УДК 930.2, ББК 63.2, DOI <https://doi.org/10.21638/11701/spbu19.2019.203>

**Е. И. Носова, А. Ю. Лобода, В. М. Ретивов,
Е. С. Ващенко, Е. Ю. Тереженко, Е. В. Чернобахтова,
Д. И. Вебер, Е. Б. Яцишина**

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДАНЫХ О МИКРОПРИМЕСНОМ СОСТАВЕ МЕТАЛЛА ДЛЯ АТРИБУЦИИ МАТРИЦ СРЕДНЕВЕКОВЫХ ПЕЧАТЕЙ

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении средних веков в Европе печать была основным средством для удостоверения подлинности грамот и придания им законной юридической силы¹. В этом смысле сложно провести грань между соседними регионами средневековой Европы. Так, практика использования печатей в Восточной и Западной мало чем отличались друг от друга, в том числе в построении иконографической программы. Это относилось не только к печатям светской знати, но и, например, печатям торговых гильдий². Отдельно можно отметить и влияние единого религиозного пространства. В качестве примера можно привести связь между появлением приходских печатей в Польше, идеей *sigillum authenticum* и папской буллой Александра III *De fide instrumentorum* от 1166 г.³

Неудивительно, что попытки фальсификации печатей или их матриц стали предприниматься одновременно с их появлением и распространением как в Западной, так и Восточной Европе. Позднее, с началом коллекционирования и зарождением сфраги-

¹ Roman J. Manuel de sigillographie française. Paris, 1912. P. 2–3.

² Подробнее см.: Janowski A. Średniowieczny typariusz z Wolina. Przyczynek do statusu społecznego szewcyw w małym mieście // Kwartalnik Historii Kultury Materialnej. 2013. Vol. 61. No. 3. S. 453–455.

³ Hlebionek M. Standardy międzynarodowe w archiwalnym opisie materiałów sfragistycznych. Przykład francuskiej włoski // Toruńskie konfrontacje archiwalne. Archiwistyka między różnorodnością a standaryzacją / Red. Chorążyczewski W., Rosa A. Toruń, 2013. T. 3. S. 220; Karpacz A. Typariusz pieczętny z dawnego kościoła Pw. Św. Katarzyny Aleksandryjskiej w Krzeszowie a przestrzeń wiejskiej świątyni // Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ Nauki Społeczne. 2014. Nr. 2 (9). S. 185.

© Е. И. Носова и др., 2019

стики как специальной дисциплины, копии матриц печатей стали изготавливать для пополнения частных собраний и в целях формирования исследовательской базы. Крайне редко такие реплики помечали специальными знаками⁴.

В результате усилий средневековых и более поздних фальсификаторов и копиистов в научном обороте находится много неоригинальных матриц. Так, М. Пастуро полагал, что количество имитаций в собрании матриц Кабинета медалей Национальной библиотеки Франции доходит до 40 %⁵.

Методику работы с копиями и подделками матриц печатей систематизировал и описал Д. Дельгранж⁶. Согласно его рекомендациям, опознать подделку невысокого качества помогает сопоставление с другими образцами матриц, так как часто фальсификатор не заботился о точном воспроизведении или не имел под рукой оригинала, с которым можно было бы свериться⁷. Сложнее опознать копии, изготовленные с использованием воскового оттиска или подлинной матрицы⁸. Такие копии практически идентичны оригинальному предмету. Однако при всем сходстве имеются небольшие различия. Во-первых, при остывании металла копия уменьшается в среднем на 3 % или чуть меньше. Во-вторых, если матрица не была доработана резцом, то рельеф не такой глубокий, как у подлинника. В-третьих, если муляж изготовлен с воскового оттиска, то он несет на себе следы утрат (сколы, царапины), характеризующие прототип. В-четвертых, воспроизводя матрицу с воскового оттиска, мастер не имел образца для оборотной стороны. Если матрица служила для изготовления фальшивого документа, то ее реверс вовсе не интересовал фальсификатора: достаточно было идентичности лицевой стороны. Если же он все-таки «достраивал» ее, сообразуясь со своими представлениями, то это зачастую приводило к анахронизмам между датировкой на основании лицевой сто-

⁴ Например, французское Общество сфрагистики ставило на обороте своих копий печатей буквы «AF.SS» (Arthur Forgeais. Société de Sphragistique, Артур Форже (1822–1878) — основатель французского Общества сфрагистики) или «SSP» (Société de Sphragistique, Paris). *Delgrange D. Matrices de sceaux: copies, imitations, faux ou pastiches // Pourquoi les sceaux ? La sigillographie, nouvel enjeu de l'histoire de l'art / Ed. Gil M., Chassel J.-L. Villeneuve d'Ascq. 2011. P. 65.*

⁵ *Vrai ou faux? Copier, imiter, falsifier [Catalogue d'exposition]. Paris, 1991. P. 126.*

⁶ *Delgrange D. Matrices de sceaux... P. 72–74.*

⁷ Например, в коллекции НИА Санкт-Петербургского института истории РАН хранятся поддельные печати римских пап Иоанна (без уточнения, о каком именно Иоанне идет речь), Ландона и Каллиста III. Первые две лишь отдаленно напоминают папские буллы вообще, а печать папы Каллиста составлена из двух изображений: лицевой стороны подлинной печати папы Павла II и папской курии в Авиньоне (*Климанов Л. Г. «Византийские отражения» в сфрагистике: Коллекция металлических печатей 7–20 веков Н. П. Лихачева в Западно-европейской секции Архива СПб ФИРИ РАН. Санкт-Петербург, 1999. С. 170*). В России иногда печатью служил любой предмет с изображением герба (монета и т. д.). Разумеется, подобные подделки быстро опознавались. (*Вознесенская И. А. О поддельных печатях XVIII века: на материале судебных дел // Вспомогательные исторические дисциплины. Т. XXXV. 2016. С. 151*).

⁸ Изготовление таких муляжей зафиксировано в средние века. При помощи воскового оттиска делалась форма. Она служила для создания гипсового слепка, на основе которого уже делался окончательный муляж матрицы (*Villela-Petit I. Les techniques de moulage des sceaux du XVe au XIXe siècle // Bibliothèque de l'école des chartes. 1994. Tome 152. № 2. P. 513, note 13*).

роны и реверсом. Это было связано с эволюцией матриц печатей и существенным изменением их формы. В частности, в XII в. матрицы снабжались кольцом, которое располагалось вровень с самой матрицей. В XIII в. кольцо стали припаивать на оборотной стороне, и на оттиске его стало не видно. В конце XIII в. матрица приобрела коническую форму, увенчанную кольцом. С середины XIV в. в употребление входят двойные матрицы: два щитка, один из которых чуть меньше в диаметре, соединялись «рукавом» с отверстием. Наконец, в середине XV в. появляются складные ручки. Несоответствие оборотов матриц приведенной хронологии могут свидетельствовать о том, что перед нами копия⁹.

Методика, предложенная Д. Дельгранжем, была применена при атрибуции матрицы короля Богемии Оттокара II Пржемысла и позволила определить ее как копию XIX в.¹⁰ Вместе с тем, в ряде случаев этот способ не дает положительного результата. Например, анализ оборота матрицы невозможен в случае переделки предмета, как это произошло с матрицей ордена госпитальеров¹¹.

Проблема атрибуции тесно связана с проблемой датировки. В отличие от печатей, период использования которых можно точно определить благодаря заверяемым документам, матрицы чаще всего датируются временным интервалом. Матрицы, принадлежавшие людям, хронологически сопоставимы с датами жизни владельца. Матрицы институтов вызывают больше сложностей, так как могут использоваться в течение многих лет и даже столетий. Таким образом, имея восковой оттиск, идеально совпадающий с исследуемой матрицей, нельзя быть уверенным, что она не была изготовлена значительно раньше. При необходимости замены в случае утраты или повреждения, новую матрицу часто делали максимально похожей на старую. Так, например, Дуэ д'Арк описывает в своем каталоге печать монастыря Санкт-Галлен. Дуэ д'Арк работал с экземпляром, дати-

Рис. 1 А. Матрицы печатей из архива Санкт-Петербургского института истории РАН. Образцы М 1–М 3 (см. Табл. 1)

⁹ *Delgrange D.* Pour une typologie des matrices, d'après les prises et appendices de suspension // *Revue française d'héraldique et de de sigillographie*. 2016. Vol. 86. P. 72.

