

Vaško antspaudų sudėties tyrimai

Birutė Giedraitienė

Lietuvos mokslų akademijos biblioteka

Ižanga.

Lietuvos mokslų akademijos bibliotekos Rankraščių skyriuje (toliau LMAB RS) saugomų rankraštinųjų dokumentų, apimančių laikotarpį nuo XI iki XX a., yra apie 260 000 saugojimo vienetų. Dokumentai rašyti popieriuje ir pergamente. Skyriaus saugyklose saugomų pergamentų kolekcija yra viena iš didžiausių Baltijos šalyse (1412 vienetų).

Pergamentais priimta vadinti dokumentus, rašytus specialiai išdirbtoje jaunų gyvulėlių (veršiukų, ėriukų, ožiukų) odoje. Pergamento pavadinimas yra kilęs nuo Mažosios Azijos miesto – Pergamo – vardo, kur jis pirmą kartą buvo pagamintas. Pirmoji užuomina apie dokumentą, parašytą ant odos Egipte, siekia net 2700–2500 metus prieš Kristų¹.

Norint patvirtinti dokumento tikrumą bei teisėtumą, apsaugoti jį teisiškai, dokumentus imta antspauduoti. Seniausi antspaudai atsirado Rytų kraštuose 3-ame tūkstantmetyje prieš Kristų. Vakarų Europoje antspaudai pradėti naudoti V–VI a.

Antspaudams gaminti skirtingais laikais buvo naudojamos įvairios medžiagos: molis, metalai (švinas, auksas, sidabras), įvairios sudėties masė, kurios pagrindą sudaro bičių vaškas, smalka, vadinamasis lakas, nerauginta miltų tešla ir kt. XVII a. naudoti vadinamieji „rūkyti“ antspaudai. Šio tipo antspaudais buvo antspauduojami popieriuje rašyti dokumentai. Tam tikslui metalinė ar akmeninė matrica (spaudas) buvo palaikoma liepsnoje, po to su nusėdusiais ant jos suodžiais dedama ant popieriaus². Šiais laikais dokumentai antspauduojami įvairios sudėties dažais, kurių pagrindas yra sintetiniai dažikliai.

LMAB RS saugomuose rankraštiniuose dokumentuose galima atrasti daugumą iš paminėtų antspaudų tipų. Šio darbo tikslas yra pažvelgti į vieno tipo, t. y. antspaudų, kurių pagrindas yra bičių vaškas, medžiaginę sudėtį.

Literatūros apžvalga.

Vaškas. Bičių vaškas yra seniai žmonijos istorijoje žinoma ir plačiai naudojama medžiaga.

Lietuvoje bičių vaško gavyba taip pat žinoma nuo seniausių laikų. Prekiaujama vašku buvo jau nuo XIII a., ir tai buvo svarbi prekė vidaus ir užsienio rinkoje. Vašką rinko valstiečiai drevininkai ir pardavinėjo akmenimis (1 akmuo – 14, 618 kg). Supirktas vaškas buvo spaudžiamas į didesnius gabalus ir vežamas į apdirbimo įmones. Ten jis buvo lydomas, skaidrinamas ir formuojamas norimo dydžio gabalais.

¹ KARBOVSKA-BERENT, J. ; ir STRZELCZYK, A. *The Role of Streptomyces in the Biodeterioration of Historic Parchment*. Toruń, 2000, p. 8.

² КАМЕНЦЕВА, Е. И.; и УСТИГОВ, Н. В. *Русская сфрагистика и геральдика*. Москва, 1974, p. 45.

Istorikams žinoma, kad XV a. Lietuvoje valstiečiai duoklę feodalui mokėdavo ir vašku³.

Taigi Lietuvai bičių vaško įsivežti iš kitų šalių nereikėjo, todėl galima daryti prielaidą, kad vaško antspaudai buvo gaminami iš vietinės žaliavos.

Bičių vaškas – tai gyvūninės kilmės amorfinė medžiaga. Ją sudaro šių pagrindinių medžiagų mišinys: 67% įvairūs esteriai (35% monoesteriai, 14% diesteriai, 3% triesteriai, 4% hidroksi monoesteriai, 8% hidroksi poliesteriai, 1% rūgščių esteriai, 2% rūgščių poliesteriai), 14% angliavandeniliai, 12% laisvos rūgštys, 1% laisvi alkoholiai ir 6% neidentifikuoti junginiai.

Vaşko antspaudų masės sudėtis. Vaško antspaudai dokumentuose domina įvairių mokslo sričių tyrėjus bei dokumentų restauratorius. Ankstyvaisiais viduramžiais antspaudai buvo gaminami iš gryno vaško⁴. Vėliau, norint jiems suteikti tam tikrų savybių (mechaninį bei terminį atsparumą, elastingumą, atsparumą mikroorganizmams ar vabzdžiams, pageidaujamą estetinį vaizdą), pradėta dėti ir kitų medžiagų.

Pirmoji išlikusi vaško antspaudų receptūra randama viduramžių teologo Konrado iš Muro (Conradus de Mure) veikale *Summa de Arte Probandi*, išleistame 1275/6 metais. Knygoje rašoma: antspaudai tebus iš gryno vaško arba iš vaško ir gerai išvalytų sakų⁵. Receptų, kaip buvo gaminami vaško antspaudai, pateikia ir daugelis vėliau skelbusių savo publikacijas autorių.

Žinoma lenkų vaško antspaudų tyrėja E. Jablonska⁶ savo straipsnyje aptaria vaško antspaudų sudėtį, gaminimo techniką bei jų sunykimo priežastis. Autorė, remdamasi kitų tyrėjų skelbta medžiaga, pažymi, kad antspaudų gamyboje be pagrindinės medžiagos – bičių vaško – buvo dedama spygliuočių sakų, terpentino, riebalų (augalinių – saulėgrąžų ar linų sėmenų aliejaus; gyvulinių – sviesto), nedidelis kiekis tešlos, kreidos, gipso, pelenų, žemės. Nuo XII a. pirmos pusės į antspaudų masę pradėta dėti pigmentų (cinoberio, suriko, vario žaliojo, medžio anglies ar kaulų suodžių), norint išgauti pageidaujamą antspaudų spalvą.

Ta pati autorė kitoje publikacijoje⁷ pateikia įvairiuose literatūros šaltiniuose minimas vaško antspaudų masės sudėtines dalis. Be anksčiau išvardytų medžiagų čia dar minima kanifolija bei medus. Publikacijoje, su nuorodomis į literatūros šaltinius, pateikiama ir keletas antspaudų masės receptūrų.

Keletą Lietuvos kaimynų kraštuose naudotų vaško antspaudų gaminimo receptų pateikia istorikas, sfragistikos specialistas dr. Edmundas Rimša⁸. Minimos tos pačios medžiagos: bičių vaškas, sakai, terpentinas, linų sėmenų aliejus, įvairūs pigmentai.

3 *Lietuviškoji tarybinė enciklopedija*. Vilnius, 1984, t. 12, p. 109.

4 RIMŠA, E. *Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės miestų antspaudai*. Vilnius, 1999, p. 44.

5 http://www.pszczelarskaoficyna.pl/pages/publikacje_04.htm

6 JABŁOŃSKA, E. Zniszczenia i rekonstrukcje pieczęci woskowych. In *Ochrona zabytków*. Warsaw, 1997, Nr. 4, p. 336–349.

7 IDEM. Ergänzung von Fehlstellen in Wachsiegeln. In *Papers theof Conference on Book and Paper Conservation held in Budapest, 4–7 September 1990*. Budapest, 1992, p. 309–325.

