

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 904, 736.3, 638.171.8, 543.5, 543.42, 543.442.2

ПЕЧАТИ КРАСНОГО ВОСКА: РЕКОНСТРУКЦИЯ ИСТОРИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2020 г. Е. И. Носова¹, Д. И. Вебер², М. Е. Проскурякова¹, С. Н. Малахов³, В. М. Пожидаев³,
А. В. Камаев³, Н. П. Бабиченко³, Р. Д. Светогоров³, И. Н. Трунькин³, Е. С. Ващенко^{3,4},
В. М. Ретивов^{3,4}, Е. Ю. Терещенко^{3,5,*}, Е. Б. Яцишина³

¹ Санкт-Петербургский институт истории РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁴ Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁵ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: elenatereschenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.10.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 18.11.2020 г.

Представлены результаты комплексного исследования красных восковых вислых печатей с русских документов периода конца XV–первой половины XVIII века. В качестве сопоставительного материала с целью сравнения технологий окрашивания западноевропейских и русских восковых печатей использовались печати сопредельных территорий. Поскольку согласно историческим рецептам в состав печатей входили разнообразные органические и неорганические материалы, комплекс методов включал в себя ИК-спектроскопию, рентгенодифракционный фазовый анализ, растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, газовую хроматографию с масс-спектрометрией. Исследования выполнялись на базе НИЦ “Курчатовский институт”. Экспериментальные методики отработывались на модельных образцах красных печатей, изготовленных из современного воска с применением различных пигментов: свинцовый сурик, киноварь и свинцовые белила. Исследование исторических образцов красновосковых печатей показало, что при изготовлении европейских печатей (Польша, Германия) использовались воск, смола и киноварь. Рецепт печати Петра I (смесь воска, смолы, киновари и свинцового сурика) согласуется с аналогами русских печатей начала и середины XVI в. На основании проведенных исследований прослеживается эволюция в русской практике изготовления красновосковых печатей, отличающаяся от синхронных европейских рецептов. Выявление того факта, что присутствие свинца в красновосковых образцах далеко не всегда связано с окрашивающими свинецсодержащими пигментами, показало необходимость проведения комплексных исследований восковых печатей с привлечением рентгенофазовых и электронно-микроскопических методов.

DOI: 10.1134/S1992722320050106

ВВЕДЕНИЕ

Переход от неокрашенных печатей к окрашенным в конце XII в. [1, с. 39] представляет собой фундаментальное технологическое изменение в практике изготовления восковых печатей. Однако до сих пор вопрос, чем было вызвано это изменение, не был даже сформулирован как принципиальная проблема для изучения. Чтобы приблизиться к ответу на этот вопрос, необходимо обобщение сведений о том, чем и как окрашивались печати. Для этого необходимо сочетать информацию из самых разных источников: старинных трактатов и словарей, технологических руко-

водств разного рода и счетов, но прежде всего из самих объектов, т.е. печатей во всей их полноте с учетом многокомпонентности их состава и разнообразия используемых рецептов. Проведение такого рода междисциплинарных исследований требует различного инструментария и методик как гуманитарной, так и естественно-научной направленности.

Материалы, использовавшиеся для изготовления восковых печатей, уже привлекали внимание исследователей [2–26]. Поскольку выбор таких материалов (металл, воск, сургуч) и их цветов (красный, черный, темно-коричневый, зеленый,

синий) довольно широк и рассмотреть их в рамках настоящей работы не представляется возможным, было решено сосредоточиться на красном воске. Этот выбор обусловлен тем, что на основании первичного зондажа имеющихся в распоряжении авторов экземпляров печатей, этот вид представляется одним из наиболее распространенных как для России, так и для сопредельных территорий.

В России эпохи Средневековья и раннего Нового времени право использования государственной печати было передано в Печатный приказ [27, с. 119]. Однако он так и не стал самостоятельным ведомством и все время существовал как подразделение других приказов [29, с. 206; 30, с. 14; 307–308, 365]. Саму должность печатника, как правило, занимал дьяк одного из центральных приказов, например Посольского [27, с. 120]. В этом случае Печатный приказ оказывался под руководством главы внешнеполитического ведомства, а печатные дела переносились в Посольский приказ [29, с. 366]. Таким образом, документация, свидетельствующая о закупке материалов для изготовления государственных печатей, могла отложиться в архивах нескольких учреждений, в частности Посольского приказа. Действительно, документы об избных (канцелярских) расходах содержат перечни товаров, приобретенных для его нужд [31, с. 17–18, 21]. В рамках настоящего исследования удалось проанализировать данные приходо-расходных книг за 1640–1660 гг.

Из источника 1640 г. [33] известно, что для изготовления печатей на грамоты было куплено более 1.5 кг воска (1638.4 г), 1 кг киновари (1023.78 г), а также смола, объем которой не назван в документе [34, с. 142]. Согласно данным приходо-расходной книги Посольского приказа за 1650 г. [35] для изготовления печатей на государственные грамоты по-прежнему покупали воск, киноварь и смолу.

Первые изменения рецептуры красновосковых печатей фиксируются в 1660-е годы. В 1667 г. наравне с традиционными компонентами приказ приобрел сурик, причем его было куплено в 4 раза больше, чем киновари: “...пять гривенок воску из елатомского, а к тому воску куплено четверть фунта киноварю, фунт сурику кашинского, фунт смолы перепускные... Делан красный воск к печатям” [36]. Можно предположить, что выбор рецепта зависел от предпочтений самого мастера — и [36] он использовал на печати особые компоненты, купив воск из Елатьмы и сурик из Кашина. В то же время его собратья по ремеслу, среди которых было несколько служащих того же Печатного приказа, использовали прежний набор ингредиентов: воск, киноварь, смолу [32, 37].

Приведенная выше информация, извлеченная из приходо-расходных книг, дает представление о

составе материалов для печатей, но не позволяет реконструировать детали процесса их изготовления. За рамками остаются такие важные подробности, как порядок соединения компонентов, их пропорция (закупаемое количество еще не свидетельствует о том, что в рецепте ингредиенты смешивались именно в таком соотношении) и прочее. Для реконструкции этих данных были привлечены западноевропейские рецепты. Одним из наиболее хронологически близких является подробное описание изготовления восков разного цвета в рукописи “*Liber illuministarum*”, созданной около 1500 г. в монастыре Тегернзее, Бавария (Bayerische Staatsbibliothek, Cgm. 821, о рукописи в [38]). В источнике приведено два рецепта красного воска (один из них с использованием “капель” меда [39]). Приведем здесь наиболее подробный, дважды повторяющийся в рукописи: “Возьмите три части воска, четвертую часть смолы и пятую часть киновари. Положите воск вместе с сосновой смолой в глазурованный сосуд; поставьте на умеренный огонь или на угли. Когда воск и смола расплавятся, перемешайте кусочком дерева, вынимая опускающиеся на дно твердые части смолы, но не давайте закипеть. Наконец, снимите с огня и дайте немного остыть, чтобы можно было в разогретом воске держать палец, после добавьте киноварь и в конце немного сала и продолжайте помешивать. Перед тем, как он полностью остынет, быстро перелейте его в маленькие горшки и миски, которые вы предварительно смазали жиром и т.д. Добавьте животное масло, до одного фунта двух унций или немного больше. Кроме того, перетирайте киноварь влажной, а затем {дайте ей} хорошо высохнуть. Используйте только лучший доступный воск” [40], см. также [38, 41, 42], фрагмент упоминается и в [43, с. 816].

Историческая информация прежде всего нуждается в верификации, так как наличие рецепта еще не свидетельствует о его широком употреблении. Кроме того, немецкий рецепт, разумеется, не был обязательным для русских земель. Отметим, что далеко не всегда четко указывается, что воск предназначается для печатей: именно это мы видим в “*Liber illuministarum*”. Также информация из исторических источников нуждается в уточнении, так как рецепты не сообщают деталей: отсутствует указание протяженности по времени той или иной операции, а температуру можно определить в лучшем случае опытным путем при наличии соответствующих указаний. Не всегда ясно количество ингредиентов: так, непонятно, при изготовлении использовались пропорции воска и смолы по весу или по объему. Между тем разница будет велика, так как воск существенно тяжелее смолы. Счета также не помогут решить эту проблему, так как они свидетельствуют об объемах закупок, а не о расходах материалов. Далее из исторических источников неясно, для ка-

Таблица 1. Перечень и рецептура модельных образцов

Образец	Рецепт
Первая серия: основа (воск) + пигмент*	
Э1-2, Э1-3	воск (4 части) + сурик свинцовый (1 часть)
Э2-1, Э2-3	воск (5 частей) + киноварь (2 части)
Э3-2, Э3-4	воск (4 части) + киноварь с суриком 1:1 (2 части)
Э4-1, Э4-2	воск (5 частей) + киноварь со свинцовыми белилами 1:1 (4 части)
Вторая серия: основа (воск (3 части) + смола сосновая вываренная (1 часть) + жир бараний (2/16 от общей массы смеси)) + пигмент*	
Э49-2	сурик свинцовый (1 часть)
Э50-2	киноварь (1 часть)
Э51-2	киноварь с суриком 1:1 (1 часть)
Э52-2	киноварь со свинцовыми белилами 1:1 (1 часть)

* Пигменты производства АО «Натуральные пигменты», пчелиный воск и бараний жир – продукция широкого доступа, смола сосновая была собрана в естественных условиях средней полосы России и очищена от загрязнений вывариванием в кипящей воде.