¹⁰ *Nosova E.I.* West european seal matrices from collection of Nicolay Likhachev // *Vestnik of Saint Petersburg University. History*. 2017. Vol. 62. Is. 2. P. 267–276

¹¹ *Лобода А. Ю., Носова Е. И., Ретивов В. М., Чернобахова Е. В., Вебер Д. И., Терещенко Е. Ю., Яцишина Е. Б.* Печать ордена госпитальеров из коллекции Н. П. Лихачева: исследование состава металла и технологии изготовления // *Stratum Plus. Археология и культурная антропология*. 2019. № 6. С. 249–263.

рованным 1610 г., но отмечал, что эта печать может восходить ко второй половине XIII в.¹²

Дополнительную проблему при датировке создают перегравировки матриц. Когда матрица теряла свою функцию, ее могли кассировать или переплавить, чтобы избежать незаконного использования (например, если организация, использовавшая печать, прекратила свое существование). Иногда матрица закладывалась в могилу владельца после его смерти, чтобы ею не могли воспользоваться или изготовить подделку¹³. Однако матрица, сделанная в хорошей мастерской, известным резчиком, являлась ценной вещью, поэтому ее часто использовали вторично. Легенда и изображение на матрице перегравировывались при получении сеньором новых земель и титулов; сын, при незначительных изменениях, мог использовать матрицу отца¹⁴.

В качестве инструмента датировки обычно используется иконографический анализ, а также анализ литер легенды, но палеография печатей отличается значительно более высокой стабильностью, чем рукописный текст. Одни и те же варианты изображения литер встречаются как в XIII в., так и в XV в.¹⁵ Кроме того, как иконографическому, так и палеографическому анализу присущ высокий уровень субъективности, поэтому эти методы датировки дают очень широкие границы.

Описанные выше трудности привели исследователей к идее применения методов анализа химического состава сплавов для выявления копий и датировки матриц¹⁶. Публикации таких работ пока единичны¹⁷. Например, при исследовании сплавов предметов мелкой пластики, основанием для датировки служит количество цинка в их составе: средневековые технологии не позволяли достичь содержания цинка в сплавах

Рис. 1 Б. Матрицы печатей из архива Санкт-Петербургского института истории РАН. Образцы М 4–М 5 (см. Табл. 1)

¹² Douet d'Arcq L. Collection des sceaux. Paris, 1868. Vol. 3. P. 494. No 11639.

¹³ Roman J. Manuel de sigillographie française. P. 24.

¹⁴ Blanc-Riehl C., Ambre V. Etienne Faisant Les matrices de sceau des petites chancelleries de Bourgogne et de Bretagne // Revue française d'héraldique et de sigillographie. 2007–2009. T. 77–79. P. 109–121; Menéndez P. Le deuxième sceau de majesté de Charles II de Navarre. Histoire d'une matrice deux fois regravée // Revue Française d'Héraldique et de Sigillographie. 1994. № 64. P. 195–203; Nieuw J.-Fr. L'hérédité des matrices de sceaux princiers au XIIe siècle, entre conscience lignagère et discours politique // Pourquoi les sceaux? La sigillographie, nouvel enjeu de l'histoire de l'art / Ed. Chassel J.-L., Gil M. P. 217–240.

¹⁵ Demay G. La paléographie des sceaux. Paris, 1881; Diederich T. Siegeldatierung nach der Schrift — Möglichkeiten und Grenzen // Herald-Jahrbuch. 2015. Bd. 20. P. 33–72.

¹⁶ Blanc-Riehl C. Les matrices des sceaux dites du concordat de 1516 // Revue Française d'Héraldique et de Sigillographie. 2016. № 86. P. 109; Delgrange D. Matrices de sceaux... P. 61–92.

¹⁷ Diederich T. Mittelalterliche Siegelstempel des Rheinlandes. Beobachtungen und Schlußfolgerungen // Mittelalterliche seglstanper i Norden / Ed. Andersen M., Tegnér G. Roskilde, 2002. P. 125.

более чем 28 %¹⁸. Однако этот критерий не универсален. Наиболее часто используют данные портативного рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) состава металла и классифицируют полученные данные по основным компонентам сплава.

Существуют другие методы (масс-спектрометрический анализ; рентгеновская эмиссия, инициированная ионами (PIXE); лабораторный РФЛА), которые позволяют измерять не только основные элементы металлического сплава, но и определять содержание микропримесей до тысячных процента и ниже, тем самым давая более подробную характеристику металла.

Таким образом, установление подлинности матриц представляет собой непростую задачу, для решения которой необходимо привлечение комплексного подхода, сочетающего исторические и естественно-научные методы исследования. Цель нашей работы — выявить наличие или отсутствие корреляций между составом сплавов матриц и предполагаемой датой их создания для установления их подлинности. Для этого привлекается достаточно большая сопоставительная выборка литературных данных о составах мелкой пластики из европейских коллекций XIII–XIX вв., точно привязанная к хронологическим интервалам. Задачей нашего исследования было определение элементного состава основной выборки — семи матриц из архива Санкт-Петербургского института истории РАН (рис. 1 А–1 В) — и проведение сравнительного анализа полученных результатов с точно датированными европейскими комплексами на основе статистического анализа данных о составе основной и сопоставительной выборки.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были привлечены матрицы печатей из собрания академика Н. П. Лихачева¹⁹

Рис. 1 В. Матрицы печатей из архива Санкт-Петербургского института истории РАН.

Образцы М 6–М 7 (см. Табл. 1)

¹⁸ Borgarit D., Thomas N. Ancient brasses: misconceptions and new insights // *Archaeometallurgy in Europe III: Proceedings of the 3rd International Conference*, Deutsches Bergbau-Museum Bochum, June 29 – July 1, 2011. Bochum, 2015. P. 255–262.

¹⁹ О личности Н. П. Лихачева и его коллекции см.: Валк С. Н. Николай Петрович Лихачев // *Вспомогательные исторические дисциплины*. Л., 1978. Вып. 9. С. 335–340; Климанов Л. Г. 1) Ученый и коллекционер, «известный всей России, еще более Европе» // *Репрессированная наука*. Л., 1991. С. 424–453; 2) Николай Петрович Лихачев — коллекционер «сказочного размаха» // *Из коллекции академика Н. П. Лихачева: Каталог выставки*. СПб., 1993. С. 7–28; 3) Н. П. Лихачев: «Быть, чем только могу, полезным первенствующему ученому сословию» // *Трагические судьбы: репрессированные ученые Академии наук СССР*. М., 1995. С. 91–107; 4) Музейные взгляды и практика Н.П. Лихачева // *Музеология — музееведение в начале XXI века: Проблемы изучения и преподавания*. СПб., 2009. С. 298–305; «Звучат лишь письма...»: К 150-летию со дня рождения академика Николая Петровича Лихачева: Каталог

(табл. 1), специалиста в области вспомогательных исторических дисциплин и одного из основоположников отечественной сфрагистики. При составлении своей коллекции Н. П. Лихачев ориентировался на широкие исследовательские и педагогические задачи, в число которых входило выявление подделок. Он специально приобретал артефакты, подлинность которых вызывала сомнение²⁰, поэтому в собрании ученого можно найти не только оригиналы, но и матрицы, являющиеся поздними копиями.

Для определения хронологического контекста семи матриц из коллекции Лихачева были использованы опубликованные результаты измерений элементного состава мелких литых изделий, полученные методами, которые позволяют провести сопоставление микропримесей сплавов: масс-спектрометрия, РИХЕ, лабораторный рентгенофлуоресцентный анализ.

Для сравнения была сформирована сопоставительная выборка, куда вошло более 320 мелких литых предметов с точной хронологической привязкой: из Великобритании — 70 изделий XIII–XVI вв., 11 изделий XVI–XVII вв.²¹, 6 пряжек и 11 застёжек с крючками с поселения Саутуарк XV–XVII вв.²², 21 изделие с поселения Гилдхолл Ярл, среди которых 4 пряжки, 3 петли ремня, 8 деталей крепления XIII–XIV вв., 2 пряжки, XIV–XV вв. и 4 пряжки XVII–XVIII вв.²³; из Германии — 272 нюрнбергских жетона, 28 из которых XV в., 69 — XVI в., 78 — XVII в., 82 — XVIII в., 15 — XIX в.²⁴, 16 наперстков XVI–XVII вв.²⁵; из Франции — 2 статуэтки, XIX в.²⁶, 13 мелких литых изделий из двух парижских металлургических мастерских XIV в.²⁷; из Польши — 3 наперстка, XIV–XVI вв.²⁸ (табл. 2).

