

**О. Ю. Деркачева, Е. Ю. Терещенко,
Е. М. Лоцманова, Е. С. Быстрова,
М. А. Скопина, О. А. Кондратьев,
Д. О. Цыпкин, Е. Б. Яцишина**

Исследования древнерусских чернил: к вопросу идентификации источника танинов*

Введение

Анализ состава чернил, использовавшихся в рукописях средних веков и до XX в., — одна из основных задач изучения письменных памятников, необходимая как с точки зрения фундаментальных исследований развития навыков и технологий письменности, так и с точки зрения подбора методов и оптимальных условий для сохранения памятников¹. Важной задачей при изучении чернил является как определение их основных компонентов и идентификация типа, так и понимание механизмов изменения их молекулярной структуры со временем.

* Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий № 075-15-2023-010 от 21.02.2023 (15.СИН.21.0024).

Поскольку рецептуры древних чернил сочетают в себе органические и неорганические компоненты, к их изучению привлекаются различные физико-химические методы².

Определение природного источника танинов — галловых орешков или коры деревьев, является одним из важных этапов распознавания рецептуры древних чернил. Введение танинов в чернила является обязательным этапом, так как они способны образовывать комплексы с ионами металлов, в том числе с железом.

Многочисленные исследователи использовали высокую чувствительность ИК-спектроскопии для изучения железо-галловых чернил как к их деструктивному воздействию на носители текста³, так и к различным добавкам в состав реплицированных чернил, старению и т. п.⁴ В статье группы португальских ученых⁵ были исследованы ИК-спектры сухих чернил, содержащих коммерческий порошок дубильной кислоты и полученные с использованием источника танина из дуба и орехов. Оказалось, что спектры этих чернил разделялись на две группы в зависимости от использованного источника танинов. В спектрах чернил были выявлены полосы, связанные с присутствием компонента FeSO_4 (1093, 989, 610 и 536 см^{-1}), а также колебанием групп COOH и COO^- (1630 см^{-1} и 1413 см^{-1}).

Объекты исследования

Образцы чернил были приготовлены в лаборатории Федерального центра консервации библиотечных фондов Российской национальной библиотеки в соответствии с рецептурой, описанной в статье⁶.

Данная серия образцов была подготовлена с целью смоделировать распространенную в древнерусской письменной культуре практику использования «чернильного гнезда». Данная практика подразумевала наличие твердого компонента — собственно «гнезда», состоящего из ржавого железа, в сосуд с которым наливалась жидкая компонента различного химического состава. При изготовлении чернил использовали два основных источника танина, зафиксированных в аутентичных рецептурных текстах, — галловые орешки (были собраны в Рязанской области) и древесную (ольховую) кору (была заготовлена в Ленинградской области во время весеннего сокодвижения).

На основе обоих источников танина жидкая составляющая готовилась в соответствии с различными вариантами, представленными в древнерусской рецептуре: либо на воде (отвар ольховой коры и горячий настой галловых орешков), либо на воде с добавлением забродившего меда — «кислый мед». Жидкие составляющие, полученные при различных комбинациях источников танина с водой или «кислым медом», наливали на железное гнездо (сосуд, содержащий ржавое железо) и настаивали трое суток (первый прилив). Далее жидкость сливали и последовательно еще дважды приливали на гнездо свежую жидкую компоненту, выдерживая каждый прилив по трое суток. Образцы обозначены

кодом, состоящим из буквенной части, в которой первая буква обозначает источник танинов — «К» или «О» (соответственно, отвар коры или настой орешков), вторая буква обозначает основу жидкой составляющей — «в» или «м» (соответственно, воду или «кислый мед»). Цифровая составляющая обозначает основу без добавления железа (0) или порядковый номер прилива данной жидкой компоненты на гнездо (от 1 до 3).

Перечень изученных образцов:

Кв0 отвар коры на воде;

Кв1 ржавое железо, первый прилив отвара коры на воде;

Км0 отвар коры на водном растворе меда;

Км1 ржавое железо, первый прилив отвара коры на водном растворе меда;

Ов0 настой орешков на воде;

Ов1 ржавое железо, первый прилив настоя орешков на воде;

Ом0 настой орешков на водном растворе меда;

Ом1 ржавое железо, первый прилив настоя орешков на водном растворе меда.

Образцы для ИК-спектроскопии были подготовлены в виде раствора, который высушивали на предметном стекле и после использовали для приготовления таблеток путем прессования сухих чернил (около 1 мг) с порошком КВг (около 200 мг).

Образцы в виде модельных прописей, которые выполняли на бумаге из хлопковой целлюлозы в технике скорописи (рис. 1), использовали для анализа состава методами комбинационного рассеяния (КР) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА).