8 RIMŠA, E. *Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės miestų antspaudai*. Vilnius, 1999, p. 44–46.

Lenkų mokslininko S. K. Kučinskio⁹ darbe užrašyta tokia antspaudų masės receptūra:

- 4 svarai bičių vaško,
- ½ svaro linų aliejaus,
- ¼ svaro saku,
- ¾ svaro pigmento.

E. Rimša teigia, kad apie Lietuvos institucijų raštinėse naudoto vaško sudėtį literatūros šaltiniuose duomenų rasti nepavyko¹⁰. Tikėtina, kad Lietuvoje gamintų antspaudų masės sudėtis galėjo būti panaši į naudotą artimiausių kaimynų, kadangi technologijos plisdavo nepaisydamos valstybių sienų.

Antspaudų ir jų kiautų sudėties tyrimai.

Tyrimams parinkta 10 antspaudų iš LMAB RS fondo. Dokumentų, kuriuos tvirtina šie antspaudai, parašymo laikotarpis apima XV–XVIII a. Antspaudus parinko E. Rimša ir LMAB RS vedėja R. Cicėnienė. Atrenkant, orientuotasi į seniausius Lietuvos valstybės, bažnyčios ir aukščiausių valstybės dignitorių bei miestų antspaudų egzempliorius, išlikusius Lietuvos MA bibliotekoje. Kiti kriterijai: antspaudų vaško spalva (raudona, žalia), kiautų vaškas (išakijęs baltas, atrodantis natūraliai) ir pagaliau raudono vaško išoriniai skirtumai: seniausiuose antspauduose primenantis natūralų vašką, vėliau riebaluotas, po to nepaprastai kietas, primenantis laką.

Tyrimų metodai ir prietaisai. Tyrimai atlikti Aplinkos apsaugos agentūros Aplinkos tyrimų departamente.

1. Organiniai struktūriniai vienetai mėginiuose nustatyti Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometrijos metodu (toliau FTIR tyrimas). Prietaisas – *Spectrum One FT-IR Spectrometer*, firma – *Perkin Elmer*.

2. Sunkiųjų metalų kokybinė ir kiekybinė analizė mėginiuose atlikta atominės absorbcijos spektrometrijos metodu (toliau AAS tyrimas). Prietaisai – optinės emisijos spektrometras *Optima 2000 DV* ir atominės absorbcijos spektrometras *AAAnalyst 800*, firma – *Perkin Elmer*.

3. Gyvsidabrio kokybinis ir kiekybinis nustatymas mėginiuose atliktas atominės fluorescencijos spektrometrijos metodu (toliau AFS tyrimas). Prietaisas – gyvsidabrio analizatorius *PS Analytical LTD*, Didžioji Britanija.

4. Elementinės mėginių sudėties tyrimas atliktas rentgeno spindulių energijos dispersinės spektrometrijos metodu (toliau SEM/EDS tyrimas). Prietaisas – skenuojantis elektroninis mikroskopas *EVO 50* su analizatoriumi *INCA_x – sight*, Didžioji Britanija.

⁹ *Pieczczęcie książąt mazowieckich*. Stefan Krzysztof Kuczyński; Polska Akademia Nauk. Instytut Historii. Wrocław etc.: Ossolineum, 1978, p. 90.

RIMŠA, E. *Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės miestų antspaudai*, p. 44.

¹⁰ *Ibid.*

Tyrimai.1 lentelė. **Dokumentų su tirtais antspaudais apibūdinimas ir tyrimo objektas.**

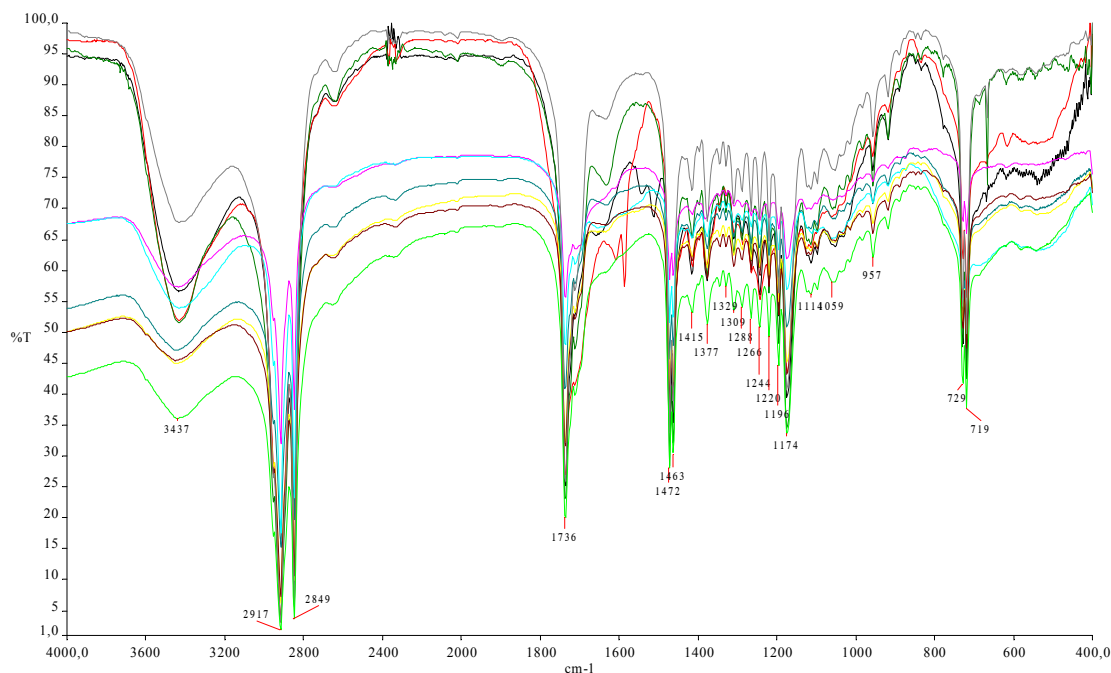
Eil. Nr.	Signatūra LMAB RS	Dokumento pavadinimas	Data, parašymo vieta	Antspaudai	Tyrimo objektas
1.	F 6-10	Kunigaikščio Žygimanto Kęstutaičio privilegija	1411 11 11, Geranainys	Ankstyviausias išlikęs Lietuvos valdovo raudono vaško antspaudas LMAB RS fonde	Antspaudas ir kiautas
2.	F 1-16	Didžiojo kunigaikščio Kazimiero privilegija	1440 11 18, Trakai	XV a. vidurio Lietuvos valdovo raudono vaško antspaudas	Antspaudas ir kiautas
3.	F 6-69	Vilniaus vyskupo Alberto Taboro raštas	1495 07 21, Vilnius	XV a. pab. bažnyčios raštinės raudono vaško antspaudas	Kiautas
4.	F 6-85	Didžiojo kunigaikščio Aleksandro privilegija	1503 08 17, Vilnius	Pirmasis ir seniausias išlikęs Lietuvos valstybės didysis raudono vaško antspaudas	Antspaudas ir kiautas
5.	F 3-81	Kauno magistrato raštas Vilniaus vyskupui Albertui Radvilai	1515 07 05, Kaunas	Ankstyviausias miesto raštinės žalio vaško antspaudas, išlikęs LMAB RS	Antspaudas ir kiautas
6.	F 6-141	Vilniaus vaivados Alberto Goštauto raštas	1529 09 17, Vilnius	Iš 5 prikabinėtų tirtas 5-asis Jono Skinderio žalio vaško antspaudas	Antspaudas
7.	F 1-180	Lenkijos karaliaus ir Lietuvos didžiojo kunigaikščio Žygimanto Augusto privilegija	1572 05 04, Varšuva	XVI a. antrosios pusės Lietuvos valstybės mažasis raudono vaško antspaudas	Antspaudas ir kiautas
8.	F 16-202, dok. 234	Išrašas iš Lietuvos Metrikos su valdovo Zigmanto Vazos parašu	1591 12 02, Janovas	XVI a. pab. Lietuvos valstybės didysis raudono riebaluoto vaško antspaudas	Antspaudas
9.	F 5-79	Lenkijos karaliaus ir Lietuvos didžiojo kunigaikščio Stanislovo Augusto privilegija	1779 09 16, Varšuva	Paskutinis Lietuvos valstybės mažasis kieto raudono vaško antspaudas skardinėje dėžutėje	Antspaudas
10.	F 1-594	Lenkijos karaliaus ir Lietuvos didžiojo kunigaikščio Stanislovo Augusto raštas	1783 02 19, Varšuva	Paskutinis Lietuvos valstybės mažasis kieto raudono vaško antspaudas medinėje dėžutėje	Antspaudas