выставки / Государственный Эрмитаж. СПб., 2012; *Шибяев М. А.* Н. П. Лихачев: Штрихи к портрету отечественного генеалого // Из истории Русского генеалогического общества: Сборник статей и материалов. СПб., 2001. С. 56–62; *Простоволосова Л. Н.* Н. П. Лихачев: Судьба и книги: Библиографический указатель. СПб., 2002; *Медведев И. П.* «Меня манят архивы пока я молод...» (малоизвестные страницы биографии Н. П. Лихачева) // Вспомогательные исторические дисциплины. СПб., 2005. Т. 29. С. 278–284.

²⁰ *Лихачев Н. П.* О подделке итальянских автографов / Пер. с франц. Л. Г. Климанова // Вспомогательные исторические дисциплины. 1990. Т. 21. С. 286–297.

²¹ *Blades N. W.* Copper Alloys from English Archaeological Sites 400–1600 AD: an Analytical Study Using ICP-AES. Department of Geology, Royal Holloway University of London, London. 1995. P. 170–171.

²² *Dungworth D.* Analysis of post-medieval lead-tin alloy, copper alloy and glass artefacts from Southwark, London. Centre for Archaeology. Report 64. English Heritage. 2002.

²³ *Dungworth D.* Evidence for Medieval and Post Medieval Copper Alloy Working at Guildhall Yard London. Centre for Archaeology. Report 78. English Heritage. 2003.

²⁴ *Mitchiner M. B., Mortimer C., Pollard A. M.* Nuremberg and its Jetons, c. 1475 to 1888: Chemical Compositions of the Alloys // The Numismatic Chronicle. 1987. Vol. 147. P. 114–155.

²⁵ *Dungworth D.* Analysis of post-medieval lead-tin alloy...

²⁶ *Giaccai J., Lauffenburger J., Bouton A.* Copper Alloys Used in Barye's Hunt Scenes in the Surtout de Table of the Duc d'Orleans // Materials Issues in Art and Archaeology VIII. 2008. Vol. 1047. P. 233–242.

²⁷ *Borgarit D., Thomas N.* Late medieval copper alloying practices: a view from a Parisian workshop of the 14th century AD // Journal of Archaeological Science. 2012. Vol. 39. P. 3052–3070.

²⁸ *Garbacz-Klempka A., Kwak Z., Perek M., Starsk, M.* The Metallographic Characterization of Metal Artefacts Based Late Medieval Examples. Archives of Foundry Engineering. 2015. Vol. 15. No 4. P. 29–34.

Таблица 1. Основная выборка: матрицы печатей из собрания Н. П. Лихачева²⁹

№	Шифр	Описание
М 1	ЗЕС. Кол. 54. Оп. 10. № 36	Матрица печати Рудольфа I Габсбурга, Римского короля (1218–1291). 1273–1291 гг., копия XIX в. Император на троне с державой в правой руке и скипетром в левой Легенда: RVDOLFVS:DEI GRACIA ROMANORVM REX SEMPER AVGVSTVS Круглая. Ø 93 мм. Покрыта зеленоватым налетом.
М 2	ЗЕС. Кол. 54. Оп. 10. № 42	Матрица печати Антонио Ассалти. XV в. Л. с.: восстающий обращённый лев. О. с.: литера «Р» с лигатурой. Легенда: +S(IGILLUM) ANTONII ASSALTI. Круглая. В форме двух щитков, соединенных рукавом с отверстием. Ø л. с. 20 мм. Ø о. с. 12 мм. В углублениях налет темно-красного цвета.
М 3	ЗЕС. Кол. 54. Оп. 10. № 44	Матрица печати неизвестного лица. XVI в. Л. с.: цветок с шестью лепестками. Легенда: S(IGILLUM) [неразборчиво]. Круглая. Ø 24 мм. Коническая.
М 4	ЗЕС. Кол. 54. Оп. 10. № 45	Матрица печати неизвестного лица. XV в. Л. с.: гербовая (рассеченный серебряный и пурпурный (?)). Над щитом — орел. О. с. литера «В». Легенда неразборчивая. Круглая. В форме двух щитков, соединенных рукавом с отверстием. Ø л. с. 21 мм. Ø о. с. 13мм.
М 5	ЗЕС. Кол. 54. Оп. 10. № 40	Матрица печати конвента монастыря Санкт-Галлен, Швейцария Копия XIX в. Л. с.: в центре изображение сидящего святого с епископским посохом. Справа от него — стоящий на задних лапах медведь, берущий у него хлеб. Над головой святого надпись S(ANCTUS) GALLUS. Легенда: S(IGILLUM) CONVENTUS MONASTERII SANCTI GALLI. Круглая. Ø 70 мм. Покрыта зеленоватым налетом. Обрезана с правой стороны, утрачена часть легенды.
М 6	ЗЕС. Кол. 54. Оп. 10. № 24	Имитация матрицы печати аббата монастыря Сан-Сальваторе в Спонглиа, д. Вольтерра. Л. с.: в центре изображение сидящего Иисуса Христа, благословляющего коленопреклоненного епископа в митре и с посохом. Слева от головы Христа буквы IC, справа XC. Легенда: +S(IGILLUM) ABBATIS SANCTI SALVATORIS DE SPONGIA Остроовальная. 52x35 мм. Не могла служить матрицей, т. к. изображение на ней прямое, а не обратное.
М 7	ЗЕС. Кол. 54. Оп. 10. № 17	Матрица печати Мартино ди Джустино. XIII–XIV вв. Л. с.: в центре изображение ежа. Над ежом геральдическая лилия (?). Легенда: +S(IGILLUM) MARTINO D(I) GIVSTINO Круглая. Ø 22 мм. Покрыта зеленоватым налетом.

²⁹ Мы выражаем благодарность А. П. Черных (ИВИ РАН) за консультации при описании матриц.

Таблица 2. Сопоставительная выборка: мелкие литые изделия из стран Западной и Центральной Европы (XIII–XIX вв.)

Страна происхождения	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Великобритания	70 мелких литых изделий (Blades, 1995)			11 мелких литых изделий (Blades, 1995)			
			6 пряжек и 11 застёжек с крючками (Dungworth, 2002)				
	4 пряжки, 3 петли ремня, 8 деталей крепления (Dungworth, 2003)				4 пряжки (Dungworth, 2003)		
		2 пряжки (Dungworth, 2003)					
Германия				16 наперстков (Dungworth, 2002)			
			28 жетонов (Mitchiner, 1987)	69 жетонов (Mitchiner, 1987)	78 жетонов (Mitchiner, 1987)	82 жетона (Mitchiner, 1987)	15 жетонов (Mitchiner, 1987)
Польша		3 наперстка (Garbacz-Klempka A. et al., 2015)					
Франция		13 мелких литых изделий (Bourgarit, Thomas 2012)					2 столовые статуэтки (Giaccai J. et al.)

Методы исследования

Анализ элементного состава металла матриц печатей проводился с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на масс-спектрометре ELAN DRC-е фирмы Perkin Elmer. Параметры работы спектрометра были следующими: производительность распылителя 2 мл/мин; поток газа распылителя 0,7 л/мин; число циклов сканирования 6; число реплик 1. Пробоподготовка проводилась в соответствии с процедурой, описанной Р. П. Колмыковым и С. А. Созиновым³⁰. Образец матрицы

³⁰ Колмыков Р. П., Созинов С. А. Оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в археологии для анализа древних металлических изделий на основе меди // Успехи современного естествознания. 2016. № 11–2. С. 226–231.

печатей взвешивали с точностью до 0,0001 г, помещали в полипропиленовую пробирку Stardet объемом 50 мл, прибавляли 1–2 мл концентрированной азотной кислоты и нагревали при $t = 105^\circ\text{C}$.

Для градуировки масс-спектрометра использовались следующие стандартные образцы: стандарт 1³¹ и стандарт 2³².

Статистический анализ литературных данных о составах металлов мелкой пластики и данных МС-ИСП от основной выборки выполнялся в программе «StatSoft STATISTICA 10.0.1011.0». На первой стадии выполнялся иерархический кластерный анализ данных МС-ИСП о составе металла матриц из основной выборки. Затем, для сравнения сплавов матриц с данными из литературных источников, проводился уточненный анализ кластеров методом «К-среднего».