кого именно типа печати изготавливалась смесь: вислых, прикладных или печатей под бумагой. В конце Средних веков и в Новое время все эти три типа существовали параллельно. Наконец, технология Средневековья и раннего Нового времени вовсе не была статична. Деятельность Петра I, вывезшего в Россию из-за рубежа специалистов в различных науках, искусствах и ремеслах, могла также повлиять на развитие технологий в русской сфрагистике.

Целью представленной работы было проведение на базе НИЦ «Курчатовский институт» комплексных исследований красных восковых вислых печатей, удостоверяющих русские документы конца XV–первой половины XVIII веков, с привлечением печатей сопредельных территорий для сопоставления технологий окрашивания западноевропейских и русских восковых печатей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ОБРАЗЦЫ

Проведенные исследования включали в себя два этапа: изучение модельных образцов красного воска и фрагментов исторических печатей.

На основании приведенных выше данных историографии и источников были изготовлены модельные образцы окрашенного воска (табл. 1, табл. 2).

Первая серия (Э1-2–Э4-2) воспроизводит наиболее старые исторические печати, о составе которых известно благодаря работам [2–26]. Так, согласно этим публикациям наиболее ранние красные печати изготавливались из воска с добавлением пигмента, которым чаще всего была киноварь, в ряде случаев – киноварь в смеси со свинцовым суриком. В один из видов образцов

(Э4-1 и Э4-2) добавлялись свинцовые белила для проверки гипотезы о том, что источником свинца может являться не свинцовый сурик, а свинцовые белила.

Вторую серию модельных образцов изготовили в соответствии с рецептом 1500 г. [40]. Для этого использовали воск и смолу в соотношении 3:1 (по массе), пятую часть смеси составлял пигмент. К этому добавили бараний жир. Смесь прогревали в керамической посуде при 160°C. Воск плавится при 61–63°C, но для расплавления смолы и жира потребовалась более высокая температура. При 160°C смола растворилась полностью, а жир сильно уменьшился в объемах. Остатки жира извлекли, чтобы они не нарушали гомогенность смеси. Затем воско-смоляную окрашенную массу остужали при комнатной температуре и вымешивали вручную до однородной консистенции.

Изучаемые в работе исторические печати относятся к концу XV–первой половине XVIII веков. Источник документов – архив Санкт-Петербургского института истории РАН, который восходит к деятельности Археографической экспедиции (1829–1834) и Археографической комиссии (с 1837). Задачами этих учреждений являлись разыскание, соби́рание, описание, критическое изучение и издание письменных памятников по истории России [44–47]. Документы Археографической комиссии отличаются большим разнообразием: в ее архиве отложились ценнейшие памятники русской письменности, а также подлинные царские и императорские грамоты и патенты. При отборе образцов выбор был сделан в пользу тех печатей, которые имели видимые физические повреждения, так как это позволяло собрать осыпания для проведения анализа. Именно данным обстоятельством объясняется отсутствие в выборке до-

Таблица 2. Список образцов – описание исторических документов, с которых были отобраны пробы печатей

Образец	Описание	Дата и место создания документа	Шифр документа
29	Жалованная грамота епископа Суздальского и Тарусского Евфимия. Вислая печать на красном шелковом шнуре. На лицевой стороне (Л.с.) изображена Богоматерь с младенцем в левой руке (?); на оборотной (О.с.) легенда, от которой осталось лишь несколько букв из последних трех строк. Сохранился фрагмент печати.	1485 г., ноября 17	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 12. Оп. 1. Д. 114.
24	Благословенная (отпускная) грамота митрополита Ростовского и Ярославского Варлаама. Вислая печать на красном шелковом витом шнуре. Л.с.: Богоматерь с Предвечным Младенцем, сидящая на престоле. О.с.: “Божиею милостию смиренный Варлам, митрополит Ростовский и Ярославский”. Печать повреждена, расколота, фрагмент утрачен.	1601 г., июня 26, Ростов	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 12. Оп. 1. Д. 13.
40	Жалованная грамота царя Бориса Федоровича и сына его царевича Федора Борисовича. Малая государственная (“кормленая”*) печать на красном шелковом витом шнуре. Л.с.: всадник, поражающий змея. Л.: “Божиею милостию великий государь царь и великий князь Борис Федорович”. О.с.: двуглавый орел под двумя коронами. Л.: “всеа Русии самодержец и многих господарств господарь и обладатель”.	1601 г., марта 5, Москва	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 41. Оп. 1. Д. 85.
41	Жалованная грамота царя Дмитрия Ивановича. Малая “кормленая” печать на красном шелковом витом шнуре. Л.с.: изображен всадник, поражающий змея. О.с.: двуглавый орел под двумя коронами. Треть печати утрачена, сохранившиеся фрагменты проклеены защитной пленкой.	1605 г., сен- тября 3, Москва	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 41. Оп. 1. Д. 86.
28	Жалованная вотчинная грамота царя Василия Ивановича (Шуйского). Малая “кормленая” печать на красном шелковом витом шнуре. Л.с.: всадник, поражающий змея. Л.: “Божиею милостию великий государь царь и великий князь [...]ич”. О.с.: двуглавый орел под двумя коронами. Л.: “всеа Русии самодер[...] и многих господарств господарь [...]”.	1610 г. июля 2, Москва	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 41. Оп. 1. Д. 87.
42	Жалованная вотчинная грамота царя Василия Ивановича (Шуйского). Малая “кормленая” печать на красном шелковом витом шнуре. Л.с.: всадник, поражающий змея. Л.: “Божиею милостию великий государь царь и великий князь [...]ич”. О.с.: двуглавый орел под двумя коронами. Л.: “всеа Русии самодержец и многих господарств господарь и [...]ладатель”.	1610 г., июля 2, Москва	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 41. Оп. 1. Д. 88.
85	Жалованная подтвердительная грамота царя Михаила Федоровича. Малая “кормленая” печать на красном шелковом витом шнуре. Л.с.: всадник, поражающий змея. О.с.: двуглавый орел под двумя коронами. Две трети печати утрачены; легенда не читается.	1623 г., июля 29, Москва	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 172. Оп. 1. Д. 72
73	Жалованная грамота царя Петра Алексеевича. Большая государственная печать в металлическом ковчеге. Л.с.: двуглавый орел под тремя коронами. В лапах он держит скипетр и державу. На груди орла в штитке всадник, поражающий змея. По обеим сторонам от орла изображения шести городов по три с каждой стороны. В нижней части печати помещены две группы вооруженных людей, между которыми поставлено копьё. Легенда не читается.	1700 г., апреля 1, Москва	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 68. Оп. 1. Д. 94.

Таблица 2. Окончание

Образец	Описание	Дата и место создания документа	Шифр документа
36	Грамота ландмайстера Тевтонского ордена в Ливонии Германа фон Брюнгеня. Печать круглая вислая. Л.с.: В центре изображена сцена бегства в Египет, под ней – два щита (правый – с орденским крестом, левый разделен на три части поперечными балками – фамильный герб Брюнгеня). Л.: SIGILLUM M[a]G[ist]RI LIVONIE.	1545, Венден	Архив СПбИИ РАН. ЗЕС. Кол. 33. Карт. 483. № 1. Л. 73.
86	Подтвердительная грамота польского короля Сигизмунда III. Большая литовская печать Сигизмунда III на бело-золотом витом шнуре. Сохранность плохая: легенда утрачена.	1596 г., февраля 5, Краков	Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 114. Оп. 1. Д. II-34

* До середины XVI в. она удостоверяла подлинность грамот, выданных на кормление, а после отмены этой системы стала использоваться для заверения иных документов, имевших хождение в России [48].