FTIR tyrimas. FTIR tyrimais nustatomi organinių medžiagų galimi struktūriniai vienetai tiriamuose mėginiuose. Tyrimo metu užrašyti 1 lentelėje išvardytų istorinių dokumentų antspaudų ir kiautų bei šiuolaikinio vaško mėginių FTIR spektrai (tabletės su KBr forma). Išanalizavus šiuos spektrus, matyti, kad jie yra praktiškai identiški. Ypač tai akivaizdu spektro srityje $1400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Šiam teiginiui pailustruoti 1 pav. pateikti dešimties atsitiktinai parinktų antspaudų ir kiautų mėginių FTIR spektrai. Toks spektrų sutapimas yra patikimas įrodymas, kad visus mėginius sudaro ta pati medžiaga ar jų mišinys. Visiems tirtiems antspaudų bei jų kiautų mėginiams būdingos šios struktūrinės grupės:

- alkilo grupė – stambiamolekulinė kristalinė medžiaga,
- alifatinių karboninių rūgščių esteriai,
- karbonilinis junginys – esteris arba ketonas,
- alifatinis karbonilinis junginys su ilga [C atomų] grandine,
- hidroksilo grupė.

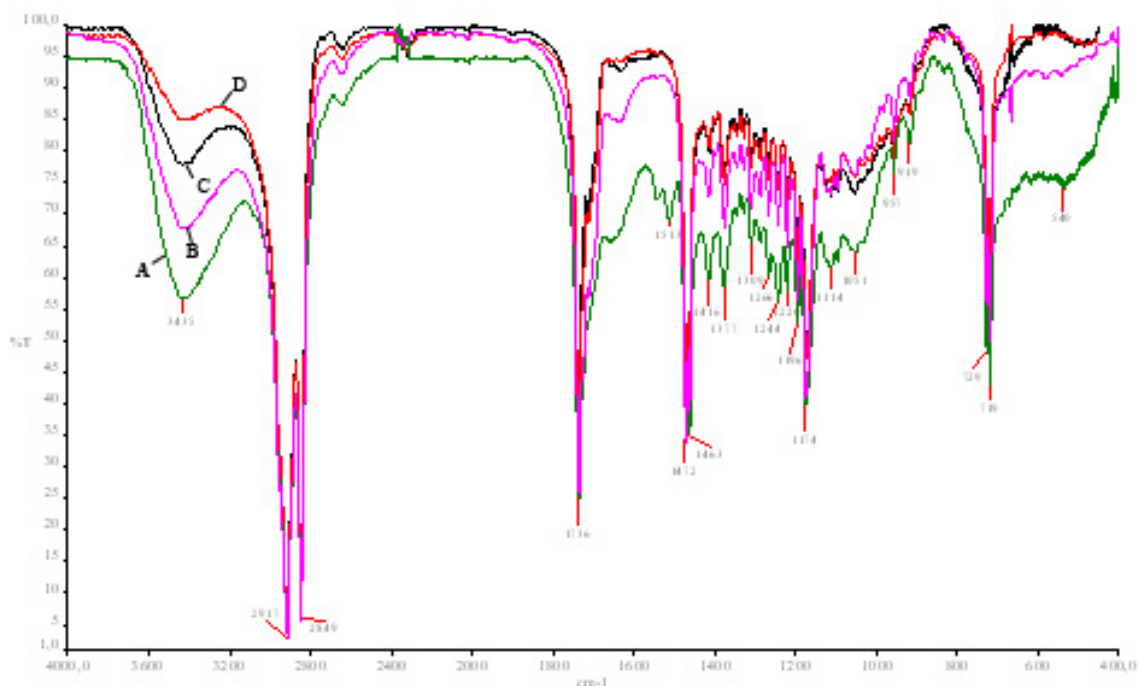
Šių būdingų struktūrinių grupių analizė liudija, kad tirtus mėginius sudaro būtent bičių vaškas.

Minimalūs laidumo intensyvumo skirtumai atskiruose mėginiuose atsiranda dėl nevienodo KBr tabletės storio ir jai paimto mėginio kiekio. Užrašytuose FTIR spektruose ženkliu skiriasi O-H (drėgmė, kristalizacinis vanduo arba hidroksilo grupė) signalai (3437 cm^{-1}), o tai leidžia manyti, kad drėgmės kiekis atskirų antspaudų bei jų kiautų mėginiuose yra nevienodas.



1 pav. Atsitiktinai parinktų antspaudų ir jų kiautų mėginių FTIR spektrai.

Vaškas apibūdinamas kaip viena iš stabiliausių medžiagų¹¹. Siekdami palyginti istorinio ir šiuolaikinio vaško sudėtį, užrašyti ir šiuolaikinio bičių vaško mėginių FTIR spektrai. Tyrimui paimti Lietuvoje surinkto bičių vaško iš bitininko bei firmos *Kremer Pigmente* (Vokietija) balinto bičių vaško, skirto restauravimo darbams, mėginiai. 2 pav. pateikti šių mėginių ir Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didžiojo antspaudo, 1503 m., bei jo kiauto mėginių FTIR spektrai. Išanalizavus spektrus, įsitikiname, kad jie yra identiški. Tai rodo, kad tirto istorinio ir šiuolaikinio vaško pagrindiniai komponentai yra tie patys.