РЕЗУЛЬТАТЫ

Методом МС-ИСП было определено, что все исследованные матрицы из коллекции Лихачева изготовлены из медных сплавов, однако содержание основных элементов и микропримесей в образцах различно (табл. 3).

Статистический анализ данных по основным компонентам сплава (содержание цинка, олова и свинца) показал, что исследованные матрицы печатей разделились на две группы (рис. 2, А). Группа 1 — матрицы печатей М 2, М 3, М 4, М 7, элементный состав которых характеризуется относительно невысокими концентрациями цинка (5,2–14,4 %), присутствием олова (0,74–4,58 %) и значительным содержанием свинца (6,7–14,8 %). Группа 2 — матрицы печатей М 1, М 5, М 6, их элементный состав характеризуется высоким содержанием цинка (20,8–28,1 %) и более низким содержанием олова (2,26–4,33 %) и свинца (5,0–7,8 %).

Отдельно был проведен анализ примесей в сплавах исследуемых матриц. Для того чтобы кластеризация проводилась на основании наличия и процентного содержания всех установленных в составе микропримесей, а не только по концентрациям основных компонентов сплава, перед проведением анализа все данные стандартизировались программным обеспечением по формуле «Стандартное значение = (исходное значение — среднее)/стандартное отклонение». Кластерный анализ с учетом примесей разделил матрицы на более мелкие подгруппы (рис. 2, Б). В подгруппу 1, на основании присутствия примесей никеля, мышьяка, серебра и сурьмы объединились образцы М 2 и М 3. В подгруппу 2 вошли образцы М 7 и М 4 с примесями железа, никеля, мышьяка и висмута. В подгруппе 3 оказался только один предмет М 6 с уникальным содержанием примесей железа, никеля, мышьяка, серебра и сурьмы. В подгруппу 4 вошли матрицы М 5 и М 1 с примесями железа, мышьяка, серебра и сурьмы. При этом необходимо отметить сходство сплавов из подгруппы 3 и 4.

³¹ Стандарт 1 — многоэлементный калибровочный стандарт для ИСП-спектроскопии ICP-MS-68B-100 Solution A (ICP-MS-68B-A-100) (2 % HNO₃) с содержанием Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn-10 мкг/мл (High-Purity Standards, США).

³² Стандарт 2 — многоэлементный калибровочный стандарт для ИСП-спектроскопии ICP-MS-68B-100 Solution B (ICP-MS-68B-B-100) (2 % HNO₃) с содержанием Ag, Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zr-10 мкг/мл (High-Purity Standards, США).

Таблица 3. Данные МС-ИСП об элементном составе матриц печатей (мас%)

	М 1	М 2	М 3	М 4	М 5	М 6	М 7
Cu	68,6	74,3	77,5	70,6	63,1	61,4	75,4
Zn	20,8	5,2	9,5	11,3	23,3	28,1	14,4
Sn	4,33	3,97	4,58	2,76	3,80	2,26	0,74
Pb	5,0	14,8	6,7	14,5	7,8	6,3	8,7
Fe	0,70	0,36	0,64	0,34	0,68	1,5	0,45
Si	—	—	—	0,017	0,007	—	—
Ni	0,13	0,098	0,038	0,062	0,41	0,098	0,040
As	0,21	0,34	0,57	0,13	0,378	0,17	0,11
Ag	0,076	0,20	0,10	0,084	0,11	0,05	0,07
Sb	0,14	0,77	0,26	0,18	0,40	0,12	0,12
Bi	0,025	0,037	0,053	0,006	0,026	0,021	0,013
Na	0,003	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	—
Mg	—	—	—	—	—	0,002	—
V	—	—	0,001	—	—	—	—
Mn	—	—	0,001	—	—	0,001	—
Co	0,005	0,004	0,003	0,015	0,009	0,002	0,001
Se	0,003	0,001	0,002	0,005	0,006	0,003	0,004
Rh	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
Cd	0,003	—	0,002	0,001	0,003	0,005	—
Au	0,001	0,002	0,001	0,001	0,007	0,001	—

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Данные по основному элементному составу матриц печатей были соотнесены с опубликованными данными по сплавам предметов сопоставительной выборки (см. табл. 2). Сначала был проведен статистический анализ основного состава сопоставительной выборки (рис. 2, В). Обобщение литературных данных подтвердило традиционное мнение о цинке как основном хрономаркере медно-цинковых сплавов эпохи Средневековья и Нового времени, поскольку его содержание напрямую связано с технологическими изменениями. На раннем этапе производства медно-цинковых сплавов их получали с помощью цементации, при этом предельное содержание цинка составляло около 28 %³³. Переход к новой технологии получения цинка в европейских странах происходил неодновременно. Ранние составы медно-цинковых сплавов (до XVI в.) содержат цинк до 28 %, а также характеризуются значительными колебаниями олова и свинца. В более поздних сплавах (после XVI в.) возможны любые концентрации

³³ Подробнее см.: *Borgarit D., Thomas N. Ancient brasses: misconceptions and new insights...* P. 255–262.

цинка, но содержание олова и свинца достаточно стабильно. На (рис. 2, В) можно видеть описанные многими исследователями тенденции двух хронологически сменяющих друг друга технологических этапов производства медно-цинковых сплавов³⁴.

Сопоставительный анализ основного элементного состава исследованных матриц с основным элементным составом предметов вспомогательной выборки (табл. 2), позволил предположить, что матрицы группы 1 (М 2, М 3, М 4 и М 7) ближе всего к составам сплавов Великобритании и Франции XIII–XV вв. Таким образом их можно отнести

Рис. 2. Результаты элементного анализа состава сплавов матриц печатей М 1–М 7 (по данным МС-ИСП) и сопоставительной выборки

А — распределение матриц на две группы по содержанию основных примесей сплава (Zn, Sn, Pb);

Б — результаты кластерного анализа сплавов матриц с учетом всех примесей;

В — разделение предметов из сопоставительной выборки (см. табл. 2) на группы по основным примесям сплавов: а — пряжки, Великобритания XIII–XIV вв.; б — петли ремня, Великобритания XIII–XIV вв.; в — литые изделия, Франция XIV в.; г — пряжки, Великобритания XIV–XV вв.; д — литые изделия, Польша XIV–XVI вв.; е — пряжки, Великобритания XV–XVII вв.; ж — застёжки с крючком, Великобритания XV–XVII вв.; з — жетоны, Германия XV в.; и — жетоны, Германия XVI в.; к — наперстки, Германия XVI–XVII вв.; л — жетоны, Германия XVII в.; м — пряжки, Великобритания XVII–XVIII вв.; н — жетоны, Германия XVIII в.; о — жетоны, Германия XIX в.; п — столовые статуи, Франция XIX в.

³⁴ Подробнее см.: Pollard A. M., Heron C. Archaeological chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008; Borgarit D., Thomas N. Ancient brasses: misconceptions and new insights... P. 255–262; Bayley J. et al. Archaeometallurgy // Centre for archaeology guidelines / Compiled by Justine Bayley et al. 2001. См. также прим. 22–29.

к периоду ранней технологии получения медно-цинковых сплавов. Основной элементный состав матриц группы 2 — М 1, М 5, М 6 — наиболее близок составам сплавов Германии и Великобритании XVI–XIX вв. Следовательно, можно предположить, что матрицы печатей, входящие в группу 2, более поздние.

Как упоминалось выше, анализ только основных компонентов сплава недостаточно описывает разницу в их элементном составе и не может корректно уточнить хронологическую атрибуцию. Дальнейшее сопоставление матриц печатей и предметов вспомогательной выборки проводился по микропримесям в металле с учетом основных компонентов. С помощью метода иерархического кластерного анализа определялось количество ведущих групп элементного состава всех предметов. После этого выполнялся анализ методом К-средних и весь массив данных был разделен на 11 кластеров.