Таблица 3. Фазовый состав модельных восков

Образец	Воск/парафин (мас. %)	Киноварь HgS (мас. %)	Сурик Pb ₂ PbO ₄ (мас. %)	Церуссит PbCO ₃ (мас. %)	Органические кристаллы
1-3	60		40		Период 107.4 Å
2-1	55	45			Частично сформированные
3-4	39	18	43		Период 98.2 Å
4-1	32	43		34	Частично сформированные

кументов середины XVII в.: для исследований отбирали только те фрагменты, которые не могли быть использованы при реставрации печатей.

Среди материалов, доступных для изучения, образцы № 28, 40–42 и 85 по времени своего происхождения максимально близки к выявленным “рецептам” изготовления русских печатей (1640, 1650, 1667 гг.) [33, 35, 37]. К этой группе примыкает печать Ростовского и Ярославского митрополита 1601 г., взятая для сравнительного анализа (№ 24) как печать, относящаяся к другому институту – Церкви. С целью прослеживания развития технологии взята печать епископа Суздальского и Тарусского 1485 г. как наиболее ранняя из доступных образцов (№ 29). Эта печать интересна и тем, что она сильно отличается от прочих образцов необыкновенно темным, почти черным оттенком. Она отнесена к группе красновосковых благодаря бордовому шнуру, с помощью которого она крепится к документу, так как в русской канцелярской практике цвет печати и шнура часто совпадают. Поэтому перед исследователями дополнительно была поставлена задача выявления факта наличия или отсутствия красителя в этом образце. Печать Петра I 1700 г. (№ 73, рис. 1) маркирует верхнюю хронологическую границу выборки. Для проведения сравнительного анализа к группе русских печатей были добавлены две

европейские печати: печать польского короля Сигизмунда III 1596 г. (№ 86) и печать ландмайстера Немецкого ордена в Ливонии 1545 г. (№ 36). Этот выбор обусловлен географической близостью и многочисленными контактами с Московским государством.

Комплексный подход к исследованию окрашенного воска включал в себя следующие мето-



Рис. 1. Большая государственная печать царя Петра Алексеевича в металлическом ковчеге, 1 апреля 1700 г. Архив СПбИИ РАН. РС. Колл. 68. Оп. 1. Д. 94.

ды: инфракрасная спектроскопия (ИКС), растровая электронная микроскопия (РЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ), рентгенодифракционный фазовый анализ (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Метод ИКС позволяет идентифицировать соединения по спектрам, соответствующим определенным химическим связям. Измерения проводили при помощи ИК-Фурье-спектрометра Nicolet iS50 (Thermo Fischer Scientific) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (кристалл – алмаз, светоделители – КВг для средней ИК-области, Solid Substrate – для дальней ИК-области) в диапазоне $4000\text{--}250\text{ см}^{-1}$, число сканов – 64, разрешение – 4 см^{-1} .

Растровая электронная микроскопия с элементным анализом (РЭМ/ЭРМ) позволяет изучить морфологию объектов на микроуровне, а также определить распределение элементов по образцу для уточнения взаимосвязи состава с особенностями морфологии. Для исследования морфологии и элементного состава использовали двулучевой растровый электронно-ионный микроскоп VERSA 3D (ThermoFisher Scientific) с кольцевым твердотельным детектором обратно рассеянных электронов, совмещенный с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором – Si(Li)-детектор (EDAX). Съемка происходила при низком вакууме (70 Па) при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 45 нА.

РФА – метод изучения кристаллических фаз – использовали для идентификации видов пигментов в составе образцов. Определение фазового состава проводили с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции на станции “РСА” Курчатовского источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” [49] с использованием монохроматического излучения с длиной волны 0.8 \AA (энергия фотонов 15498 эВ). Измерения проводили в геометрии пропускания. Образец помещали на криопетлю диаметром 300 мкм и в процессе измерения вращали вокруг горизонтальной оси для усреднения по ориентациям. Съемку порошкограмм осуществляли с помощью двумерного позиционно-чувствительного детектора Rayonix SX 165, располагавшегося перпендикулярно оси падающего пучка на расстоянии 80 мм от образца. Полученные двумерные дифрактограммы приводили к стандартному одномерному виду зависимости $I(2\theta)$ с использованием программы Dionis [50]. Определение фазового состава проводили с помощью метода корундовых чисел [51] с использованием порошковой базы данных PDF4+.

ГХ-МС использовали для идентификации органических соединений в составе печатей. В со-

став пчелиного воска входят свыше 50 различных химических соединений, основными из которых являются [52, 53]: сложные моноэфиры, n-алканы ($C_{23}\text{--}C_{35}$), свободные жирные кислоты (ЖК) с четным числом атомов углерода в молекуле ($C_{24}\text{--}C_{30}$).

На первом этапе исследований определяли составов n-алканов. Для этого методом ГХ-МС анализировали растворы образцов воска в хлороформе. Анализ проводили на хроматографе HP-6890 с масс-спектрометрическим детектором MSD 5975 фирмы Agilent Technologies на капиллярной колонке HP-5ms $15\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$. Идентификацию соединений осуществляли с использованием масс-спектров и индексов удерживания из базы данных NIST 14 2014/EPA/NIH.

На втором этапе определяли наличие животного жира и длинноцепочечных ЖК. Экстракты образцов восков исследуемых печатей, полученные на первом этапе исследования, подвергали дериватизации метанолом для получения метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Анализ МЭЖК проводили на капиллярной колонке HP-5ms длиной $30\text{ м} \times$ диаметром $0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$. Идентификацию МЭЖК проводили с использованием стандартной смеси МЭЖК SP-37 (Supelco 37 Component FAMEMix).

ИСП-МС – высокочувствительный метод многоэлементного анализа, позволяющий определять основной состав, микро- и следовые примеси. Измерения ИСП-МС проводили на приборе Perkin Elmer, Elan DRC-e. Для калибровки использовали стандартные растворы ISP-MS-68B-A-100, ICP-MS-68B-B-100, MS-3-100. Образцы переводили в раствор посредством автоклавного микроволнового разложения с концентрированной азотной кислотой, после чего объем пробы доводили деионизованной водой до рабочей концентрации. В силу малого объема образцов № 73, 85, 86, их микропробы получали по несколько иному протоколу – их выделяли из нерастворимого осадка, оставшегося после пробоподготовки для ГХ-МС, содержащего основную часть пигментов. Точную массу образцов, измеренную до растворения, использовали при обработке данных ИСП-МС и определении абсолютных значений содержания элементов (мас. %). Поскольку пигменты и другие неорганические примеси находятся в органической матрице, оказывающей заметное влияние на массу микропробы, при малом размере образца возможны искажения итоговых значений содержания элементов. Поэтому для сопоставления результатов полученные содержания основных элементов приводили к максимальному обнаруженному суммарному значению микроэлементов (46.255% для образца 24).

Определение изменений состава воска под действием времени – одна из задач, которую не-

обходимо решить как с точки зрения фундаментальных вопросов, так и с практической стороны – для решения вопроса сохранности печатей. Но сложный многокомпонентный состав исторического воска, а также деградация органических компонентов под действием пигментов и с течением времени делают решение данной задачи неоднозначным. Один из методов, примененный в данной работе, – определение кислотного числа (количество микрограмм гидроксида калия, необходимой для нейтрализации свободных ЖК и других нейтразуемых щелочью веществ, содержащихся в 1 г анализируемого образца) как критерия присутствия в составе окрашенного воска дополнительных ЖК, т.е. жиров различной природы. Таким образом, с помощью этого метода можно сопоставить артефакты близкого временного периода по наличию или отсутствию в их составе жиров. Кроме того, метод чувствителен к уменьшению содержания ЖК вследствие их деградации с течением времени. Процесс пробоподготовки: навеску образца около 0.5 г диспергировали в течение 1 ч в смеси ацетона 30 мл и этилового спирта 20 мл (смесь растворителей нейтральная по фенолфталеину), затем фильтровали через бумажный фильтр. Титровали 0.1 н КОН (спиртовой раствор) с индикатором фенолфталеином. Эксперимент проводили на модельных образцах, так как для анализа необходим достаточно большой объем образца (0.3–1 г), что крайне редко доступно при изучении исторических материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования модельных образцов красного воска

ИК-спектры образцов модельных печатей представлены на рис. 2. Во всех ИК-спектрах наблюдаются полосы, типичные для пчелиного воска [54]: валентные ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) и деформационные (дублет при $1480\text{--}1460\text{ см}^{-1}$) колебания связей С–Н, маятниковые колебания метиленовых групп в длинных линейных углеродных цепочках (дублет при $730\text{--}720\text{ см}^{-1}$), валентные колебания групп С=О (1736 см^{-1}) и –С–О (1171 см^{-1}), а также большое количество менее интенсивных полос в области $1400\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Отметим, что в образцах 1-3, 3-4 и 4-1 наблюдаются полосы поглощения при 1510 и 1541 см^{-1} , а в образце 2-1 – при 1710 см^{-1} .