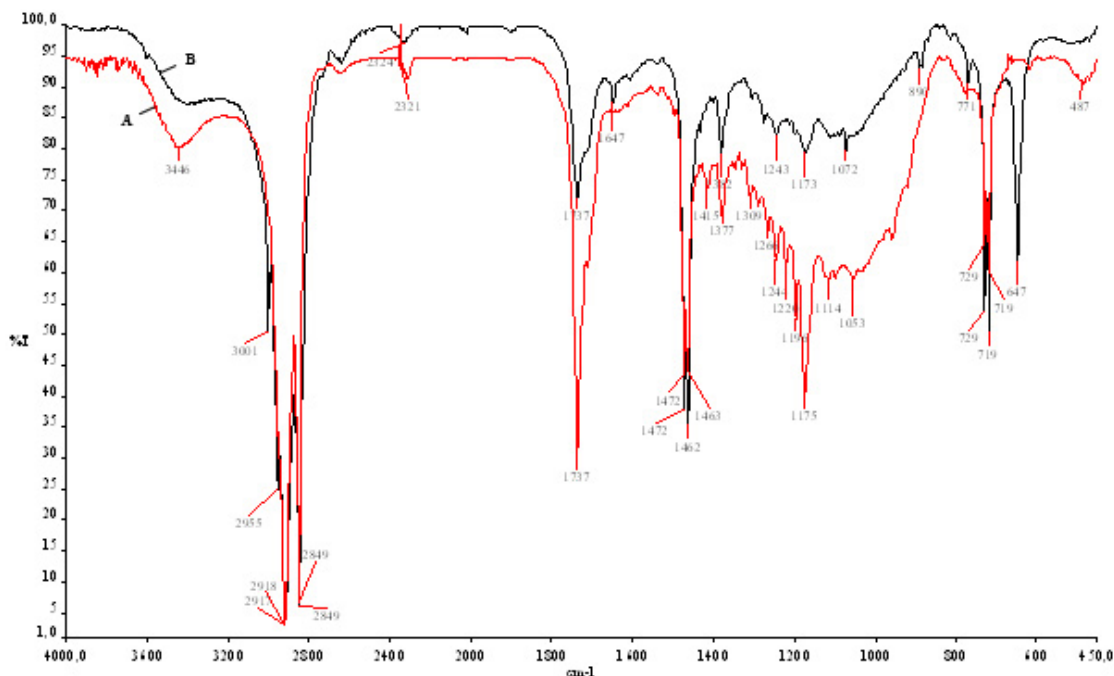


2 pav. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didžiojo antspaudo, 1503 m., (kreivė B) bei jo kiauto (kreivė A) ir šiuolaikinio (iš bitininko – kreivė C, *Kremer Pigmente* – kreivė D) bičių vaško mėginių FTIR spektrai.

Nežymūs skirtumai matyti užrašius Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažojo antspaudo, 1779 m., ir ant jo paviršiaus susidariusių kristalų FTIR spektrus (3 pav.). Kristalai vaško paviršiuje atsiranda vašką pakaitinus, o po to palaikius žemesnėje temperatūroje¹². Taip ir yra atsitikę su šio dokumento antspaudu – jis yra pabuvęs temperatūroje, kai vaškas pradeda lydėtis ($t > 60^{\circ}\text{C}$), o po to atšaldytas. Dėl šios priežasties antspaudo vaizduly susilydęs ir jo nebeįmanoma išžiūrėti. Kristalų FTIR spektre, lyginant jį su antspaudo masės spektru, nėra karboninės rūgšties esterio $[\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}']$ signalo (1175 cm^{-1}), o silpnas signalas 1737 cm^{-1} srityje rodo, kad karboksilo grupę $[\text{C}=\text{O}]$ turinčių junginių gali būti tik priemaiša.

11 NOVOTNÁ, P. ; ir DERNOVŠKOVÁ, J. Surface Crystallisation on Beeswax Seals. *Restaurator*. Munich, 2002, p. 256–269.

12 *Ibid.*



3 pav. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažojo antspaudo, 1779 m., (kreivė A) ir kristalų ant šio antspaudo paviršiaus (kreivė B) mėginių FTIR spektrai.

Apibendrinant FTIR tyrimo rezultatus, galime teigti, kad pagrindiniai struktūriniai vienetai tirtų antspaudų bei jų kiautų vaške, lyginant su šiuolaikiniu vašku, išlikę be akivaizdžių pakeitimų.

Kaip jau anksčiau buvo minėta, antspaudai (ypač vėlesnieji) yra daugiakomponentiniai mišiniai. Juose, be vaško, dar gali būti aliejų, sakų priedų. Šių medžiagų būdingų funkcinė grupių signalai FTIR spektruose sutampa arba persidengia su vaško signalais, todėl jų priemaišas identifikuoti šiuo metodu yra sudėtinga.

AAS, AFS ir SEM/EDS tyrimas. AAS ir AFS tyrimo metodai leidžia identifikuoti ir tiksliai kiekybiškai nustatyti sunkiųjų metalų koncentracijas net mg/kg tikslumu. SEM/EDS metodas yra mažiau tikslus ir leidžia identifikuoti ir kiekybiškai nustatyti metalų ir kitų elementų (išskyrus vandenilį) kiekį masės procentais, skaičiuojant nuo bendros identifikuotų medžiagų masės. Aptariant SEM/EDS tyrimo rezultatus, anglies ir deguonies kiekybiniai rezultatai nevertinami, nes jie atspindi suminių šių elementų kiekį iš organinių ir neorganinių junginių.

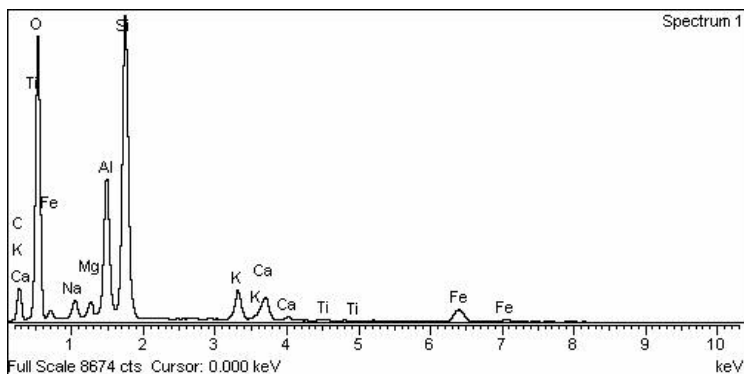
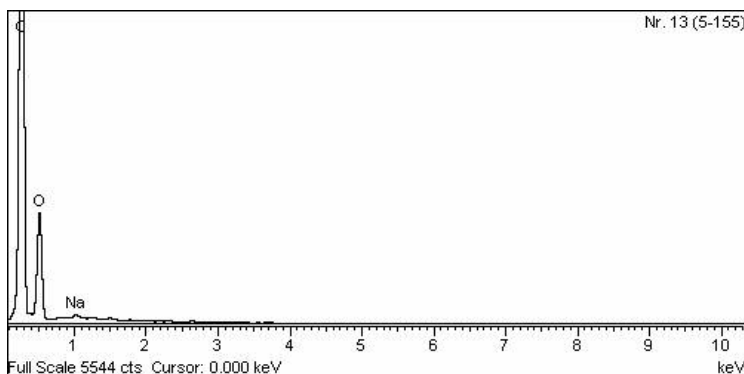
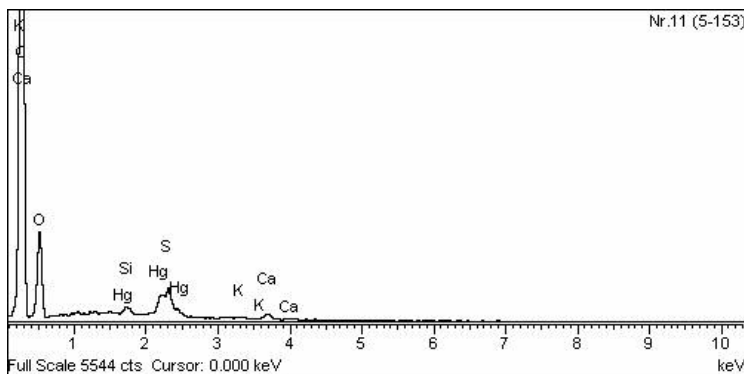
Lietuvos kunigaikščio Žygimanto Kęstutaičio antspaudas, 1411 m. (Priede 1 pav.)