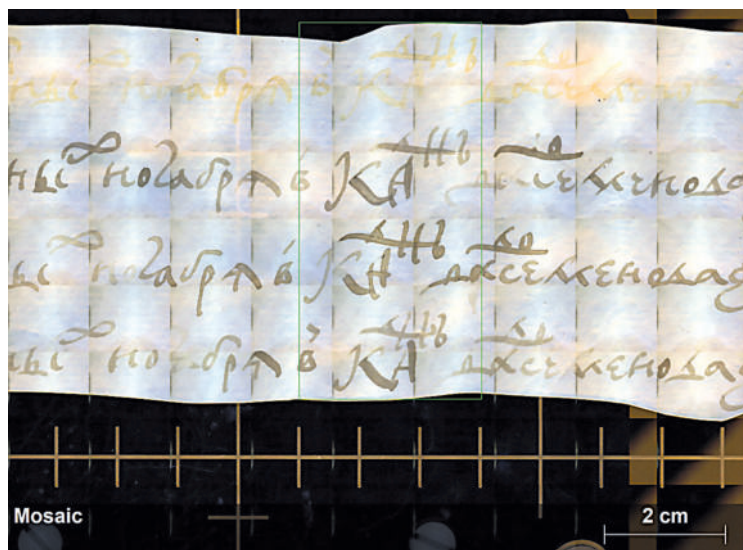


Рис. 1. Внешний вид образцов серии Кв0–1–2–3

Методы исследований

Для ИК-исследования состава высушенных жидких чернил ИК-спектры поглощения от образцов (сухих чернил в виде таблеток) регистрировались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} и количеством усреднений — 16.

Модельные прописи были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Съемка КР-спектров осуществлялась с помощью Раман-микроскопа SolInstruments (Беларусь) в геометрии обратного рассеяния. Дифракционная решетка имела 1200 шт/мм, размеры падающего пучка составляли 150 мкм. Для возбуждения КРС использовался твердотельный лазер с длиной волны 785 нм. Мощность лазера на образце была 1,2–0,8 мВт. Диаметр лазерного пятна составлял примерно 12 мкм. Время накопления однократного спектра составляло 10 секунд, число повторений составляло 5–10. Для каждого исследуемого образца съемка осуществлялась в двух точках. В полученных спектрах была вычтена кусочно-линейная базовая линия, а также проведена нормировка на значение в 1000 отн. ед. для максимальной интенсивности. Обработка спектров КРС осуществлялась в программном обеспечении Sol Instruments.

Для анализа распределения элементов в модельных прописях чернил выполнялось крупномасштабное рентгенофлуоресцентное картирование. РФЛА-картирование выполняли на рентгеновском спектрометре Bruker Tornado M4: трубка закрытого типа (Rh анод), фокусирующая оптика (линза Кумахова), размер фокального пятна на образце 25 мкм. Параметры измерений РФЛА: напряжение на трубке 50 кВ, ток 300 μA , Al фильтр толщиной 12,5 мкм, шаг — 200 мкм, время экспозиции одной точки 85 мс.

Результаты исследований

ИК-спектроскопия реплицированных чернил. Чернила на основе отвара коры ольхи. На рис. 2 представлены ИК-спектры поглощения чернил на основе отвара коры ольхи. В среднем ИК-диапазоне в спектре танинов из коры ольхи было выявлено около 30 полос поглощения.

Можно видеть широкие полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3370 см^{-1} и валентных колебаний алифатических СН-групп в диапазоне частот $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$. Наблюдаются две полосы с максимумами при 2932 и 2862 см^{-1} .

Характерные полосы плоскостного колебания ароматического кольца наблюдаются при 1515 см^{-1} с плечом около 1528 см^{-1} и при 1606 см^{-1} . Валентные колебания связи С=О дают интенсивную полосу с частотой около 1704 см^{-1} . Интенсивность данной полосы сравнима с интенсивностью полос поглощения ароматических колец при 1606 и 1515 см^{-1} .

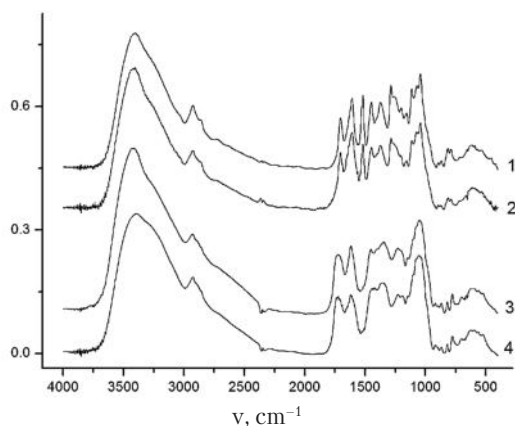


Рис. 2. ИК-спектры поглощения высохших на предметном стекле чернил на основе отвара коры ольхи без (1 – образец Кв0) и с добавлением железа (2 – образец Кв1), чернил на основе настоя галловых орешков без (3 – образец Ов0) и с добавлением железа (4 – образец Ов1)

Полосы колебаний ароматического кольца, деформационных колебаний СН и ОН-групп наблюдаются при 1447, 1406, 1370, 1283, 1246 и 1158 cm^{-1} . Интенсивные полосы с максимумами при 1114, 1071, 1041 cm^{-1} частично связаны с колебанием С–С и С–О связей углеводов. Малоинтенсивные полосы при 985 и 959, при 895 и 869 cm^{-1} и полосы средней интенсивности при 816 и 787 cm^{-1} относятся к внеплоскостным колебаниям СН-групп ароматического кольца и к различным деформационным колебаниям.