Что касается пигментов, то наличие сурика в образце можно определить по характеристическим полосам поглощения при 318 , 378 и 424 см^{-1} , киновари – при 345 см^{-1} , свинцовых белил (целрусита) – при 678 , 838 и 1051 см^{-1} . Таким образом, для идентификации сурика и киновари целесообразным является использование ИКС в дальней области.

Таблица 4. Кислотные числа для модельных образцов

Образец	Э3-5	Э50-2	Э4-1	Э51-2
	киноварь		киноварь с суриком	
мгКОН/г	1	15.8	1.6	12.6

Добавление в состав печатей жира и смолы приводит к появлению в ИК-спектрах сильных полос поглощения при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ (Э50-2 и Э52-2) либо $\sim 1515\text{ см}^{-1}$ (Э49-2 и Э51-2). Полоса при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, проявляющаяся на спектрах образцов Э50-2 и Э52-2, является поглощением С=О-групп карбоновых кислот (–СООН) и типична для органических смол [55]. Полоса при $\sim 1515\text{ см}^{-1}$ может соответствовать карбоксилат-анионам (–СОО–), которые могут формироваться при преобразовании ЖК в соли, например соли свинца. Кроме того, в спектрах появляется широкая полоса в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям ОН-групп. В то же время основные характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах животных жиров совпадают с полосами воска [56], поэтому их разделение в многокомпонентных смесях по данным ИК-спектроскопии является затруднительным.

По данным РФА кристаллические фазы в модельных образцах цветного воска соответствовали рецептам изготовления. В области малых углов на дифрактограммах от образцов Э1-3 и Э3-4 (рис. 3) были обнаружены пики, соответствующие периодической структуре высокой степени совершенства с периодом порядка 100 \AA . Такие периоды могут быть у органических кристаллов, формирующихся при взаимодействии ЖК с ионами тяжелых металлов. Отметим, что эти кристаллы формируются в образцах, в состав которых входит сурик, т.е. в органической матрице присутствуют ионы свинца. В других модельных образцах в области малых углов наблюдается присутствие полуморфной фазы.

Анализ кислотных чисел показал, что введение в состав воска жира и смолы существенно меняет его состояние. Сопоставление модельных образцов, окрашенных одинаковыми пигментами – Э3-5 и Э50-2, Э4-1 и Э51-2, показало повышение кислотного числа более чем в 10 раз (табл. 4). Дальнейшее накопление статистических данных на модельных образцах различного состава расширит применимость измерений кислотного числа для исторических восков как для выявления образцов, содержащих жир, так и для изучения процессов деградации ЖК в многокомпонентных системах.

Модельные образцы окрашенного воска использовали для уточнения взаимосвязи морфологических особенностей и распределения элемен-

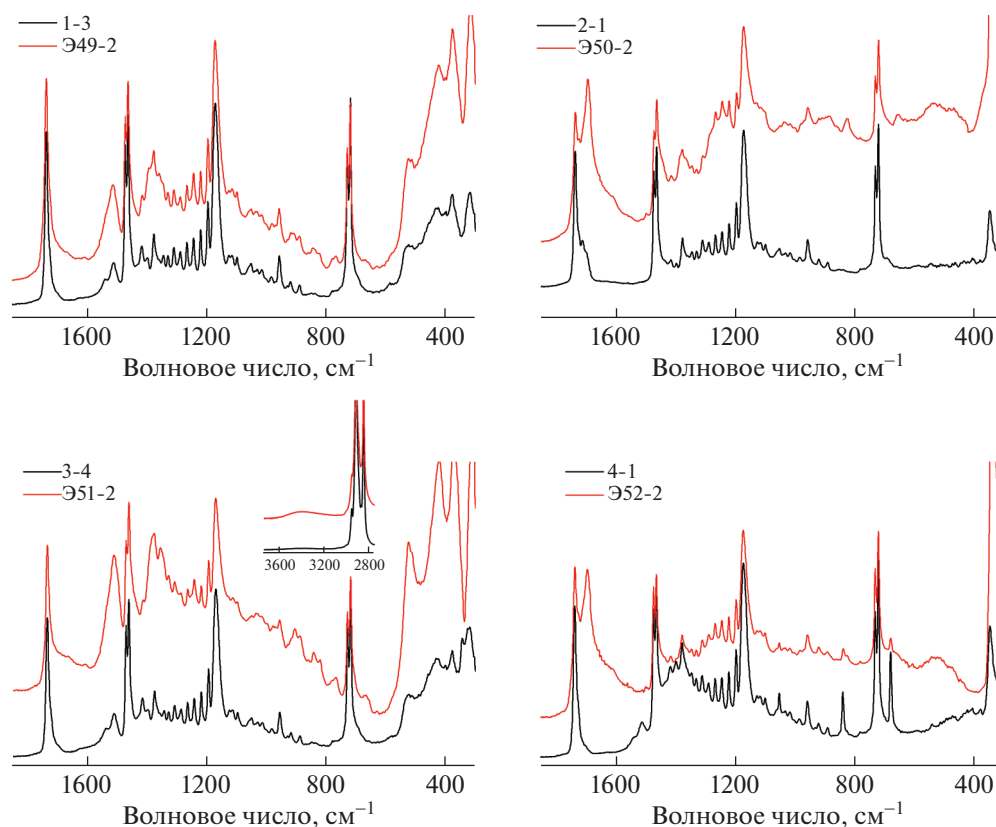


Рис. 2. ИК-спектры модельных образцов четырех различных методов окрашивания воска: черные линии – образцы рецепта {воск + пигмент}, красные линии – образцы, изготовленные по европейскому рецепту {воск + жир + смола + пигмент}. Описание образцов представлено в табл. 1.

тов методом РЭМ/ЭРМ (рис. 4). В объеме образцов наблюдаемые частицы пигмента имели размеры от нескольких сотен нанометров до нескольких десятков микрометров, что определяет

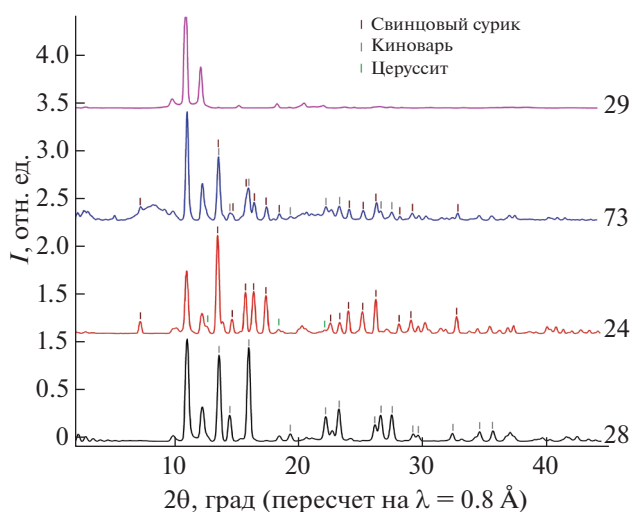


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы, характерные для образцов с различными составами.

ся степенью измельчения исходного порошка пигмента. Частицы, расположенные на поверхности, более яркие и на снимках отображаются отчетливо, частицы, располагающиеся на некоторой глубине под поверхностью, в силу затруднения прохождения сигнала через материал обладают меньшим контрастом и расплывчатыми границами. Кроме того, поскольку при ускоряющем напряжении 30 кВ детектируемый флуоресцентный сигнал генерируется с области диаметром около 10 мкм, при ЭРМ может быть получен флуоресцентный сигнал от частиц, залегающих под поверхностью.

В образце Э1-3 (воск + сурик, рис. 4а) ЭРМ показал высокую концентрацию Pb в области частиц (15–20 ат. %). В областях без видимых частиц концентрация Pb всего 1–2% (области на рис. 4а, выделенные красными квадратами), наличие Pb в этих областях можно объяснить сигналом от частиц, расположенных на глубине под поверхностью (порядка 3 мкм) и поэтому не наблюдаемых на изображениях, а также тем, что часть ионов Pb может быть растворена в основном материале, формируя органические кристаллы солей ЖК.