Antspaudas ryškiai raudonos spalvos, prie pergamento prikabinatas žalių ir raudonų siūlų virvele, būklė patenkinama. Skersmuo 30 mm.

Kiautas natūralaus vaško spalvos, viename pakraštyje nuskilęs. Skersmuo 45–50 mm.

Antspaudo EDS tyrimas parodė, kad jo sudėtyje yra šių elementų (masės %): gyvsidabrio – 1,1; švino – 0,6; sieros – 0,3; kalcio – 0,2; kalio ir silicio – po 0,1. Tai rodo, kad šio antspaudo masė nudažyta gyvsidabrio ir švino pigmentų mišiniu, kur gyvsidabrio pigmento yra dvigubai daugiau. Tyrimų duomenys leidžia manyti, kad antspaudo masėje galėtų būti įdėta kreidos, molio.

Kiauto masė, apžiūrėjus pro mikroskopą (didinimas 42x), yra nevienalytė. Nuskilusioje kiauto vietoje matomas įsiterpęs rusvos spalvos medžiagos inkluzas. Kiauto masėje SEM/EDS tyrimu (1 mėginys) nustatytas tik nedidelis kiekis natrio (0,1 masės %). Inkluzo analizė (2 mėginys) rodo, kad tai yra neorganinės kilmės medžiaga, kurios sudėtyje nustatyta (masės %): silicio – 14,9; aliuminio – 7,1; geležies – 2,9; kalio – 2,4; kalcio – 2,0; natrio – 1,6; magnio ir gyvsidabrio – po 0,9; titano – 0,2. Didelis deguonies kiekis (49,9 masės %) rodo, kad vyrauja metalų oksidai, galbūt silikatai, nes nustatytas nemažas kiekis silicio. Tai, kad visoje kiauto masėje šių neorganinių priemaišų nėra, rodo, kad inkluzas į kiauto masę yra patekęs atsitiktinai.



4 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai: antspaudos masė – Nr. 11 (5–153); kiautas (1 mėginys) – Nr. 13 (5–155); inkluzas (2 mėginys) – Spectrum 1.

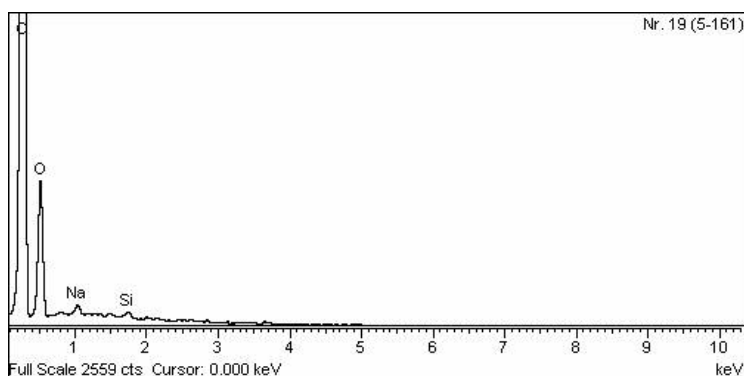
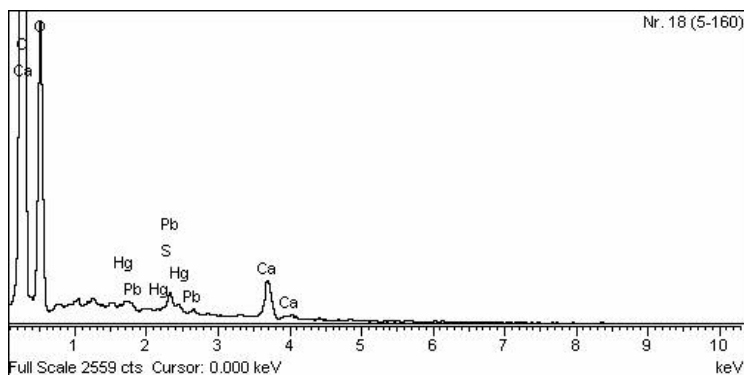
Lietuvos didžiojo kunigaikščio Kazimiero antspaudas, 1440 m. (Priede 2 pav.)

Antspaudas raudonos spalvos su oranžiniais atspalviais, prie pergamento prikabinatas raudonų siūlų virvele. Antspaudo būklė patenkinama, tik viename pakraštyje nuskilęs gabalėlis masės iki antspaudo legendos, bet legenda nenukentėjusi. Skersmuo 32 mm.

Kiautas tamsiai rudos spalvos, būklė patenkinama. Skersmuo ~42 mm.

Antspaudo masės AAS ir AFS tyrimais nustatyta, kad sudėtyje yra (mg/kg): gyvsidabrio – 100 400 ir švino – 91 000. Tai rodo, kad šio antspaudo vaškas nudažytas gyvsidabrio ir švino pigmentais beveik lygiomis dalimis. Taip pat nustatyta kitų metalų (mg/kg): vario – 100, nikelio <1,0; chromo ~0,5; kadmio ~0,28. EDS tyrimas parodė, kad antspaudo masėje taip pat yra (masės %): kalcio – 0,7; sieros – 0,1. Galima manyti, kad antspaudo masėje galėtų būti įdėta ir kreidos.

Kiauto EDS tyrimais nustatyta (masės %): natrio – 0,2; silicio – 0,1; aliuminio <0,1. Šie elementai rodo, kad kiauto masėje galėtų būti molio. Tai patvirtina ir kiauto spalva – jis vaškuvi neišprastos tamsiai rudos spalvos.



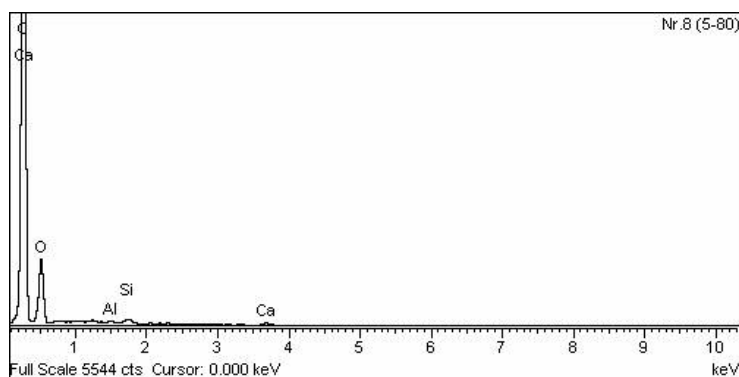
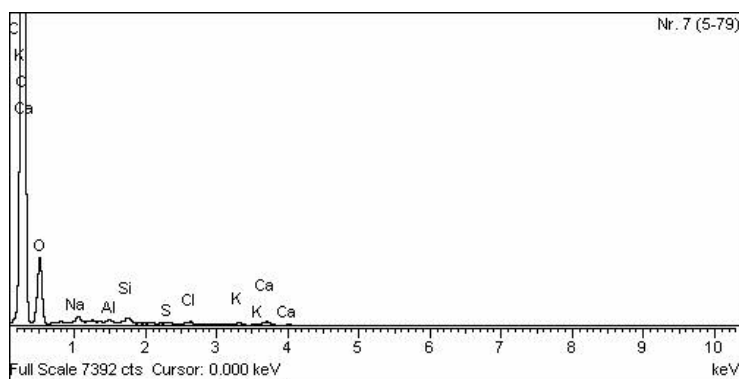
5 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai: antspaudo masė – Nr. 18 (5–160); kiautas – Nr. 19 (5–161).