Введение ионов железа слабо меняет ИК-спектр чернил из танинов коры ольхи (см. кривые 1 и 2 на рис. 2). При введении ионов железа идет реакция замещения атомов водорода фенольных гидроксильных групп в танинах на атомы железа. Так, после введения ионов железа должны уйти полосы фенольных ОН и появятся полосы О–Fe (II)-О в результате формирования таната железа⁷. Вероятно, концентрация ионов железа была достаточно мала в рецептуре данных чернил, и, следовательно, происходит замещение небольшого количества атомов водорода в ОН-группах, что почти не сказывается на ИК-спектре, но сказывается на спектре в видимом диапазоне, так как цвет чернил менялся при добавлении ионов железа.

При сравнении ИК-спектров чернил без железа и с добавлением железа можно отметить уменьшение разрешения спектров, т.е. спектры становятся более диффузными. Меняется соотношение между двумя модами колебаний кольца при 1515 и 1606 cm^{-1} . Чем больше железа, тем больше соотношение интенсивностей полос 1606 и 1516 cm^{-1} . Появление высокочастотного уширения полосы при 1740 cm^{-1} возможно из-за увеличения содержания воды. При сравнении спектров образцов танина из коры без и после добавления ионов железа

можно видеть смещение полосы при 716 см^{-1} к 723 см^{-1} и сдвиг максимума полосы поглощения при 867 см^{-1} к 872 см^{-1} .

Чернила на основе настоя галловых орешков. На рис. 2 также показаны инфракрасные спектры танинов из настоя галловых орешков (см. кривые 3 и 4). В ИК-спектре танинов настоя галловых орешков было выявлено около 22 полос поглощения.

В высокочастотном ИК-диапазоне настоя галловых орешков наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3370 см^{-1} , полоса валентных колебаний алифатических СН-групп в диапазоне частот $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$. Видны две полосы с максимумами при 2935 и 2890 см^{-1} .

Характерная полоса плоскостных колебаний ароматического кольца наблюдается при 1611 см^{-1} . Другая мода плоскостного колебания ароматического кольца в области 1500 см^{-1} отсутствует для танинов настоя галловых орешков. Валентное колебание связи С=О дает интенсивную широкую полосу с частотой около 1720 см^{-1} .

В области деформационных колебаний ароматического кольца, СН- и ОН-групп наблюдаются полосы поглощения разной интенсивности при 1447 , 1407 , 1346 , 1229 , 1200 см^{-1} .

Наиболее интенсивными являются полосы поглощения в области валентных колебаний С–О и С–С связей при 1145 , 1104 , 1078 , 1033 и 1014 см^{-1} .

Разнообразные внеплоскостные деформационные колебания ОН- и СН-групп проявляются при 985 , 918 , 895 , 864 , 816 и 775 см^{-1} .

Из рис. 2 при сравнении спектров 3 и 4 можно увидеть, что введение ионов железа не приводит к сильным изменениям спектра чернил с танинами из галловых орешков. Незначительные изменения, по-видимому, отражающие образование танатов железа, наблюдаются в соотношении интенсивностей полос при 1611 и 1720 см^{-1} . Можно также отметить сдвиг полосы поглощения от 1200 к 1188 см^{-1} при формировании танатов.

Анализ ИК-спектров поглощения танинов из галловых орешков и коры ольхи показал существенные различия в области отпечатков пальцев ниже 1500 см^{-1} . Существенным отличительным признаком танинов из коры ольхи является присутствие в спектре узких полос колебаний ароматического кольца при 1516 и около 1283 см^{-1} (см. рис. 2).

Чернила с добавлением меда. Рецептатура железистых или железо-галловых чернил часто включала в себя добавление разнообразных компонентов для улучшения связи основы с танинами или танатами. В данной статье рассмотрены образцы чернил, в которых добавлен мед. Известно, что мед содержит до 80 % углеводов (глюкоза, фруктоза, мальтоза, декстрин, сахароза).

Чернила на основе танинов отвара коры ольхи. Рис. 3 показывает ИК-спектры поглощения чернил из танинов коры ольхи с добавлением меда до и после добавления ионов железа. В ИК-спектре танинов из коры ольхи при

добавлении меда было выявлено около 27 полос поглощения. Мед как смесь углеводов имеет достаточно близкий спектр к спектрам аморфных углеводов. Видны широкие полосы деформационных колебаний ОН- и СН-групп в области $1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и интенсивные полосы валентных колебаний С–С и С–О связей колец в области $1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. В низкочастотном диапазоне видны полосы поглощения при $920, 861, 844, 816, 775, 704\text{ см}^{-1}$. Отметим, что мед имеет широкие полосы при 2130 и 2060 см^{-1} , относящиеся к колебаниям тройных связей или комбинационных полос.