Сначала приведем описание кластеров, в которые не вошла ни одна из изучаемых матриц:

- в кластер 1 вошли преимущественно жетоны из Германии XVI–XVII вв., а также единичные изделия из Франции XIV в. и Польши XIV–XVI вв. Элементный состав сплавов данного кластера характеризуется количеством цинка в сплаве около 20 %, низким содержанием олова (ок. 0,3 %) и свинца (ок. 1%), микропримесями никеля и железа;

- в кластер 2 — изделия из Германии XV–XVI вв., Великобритании XIII–XVII вв., единичные изделия из Франции XIV в. и Польши XIV–XVI вв. Содержание цинка в сплавах составляет около 18 %, олова (ок. 0,5 %), свинца (ок. 0,8 %), присутствуют микропримеси никеля, железа, сурьмы;

- в кластер 3 — изделия из Великобритании XV–XVII вв., Германии XV–XVII вв. Сплавы данного кластера характеризуются содержанием цинка около 24 %, олова (ок. 0,1 %) свинца (ок. 0,5 %), присутствуют микропримеси никеля, железа, сурьмы и серебра;

- в кластер 4 вошли изделия из Великобритании XIII–XVII вв., Франции XIV в., Германии XV–XVI вв. Данные сплавы характеризуются содержанием цинка около 12%, олова (ок. 1,5 %) и свинца (ок. 1,2 %), микропримесями никеля, железа, мышьяка и сурьмы;

- в кластер 7 вошли изделия из Германии XV в, XVII в. Данные сплавы характеризуется содержанием цинка около 27 %, олова (ок. 0,1%), свинца (ок. 0,4 %), микропримеси никеля и железа;

- в кластер 8 — изделия из Германии XVII–XVIII вв. Сплавы имеют в своем составе около 32 % цинка, олово (ок. 0,2 %), свинец (ок. 1 %), микропримеси железа;

- в кластер 9 — изделия из Германии XVIII–XIX вв. Металл имеет в составе около 36 % цинка, олово (ок. 0,01 %), свинец (ок. 1 %), содержание всех микропримесей крайне мало.

В кластер 5 вошли три исследованные матрицы печатей — М 2, М 4 и М 7 и одно изделие из Великобритании XIII–XIV вв. Данные сплавы имеют в своем составе около 10 % цинка, олово (ок. 3 %), свинец (ок. 11,5 %), микропримеси железа, сурьмы, мышьяка.

В кластер 6 вошла матрица печати М3, а также изделия из Великобритании XIII–XVIII вв., Франции XIV в., единичные изделия из Германии XVI в., Франции XIX в. Сплавы имеют в составе около 7,5 % цинка, олово (ок. 4 %), свинец (ок. 4 %), микропримеси железа, сурьмы, мышьяка.

В кластер 10 вошли две матрицы печатей М 5 и М 6. Изделия сопоставительной выборки в данный кластер не попали. Сплавы изделий этой группы характеризуются содержанием цинка около 25 %, олова (ок. 3 %), свинца (ок. 7 %), микропримесями железа, мышьяка, сурьмы.

Кластер 11 составила одна исследованная матрица М 1. Ее состав характеризуется содержанием цинка 20,8 %, олова 4,33 %, свинца 5,0 %, присутствуют микропримеси железа, никеля, мышьяка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Суммируя все результаты, полученные при сравнении микропримесей сплавов матриц печатей внутри основной выборки — печатей из коллекции Н.П. Лихачева, и сопоставление их с другими изделиями, можно высказать следующие предположения.

1. Согласно проведенному кластерному анализу данных микропримесей в составе основной и вспомогательной выборок, матрицы печатей М 2, М 4 и М 7 входят в кластер 5, в которых присутствуют предметы из Великобритании XIII–XIV вв. Вероятно, данные матрицы — самые ранние и могут быть отнесены к этому времени.

2. Матрица печати М 3 вошла в кластер 6 вместе с широким кругом изделий сопоставительной выборки, охватывающей XIII–XIX вв.

3. Сплавы матриц печатей М 1, М 5 и М 6, отнесенные по основному элементному составу к этапу поздней технологии (период после XVI в.), выделяются на фоне изделий сопоставительной выборки крайне высоким содержанием олова (2,26–4,33 %) и свинца (5,0–7,8 %) при содержании цинка 20,8–28,1 %. В то же время матрицы М 5 и М 6 близки по составу микропримесей между собой, а М 1 значительно от них отличается. Как правило, более чистые медно-цинковые сплавы используются для статусных, качественных изделий³⁵. Медно-цинковый сплав данных матриц с большим количеством олова и свинца может свидетельствовать о низкокачественном характере этих изделий, что позволяет предположить, что эти изделия являются копиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная оценка металла матриц печатей по основному элементному составу и по составу микропримесей позволила выявить как возможности, открывающиеся перед исследователями при использовании более точных измерений элементного состава, так и связанные с ними сложности. Оценка металла по основному составу разделила исследуемые матрицы на две крупные хронологические группы (до XVI в. и после XVI в.), в то время как исследование микропримесей разбило их на более мелкие подгруппы. Полученные естественно-научными методами данные коррелируют с датировками матриц, полученными на основе сфрагистического анализа. Матрицы М 1, М 5 и М 6, которые были на основании внешнего вида оборотной стороны определены как копии XVIII–XIX вв., попали в группу предметов позднего происхождения (после XVI в.), в отличие от матриц М 2, М 4 и М 7, подлинность которых не вызвала сомнений при анализе и описании. Таким образом, можно заключить, что предложенный метод позволяет более точно отделять друг от друга схожие по основному составу сплава изделия, что открывает новые перспективы в верификации и уточнении хронологии предмета.

³⁵ *Brownsword R. Medieval metalwork: an analytical study of copper-alloy objects. Historical Metallurgy. 2004. № 38. P. 84–105.*

Однако в ходе работ были выявлены и сложности использования данного подхода, связанные, в первую очередь, с необходимостью привлечения максимально широкого круга сопоставительных данных соответствующего географического, исторического и хронологического контекста. Относительно слабое развитие практики использования естественно-научных методов применительно к восточноевропейскому материалу затрудняет исследование специфики изготовления матриц печатей в этом регионе, так как отсутствует сопоставительная база. Вместе с тем, как было отмечено выше, восточноевропейская технология производства печатей и их матриц была родственна западноевропейской, поэтому использованная в настоящей статье методика может быть применима на польских и прочих восточноевропейских артефактах. Это подтверждает в частности сопоставление с данными исследований польской мелкой пластики, проведенных Гарбач-Клемпкой.

Информация о статье

Исследование выполнено при частичной поддержке РФФИ КОМФИ № 18-00-00429 (К) (гранты 18-00-00407 — в части проведения естественно-научных исследований матриц и статистического анализа экспериментальных результатов и литературных данных и 18-00-00292 — в части исторической атрибуции матриц) и частичной поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН — в части развития методики исследования металлических артефактов.

Авторы: Носова, Екатерина Игоревна — кандидат исторических наук, Санкт-Петербургский институт истории РАН, Санкт-Петербург, Россия, OrcID 0000-0002-9050-3239, e-mail: katerinanossova@gmail.com; Лобода, Анастасия Юрьевна — ведущий специалист, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия, OrcID 0000-0003-4926-1140, e-mail: lobodaau@mail.ru; Ретивов, Василий Михайлович — кандидат химических наук, руководитель, Курчатовский комплекс химических исследований, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия, OrcID 0000-0002-3649-2778, Researcher ID A-6077-2014, SPIN-код 5544-5600, e-mail: vasilii_retivov@mail.ru;

Терещенко, Елена Юрьевна — кандидат физико-математических наук, заместитель начальника, лаборатория естественно-научных методов в гуманитарных науках, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», старший научный сотрудник, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН, Москва, Россия, OrcID 0000-0001-5035-6978, Researcher ID A-8731-2014, SPIN-код 59117636, e-mail: elenatereschenko@yandex.ru;

Чернобахова, Елизавета Владимировна — специалист, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», OrcID 0000-0001-9820-667X, e-mail: elizaveta.chernobakhтова@gmail.com; Ващенко, Екатерина Сергеевна — заместитель руководителя, Курчатовский комплекс химических исследований, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия, OrcID 0000-0002-9921-4142, Researcher ID AАН-8598-2019, SPIN-код 6881-0722, e-mail: e_katerina2708@mail.ru;

Вебер, Дмитрий Иванович — кандидат исторических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, OrcID 0000-0002-6158-770, e-mail: d.veber@spbu.ru; Яцишина, Екатерина Борисовна — кандидат философских наук, заместитель директора по научной работе, начальник лаборатории естественно-научных методов в гуманитарных науках, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», OrcID 0000-0001-7652-7253, e-mail: Yatsishina_EB@nrcki.ru

Название: Особенности использования данных о микропримесном составе металла в атрибуции матриц средневековых печатей