Vilniaus vyskupo Alberto Taboro antspaudas, 1495 m. (Priede 3 pav.)

Antspaudas raudonos spalvos, prie pergamento prikabintas raudonų siūlų virvele. Kai kur antspaudu pakraščiai atšokę nuo kiauto. Būklė patenkinama. Skersmuo ~ 30 cm.

Kiautas natūralaus vaško spalvos, būklė patenkinama. Skersmuo ~ 47 mm.

Tirtas šio antspaudu kiautas. Kiauto medžiaga, apžiūrėjus pro mikroskopą, atrodo nevienalytė: paviršius balzganai matinis (1 mėginys), o vietomis matyti skaidraus vaško ploteliai (2 mėginys). Atlikus 1-ojo mėginio EDS tyrimus, nustatyta (masės %): natrio – 0,3; silicio ir kalcio – po 0,2; aliuminio, kalio, sieros ir chloro – po 0,1. Atlikus 2-ojo mėginio EDS tyrimus, šių elementų nustatyta mažiau: kalcio – 0,2; silicio – 0,1; aliuminio – pėdsakai. Iš šių duomenų galime spręsti, kad kiauto masėje gali būti įmaišyta kreidos, molio. Šios medžiagos suteikia vaškuvi matiškumo ir baltos spalvos, o masėje yra pasiskirsčiusios netolygiai.



6 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai: 1 mėginys – Nr. 7 (5-79); 2 mėginys – Nr. 8 (5-80).

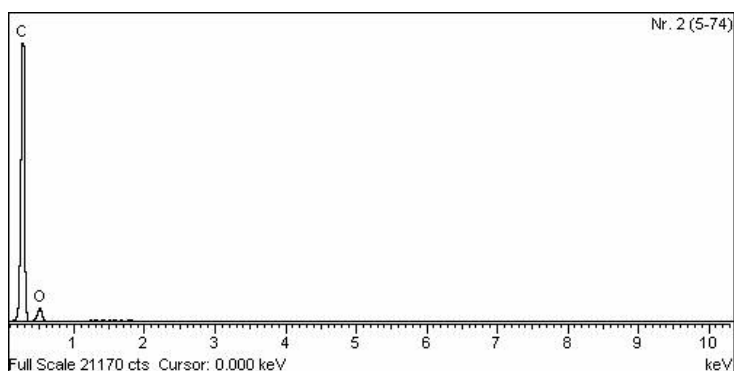
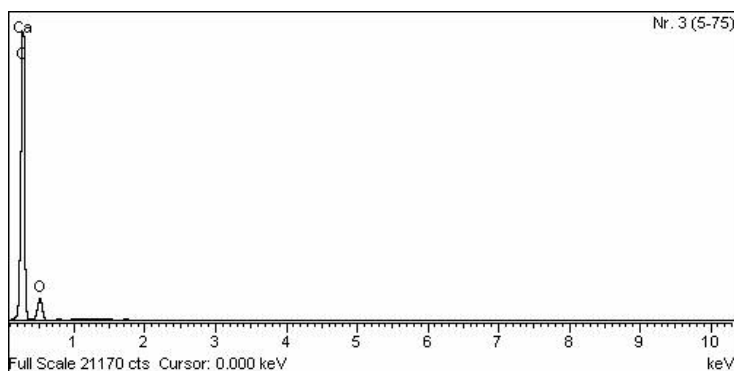
Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didysis antspaudas, 1503 m. (Priede 4 pav.)

Antspaudas raudonos spalvos, įdėtas į odinį maišelį, prie pergamento prikabintas raudonų siūlų virvele. Antspaudu pakraščiai aptrupėję, trūksta fragmentų vaizdujyje. Antspaudu skersmuo 95 mm.

Kiautas natūralaus vaško spalvos. Jo likęs tik nedidelis fragmentas, prilipęs prie virvelės, ir sluoksnis kitoje antspaudu pusėje. Iš išlikusio kiauto fragmento galima spręsti, kad kiautas antspaudą gaubė ~20 mm lanku ir jo skersmuo buvęs ~110 mm.

Antspaudo masėje AAS ir AFS tyrimais nustatyta (mg/kg) gyvsidabrio – 38 500 ir švino – 19 000. Tai rodo, kad antspauda masė dažyta švino ir gyvsidabrio pigmentais. Masėje dominuoja gyvsidabrio pigmentas, nes gyvsidabrio koncentracija dvigubai didesnė nei švino. Be gyvsidabrio ir švino nustatyta (mg/kg): vario – 62; nikelio – 8,0; chromo 2,0; kadmio – 0,025. SEM/EDS tyrimu nustatyta 0,1% sieros .

Kiautas tirtas dviejose vietose. Mažiau suirusioje kiauto dalyje, kur masė skaidresnė (1 mėginys), SEM/EDS tyrimais nustatyta iki 0,1% kalcio, o dalyje, kur kiautas matinis (2 mėginys), neorganinių priemaišų nenustatyta. Vertinant šio tyrimo rezultatus, galima daryti prielaidą, kad kiauto masėje gali būti kreidos priemaišų.



7 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai: antspauda masė – Nr. 1 (5-73); kiautas (1 mėginys) – Nr. 3 (5-75); kiautas (2 mėginys) – Nr. 2 (5-74).

Kauno miesto mažasis antspaudas, 1511 m. (Priede 5 pav.)

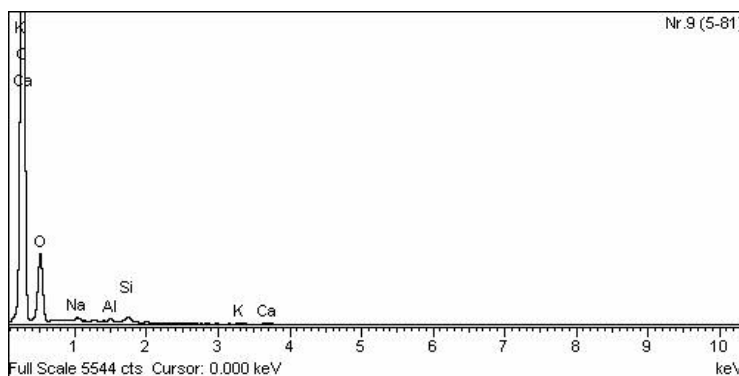
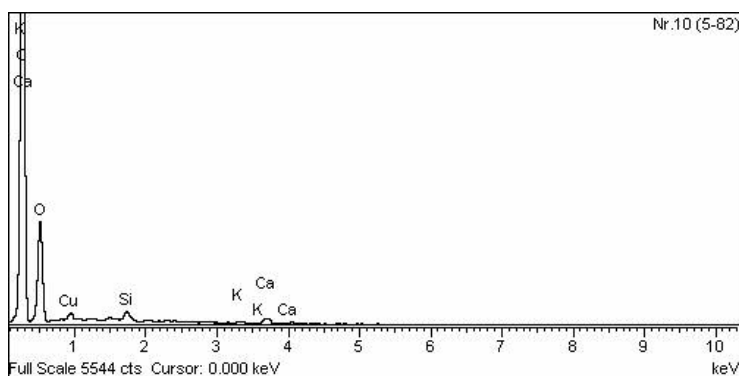
Antspaudas tamsiai žalios spalvos, prie pergamento prikabinas pergamento juostele, pakraščiai aptrupėję. Skersmuo 38 mm.