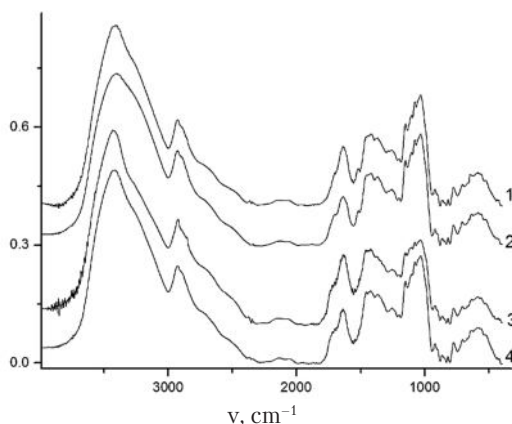


Рис. 3. ИК-спектры поглощения чернил с добавлением меда: на основе отвара коры ольхи без (1 — образец Км0) и с добавлением железа (2 — образец Км1), чернил на основе настоя галловых орешков без (3 — образец Ом0) и с добавлением железа (4 — образец Ом1)

При сравнении ИК-спектров чернил без железа и с железом не наблюдается увеличения диффузности спектров для чернил с железом. Из-за того, что мед полностью поглощает полосу при 1609 см^{-1} , невозможно увидеть изменение соотношения между полосами при 1515 и 1609 см^{-1} . Появление высокочастотного уширения полосы при 1740 см^{-1} при введении ионов железа. Из-за слабости полос танинов и танатов по сравнению с полосами меда для данных чернил невозможно наблюдать смещение полосы при 716 см^{-1} к частоте 723 см^{-1} и полосы при 867 см^{-1} к частоте 872 см^{-1} .

Чернила на основе настоя галловых орешков. На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения чернил из танинов настоя галловых орешков с добавлением меда, а также без и с добавлением ионов железа. В спектрах данных чернил было выявлено около 29 полос поглощения. Из рис. 2 видно, что добавление железа не сильно сказывается на спектре поглощения чернил с медом.

Детальный анализ ИК-спектров поглощения исследованных образцов чернил позволил выявить полосы, характерные для танинов различного происхождения

и меда. В табл. 1 представлены результаты анализа инфракрасных спектров поглощения исследованных чернил. В таблице можно видеть частоты полос поглощения от разных компонентов, по которым можно оценивать присутствие танинов отвара коры ольхи или настоя галловых орешков, а также меда.

Таблица 1

Частоты ряда наблюдаемых (+) и ненаблюдаемых (–) полос поглощения ИК-спектров в исследованных чернилах с добавлением железа

Чернила	Частоты, см ⁻¹														
	920	896	867	841	816	790	775	717	704	1516	1609	1620	1704	1720	2130
Отвар коры	–	+	+	–	+	+	–	+	–	+	+	–	+	–	–
Настой орешков	+	+	+	–	+	+	–	–	+	–	–	+	–	+	–
Отвар коры – мед	+	+	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–	+	–	+
Настой орешков – мед	+	+	+	+	+	–	+	–	+	–	–	–	–	+	+

Спектроскопия комбинационного рассеяния света реплицированных чернил

Спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов чернил, изготовленных с использованием ржавого железа, танинов отвара коры ольхи и танинов настоя галловых орешков, приведены на рис. 4. Спектры КР представленных образцов имеют ряд полос, характерных для железогалловых и железистых чернил⁸. КР-спектры образцов чернил без добавления железа сильно отличались от спектров железо-галловых и железистых чернил. КР-спектры чернил с добавлением меда показали очень слабые полосы, характерные для комплексов танинов с железом.

В спектрах танинов из настоя галловых орешков с добавлением железа можно отметить полосы⁹, характерные для железо-галловых чернил: полосы около 400 см⁻¹, при 570 см⁻¹, около 1345 см⁻¹ и полосы около 1475 см⁻¹ и 1560 см⁻¹.

В спектрах танинов из отвара коры ольхи с добавлением железа наблюдается ряд полос, характерных для железистых чернил: две полосы почти одинаковой интенсивности при 590 и 560 см⁻¹, полосы около 1265 и 1315 см⁻¹ и полосы около 1475 см⁻¹ и 1560 см⁻¹.

Слабая широкая полоса в области частот 1570–1590 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С=С в бензольном кольце. Полоса при 1480 см⁻¹ связана с плоскостными колебаниями С=С в бензольном кольце с вкладом также от деформационных колебаний СН-групп.

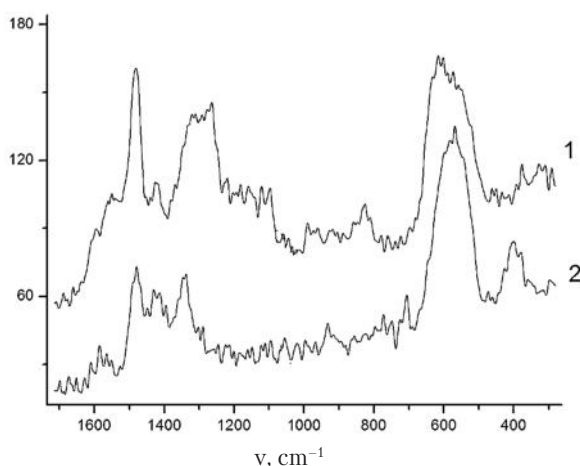
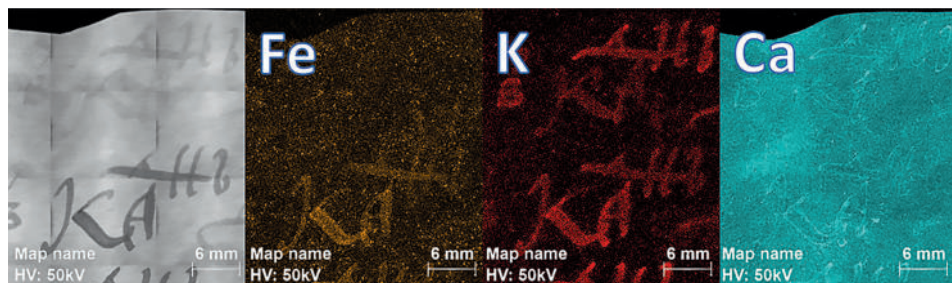