Резюме: В статье рассматриваются перспективы разработки методики датировки матриц печатей на основе данных о составе сплавов. Материалом для проведения исследований послужили семь датированных матриц западноевропейских печатей из архива СПб ИИ РАН. Три (образцы М1, М5 и М6) из них являются копиями, выполненными в XVIII–XIX в., остальные четыре (М2, М3, М4, М7) предположительно аутентичны. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-вязанной плазмой (МС-ИСП) было определено, что все исследованные матрицы изготовлены из медных сплавов со зна-

чительными вариациями основных элементов сплава и примесей. Для определения хронологического контекста в качестве сопоставительной выборки были привлечены опубликованные данные о составе сплавов более 320 мелких литых изделий с точной хронологической привязкой: из Великобритании XIII–XVIII вв., из Германии XV–XIX вв.; из Франции — XIV–XIX вв.; из Польши — XIV–XVI вв. Статистический (кластерный) анализ элементного состава сплавов изучаемых матриц и изделий из сопоставительной выборки по основному составу (медь, цинк, свинец, олово) разделил все предметы на две крупные хронологические группы (до XVI в. и после XVI в.), в то время как исследование микропримесей разбило их на более мелкие подгруппы и позволило выделить характерные группы (кластеры) сплавов. Матрицы печатей M2, M4 и M7 входят в кластер, который включает самые ранние предметы из Великобритании XIII–XIV вв. Вероятно, данные матрицы могут быть отнесены к этому периоду. Матрица печати M3 вошла в кластер вместе с широким кругом изделий сопоставительной выборки, охватывающим XIII–XIX вв., следовательно, уточнение датировки по данной матрице выполнить невозможно. Матрицы печатей M1, M5 и M6, отнесенные по основному элементному составу к этапу поздней технологии (период после XVI в.), выделяются на фоне изделий сопоставительной выборки крайне высоким содержанием олова (2,26–4,33 %) и свинца (5,0–7,8 %) при содержании цинка 20,8–28,1 %. Поэтому, предположительно, эти изделия являются копиями периода Нового времени. Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что использование анализа состава сплавов имеет перспективы в решении проблемы верификации подлинности и уточнении хронологии предмета. Однако в ходе работ были выявлены также и сложности, связанные, в первую очередь, с необходимостью привлечения максимально широкого круга сопоставительных данных соответствующего географического, исторического и хронологического контекста.

Ключевые слова: сфрагистика, матрицы печатей, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный анализ, датировка

Литература, использованная в статье:

- Валк, Сигизмунд Натанович. Николай Петрович Лихачев // Вспомогательные исторические дисциплины. Ленинград: Наука, 1978. Вып. 9. С. 335–340.
- Вознесенская, Ирина Александровна. О поддельных печатях XVIII века: на материале судебных дел // Вспомогательные исторические дисциплины. Т. XXXV. 2016. С. 148–157.
- Климанов, Лев Григорьевич. «Византийские отражения» в сфрагистике: Коллекция металлических печатей 7–20 веков Н. П. Лихачева в Западноевропейской секции Архива СПб ФИРИ РАН. Санкт-Петербург: Алетей, 1999. 352 с.
- Климанов, Лев Григорьевич. Музейные взгляды и практика Н.П. Лихачева // Музеология — музееведение в начале XXI века: проблемы изучения и преподавания. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2009. С. 298–305.
- Климанов, Лев Григорьевич. Н. П. Лихачев: «Быть, чем только могу, полезным первенствующему ученому сословию» // Трагические судьбы: репрессированные ученые Академии наук СССР. Москва: Наука, 1995. С. 91–107.
- Климанов, Лев Григорьевич. Николай Петрович Лихачев — коллекционер «сказочного размаха» // Из коллекции академика Н. П. Лихачева: каталог выставки. Санкт-Петербург: Седа-С, 1993. С. 7–28.
- Климанов, Лев Григорьевич. Ученый и коллекционер, «известный всей России, еще более Европе» // Репрессированная наука. Ленинград: Наука, 1991. С. 424–453.
- Колмыков, Роман Павлович; Созинов, Сергей Анатольевич. Оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в археологии для анализа древних металлических изделий на основе меди // Успехи современного естествознания. Пенза: Издательский Дом «Академия Естествознания», 2016. № 11–2. С. 226–231.
- Лихачев, Николай Петрович. О подделке итальянских автографов / Пер. с франц. Л. Г. Климанова // Вспомогательные исторические дисциплины. 1990. Т. 21. С. 286–297.
- Медведев, Игорь Павлович. «Меня манят архивы пока я молод...» (малоизвестные страницы биографии Н. П. Лихачева) // Вспомогательные исторические дисциплины. Санкт-Петербург: Наука, 2005. Т. 29. С. 278–284.
- Шиббаев, Михаил Алексеевич. Н. П. Лихачев: Штрихи к портрету отечественного генеалога // Из истории Русского генеалогического общества: Сб. статей и материалов. Санкт-Петербург: Вирд, 2001. С. 56–62.
- Bayley, Justine; Dunworth, David; Paynter, Sarah. Centre for archaeology guidelines. Archaeometallurgy. 2001. Vol. 1. 32 p.

- Blades, Nigel William.* Copper Alloys from English Archaeological Sites 400–1600 AD: an Analytical Study Using ICP-AES. Department of Geology, Royal Holloway University of London, London. 1995. P. 170–171.
- Blanc-Riehl, Clément; Vilain, Ambre; Faisant, Etienne.* Les matrices de sceau des petites chancelleries de Bourgogne et de Bretagne // *Revue française d'héraldique et de sigillographie*. T. 77–79. 2007–2009. P. 109–121.
- Blanc-Riehl, Clément.* Les matrices des sceaux dites du concordat de 1516 // *Revue Française d'Héraldique et de Sigillographie*. 2016. T. 86. P. 109.
- Borgarit, David, Thomas, Nicolas.* Ancient brasses: misconceptions and new insights // *Archaeometallurgy in Europe III: Proceedings of the 3rd International Conference, Deutsches Bergbau-Museum Bochum, June 29 – July 1, 2011*. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum, 2015. P. 255–262.
- Borgarit, David, Thomas, Nicolas.* Late medieval copper alloying practices: a view from a Parisian workshop of the 14th century AD // *Journal of Archaeological Science*. 2012. № 39. P. 3052–3070.
- Brownsword, Roger.* Medieval metalwork: an analytical study of copper-alloy objects // *Historical Metallurgy*. 2004. № 38. P. 84–105.
- Delgrange, Dominique.* Matrices de sceaux: copies, imitations, faux ou pastiches // *Pourquoi les sceaux? La sigillographie, nouvel enjeu de l'histoire de l'art*. Ed. by M. Gil and J.-L. Chassel. Villeneuve d'Ascq, University of Lille 3 Publ., 2011. P. 61–92.
- Delgrange, Dominique.* Pour une typologie des matrices, d'après les prises et appendices de suspension // *Revue française d'héraldique et de de sigillographie*. 2016. Vol. 86. P. 83–96.
- Demay, Germain.* La paléographie des sceaux. Paris: Imprimerie Nationale, 1881. 73 p.
- Diederich, Toni.* Mittelalterliche Siegelstempel des Rheinlandes. Beobachtungen und Schlußfolgerungen // *Mittelalterliche seglstamper i Norden*. Eds. M. Andersen and G. Tegnér. Roskilde: Roskilde Museums Publ., 2002. P. 107–128.
- Diederich, Toni.* Siegeldatierung nach der Schrift — Möglichkeiten und Grenzen // *Herold-Jahrbuch*. 2015. Bd. 20. P. 33–72.
- Dungworth, David.* Analysis of post-medieval lead-tin alloy, copper alloy and glass artefacts from Southwark, London. Centre for Archaeology. Report 64. English Heritage. 2002.
- Dungworth, David.* Evidence for Medieval and Post Medieval Copper Alloy Working at Guildhall Yard London. Centre for Archaeology. Report 78. English Heritage. 2003.
- Garbacz-Klempka, Aldona, Kwak, Zofia, Perek, Malgorzata, Starski, Michal.* The Metallographic Characterization of Metal Artefacts Based Late Medieval Examples // *Archives of Foundry Engineering*. 2015. Vol. 15. Iss. 4. P. 29–34.
- Giaccai, Jennifer, Lauffenburger, Julie, Bouton, Ann.* Copper Alloys Used in Barye's Hunt Scenes in the Surtout de Table of the Duc d'Orleans // *Materials Issues in Art and Archaeology VIII*. 2008. Vol. 1047. P. 233–242.
- Hlebionek, Marcin.* Standardy międzynarodowe w archiwalnym opisie materiałów sfragistycznych. Przykład francuskiej włoskiej // *Toruńskie konfrontacje archiwalne. Archiwistyka między różnorodnością a standaryzacją*. Red. Chorążyczewski W., Rosa A. Toruń 2013. T. 3. S. 219–249.
- Janowski, Andrzej.* Średniowieczny typariusz z Wolina. Przyczynek do statusu społecznego szewcy w małym mieście // *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*. 2013. Vol. 61. No. 3. S. 453–462.
- Karpacz, Artur.* Typariusz pieczętny z dawnego kościoła Pw. Św. Katarzyny Aleksandryjskiej w Krzeszowie a przestrzeń wiejskiej świątyni // *Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ Nauki Społeczne*, 2014. Nr. 2 (9). S. 183–209.
- Menéndez, Pidal.* Le deuxième sceau de majesté de Charles II de Navarre. Histoire d'une matrice deux fois gravée // *Revue Française d'Héraldique et de Sigillographie*. 1994. Vol. 64. P. 195–203.
- Mitchiner, Michael, Mortimer, Catherine., Pollard, A. M.* Nuremberg and its Jetons, c. 1475 to 1888: Chemical Compositions of the Alloys / *The Numismatic Chronicle* (1966–). 1987. Vol. 147. P. 114–155.
- Nieus, Jean-François.* L'héritage des matrices de sceaux princiers au XIIIe siècle, entre conscience lignagère et discours politique // *Pourquoi les sceaux? La sigillographie, nouvel enjeu de l'histoire de l'art*. Lille: Publications de l'Institut de recherches historiques du Septentrion, 2011. P. 217–240.
- Nosova, Ekaterina Igorevna.* West European seal matrices from collection of Nicolay Likhachev // *Вестник Санкт-Петербургского университета. История*. 2017. Vol. 62. No. 2. P. 267–276.
- Pollard, Mark, Heron, Carl.* Archaeological chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2008. 438 p.

