլով լվանալուց հետո թողեց յուղի հետքեր: Մի քանի նմուշներ, որոնք ամենից շատ են վնասվել, կեղտոտ էին այնքան, որ սպեկտրների մեջ կլանման տիրույթները հնարավոր չէր եշտությամբ որոշել:

Քանի որ ուսումնասիրված նմուշների մեծ մասը մալք ձեռագրերից անջատված պատատիկներ են, դարերի ընթացքում ավելի են տուժել, քան կարող էին տուժել գրքերի կազմում համեմատաբար ավելի անփնաս տեսքով մեզ հասած թերթերը: Քանաքի նմուշները քայքայված և խառնված են թղթի փոշիով: Չոր թանաքի հեռ խառնվել են թղթի մազմզուկներ, որոնք մանրակրկիտ մաքրելուց հետո էլ ինչ-որ շափով մնացին թանաքի նմուշի մեջ: Այս ամենով հանդերձ՝ մի քանի նմուշներ, որոնց անալիզի արդյունքները բերում ենք ստորև, հնարավոր եղավ այնքան մաքրել, որ ստացված արդյունքները կարելի է հուսալի համարել:

1. Քանաքի անալիզի տվյալները:

Չորացած, գորշ գույնի փոշի: Ուսումնասիրված են երեք նմուշ. ա) 981 թվականից, բ) 1000 թվականից, գ) XII դարից:

էլեմենտար անալիզի արդյունքներն են.

Առանց մնացորդի		Մնացորդով	
Ածխածին	41,6%	Ածխածին	11,18%
Ջրածին	8,9%	Ջրածին	2,38%
Ազոտ	2,1%	Ազոտ	1,88%
Մծումբ	0,4%		
Անօրգանական մնացորդ 74,2%			

Աղյուսակ № 1

Առաքման սպեկտրով անալիզի արդյունքները

էլեմենտ	% նմուշ N. 1		էլեմենտ	% նմուշ N. 2		էլեմենտ	% նմուշ N. 1		% նմուշ N. 2	
	% նմուշ N. 1	% նմուշ N. 2		% նմուշ N. 1	% նմուշ N. 2		% նմուշ N. 1	% նմուշ N. 2		
Si>	10(32)>	10 (21,6)	Nb	0,0038	0,0024	Yb	0,00075	0,0076		
Al	7,5	9,0	Cu	0,048	0,085	La	0,008	0,0056		
Mg	2,0	1,5	Pb	0,11	0,10	Ce	0,01	0,0065		
Ca	4,5	5,5	Ag	0,0034	0,0035	Sr	0,03	0,033		
Fe	2,4	2,5	Sb	0,009	0,015	Ba	0,15	0,13		
Na	3,6	2,0	Bi	0,00044	0,06032	Li	0,01	0,0052		
Mn	0,12	0,083	As	—	0,8	P	0,34	0,25		
Ni	0,03	0,0031	Zn	0,034	0,026	Au	—	0,0043		
Co	0,02	0,0018	Cd	0,0024	0,0015	Bce	0,0007	0,0008		
Ti	0,16	0,3	Tl	0,003	0,0015	Sc	0,0025	0,0026		
V	0,0068	0,0051	Sn	0,013	0,009	B	0,0052	0,0038		
Cr	0,0086	0,01	Ge	0,00026	0,00047	Th	0,0056	0,0042		
Mo	0,00044	0,0006	Ga	0,0019	0,0014	U	0,0005	0,0018		
W	0,0036	0,002	In	—	0,00037					
Zr	0,026	0,036	Hq	0,032	0,0018					
			Yt	0,0044	0,0028					

Ինֆրակարմիր սպեկտրալ անալիզի տվյալները:

Նյութերն ուսումնասիրված են մածուկի ձևով, վազելինի յուղում:

Ուսումնասիրության տիրույթը 700—3700 սմ

Կլանման տիրույթները՝ սմ -ով 725, 782, 805, 880, 1045 (շատ ուժեղ լայն կլանում), 1095, 1115, 1170, 1200, 1310, 1530, 1620—60 (լայն կլանում) 1735, 2630, 3180, 3000—3600 (լայն կլանում 3350 սմ —1 մաքսիմումով):