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов модельных чернил с использованием танинов отвара коры ольхи (1) и настоя галловых орешков (2) с добавлением ржавого железа

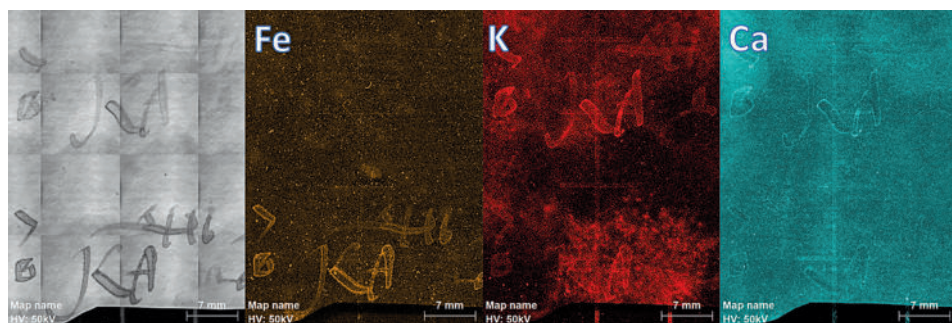
Появление полосы около 1335 см^{-1} вызвано деформационными колебаниями СН-групп и валентными колебаниями связи С–О. Полосы при 560 и 400 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей Fe–O в комплексах¹⁰.

Таким образом, в спектрах комбинационного рассеяния для исследуемых образцов чернил наблюдались полосы, характерные для железо-галловых и железистых чернил.

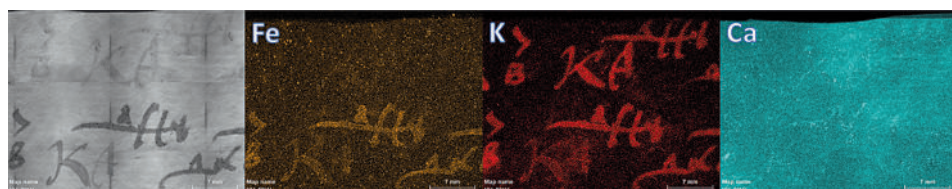
По данным РФЛА-картирования, для образцов без добавления железа (Кв0, Км0, Ов0, Ом0) в области букв обнаружено заметное повышение содержания калия (К), полностью совпадающее с внешним видом букв. Таким образом можно заключить, что содержание данного элемента определяется источником танинов. Надо отметить, что для образцов на воде или на водном растворе меда различий в картах распределения элементов практически не наблюдается. Обнаруженное повышение содержания кальция (Са) относительно фонового сигнала от бумаги вне букв прописей имеет специфический характер. Можно предположить, что оно связано с притяжением кальция из бумажной основы в процессе взаимодействия с чернилами при их нанесении и высыхании. Для всех образцов с добавлением железа (образцы с индексом 1) были получены карты распределения флуоресценции от Fe, расположение которых соотносится с чернильными следами (рис. 5). Надо особо отметить, что понижение выхода флуоресцентного сигнала на картах распределения серы (S) и хлора (Cl) в области букв для всех образцов (для образца Ов0–1 приведено на рис. 6) позволяет сделать вывод, что в данных образцах сера и хлор содержатся в бумаге.



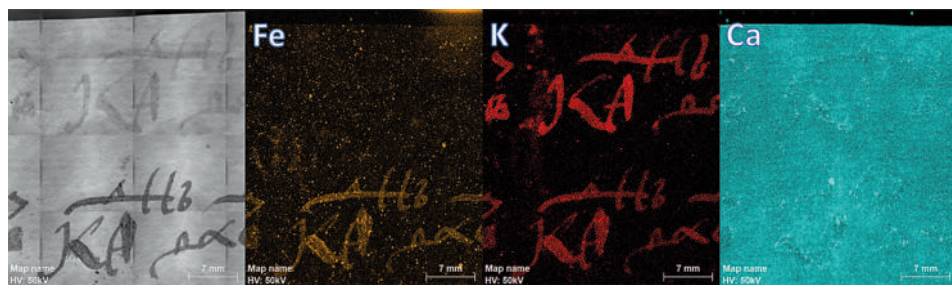
Кв



Ов



Км



Ом

Рис. 5. Фото и РФЛА-карты распределения элементов в фрагментах модельных прописей Кв, Ов, Км, Ом соответственно. Верхняя строка с наименьшим контрастом — основа без железа (Кв0), вторая строка — первый прилив основы к чернильному «гнезду» (Кв1)