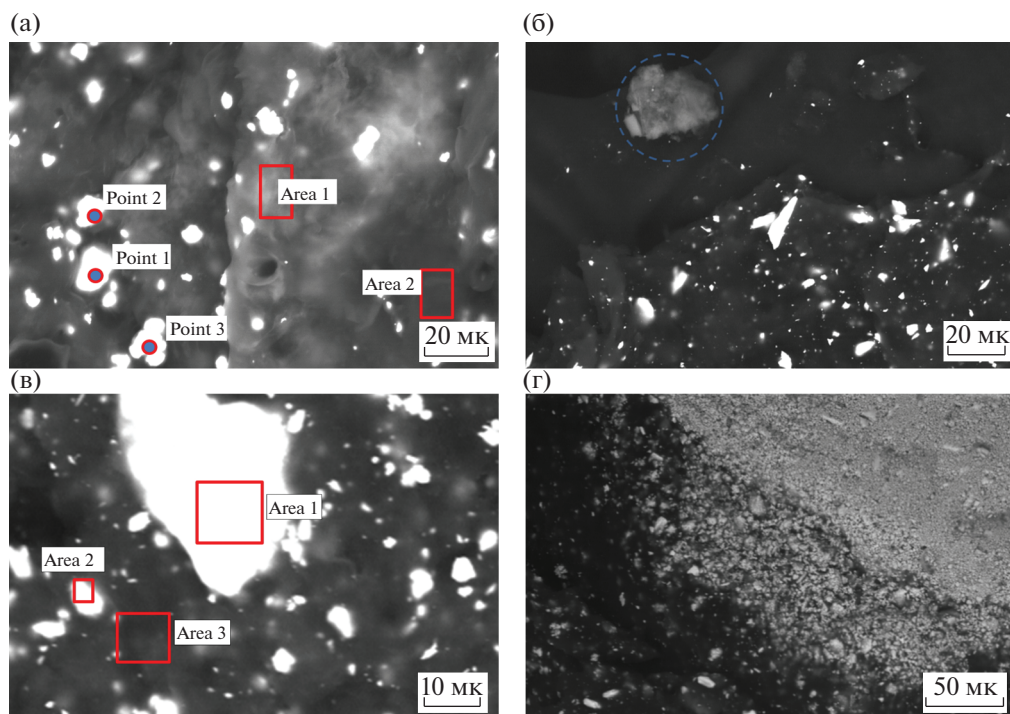


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов с выделенными областями для ЭРМ: а–г – образцы Э1-3, Э2-1, Э3-5, Э4-1 соответственно.

В образце Э2-1 (воск + киноварь) частицы пигмента киновари выделялись по контрасту и имели соответствующий состав (Hg 3–14% и S 2–17%). В данном образце были зафиксированы (рис. 4б) и частицы, имеющие контраст, меньший, чем частицы пигмента, содержащие 6–15% Al, 12–30% Si, 2–5% Mg, 2–4% K, 1–10% Ca и 4–10% Fe. В материале образца также присутствуют 1–2% Al.

В образце Э3-5 (воск + сурик + киноварь, рис. 4в) частицы с высоким контрастом по своему составу соответствуют добавленным пигментам – киновари и свинцовому сурику (рис. 4в, области 1 и 2 соответственно). Отметим, что в образце присутствуют области малого контраста (область 3, рис. 4, в), содержащие в равном количестве Pb (2–11%) и Hg (4–33%). По всей площади образцов в зонах с наименьшим контрастом наблюдается присутствие Na (до 2.4%), Al (до 10.5%), Si (до 1.5%), Cl (2.8%), K (до 8.7%), Ca (0.5%), Fe (до 2%), Ni (до 1%), Pb (0.5–2%).

Образец Э4-1 отличается от остальных модельных образцов значительной неоднородностью, на рис. 4г показана граница двух областей – с преимущественным содержанием киновари (Hg 11%, S 12%, Pb 1%) и со свинцовыми белилами (Pb 11–17% и менее Hg 0.5%). Между частицами наблюдаются области воска (содержащие C и O, остальных элементов менее 0.5%) и области с

нечеткими границами с повышенным содержанием Pb (31%) и Hg (27%).

Исторические образцы восковых печатей

Полученные на модельных образцах результаты использовали при изучении фрагментов исторического окрашенного воска.

Сопоставление ИК-спектров исторических и модельных образцов (рис. 5) позволило высказать предположения о составе исторических печатей (табл. 5). В образце 24 обнаружены полосы, соответствующие свинцовому сурику и свинцовым белилам, в образце 73 – сурику и киновари. Спектр образца 29 с неизвестным видом окрашивания соответствует чистому воску. В спектрах образцов 36, 73 и 86 обнаружены полосы смолы.

РФА лучше всего подходит для первичной характеристики пигментной композиции восковых печатей, учитывая стабильный характер пигментов и возможность интегрального анализа материала печатей. В полученных данных о фазовом составе печатей (табл. 6) обращает на себя внимание тот факт, что в историческом окрашенном воске органические кристаллы сформировались не в образцах с суриком, а преимущественно в образцах, содержащих фазу киновари. Наличие фазы церуссита в образце 24 может рассматриваться как признак присутствия белил в составе этой печати.

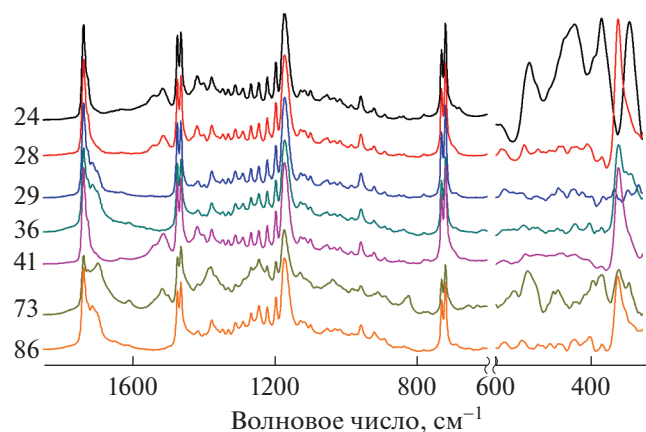


Рис. 5. ИК-спектры исторических печатей. Номер образца – у каждого графика.

РЭМ/ЭРМ-исследования показали, что морфология большинства исторических образцов очень неоднородная, по своему характеру доста-

точно близкая к наблюдавшейся в модельных образцах. В ряде образцов наблюдаются упорядоченные (кристаллические) формирования с контрастом, близким к органической основе, а также включения волокон различной природы (рис. 6). В некоторых образцах присутствуют частицы с высоким содержанием Са, а также частицы с повышенным содержанием Fe.

Общей особенностью для большинства образцов является наличие не только частиц пигмента различного состава, но и областей с размытыми границами и повышенным относительно органической матрицы контрастом, содержащими Pb и Hg в разных пропорциях. Особенно обращает на себя внимание наличие областей с повышенным содержанием Pb для образцов 28, 40, 41, 42, в которых не обнаружены свинецсодержащие пигменты (сурик или церуссит). Например, у образца 28 (рис. 7а) такие области содержат Pb до 21% и Hg до 3.5%, при том, что частицы пигмента содержат преимущественно Hg и S и согласно данным РФА в нем содержится только киноварь.

Таблица 5. Состав образцов по данным ИК-спектров

Образец	Воск	Киноварь	Сурик	Свинцовые белила	Смола
29	+				
24	+		+	+	
40	+	+			
41	+	+			
28	+	+			
42	+	+			
85	+	+			
73	+	+	+		+
86	+	+			+
36	+	+			+

Таблица 6. Результаты РФА исторических образцов печатей

Образец	Воск/парафин (мас. %)	Киноварь (мас. %)	Сурик (мас. %)	Церуссит (мас. %)	Органические кристаллы
29	100				
24	37		60.5	2.5	Нет
40	55.0	45.0			Период 99.2 Å, с АФ
41	70.0	30.0			Период 95.5 Å, с АФ
28	52.0	48.0			Период 95.5 Å
42	62.0	38.0			Период 95.5 Å
85	69.5	30.5			Нет
73	53.7	10.2	36.1		АФ с частичной кристаллизацией
86	79.7	20.3			Нет
36	58.0	42.0			нет

Примечание. АФ – аморфная фаза.