Information about the article

This work was partially supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS and Russian Foundation of Basic Research in frame of the Project No. 18-00-00429 (K) (grants 18-00-00407 and 18-00-00292).

Authors: Nosova, Ekaterina Igorevna — PhD in History, St.Petersburg Institute of History of the Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia, OrcID 0000-0002-9050-3239, e-mail: katerinanossova@gmail.com; Loboda, Anastasia Yuryevna — leading specialist, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, OrcID 0000-0003-4926-1140, e-mail: lobodaau@mail.ru;

Retivov, Vasily Mikhailovich — PhD in chemistry, Head, Kurchatov Chemical Research Complex, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, OrcID 0000-0002-3649-2778, Researcher ID A-6077-2014, SPIN-код 5544-5600, e-mail: vasilii_retivov@mail.ru;

Tereschenko, Elena Yurievna — PhD in Physics, deputy head of laboratory, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, senior scientist A.V. Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and photonics” Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, OrcID 0000-0001-5035-6978, Researcher ID A-8731-2014, SPIN-код 5911-7636, e-mail: elenatereschenko@yandex.ru;

Chernobakhtova, Elizaveta Vladimirovna — specialist, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, OrcID 0000-0001-9820-667X, e-mail: elizaveta.chernobakhtova@gmail.com;

Vashchenkova, Ekaterina Sergeevna — Deputy Head of the Kurchatov Chemical Research Complex, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, OrcID 0000-0002-9921-4142, Researcher ID AAH-8598-2019, SPIN-код 6881-0722, e-mail: e_katerina2708@mail.ru;

Veber, Dmitrii Ivanovitch — PhD in History, assistant professor, St.Petersburg State University, Institute of History, St Petersburg, Russia, OrcID 0000-0002-6158-7701, e-mail: d.veber@spbu.ru;

Yatsishina, Ekaterina Borisovna — PhD in Philology, vice-director, National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, OrcID 0000-0001-7652-7253, e-mail: Yatsishina_EB@nrcki.ru.

Title: The special aspects of the data use on the trace elements composition in alloys for the attribution of medieval seals matrices

Summary: The article discusses the potential of the method of seal matrix dating based on analysis of alloy compositions. Seven dated seal matrices of Western European seals from the St. Petersburg Institute of History, Russian Academy of Sciences, served as the material for the research. Three of them (samples M1, M5 and M6) are copies made in the 18th–19th centuries, the other four (M2, M3, M4, M7) are presumably authentic. It was determined by inductive-plasma mass spectrometry (ICP-MS) that all studied stamps-matrixes were made of copper alloys with significant variations of the basic components and trace elements. In order to set the chronological context, we used published data on the composition of alloys of more than 320 small cast products with an exact chronological reference: from Great Britain (13th–18th), Germany (15th–19th), France (14th–19th), Poland (14th–16th). The joint statistical cluster analysis of the alloys elemental composition was made for both the seal matrices and comparative items collection. As a results, all objects were separated based on the concentration of the basic elements (copper, zinc, lead, tin) into two large chronological groups (up to and after the 16th century), whereas the analysis of the micro- and trace impurities concentrations allowed us divided them into smaller subgroups and allocated characteristic clusters of alloys: The seal matrices M2, M4 and M7 are included in cluster with earliest items from Great Britain 13th–14th centuries. Probably, these matrices can be attributed to this period. The seal matrix M3 is associated in cluster with wide range comparative items, corresponding to the XIII–XIX centuries, therefore, the refinement of the dating of this matrix can not be done. The seal matrices M1, M5 and M6, classified based to the basic elemental composition as the latest technologies (period after the XVI century), are stood out among the comparative items due to extremely high concentration of Sn (2.26–4.33 %) and Pb (5.0–7.8 %) along with Zn content being in the range 20.8–28.1 %. Therefore, presumably, these products are copies of the period of the New time. The study allows to conclude that use of the analysis of alloys is the perspective instrument for verification of authenticity and chronology of an object. However, there were also revealed some difficulties provoked by lack of comparative data of the corresponding geographical, historical and chronological context.

Keywords: Sphragistics, matrices, inductively coupled plasma mass spectrometry, X-ray fluorescence analysis, dating

References:

Bayley, Justine, Dunworth, David, Paynter, Sarah. *Centre for archaeology guidelines*. Archaeometallurgy. 2001. Vol. 1. 32 p.