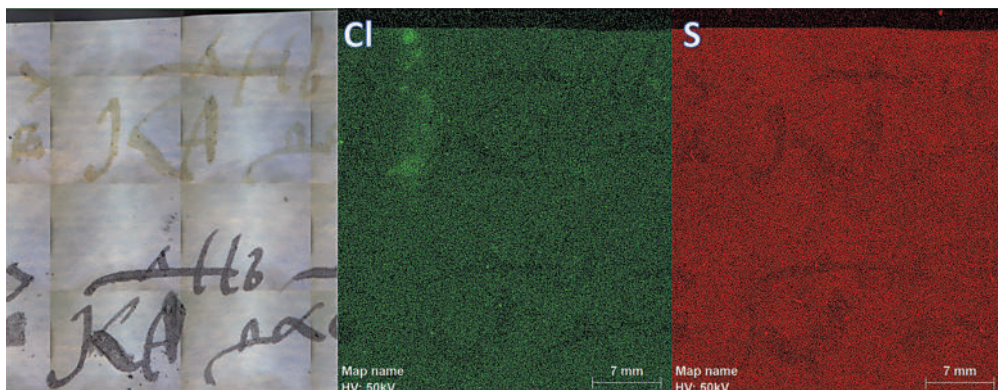


Рис. 6. Фото и РФЛА-карты распределения хлора (Cl) и серы (S) в модельной прописи Ом0–1. Расположение областей с пониженной интенсивностью выхода флуоресценции совпадает с буквами

Закключение

Анализ ИК-спектров поглощения реплицированных железистых и железо-галловых чернил, приготовленных в соответствии с историческими рецептами, выявил, что танины различного происхождения имеют свой характерный набор полос. Выявлены сильные изменения ИК-спектров танинов при добавлении компонента «кислый мед», который достаточно часто входит в состав рецептов. Добавление ионов железа не вызывает существенных изменений в ИК-спектрах в данных смесях.

Таким образом, в КР-спектрах выявлены характерные полосы железистых и железо-галловых чернил.

Обнаружено, что в флуоресцентном сигнале от чернил подобного состава содержание калия преимущественно обусловлено органическими источниками танинов. При таких рецептах в составе чернил не наблюдается повышение содержания серы и хлора, а увеличение содержания кальция скорее всего вызвано его перераспределением из бумажной массы из-за взаимодействия жидких чернил с носителем.

Найденные и детально рассмотренные в данной работе спектральные закономерности для определенных компонентов железо-галловых и железистых чернил, в частности характерные признаки различных источников танинов, будут использоваться при идентификации рецептуры чернил исторических рукописно-книжных памятников из коллекции РНБ.

- ¹ Цыткин Д. О., Терещенко Е. Ю., Балаченкова А. П., Васильев А. Л., Ляховицкий Е. А., Яцишина Е. Б., Ковальчук М. В. Комплексные исследования исторических чернил древнерусских рукописей // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 579–587.
- ² Терещенко Е. Ю., Балаченкова А. П., Цыткин Д. О. Естественные научные методы исследования красителей рукописно-книжных памятников (на примере чернил) // Актуальные проблемы теории и истории искусства. 2022. Т. 12. С. 705–714; Цыткин Д. О., Терещенко Е. Ю., Балаченкова А. П., Васильев А. Л., Ляховицкий Е. А., Яцишина Е. Б., Ковальчук М. В. Комплексные исследования исторических чернил древнерусских рукописей. С. 579–587; Corregidor V., Viegas R., Ferreira L. M., Alves L. C. Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques // Heritage. 2019. Vol. 2. P. 2691–2703. doi: 10.3390/heritage2040166
- ³ Espina A., Cañamares, Jurašková Z., Sanchez-Cortes S. Analysis of Iron Complexes of Tannic Acid and Other Related Polyphenols as Revealed by Spectroscopic Techniques: Implications in the Identification and Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts // ACS Omega. 2022. Vol. 7. P. 27937–27949; Reháková M., Šeppan M., Vizárová K., Peller A., Stojkovičová D., Hricková M. Study of stability of brown-gray inks on paper support // Heritage Science. 2015. Vol. 3. Art. no. 8. doi: 10.1186/s40494-015-0039-0; Weiner S., Kustanovich Z., Gil-Av E., Traub W. Dead Sea Scroll parchments: unfolding of the collagen molecules and racemization of aspartic acid // Nature. 1980. Vol. 287. P. 820–823; Larsen R. Introduction to damage and damage assessment of parchment // Larsen R., ed. Improved damage assessment of parchment (IDAP): assessment, data collection and sharing of knowledge. Research Report. No. 18. Copenhagen: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 2007. P. 17–22; Možir A., Gonzalez L., Kralj Cigić I., Wess T.J., Rabin I., Hahn O., Strlič M. A study of degradation of historic parchment using small-angle X-ray scattering, synchrotron-IR and multivariate data analysis // Anal. Bioanal. Chem. 2012. Vol. 402. P. 1559–1566.
- ⁴ Boyatzis S. C., Velivasaki G., Malea E. A study of the deterioration of aged parchment marked with laboratory iron gall inks using FTIR-ATR spectroscopy and micro hot table // Herit. Sci. 2016. Vol. 4. P. 13. doi: 10.1186/s40494-016-0083-4
- ⁵ Corregidor V., Viegas R., Ferreira L. M., Alves L. C. Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques. // Heritage. 2019. 2(4). P. 2691–2703.
- ⁶ Быстрова Е. С., Лоцманова Е. М., Ляховицкий Е. А., Супро С. В. Комплексная оценка свойств железистых чернил на материале реплицированных образцов // Российские нанотехнологии. 2023. Т. 18. № 5. С. 711–720.
- ⁷ Diaz Hidalgo R. J., Cyrdoba R., Nabais P., Silva V., Melo M. J., Pina F., Teixeira N., Freitas V. New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions // Heritage Science. 2018. Vol. 6. P. 1–15. doi: 10.1186/s40494-018-0228-8
- ⁸ Lee A. S., Otieno-Alego V., Creagh D. C. Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. 2008. 39 (8). P. 1079–1084; Espina A., Cañamares M. V., Jurašková Z., Sanchez-Cortes S. Analysis of Iron Complexes of Tannic Acid and Other Related Polyphenols as Revealed by Spectroscopic Techniques: Implications in the Identification and Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts. P. 27937–27949.
- ⁹ Badhani B., Kakkar R. DFT study of structural and electronic properties of gallic acid and its anions in gas phase and in aqueous solution // Structural Chemistry. 2017. Vol. 28. P. 1789–1802. DOI 10.1007/s11224-017-0958-3.
- ¹⁰ Espina A., Cañamares M. V., Jurašková Z., Sanchez-Cortes S. Analysis of Iron Complexes of Tannic Acid and Other Related Polyphenols as Revealed by Spectroscopic Techniques: Implications in the Identification and Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts. P. 27937–27949.