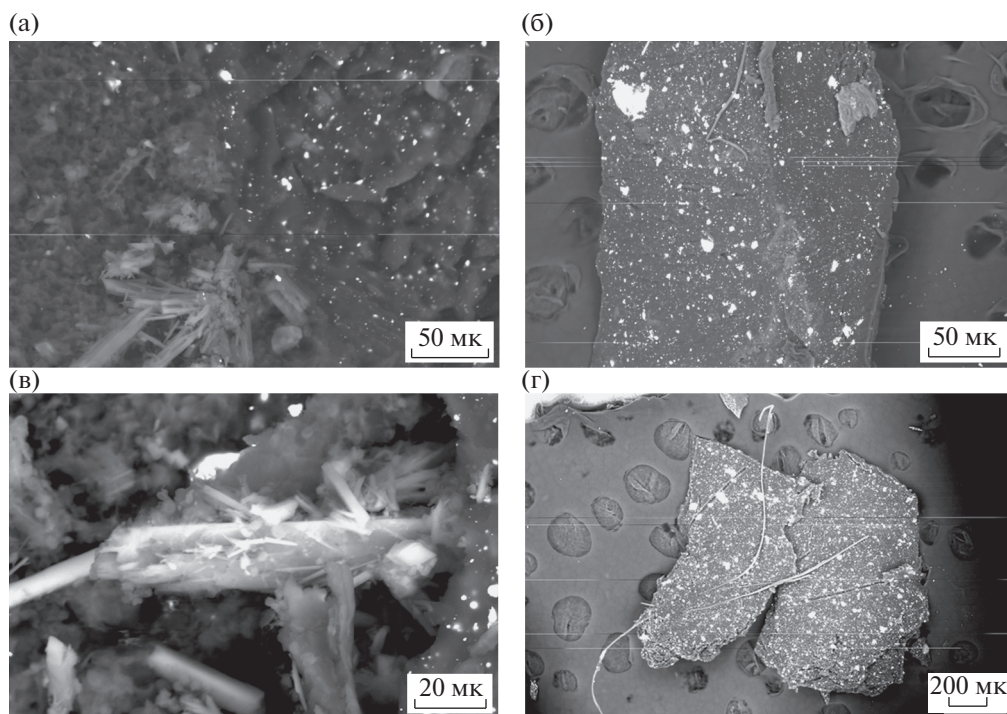


Рис. 6. РЭМ-фотографии фрагментов исторических печатей: а – образец 40, б – 36, в – 41, г – 42.

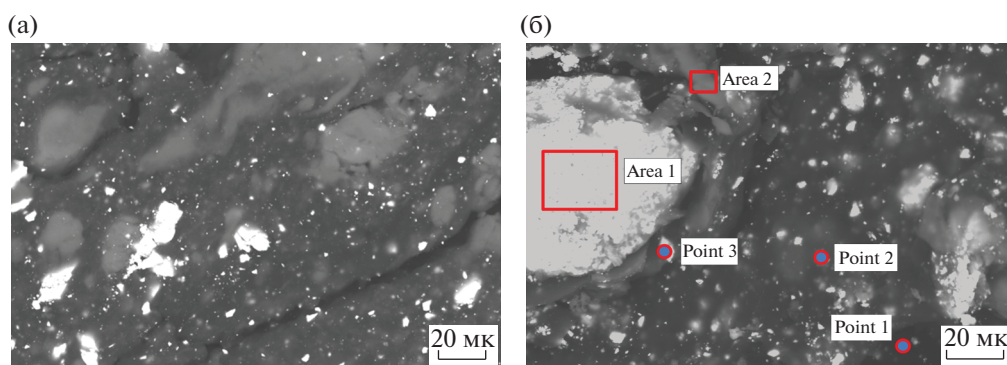


Рис. 7. РЭМ-изображения морфологии образцов: а – образец 28, б – 24.

В образце 24 со смешанным пигментным составом (по данным РФА – сурик и белила, табл. 6) наблюдаются крупные скопления частиц, в которых по данным ЭРМ содержится 16% Pb и 2% Al. Отдельные частицы (рис. 7б, точки 2 и 3) содержат Pb (3–19%).

Элементный состав нерастворимых пигментов и загрязнений воска, определенный методом ИСП-МС, показал (табл. 7) наличие во всех образцах ртути и свинца в разных пропорциях. Отметим, что сопоставление содержания Hg и Pb было затруднено из-за существенной вариации суммарного содержания элементов – от 4.33% для образца 86 до 46.3% для образца 24. Данный разброс обусловлен неоднородностью образцов,

сложной пробоподготовкой и усугубляется значительным различием объемов отобранных проб. Поэтому для сопоставления содержания Hg и Pb в образцах анализировали данные, приведенные к суммарному содержанию, обнаруженному для образца 24 (табл. 7). Высокое содержание свинца в образцах 24 и 73 соотносится с их фазовым составом – в них обнаружен свинцовый сурик. Наблюдается корреляция между высоким содержанием свинца и обнаружением органических кристаллов (по данным РФА) в образцах с киноварью – 28, 40, 41, 42. Образец 29 не имел включений пигмента, поэтому не представлен в табл. 7.

Органическую составляющую восковых печатей изучали методом ГХ-МС.

Таблица 7. Элементный состав пигментов (мас. %)

	24	40	41	28	42	85*	36	86*	73*
Li	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.00001	<0.00001	0.00003	0.00028	<0.00001
B	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.13	0.01565	0.10	0.37
Na	0.28	0.12	0.06	0.34	0.21	0.6	0.18	0.6	0.14
Mg	0.007	0.0022	0.003	0.004	0.005	0.07	0.005	0.06	0.006
Al	0.032	0.0017	0.007	0.016	0.009	0.05	0.0021	0.06	0.014
K	0.20	0.06	0.07	0.27	0.18	0.05	0.08	0.19	0.010
Ca	0.95	0.18	0.22	0.49	0.34	0.21	0.43	0.5	0.023
Ti	0.0005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.003	<0.00001	0.0025	0.0004
Mn	0.00076	0.00014	0.00016	0.00029	0.0004	0.0020	0.00007	0.004	0.0003
Fe	0.025	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.0010	0.04	<0.00001	0.14	0.019
Co	0.00003	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.00017	<0.00001	0.00024	<0.00001
Cu	0.0121	0.0002	0.0076	0.0017	0.0020	0.007	0.0024	0.008	0.0021
Rb	0.00004	0.00002	0.00001	0.00004	0.00004	0.00008	0.00004	0.00018	0.00004
Sr	0.00027	0.00003	0.00011	0.00012	0.00011	0.0010	0.00008	0.0012	0.00016
Zr	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.00028	0.0010	0.00026	0.003	0.00021
Mo	0.0012	0.00120	<0.00001	<0.00001	0.0007	<0.00001	0.0015	0.0003	<0.00001
Rh	0.00091	0.00003	0.00013	0.00011	0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.00011
Ag	0.0027	0.0003	0.0004	0.0007	0.0010	0.00018	0.0009	0.0015	0.0005
Sn	0.0065	0.0003	0.0083	0.0005	0.0007	0.0008	0.0004	0.0020	0.00011
Sb	0.00990	0.00026	0.0073	0.00095	0.0015	0.00004	<0.00001	0.00002	0.0056
Ba	0.0010	0.00024	0.00014	0.0004	0.00025	0.0011	0.00004	0.0022	0.00018
Pt	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.00002
Au	<0.00001	0.00004	<0.00001	0.00005	0.00003	<0.00001	0.00008	<0.00001	0.00007
Hg	0.025	9.3	0.44	4.8	15.4	4.7	6.2	2.6	1.4
Tl	0.00002	0	0.00011	0.00002	0.00005	<0.00001	0.00001	0.00002	0.00002
Pb	44.7	1.2	5.2	4.2	2.0	0.006	0.009	0.010	11.2
Bi	<0.00001	<0.00001	0.00065	<0.00001	<0.00001	0.0006	<0.00001	0.040	0.005

Содержание основных элементов, приведенное к суммарному содержанию по образцу 24

	24	40**	41**	28**	42**	85*	36	86*	73*
Hg	0.025	39.586	3.3781	21.928	39.242	37.017	41.396	27.804	4.907
Pb	44.70	5.1079	39.923	19.187	5.0964	0.0473	0.060	0.107	39.256
Na	0.280	0.5108	0.4607	1.5533	0.5351	4.726	1.2018	6.4162	0.4907
Mg	0.007	0.00937	0.0230	0.0183	0.0127	0.5513	0.0334	0.6416	0.0210
Al	0.032	0.00724	0.0537	0.0731	0.0229	0.3938	0.0140	0.6416	0.0491
K	0.2	0.2554	0.5374	1.2335	0.4587	0.3938	0.5341	2.0318	0.0351
Ca	0.950	0.7662	1.6891	2.2385	0.8664	1.654	2.871	5.3469	0.0806

* Размер образца был крайне мал, поэтому точность определения содержания элементов достаточно условна – погрешность не менее 20%.

** Образцы, в которых обнаружены органические кристаллы (по данным РФА, табл. 5).

Изучение составов пчелиных восков различного ботанического и географического происхождения стало предметом исследований многих ученых в разных странах [57–59].

Особого внимания заслуживает работа авторов [59], исследовавших составы органических со-

единений восков шести пчелиных семейств из разных частей света.