- Blades, Nigel William. *Copper Alloys from English Archaeological Sites 400–1600 AD: an Analytical Study Using ICP-AES*. Department of Geology, Royal Holloway University of London, London. 1995. Pp. 170–171.
- Blanc-Riehl, Clément. Les matrices des sceaux dites du concordat de 1516 [The matrices of the seals known as the concordat of 1516], in *Revue Française d'Héraldique et de Sigillographie*. 2016. T. 86. P. 109. (in French).
- Borgarit, David, Thomas, Nicolas. Ancient brasses: misconceptions and new insights, in: *Archaeometallurgy in Europe III: Proceedings of the 3rd International Conference*, Deutsches Bergbau-Museum Bochum, June 29 – July 1, 2011. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum, 2015. Pp. 255–262.
- Borgarit, David, Thomas, Nicolas. Late medieval copper alloying practices: a view from a Parisian workshop of the 14th century AD, in *Journal of Archaeological Science*. 2012. № 39. Pp. 3052–3070.
- Brownsword, Roger. Medieval metalwork: an analytical study of copper-alloy objects, in *Historical Metallurgy*. 2004. № 38. Pp. 84–105.
- Clément Blanc-Riehl, Ambre Vilain, Etienne. Faisant Les matrices de sceau des petites chancelleries de Bourgogne et de Bretagne [Making the seal matrices of the small chancelleries of Burgundy and Brittany], in *Revue française d'héraldique et de sigillographie*, 2007–2009. Vol. 77–79. Pp. 109–121. (in French).
- Delgrange D. Pour une typologie des matrices, d'après les prises et appendices de suspension, in *Revue française d'héraldique et de de sigillographie*. 2016. Vol. 86. Pp. 83–96. (in French).
- Delgrange Dominique. Matrices de sceaux: copies, imitations, faux ou pastiches [Seal matrices: copies, imitations, fakes or pastiches], in *Pourquoi les sceaux? La sigillographie, nouvel enjeu de l'histoire de l'art*. Ed. by M. Gil and J.-L. Chassel. Villeneuve d'Ascq, University of Lille 3 Publ., 2011. Pp. 61–92. (in French).
- Demay, Germain. *La paléographie des sceaux [The palaeography of the seals]*. Paris: Imprimerie Nationale, 1881. 73 p. (in French)
- Diederich, Toni. Mittelalterliche Siegelstempel des Rheinlandes. Beobachtungen und Schlußfolgerungen [Medieval seal stamps of the Rhineland. Observations and Conclusions], in *Mittelalterliche seglstamper i Norden*. Ed. by M. Andersen and G. Tegnér. Roskilde: Roskilde Museums Publ., 2002. Pp. 107–128. (in German).
- Diederich, Toni. Siegeldatierung nach der Schrift – Möglichkeiten und Grenzen [Seal dating according to the font — possibilities and limits], in *Herold-Jahrbuch*. 2015. Bd. 20. Pp. 33–72. (in German).
- Dungworth, David. *Analysis of post-medieval lead-tin alloy, copper alloy and glass artefacts from Southwark*. London. Centre for Archaeology. Report 64. English Heritage. 2002.
- Dungworth, David. *Evidence for Medieval and Post Medieval Copper Alloy Working at Guildhall Yard*. London. Centre for Archaeology. Report 78. English Heritage. 2003.
- Garbacz-Klempka, Aldona, Kwak, Zofia, Perek, Malgorzata, Starski, Michal. The Metallographic Characterization of Metal Artefacts Based Late Medieval Examples, in *Archives of Foundry Engineering*. 2015. Vol. 15. Iss. 4. Pp. 29–34.
- Giaccai, Jennifer, Lauffenburger, Julie, Bouton, Ann. Copper Alloys Used in Barye's Hunt Scenes in the Surtout de Table of the Duc d'Orleans, in *Materials Issues in Art and Archaeology VIII*. 2008. Vol. 1047. Pp. 233–242.
- Hlebionek, Marcin. Standardy międzynarodowe w archiwalnym opisie materiałów sfragistycznych. Przykład francuskiej włoski, in *Toruńskie konfrontacje archiwalne. Archiwistyka między różnorodnością a standaryzacją*. Red. Chorążyczewski W., Rosa A. Toruń 2013, T. 3. Pp. 219–249.
- Janowski, Andrzej. Średniowieczny typariusz z Wolina. Przyczynek do statusu społecznego szewcy w małym mieście, *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*. 2013. Vol. 61, No. 3. Pp. 453–462. (in Polish).
- Karpacz, Artur. Typariusz pieczętny z dawnego kościoła Pw. Św. Katarzyny Aleksandryjskiej w Krzeszowie a przestrzeń wiejskiej świątyni, *Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ Nauki Społeczne*, 2014. Nr. 2 (9). Pp. 183–209. (in Polish).
- Klimanov, Lev Grigoryevich. «Vizantijskie otrazheniya» v sfragistike: Kollekcija metallicheskih pechatей 7–20 vekov N. P. Likhacheva v Zapadnoevropejskoj sekcii Arhiva SPb FIRI RAN [«Byzantine reflections» in sphragistics: Collection of metal seals 7–20 centuries of N.P. Likhachev in Western European section of the Archive of St. Petersburg Filial of Institute of Russian history]. St. Petersburg, Aletejya, 1999, 352 p. (in Russian).
- Klimanov, Lev Grigoryevich. Muzeinyye vzglyady i praktika N.P. Likhacheva [N.P. Likhachev's museum views and practice], in *Muzeologiya — muzejevedeniye v nachale XX veka: problemy izucheniya i prepodavaniya*. Saint. Petersburg: Saint Petersburg state university Publ., 2009. Pp. 298–305. (in Russian).

- Klimanov, Lev Grigoryevich. N. P. Likhachev: «Byt' chem tolko mogu poleznym pervenstvuyushchemu uchenomu sosloviyu» [N. P. Likhachev: "To be more than I can, be useful to the leading research class"], in *Tragicheskiye sudby: repressirovannyye uchenyye Akademii nauk SSSR*. Moscow: Nauka Publ., 1995. Pp. 91–10. (in Russian).
- Klimanov, Lev Grigoryevich. Nikolay Petrovich Likhachev — kollektzioner «skazochnogo razmakha» [Nikolay Petrovich Likhachev - collector of "fairy-tale scope"], in *Iz kolleksii akademika N. P. Likhacheva: katalog vystavki*. Saint Petersburg: Seda-S Publ., 1993. Pp. 7–28. (in Russian).
- Klimanov, Lev Grigoryevich. Uchenyy i kollektzioner. «Izvestnyy vsey Rossii. eshche bolee Evrope» [Scientist and collector. "Good known in Russia. even more so in Europe"], in *Repressirovannaya nauka*. Leningrad: Nauka Publ., 1991. Pp. 424–453. (in Russian).
- Kolmykov, Roman Pavlovich; Sozinov, Sergej Anatolyevich. Optiko-emissionnaya spektrometriya s induktivno-svyazannoy plazmoy v arheologii dlya analiza drevnikh metallicheskich izdeliya na osnove medi [Optical emission spectrometry with inductively coupled plasma in archeology for analysis of ancient metal based on copper advances in current natural sciences], in *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. Penza: Izdatelskiy Dom «Akademiya Estestvoznaniya» Publ., 2016. № 11–2. Pp. 226–231. (in Russian).
- Lihachev, Nikolay Petrovich. O poddelke italianskikh avtografov [About the forging of Italian autographs], in *Vspomogatelnyye istoricheskiye distsipliny*. 1990. № 21. Pp. 286–297. (in Russian).
- Medvedev, Igor' Pavlovich. Menya manyat arkhivy poka ya molod...» (maloizvestnyye stranitsy biografii N. P. Likhacheva) ["I am attracted by the archives while I am young..." (not enough known pages of Likhachev's biography)], in *Vspomogatelnyye istoricheskiye distsipliny*. Saint Petersburg: Nauka Publ. 2005. № 29. Pp. 278–284. (in Russian).
- Menéndez, Pidal, Faustino. Le deuxième sceau de majesté de Charles II de Navarre. Histoire d'une matrice deux fois regravée, in *Revue Française d'Héraldique et de Sigillographie*. 1994. Vol. 64. Pp. 195–203. (in French).
- Mitchiner, Michael, Mortimer, Catherine., Pollard, A. M. Nuremberg and its Jetons, c. 1475 to 1888: Chemical Compositions of the Alloys, in *The Numismatic Chronicle*. 1987. Vol. 147. Pp. 114–155.
- Nieus, Jean-François. L'hérédité des matrices de sceaux princiers au XII^e siècle, entre conscience lignagère et discours politique [The heredity of the matrices of princely seals in the 12th century, between lineage conscience and political discourse], in *Pourquoi les sceaux? La sigillographie, nouvel enjeu de l'histoire de l'art*. Lille: Publications de l'Institut de recherches historiques du Septentrion. Pp. 217–240. (in French).
- Nosova E.I. West european seal matrices from collection of Nicolay Likhachev, in *Vestnik of Saint Petersburg University. History*. 2017. Vol. 62. No. 2. Pp. 267–276.
- Pollard, Mark, Heron, Carl. *Archaeological chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2008. 438 p.
- Roman, Josef. *Manuel de sigillographie française* [The French sigillography manual]. Paris: Librairie des archives naturelles et de la société de l'école des chartes, 1912. vii+401 p. (in French).
- Shibaev Mihail Alekseevich. N. P. Likhachev: shtrikhi k portretu otechestvennogo genealoga [Likhachev: strokes to the portrait of the Russian genealogist], in *Iz istorii Russkogo genealogicheskogo obshchestva: Sbornik statey i materialov*. Saint Petersburg: Vird Publ., 2001. Pp. 56–62. (in Russian).
- Valk, Sigizmund Natanovich. Nikolay Petrovich Likhachev, in *Vspomogatelnyye istoricheskiye distsipliny*. Leningrad: Nauka Publ., 1978. Vol. 9. Pp. 335–340. (in Russian).
- Voznesenskaya Irina Aleksandrovna. O poddel'nyh pechatyah XVIII veka: na materiale sudebnykh del [About counterfeit stamps of the 18th century: on the judgement papers], in *Vspomogatel'nye istoricheskie distsipliny* [Auxiliary historical disciplines]. 2016. Vol. XXXV. Pp. 148–157. (in Russian).