References

- BADHANI B., KAKKAR R. *DFT study of structural and electronic properties of gallic acid and its anions in gas phase and in aqueous solution* // Structural Chemistry. 2017. Vol. 28. P. 1789–1802. DOI: 10.1007/s11224-017-0958-3
- BOYATZIS S. C., VELIVASAKI G., MALEA E. *A study of the deterioration of aged parchment marked with laboratory iron gall inks using FTIR-ATR spectroscopy and micro hot table* // Herit. Sci. 2016. Vol. 4. P. 13. DOI: 10.1186/s40494-016-0083-4
- BYSTROVA E. S., LOTSMANOVA E. M. *Kompleksnaya otsenka svoystv zhelezistykh chernil na materiale replitsirovannykh obraztsov* [Comprehensive assessment of the properties of iron-gall ink using replicated samples. In Russ.] // Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia. In Russ.]. 2023. T. 18. Iss. 5. P. 711–720.
- CORREGIDOR V., VIEGAS R., FERREIRA L. M., ALVES L. C. *Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques* // Heritage. 2019. Vol. 2. P. 2691–2703. DOI: 10.3390/heritage2040166
- DIAZ HIDALGO R. J., CYRDOBA R., NABAIS P., SILVA V., MELO M. J., PINA F., TEIXEIRA N., FREITAS V. *New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions* // Heritage Science. 2018. Vol. 6. P. 1–15. DOI 10.1186/s40494-018-0228-8
- ESPINA A., CAÑAMARES M. V., JURAŠEKOVA Z., SANCHEZ-CORTES S. *Analysis of Iron Complexes of Tannic Acid and Other Related Polyphenols as Revealed by Spectroscopic Techniques: Implications in the Identification and Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts* // ACS Omega. 2022. Vol. 7. P. 27937–27949.
- LARSEN R. *Introduction to damage and damage assessment of parchment* // Larsen R., ed. Improved damage assessment of parchment (IDAP): assessment, data collection and sharing of knowledge. Research Report. No. 18. Copenhagen: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 2007. P. 17–22.
- LEE A. S., OTIENO-ALEGO V., CREAGH D. C. *Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy* // Journal of Raman Spectroscopy. 2008. Vol. 39 (8). P. 1079–1084.
- MOŽIR A., GONZALEZ L., KRALJ CIGIĆ I., WESS T. J., RABIN I., HAHN O., STRLIČ M. *A study of degradation of historic parchment using small-angle X-ray scattering, synchrotron-IR and multivariate data analysis* // Anal. Bioanal. Chem. 2012. No. 402. P. 1559–1566.
- REHÁKOVÁ M., ČEPPAN M., VIZÁROVÁ K., PELLER A., STOJKOVIČOVÁ D., HRICKOVÁ M. *Study of stability of brown-gray inks on paper support* // Heritage Science. 2015. Vol. 3. Art. no. 8. DOI: 10.1186/s40494-015-0039-0
- TERESCHENKO E. Yu., BALACHENKOVA A. P., TSYPKIN D. O. *Estestvenno-nauchnyie metody issledovaniya krasiteley rukopisno-knizhnykh pamyatnikov (na primere chernil)* [Methods of natural sciences in the study of dyes in manuscripts (on the example of inks). In Russ.] // Aktual'nyie problemy teorii i istorii iskusstva [Current problems of theory and history of art. In Russ.]. 2022. T. 12. P. 705–714.
- TSYPKIN D. O., LYAKHOVITSKY E. A., KOVALCHUK M. V., TERESCHENKO E. Yu., VASILIEV A. L., YATSISHINA E. B., BALACHENKOVA A. P. *Kompleksnyie issledovaniya istoricheskikh chernil drevnerusskikh rukopisey* [Comprehensive studies of the historical inks of old Russian manuscripts. In Russ.] // Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia. In Russ.]. 2020. T. 15. No. 9–10. P. 542–550.
- WEINER S., KUSTANOVICH Z., GIL-AV E., TRAUB W. *Dead Sea Scroll parchments: unfolding of the collagen molecules and racemization of aspartic acid* // Nature. 1980. No. 287. P. 820–823.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ

О. Ю. Деркачева, Е. Ю. Терещенко, Е. М. Лоцманова, Е. С. Быстрова, М. А. Скопина, О. А. Кондратьев, Д. О. Цыпкин, Е. Б. Яцишина. Исследования древнерусских чернил: к вопросу идентификации источника танинов // Петербургский исторический журнал. 2024. № 1. С. 132–146

Аннотация: Проведены исследования реплицированных чернил, моделирующих чернила, изготовленные с использованием «чернильного гнезда», распространенные в древнерусской письменной культуре. При изготовлении чернил использовали два основных источника танина, зафиксированных в аутентичных рецептурных текстах, — галловые орешки и древесная кора ольхи. Выявлены характерные наборы полос в ИК- и КР-спектрах и их изменения для танинов различного происхождения, смеси танинов с забродившим медом и их комплексов с железом. По рентгенофлуоресцентному картированию обнаружено, что в данных рецептах чернил присутствие калия обусловлено органическими источниками танинов, добавление меда не оказывает существенного влияния на элементный состав чернил.

Ключевые слова: реплицированные чернила, железо-галловые чернила, железистые чернила, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгенофлуоресцентный анализ, картирование.

FOR CITATION

O. Yu. Derkacheva, E. Yu. Tereschenko, E. M. Lotsmanova, E. S. Bystrova, M. A. Skopina, O. A. Kondratyev, D. O. Tsyppkin, E. B. Yatsishina. Research of ancient Russian ink: on the issue of the tannins source identifying // Petersburg historical journal, no. 1, 2024, pp. 132–146

Abstract: Research has been carried out on replicated inks, which modelling common ancient Russian written culture's technology ink preparation using an "ink nest". Two main sources of tannin recorded in authentic recipe texts were used for the inks replication — gall nuts and alder bark. Characteristic sets of bands in the IR and Raman spectra and their changes were identified for tannins of various origins, mixtures of tannins with fermented honey, and their complexes with iron. X-ray fluorescence mapping revealed that potassium in these ink recipes is due to organic sources of tannins. The addition of honey does not have a significant effect on the elemental composition of the ink.

Key words: replicated ink, iron gall ink, ferrous ink, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, elements mapping.

Автор: Деркачева, Ольга Юрьевна — к. х. н., доц. Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, научный сотрудник РНБ.

Author: Derkacheva, Olga Yurievna — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Researcher, RNB.

E-mail: derkachevaou@rambler.ru

Автор: Терещенко, Елена Юрьевна — к. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, начальник лаборатории естественно-научных методов в гуманитарных науках Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Author: Tereschenko, Elena Yurievna — PhD, Leading Researcher, Head of the Laboratory of Natural Science Methods in Humanities, National Research Centre "Kurchatov Institute".

E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Автор: Лоцманова, Екатерина Михайловна — ведущий научный сотрудник Федерального центра консервации библиотечных фондов РНБ.

Author: Lotsmanova, Ekaterina Mikhailovna — Leading Researcher, Federal Centre for Conservation of Library Collections, RNB.

E-mail: incunabula.fcc@mail.ru

Автор: **Быстрова, Елена Сергеевна** — ведущий специалист Федерального центра консервации библиотечных фондов РНБ.

Author: **Bystrova, Elena Sergeevna** — Leading Specialist, Federal Centre for the Conservation of Library Collections, Russian National Library.

E-mail: incunabula.fcc@mail.ru

Автор: **Скопина, Мария Александровна** — преподаватель Центра искусства каллиграфии «От аза до ижицы».

Author: **Skopina, Maria Alexandrovna** — teacher of the Centre of Calligraphy “From Az to Izhitsa”.

E-mail: masha-i1@ya.ru

Автор: **Кондратьев, Олег Алексеевич** — младший научный сотрудник Отдела синхротронно-нейтронных и рентгеновских исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Author: **Kondratyev, Oleg Alekseevich** — Junior Researcher of the Department of Synchrotron-Neutron and X-ray Research of the National Research Centre “Kurchatov Institute”.

E-mail: edelier@mail.ru

Автор: **Цыпкин, Денис Олегович** — к. и. н., директор по особо ценным фондам Российской национальной библиотеки.

Author: **Tsyarkin, Denis Olegovich** — Candidate of Historical Sciences, Director for Specially Valuable Collections of the Russian National Library.

E-mail: tsypkind@mail.ru

Автор: **Яцишина, Екатерина Борисовна** — д. и. н., заместитель директора по научной работе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Author: **Yatsishina, Ekaterina Borisovna** — PhD, Deputy Director for Scientific Work, National Research Centre “Kurchatov Institute”.

E-mail: yatsishina_eb@nrcki.ru