Основные различия среди восков изученных пчелиных семейств наблюдались в составах рядов n-алканов. Доминирующие компоненты в составах исследованных восков n-алканы (C₂₃–C₃₅).

В восках семейств *A. mellifera*, *A. cerana* и *A. florea* доминирующим n-алканом был гептакозан (C_{27}). В составе воска трех других семейств (*A. laboriosa*, *A. dorsata* и *A. andreniformis*) преобладал пентакозан (C_{25}). Во всех исследуемых восках исторических печатей доминирующим n-алканом являлся гептакозан (C_{27}), что позволяет, предположительно, отнести эти воски к одному из семейств *A. mellifera*, *A. cerana* и *A. florea*.

В составе МЭЖК исследуемых экстрактов идентифицированы монокарбоновые насыщенные ЖК $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, а также кислоты с нечетным числом атомов углерода (C_{15} – C_{17}). Эти кислоты присутствуют в животных жирах. В составе экстрактов печатей идентифицированы дикарбоновые кислоты: субериновая (ДК-8) и азелаиновая (ДК-9), которые являются продуктами окислительной деструкции ненасыщенных ЖК животных жиров. Следовательно, в большинстве образцов присутствуют животные жиры.

В экстрактах исследуемых восков печатей обнаружены монокарбоновые насыщенные ЖК с четным числом атомов углерода ($C_{22:0}$ – $C_{30:0}$) с доминирующим преобладанием тетракозановой ($C_{24:0}$) ЖК. По данным [59] преобладание тетракозановой кислоты в профиле высокомолекулярных ЖК характерно для пчелиного воска семейства *Apis mellifera*. Это дает основание полагать, что из трех видов пчелиных семейств (которые были выбраны по преобладанию n-алкана C_{27} в профиле углеводов) в печатях использовался воск среднерусской пчелы. В составе органических соединений трех печатей (36, 73 и 86) обнаружены дегидроабиетиновая и 7-оксодегидроабиетиновая кислоты. Дегидроабиетиновая кислота является биомаркером сосновой смолы, а 7-оксодегидроабиетиновая кислота – наиболее стабильный продукт ее окислительной деградации [60]. Таким образом, для изготовления исследованных исторических печатей использовался пчелиный воск семейства *Apis mellifera* и животный жир. В состав трех печатей (36, 73 и 86) кроме пчелиного воска и животного жира входит сосновая смола.

Проанализированное количество печатей невелико, поэтому на основании данной выборки трудно делать какие-либо окончательные выводы. Однако можно высказать ряд предварительных заключений. Прежде всего отметим, что данные, полученные естественно-научными методами, в общих чертах совпадают с историческими сведениями. Вместе с тем есть некоторые различия. Во-первых, исследование показали, что смола, которая в середине XVII в. постоянно фигурировала в закупках Посольского приказа, не встретила ни в одной из изученных русских печатей, кроме печати Петра I. Также в исследованных образцах допетровской эпохи не встретилось при-

меров использования смеси киновари и сурика. Сурик использовался в качестве единственного пигмента в печати митрополита Ростовского и Ярославского. Все это может свидетельствовать о вариативности рецептов, которые во многом зависели от предпочтений мастера, изготавливавшего воск. Нельзя также исключить, что в промежутке между 1623 и 1640 годами произошло изменение рецептуры. Это могло быть связано с событиями 1626 г., когда в большом пожаре погиб архивы московских приказов. Многие документы, уцелевшие в огне, оказались безнадежно испорчены растаявшим воском печатей, который расплылся по листам грамот [61, с. 9]. Известно, что пожар 1626 г. стал причиной глубоких преобразований в системе учета и хранения документов и положил начало грандиозной работе по созданию описей оставшихся материалов. Возможно, что введение нового рецепта государственных печатей также состоялось в ходе этой кампании. Однозначным является вывод о том, что в печати епископа Суздальского и Тарусского на бордовом шнуре не использован ни один из традиционных красных красителей, каковыми были киноварь и сурик. РЭМ-исследования морфологии также показали однородный характер материала воска без присутствия сажевых частиц, что позволило исключить окрашивание в черный цвет. Следовательно, можно предположить использование какого-либо нестандартного красителя, например, органического происхождения.

В двух европейских печатях были выявлены воск, смола и киноварь, что делает их полностью тождественными обнаруженной исторической рецептуре [40].

Наиболее сложный состав имеет печать Петра I, которая была сделана из смеси воска, смолы, киновари и свинцового сурика, причем соотношение киновари и сурика составляет примерно 1:3.5. Это хорошо согласуется с рецептурами из русских источников более раннего времени [36]. Таким образом, вопреки ожиданиям печать Петра I с технологической точки зрения скорее близка к более ранним русским, чем к европейским образцам. Большое количество сурика, использовавшееся для изготовления этой печати, заставляет вернуться к вопросу об использовании дорогих материалов как маркера социального статуса. Так, один фунт сурика стоил 18 или 24 деньги, а такое же количество киновари – 192 или 240 денег (подсчитано на основе [62, с. 618, 633]). Общий тезис о том, что дорогая киноварь была характерна для лиц более высокого социального статуса, в данном случае не подтвердился. Следует упомянуть, что печать заключена в ковчек тонкой работы из медно-серебряного сплава с золочением. Печать укреплена на шнурах из золото-серебряной нити, а текст частично выполнен чернилами с содержанием золота. В этих условиях по-

пытки объяснить уменьшение количества киновари и увеличение количества сурика экономией средств представляются нелогичными.

Во всех образцах отмечено значительное присутствие свинца. На первый взгляд, это может объясняться добавкой свинцового сурика. Однако в целом ряде исторических образцов с высоким содержанием свинца по данным РФА не было выявлено сурика или свинцовых белил. Напротив, в модельном образце, окрашенном смесью сурика и киновари, фаза сурика четко проявилась. Фаза церуссита наблюдалась в модельном образце со свинцовыми белилами, т.е. они не растворяются в воске и могут быть идентифицированы. Таким образом, невозможно объяснить большое количество свинца присутствием свинецсодержащего красителя. В образцах с высоким содержанием свинца (по данным МС-ИСП) с обнаруженной фазой киновари (по данным РФА) наблюдаются морфологические особенности — зоны с повышенным содержанием свинца, которые, вероятно, и являются областями органических кристаллов, также обнаруживаемых РФА. Формирование этих кристаллов скорее всего обусловлено химическим взаимодействием ЖК с ионами свинца. Присутствие в составах целого ряда образцов высокого содержания свинца, не связанного явным образом с пигментами, требует дополнительного изучения исторических технологий, например посуды, которую использовали при изготовлении печатей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты комплексного исследования красных восковых вислых печатей с русских документов периода конца XV—первой половины XVIII веков. Используемые методы позволили исследовать органические и неорганические компоненты печатей. Модельные образцы красных печатей, изготовленные из современного воска по историческим рецептам с применением различных пигментов (свинцового сурика, киновари и свинцовых белил), использовались для отработки методического подхода и условий экспериментов.

Исследование органических компонентов исторических восков для идентификации состава позволило заключить, что во всех печатях использовался воск пчелы семейства *Apis mellifera* (среднерусской) с добавлением животного жира.

Характерная особенность большинства печатей, изготовленных с использованием киновари, — наличие в составе значимого содержания свинца, не связанного с присутствием свинцового сурика или свинцовых белил. Это существенный факт, поскольку ранее при обнаружении свинца в составе красных восков делался одно-

значный вывод об окрашивании их с использованием свинцового сурика. Примененный комплекс методов показал, что элементный анализ обязательно должен быть дополнен методами РФА и/или РЭМ/ЭРМ.

Было выявлено, что при изготовлении европейских печатей использовались воск, смола и киноварь в полном соответствии с историческими рецептами. Состав печати Петра I (смесь воска, смолы, киновари и свинцового сурика) согласуется с рецептурой русских печатей второй половины XVII века (1667).

Анализ состава пигментов печатей и соотнесение его со статусом авторов документов нарушает устоявшееся мнение о киновари как традиционном пигменте для более статусных документов.