Այս կլանումները ապացույց են հետևյալ խմբերի

Հալոնաբերված խմբեր	Ապացույց
հիդրոքսիլ (OH) հնարավոր է թթվի—OH խումբը	3600—3000 սմ ⁻¹ տիրույթի լայն կլանում
երկրորդային ամիդ $\begin{array}{c} \\ -\text{N}-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	3180 սմ ⁻¹ առոցված «ցիս» դրուժյան N—H, 1620—60 սմ ⁻¹ տիրույթի լայն կլանումը կրկնակի կլանում է 1660 (ամիդ II) և 1620 սմ ⁻¹ (կրկնակի կապ) 1530 սմ և 1310 սմ ⁻¹ կլանումները նույնպես ապացուցում են երկրորդային ամիդի ներկայությունը:
կարբոնիլ C=O հալանական է թթվի C=O խումբը	1735 սմ ⁻¹
սիլիցիումի օքսիդ (SiO)	Շատ ուժեղ կլանումը 1045 սմ ⁻¹ SiO-ի կլանումն է: 782, 880, 1115 սմ ⁻¹ տիրույթի կլանումները ապացուցում են, որ SiO խումբը մտնում է կալային սիլիկատների մեջ ³ :

Քանաքի բաղադրիչ մասերից մեկը կալային սիլիկատներն են, որոնք, ինչպես հայտնի է, իսկական լուծույթներ չեն տալիս, այլ առաջացնում են կոլոիդ կախվածքներ (սուսպենդիա): Հավանական է այդ նյութերը թանաքին տվել են շժժվելու, շտարածվելու հատկություն, ինչպես նաև դարձրել են ավելի մածուցիկ: Բայց այդպիսի լուծույթում կալային խումբը շատ շուտ կնստեր հատակին: Այդ երևույթը կարելի էր կանխել, եթե լուծույթին ավելացվեր սպիտակուցներ, սապոնիներ կամ այլ մակերեսային ակտիվ նյութեր: Հենց այդ նյութերն են, որ մոտ 25% ավելացվել են թանաքին: Այդ օրգանական նյութերի մեջ էլ կարող են եղած լինել ներկանյութերը:

Դժբախտաբար հիմա դժվար է որոշել, թե ինչ ծագում են ունեցել այդ նյութերը՝ կենդանական, թե՞ բուսական, քանի որ թե՛ երկրորդային ամիդը, թե՛ օրգանական թթուն, թե՛ կրկնակի կապերը, որոնք հայտնաբերվել են այդ թանաքում, հանդիպում են թե՛ մեկի, թե՛ մյուսի մեջ: Պետք է նկատի ունենալ նաև, որ անցած հազարամյակում սկզբնական նյութերը կարող էին շատ փոփոխվել և դառնալ անձանաչելի:

3 И. И. Плюсина, Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ 1967, стр. 92.

Սակայն քանի որ Հայկական գրավոր աղբյուրներում (ձեռագիր դեղագրքերում, Թանաք պատրաստելու դեղատոմսերում, ձեռագրերի հիշատակարաններում, հիշատակագրություններում և այլուր) վկայում են, որ Թանաքի պատրաստման հիմնական հումքը ստացվում էր տարբեր բույսերից, կարելի է պնդել, որ այդ նյութերը ոչ թէ կենդանական, այլ բուսական ծագում ունեն:

2. Թղթի անալիզի արդյունքներ:

Թղթի բույր նմուշները՝ դեղնամոխրագույն երանգով, մակերեսը՝ մի փոքր անհարթ, էլաստիկ, 3—4 մմ երկարությամբ մազմզուկներով: Էլեմենտար անալիզի արդյունքները՝ միայն առաջին նմուշի համար (981 թ.):

Ածխածին	44,5%
Ջրածին	5,9%
Ազոտ	1,45%
Օժուժք	3,7%
Հալոգեններ չկան	
Անօրգանական մնացորդ	15,6%

Աղյուսակ № 2

Առարման սպեկտրալ անալիզի արդյունքները միայն առաջին նմուշի համար (981 թ.)