В целом на основании проведенных исследований прослеживается явная эволюция в русской практике изготовления красновосковых печатей с заметным отличием от синхронных европейских рецептов. Дальнейшие исследования более объемной выборки объектов различного времени и места производства позволят более детально изучить особенности и изменения технологии изготовления красновосковых печатей.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-00-00429 (К) КОМФИ, включая грант 18-00-00407 в части проведения естественно-научных исследований и 18-00-00292 в части исследования атрибуции красных восковых печатей) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития методов характеризации многофазных многокомпонентных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roman J.* Manuel de sigillographie française. Paris: Picard, 1912. 431 p.
2. *Weech Fr.* // Archivalische Zeitschrift. 1882. В. 7. S. 280.
3. *Philippi F.* // Archivalische Zeitschrift. 1882. В. 7. S. 284.
4. *Dobbie J.J., Fox J.J.* // Trans. Chem. Soc. 1914. № 105. P. 795.
5. *Cassar M., Robins G.V., Alstin A., Fletton R.A.* // Nature. 1983. № 303. P. 238.
6. *Robins D., Alstin A., Fletton D.* // ICOM Committee for conservation. 8th Triennial Meeting, Sydney, Australia, 6–11 September 1987. Preprints. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1987. P. 87.
7. *Monnerie M.* // Revue française d'héraldique et de sigillographie. 1992–1993. V. 62–63. P. 107.
8. *Woods Ch.* // J. Society Archivists. 1994. V. 15. № 2. P. 203.
9. *Jabłońska E.* // Ochrona Zabytków. 1998. V. 51/2. № 201. P. 147.
10. *Cozzi R.* // Papier Restaurierung. 2003. V. 4. P. 11.
11. *Baril B., Trejbal J., Đurovič M. et al.* // J. Cultural Heritage. 2012. V. 13. P. 275.

12. *Bartl B., Havlín J., Trejbal J., Ďurovič M.* // *Thermochem. Acta*. 2013. № 566. P. 292.
13. *Bartl B., Kobera L., Drábková K. et al.* // *Magn. Reson. Chem.* 2015. № 53. P. 509.
14. *Charlier P., Nielen M.A., Augias A. et al.* // *Forensic Sci. Med. Pat.* 2016. № 12. P. 220.
15. *Jonynaite D., Latvyte G., Ragauskienė D.* // *Care Conservation Manuscripts*. 2016. V. 15. P. 249.
16. *Bartl B., Zapletal M., Urbánek Š. et al.* // *Stud. Conservation*. 2019. V. 64. № 3. P. 138.
17. *Екабсонс М.* // Миллеровские чтения-2018. СПб.: Реноме, 2019. С. 711.
18. *Чернова Н.В., Срединская Н.Б., Бахвалова Е.В.* // Миллеровские чтения-2018. СПб.: Реноме, 2019. С. 703.
19. *Parra E., Serrano A.* // 9th Triennial Meeting, Dresden, German Democratic Republic, 26–31 August 1990. Preprints. V. I. Los Angeles: Franklin Press, 1990. P. 62.
20. *Parra E., Gayo M. D., Serrano A.* // ICOM Committee for conservation. 10th Triennial Meeting, Washington, DC, USA, 22–27 August 1993. Preprints. Paris: Allen Press, 1993. P. 37.
21. *Cwiertnia E., Dryburgh P.* // *Seals and Status: The Power of Objects* / Eds. Cherry J. et al. London: British Museum, 2018. P. 35.
22. *Dryburgh P., Cwiertnia E., Ailes A.* // *A companion to Seals in the Middle Ages* / Ed. Whatley L.J. Leyden: Brill, 2019. P. 57.
23. *Cwiertnia E., Ailes A., Dryburgh P.* // *A companion to Seals in the Middle Ages* / Ed. Whatley L.J. Leyden: Brill, 2019. P. 19.
24. *Jacquet Ph.* // *Revue française d'héraldique et de sigillographie*. 2013–2015. V. 83–85. P. 181.
25. *Jacquet Ph.* // *Revue française d'héraldique et de sigillographie*. 2013–2015. V. 83–85. P. 194.
26. *Fabre M., Durand R., Bassel L. et al.* // *J. Infrared Millim. TE*. 2017. V. 38. № 4. P. 483.
27. *Лузейцев Д.В., Рогожин Н.М., Эскин Ю.М.* Приказы Московского государства XVI–XVII вв.: Словарь-справочник. М.; СПб.: Институт российской истории РАН; Центр гуманитарных инициатив, 2015. 303 с.
28. *Иванова Е.В.* // Сб. Исследования по источниковедению истории России (до 1917 г.) / Отв. ред. Зырянов П.Н. М.: ИРИ РАН, 2004. С. 138.
29. *Лузейцев Д.В.* Приказная система Московского государства в эпоху Смуты. Дис. ... док-ра ист. наук. М., 2011. 595 с.
30. *Рогожин Н.М.* У государевых дел быть указано... М.: Российская академия государственной службы, 2002. 285 с.
31. *Рогожин Н.М.* Посольский приказ: Колыбель российской дипломатии. М.: Международные отношения, 2003. 433 с.
32. Российский государственный архив древних актов (далее РГАДА). Ф. 138 (Дела о Посольском приказе и служивших в нем). Оп. 2. Д. 15. Л. 62–62 об.
33. РГАДА. Ф. 138. Оп. 2. Д. 3. Л. 29 об.
34. *Каменцева Е.И., Устюгов Н.В.* Русская метрология. Изд. 2-е. Учеб. пособие. М.: Высшая школа, 1975. 328 с.
35. РГАДА. Ф. 138. Оп. 2. Д. 11. Л. 35 об. — 36, 39 об.
36. РГАДА. Ф. 138. Оп. 2. Д. 15. Л. 55–55 об.
37. РГАДА. Ф. 138. Оп. 2. Д. 15. 65–65 об.
38. *Bartl A.* *Der "Liber illuministarum" aus Kloster Tegernsee*. Edition, Übersetzung und Kommentar der kunsttechnologischen Rezepte. Stuttgart: Franz Steiner Verlag, 2005. 833 S.
39. Bayerische Staatsbibliothek. Cgm. 821. Fol. 109 r.
40. Bayerische Staatsbibliothek. Cgm. 821. Fol. 92 v, 111 v.
41. *Rockinger L.* // *Abhandlungen der Historischen Classe der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaft*. München. 1872. V. 12. S. 54.
42. *Schönfeld M., Gisbier J.* *Cerea et cereus*, Leipzig: Grundstoffindustrie, 1986. 323 S.
43. *Büll R.* *Das grosse Buch von Wachs*. München: Callwey, 1977. 1200 S.
44. *Андреева Т.В.* П.М. Строев и развитие русской исторической науки в первой трети XIX в. Дис. ... канд. ист. наук. Л.: ЛОИИ, 1986. 208 с.
45. *Андреева Т.В.* // *Вспомогательные исторические дисциплины*. 1990. Т. 21. С. 107.
46. *Брачев В.С.* Петербургская археографическая комиссия (1834–1929 гг.). СПб.: Нестор, 1997. 161 с.
47. *Козлов В.П.* Колумбы российских древностей. М.: Наука, 1984. 180 с.
48. *Каменцева Е.И., Устюгов Н.В.* Русская сфрагистика и геральдика. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1974. 264 с.
49. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. № 5. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
50. *Светогоров П.Д.* "Dionis – Diffraction Open Integration Software", свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
51. *Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K.* // *J. Appl. Cryst.* 1976. V. 9. № 2. P. 169.
52. Воск пчелиный // *Словарь-справочник пчеловода* / Сост. Федосов Н.Ф. М.: Гос. изд-во сельскохоз. лит-ры, 1955. С. 63.
53. Пчелиный воск // *Большая российская энциклопедия*. Т. 28. М.: РОССПЭН, 2015. С. 64.
54. *Špaldoňová A., Havelcová M., Lapčák L. et al.* // *J. Apicult. Res.* 2020. <https://doi.org/10.1080/00218839.2020.1774152>
55. *Derrick M.R., Stulik D., Landry J.M.* *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles: Getty Publications, 1999. 236 p.
56. *Плотникова Л.В., Нечипоренко А.П., Орехова С.М. и др.* // *Научный журнал Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики*. Сер. "Процессы и аппараты пищевых производств". 2017. № 2. С. 29.
57. *Bonvehí S. J., Orantes Bermejo F.J.* // *Food Chem.* 2012. V. 132. № 1. P. 642.
58. *Brett J.T., Chesson L.A., Erkkilä B.R. et al.* // *Food Chem.* 2012. V. 134. № 1. P. 494.
59. *Aichholz R., Lorbeer E.* // *J. Chromatogr. A*. 1999. № 855. P. 601.
60. *Evershed R.P.* // *Archaeometry*. 2008. V. 50. № 6. P. 895.
61. *Агоштон М.* Великокняжеская печать 1497 г. К истории формирования русской государственной символики. М.: Древлехранилище, 2005. 459 с.
62. Хозяйственные книги Вологодского архиерейского дома Святой Софии XVII–нач. XVIII / сост. Башнин Н.В. М.; СПб.: Альянс-Архео, 2018. 896 с.