էլեմենտ	%	էլեմ.	%	էլեմ.	%	էլեմ.	%	էլեմ.	%
Si>	10(21)	Mo	0,0023	Cd	—	La	0,032	B	0,0096
Al	10,2	W	0,018	Te	—	Ce	—	Th	—
Mg	11,2	Zs	0,077	Tl	—	Sr	0,12	u	—
Ca	13,6	Nb	0,013	Sn	0,009	Ba	0,24		
Fe	5,4	Ta	—	Ge	—	Li	0,044		
Na	4,2	Cu	0,048	Ga	0,0028	P	2,6		
Mn	0,42	Pb	0,11	In	—	Au	0,0013		
Ni	0,0053	Ag	0,0072	Hg	—	Pt	—		
Ca	0,005	Sb	0,029	Yt	0,01	Be	0,0018		
Ti	0,36	Bi	0,0015	Yb	0,0018	Sc	0,0056		
V	0,0097	As	—						
Cs	0,025	Zn	0,0039						

Թղթի գույնը, մազմուկների երկարությունը, մակերեսի որոշ անհարթությունները, կալցիումի մեծ քանակությունը ապացուցում են, որ նմուշները պատրաստված են մինչև XIII դարը, քանի որ՝

Մինչև XIII դար	XIII դարից հետո
1. Թղթի հումքը չի մշակվել մեքենաներով, այլ պատրաստվել է ձեռքով, որից էլ մազմզուկները մնացել են համեմատաբար երկար, 3—4 մմ ⁴	Հումքը մշակվում է մետաղյա մեքենաներով, որից մազմզուկները կարճանում են մինչև 0,1—1 մմ:
2. 3—4 մմ երկարություն ունեցող մազմզուկներից ստացված քղթի մակերեսն անհարթ է:	Ամենահարմար մազմզուկները 0,1—1 մմ երկարություն ունեն, որից ստացված քղթը լինում է շատ հարթ:

⁴ Ընդգրկված են այն հատկությունները, որոնք ունեն ստամբասիրված նմուշները:

Քղթի դեղնավուն գույնը բացատրվում է կարբոնիլ խմբերի առկայությամբ⁵, թեպետ՝ թղթի ստացման հնագույն մեթոդներով, երբ թղթի մասսան երկար ժամանակ եռացրել են բաց ամաններում, թուղթը կարող էր ստանալ դեղնավուն երանգ:

Աղյուսակ N 3-ում բերված են պատառիկների ինֆրակարմիր տիրույթի սպեկտրալ անալիզի արդյունքները: Բոլոր սպեկտրներում կարբոնիլ, հիդրօքսիլ խմբերից, կրկնակի կապից, C-H դեֆորմացիոն տատանումներից բացի 1, ԺԱ, Թ և Ե նմուշները (1-ին խումբ) ունեն 1050 սմ⁻¹, 980 սմ⁻¹ և 730 սմ⁻¹ տիրույթում կլանումներ, որոնք բացակայում են կամ թույլ են արտահայտված 2 և Է (2-րդ խումբ) պատառիկների սպեկտրներում, իսկ վերջինների մոտ ուժեղ կլանումները գտնվում են 1120 սմ⁻¹ և 1170 սմ⁻¹ տիրույթում:

Ինֆրակարմիր սպեկտրալ անալիզի տվյալներ ստացել ենք նաև կազմի կտորից հանված բամբակե թելից, որի կլանումները համընկնում են առաջին խմբի թղթի սպեկտրներին: Այսպիսով, թղթի նմուշների անալիզը ապացուցում է, որ գոյություն են ունեցել առնվազն 2 տեսակ թղթեր, որոնք իրարից տարբերվում են կլանման որոշ տիրույթներով:

Հետաքրքիր է այն հանգամանքը, որ թե՛ թանաքի (981 թ.), և թե՛ N 1 նմուշի պատառիկի (981 թ.) առաքման սպեկտրներում կապարի քանակը նույնն է—0,10 և 0,11%: Դա նշանակում է, որ երկուսն էլ պատրաստված են եղել աշխարհագրական նույն շրջանում: Եթե ընդունենք, որ թուղթը բերել են գրչի մոտ ուրիշ տեղերից, պետք է ընդունենք, նույնպես, որ թանաքն էլ բերել են թղթի հետ, բայց թանաքի ներմուծումը ոչ միայն անհարմար է, այլև, երեւի, անիմաստ (չորանալուց հետո թանաքը վերականգնելը դժվար է): Թանաքը պետք է պատրաստվի գրչի մոտ, եթե ոչ՝ անմիջապես գրչի ձեռքով: Այստեղից՝ թե՛ թուղթը, թե՛ թանաքը պատրաստել են այնտեղ, որտեղ աշխատել է գրիչը:

Ինչպես վերևում ասացինք, առաջին խմբի սպեկտրները համընկնում են կազմի կտորից հանված բամբակե թելի սպեկտրին⁶: Թեպետ Բրիկեն մերժել է այն կարծիքը, որ առաջներում թուղթ պատրաստել են նաև բամբակից, բայց մեր տվյալները թույլ են տալիս վերապահումով մոտենալ Բրիկեի կարծիքին և ենթադրել, որ առաջին խմբի պատառիկները կարող էին պատրաստված լինել բամբակից: Այդ կարծիքն, իհարկե, դեռ ճշտման կարիք ունի:

Եզրակացություն.

1. Պատառիկների առաջին խումբը, գրքի կազմից հանված բամբակե թելը, թանաքը պատրաստվել են աշխարհագրական նույն շրջանում:

2. Քանի որ գրիչը աշխատել է Հայաստանում, հեռաբար թանաքը, բամբակե թելը և թղթերի առաջին խումբը հավանաբար նույնպես պատրաստված են Հայաստանում: Այս կարծիքը հաստատվում է նաև համեմատելով էլե-

⁵ H. W. Grietz, and Mc. Person, J. Svensk, Papperstiding, 59, 1956, 93 L. Chadej r on Bull. Assoc. Tech. Ind. papier 1, 1954, 28—30.

⁶ Որ թղթի սպեկտրը նման է բամբակե սպեկտրին, բավական է համեմատել ստացված արդյունքները գրականության մեջ հայտնի օրինակի հետ՝ Տե՛ս P. Г. Жбанов, Инфракрасные спектры целлюлозы и его производных. Минск, 1964, изд-во АН БССР, стр. 225, спектрограмма № 54.

Ն, մ, ս, է, շ	Կլանման տիրույթները առ-1-ով*									
1.	3500 3000	1720	1640	1465	1310	1115 բ.	1060 ու.ժ.	1030	980 ու.ժ.	730
b	3500 3000	1715	1640	1465	1310	1160	1060 ու.ժ.	1030	985 ու.ժ.	730
2.	3500 3000	1720	1640	1470	1315	1160	1060 բ.	1025 ու.ժ.		735
Է	3500 3000	1715	1640	1465	1310	1160	1060 բ.	1025 ու.ժ.	990	730
Թ	3500 3000		1645	1470	1310	1160	1060 ու.ժ.	1025	985 ու.ժ.	735
ԺԱ.			1645	1470	1310	1160	1055 ու.ժ.	1025	985 ու.ժ.	730
Թեղ հանված «թ» նմուշի կազմի կառքից	3600 3000	1720	1645	1470	1310	1160	1060	1025	985 ու.ժ.	730

* Մե քանի կլանումների համար ինտենսիվությունները բերված են՝ ու.ժ-ու.ժեղ, Թ-Թու.ժ.Մ.
Մեջակի ինտենսիվությունը չի նշանակված:

մենտների հարաբերական քանակությունները, որ բերված են № 1 և 2 աղյուսակներում, թղթի և թանաքի համար: Հարաբերությունը մոտավորապես համընկնում է էլեմենտների տարածվածությանը Հայաստանում: Կասկածելի է միայն անագի մի փոքր ավել քանակությունը, թեպետ հնարավոր է, որ աշխարհագրական համեմատարար փոքր տարածքում, որտեղից վերցրել են թղթի և թանաքի հումքը, էլեմենտներից որևէ մեկի հարաբերական քանակը լինի ավել կձմ պակաս, քան հարևան շրջաններում:

3. Պատառիկների 2-րդ խումբը, որի քիմիական կառույցը չի համընկնում օժանդակ նյութերի (թանաք, կազմի կտոր) կառույցին, հավանական է բերված է ուրիշ երկրներից⁷:

Ինֆրակարմիր սպեկտրներն ստացվել են Յեսյ Ֆիրմայի UR-20 սպեկտրոֆորոմետրով, նմուշները պատրաստվել են քսուկի ձևով, վաղելինի յուղում, ներքին լրիվ անդրադարձման և կալիումի բրոմիդի հետ ճնշման տակ թերթիկներ ստանալու մեթոդներով:

Զափումները կատարվել են՝

առաջման սպեկտրները—ՀՍՍՀ ԳԱ երկրաբանության ինստիտուտի սպեկտրալ լաբորատորիայում, ղեկավար երկրաբանական գիտ. թեկնածու Գևորգ Մկրտչյան:

Օրգանական անալիզ—ՀՍՍՀ ԳԱ նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտի անալիտիկ լաբորատորիայում, ղեկավար Ադրինե Գրիգորյան:

Ինֆրակարմիր սպեկտրներ—ՀՍՍՀ ԳԱ նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտի ֆիզիկական քիմիայի բաժին, ղեկավար քիմ.գիտ. թեկնածու Լևոն Խաթակյան:

Վերջում մեր պարտքն ենք համարում շնորհակալություն հայտնել Մատենադարանի ավագ գիտաշխատակից, բանասիրական գիտությունների դոկտոր Գևորգ Արզարյանին հոգվածի մտահղացման, մանրամասն քննման և ճշտման համար:

Л. ХАЖАКЯН

РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФРАГМЕНТОВ РУКОПИСЕЙ X—XIV ВВ.

(Резюме)

В статье представлены результаты физико-химического анализа фрагментов древнейших армянских бумажных рукописей, хранящихся в Матенадаране им. Маштоца, в частности остатков и чернильного порошка рукописи № 2679, написанной в 981 г. Физико-химич. анализ показывает, что как чернила, так и бумага (X—XII вв.), были изготовлены в одном и том же географическом регионе, вероятно в Армении. Это мнение подтверждается также изучением относительной распро-

⁷ Մեզ տրամադրված նմուշները համարակալված էին 1,Ա-ԺԱ-հերթականությամբ, առանց ժամանակը նշանակելու:

Անալիզի արդյունքները ներկայացնելիս, պարզվեց, որ առաջին խմբի մեջ ընդգրկված պատառիկները X—XIII դարերից են, երկրորդ խմբինը՝ XIV դարից:

странности элементов, приведенных в табл. № 1 и 2 для бумаги и чернил, и тем, что данные фрагменты могли были быть изготовленными из хлопка.

L. KHAJAKIAN

RESULTATS DE L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE
DE FRAGMENTS DE MANUSCRITS EN PAPIER DES
X^e-XIV^e SIECLES

(R é s u m é)

L'article expose les résultats de l'analyse physico-chimique de fragments des plus anciens manuscrits en papier conservés au Maténadaran Machtotz, en particulier de restes et de la poudre d'encre du manuscrit no. 2679, écrit en 981.

Les analyses ont montré que l'encre et le papier (X^e-XII^e siècles) ont été préparés dans une même région géographique, probablement en Arménie. Cette opinion est confirmée également par l'étude de l'extension relative des éléments donnés dans les tables nos. 1 et 2 pour le papier et l'encre et par le fait que ces fragments ont pu être fabriqués à partir de coton.