Kiautas natūralaus vaško spalvos, nutrupėjęs beveik iki paties antspauda. Skersmuo ~55 mm.

Antspauda AAS ir AFS tyrimais nustatyti šie metalai (mg/kg): varis – 13 710; švinas – 29; nikelis – 7,3; chromas – 1,1; kadmio <0,005. Šie duomenys leidžia teigti, kad antspaudas nudažytas vario pigmentu. SEM/EDS analizė parodė, kad antspauda sudėtyje yra palyginti nemažai kitų ele-

mentų (masės %): kalcio – 0,3; silicio – 0,2; kalio – 0,1. Iš šių duomenų galima spręsti, kad antspaudo sudėtyje galėtų būti kreidos, molio.

Kiauto SEM/EDS tyrimais nustatyta (masės %): natrio – 0,2; aliuminio, silicio, kalio ir kalcio po 0,1. Šie duomenys rodo, kad kiauto masėje taip pat galėtų būti įmaišyta molio, kreidos.



8 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai: antspaudo masė – Nr. 10 (5–82); kiautas – Nr. 9 (5–81).

Jono Skinderio (5-ojo laiduotojo A. Goštauto rašte) antspaudas, 1529 m. (Priede 6 pav.)

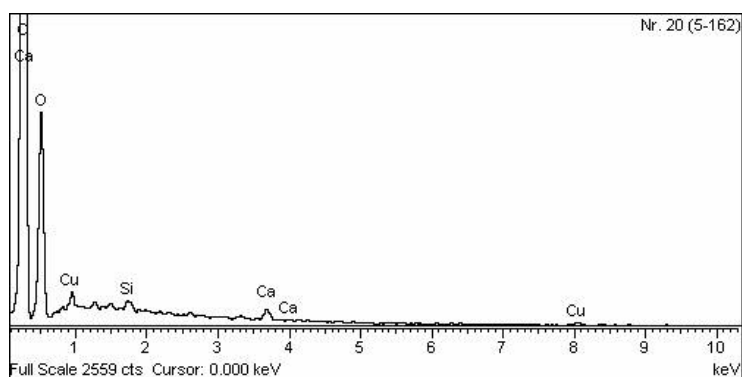
Prie dokumento prikabinti penki antspaudai: vienas raudonos spalvos, o keturi – žalios. Tirtas penktasis.

Antspaudas žalios spalvos, prie pergamento prikabintas purpurinės spalvos virvele, būklė patenkinama. Skersmuo 27 mm.

Kiautas balzganas, paviršius matinis, būklė patenkinama. Skersmuo ~42 mm.

Antspaudo AAS tyrimais nustatyta šių metalų (mg/kg): vario – 12 000; švino – 44; nikelio – 32; chromo – 2,2; kadmio – 1,2. Tai rodo, kad antspaudo masė nudažyta vario pigmentu. AFS tyrimu nustatyta, kad antspaudo masės sudėtyje taip pat yra nedidelis kiekis gyvsidabrio – 420 mg/kg.

SEM/EDS tyrimu nustatyta (masės %): kalcio 0,150; silicio – 0,1. Tai rodo, kad masėje galėtų būti kreidos, molio.



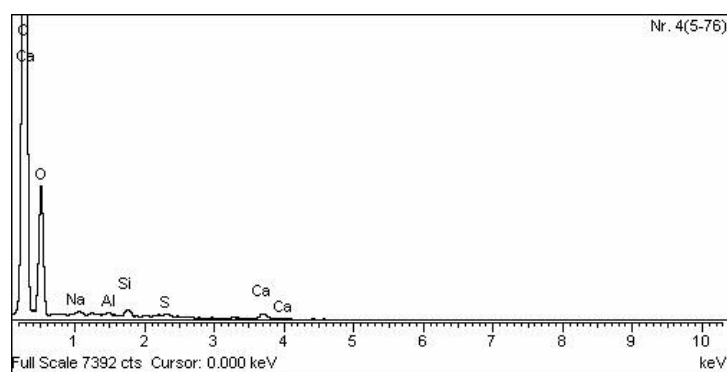
9 pav. Antspaudo masėje nustatytų elementų EDS spektras.

Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažasis antspaudas, 1572 m. (Priede 7 pav.)

Antspaudas ryškiai raudonos spalvos, prie pergamento prikabinatas išblukusių gelsvų ir rusvų siūlų virvele. Kiautas perskilęs pusiau, bet antspaudo vaizdulytis beveik nenukentėjęs – nuskilęs tik antspaudo pakraštys, prie virvelės. Skersmuo 37 mm.

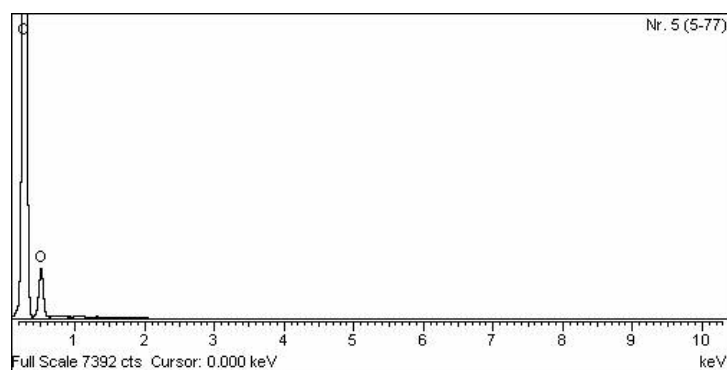
Kiautas šviesaus natūralaus vaško spalvos. Skersmuo ~65 mm.

Antspaudo masėje AFS tyrimu nustatyta 28 500 mg/kg gyvsidabrio. Tai leidžia teigti,



kad antspaudo masė dažyta gyvsidabrio pigmentu. AAS tyrimu nustatyta kitų metalų (mg/kg): vario – 3,0; nikelio – 2,9; chromo – 0,78; švino – 0,51; kadmio – 0,015. SEM/EDS tyrimu nustatyta (masės %): kalcio – 0,3; silicio – 0,2; natrio, aliuminio ir sieros – po 0,1. Nustatyti elementai rodo, kad antspaudo masėje galėtų būti molio, kreidos.

Kiauto masės EDS tyrimais jokių neorganinių priemaišų nenustatyta.

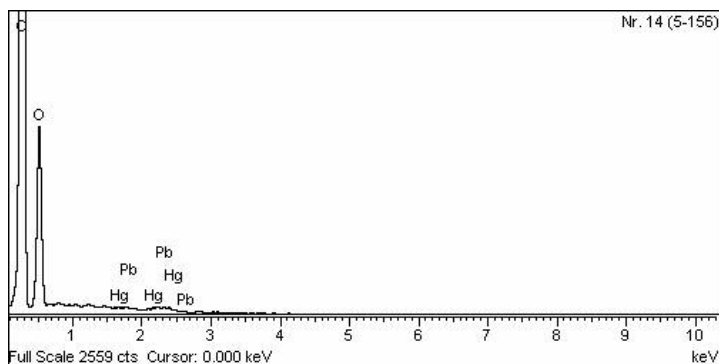


10 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai: antspaudo masė – Nr. 4 (5-76); kiautas – Nr. 5 (5-77).

Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didysis antspaudas, 1591 m. (Priede 9 pav.)

Antspaudas raudonos spalvos, tvirtinantis dokumentą, parašytą popieriuje, ant dokumento užspaustas per popierinę apsaugą. Keliose vietose antspaudas perlūžęs. Skersmuo 80 mm.

AAS ir AFS tyrimais nustatyta, kad antspaudo sudėtyje yra (mg/kg): gyvsidabrio 48 000, švino – 6 500, vario – 52; nikelio – 1,7; chromo ~0,5; kadmio ~0,08. Tai rodo, kad antspaudo masei dažyti naudotas gyvsidabrio pigmentas su švino pigmento priedu. SEM/EDS tyrimu kitų neorganinių priemaišų nenustatyta.



11 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai antspaudo masėje.

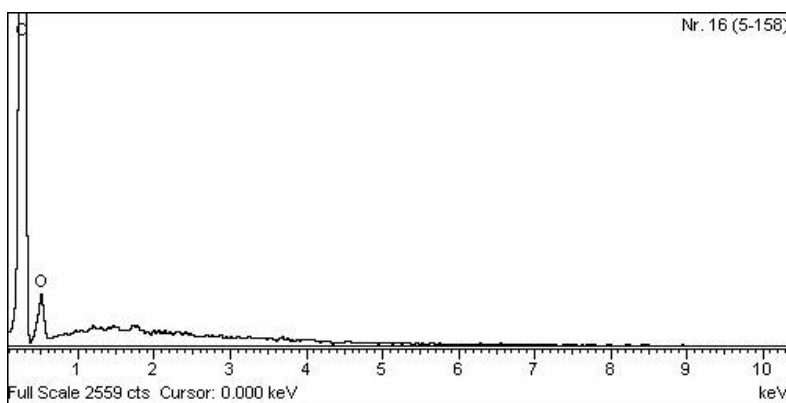
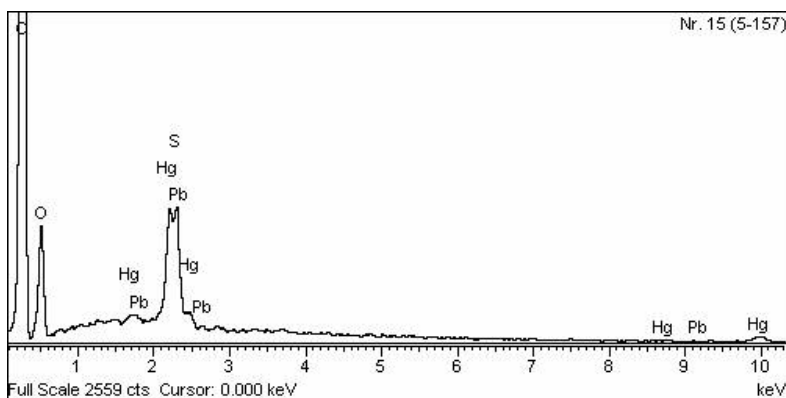
Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažasis antspaudas, 1779 m. (Priede 9 pav.)

Antspaudas raudonos spalvos, įdėtas į metalinę dėžutę su dangteliu, prie knygos pavidalo dokumento prikabinatas vyšninės spalvos virvele. Antspaudas susilydęs, vaizdulyš nebežiūrimas, paviršius padengtas kristalais. Skersmuo 76 mm.

Dėžutės paviršius padengtas korozijos produktais, fizinė būklė patenkinama. Skersmuo 102 mm.

Antspaudas tirtas dviejose vietose – antspaudo masė ir ant jos esantys kristalai. Antspaudo masėje AAS ir AFS tyrimais nustatyta (mg/kg): gyvsidabrio – 76 100, švino – 4 110. Tai leidžia teigti, kad antspaudo masė nudažyta gyvsidabrio pigmentu su švino pigmento priedu. Nustatytas palyginti nemažas kiekis vario – 180 mg/kg. Tai galėtų būti į masę patekę vario druskos nuo dėžutės. Be šių metalų dar nustatyta (mg/kg): nikelio – 18; chromo – 6,8 ir pėdsakai kadmio – <0,05. SEM/EDS tyrimu papildomai nustatyta 0,6 % sieros.

Kristaluose AAS ir AFS tyrimu nustatyti tie patys metalai, tik dauguma mažesniais kiekiais (mg/kg): gyvsidabrio – 4 150; švino – 1 410; vario – 100; nikelio – 33; chromo <0,5; kadmio – 0,09. Iš to galima daryti išvadą, kad vaškas išsikristalizavęs su mažesniu neorganinių priemaišų kiekiu nei buvo masėje.



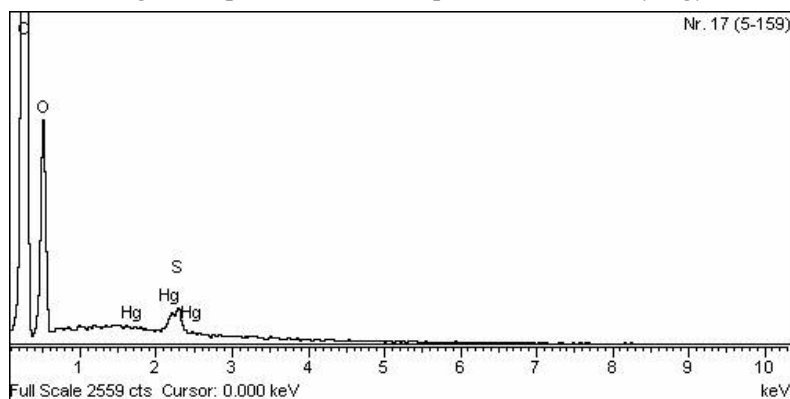
12 pav. Nustatytų elementų EDS spektrai: antspaudo masė – Nr. 15 (5–157); kristalai – Nr. 16 (5–158).

Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didysis antspaudas, 1783 m. (Priede 10 pav.)

Antspaudas raudonos spalvos, laikomas atviroje tekinto medžio dėžutėje, prie knygos pavaldalo dokumento prikabinatas žalios ir baltos spalvos juostele. Būklė patenkinama. Skersmuo 76 mm.

Dėžutės būklė patenkinama. Dugno skersmuo ~120 mm.

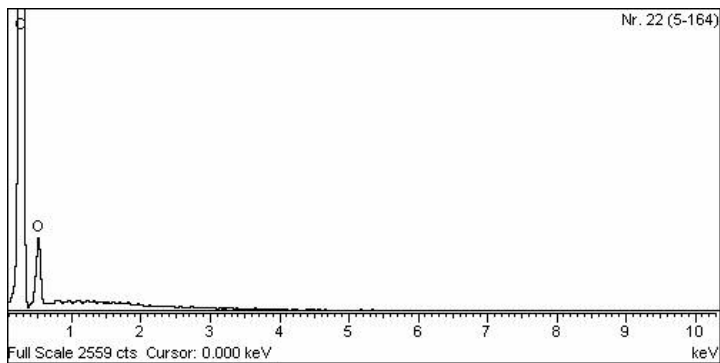
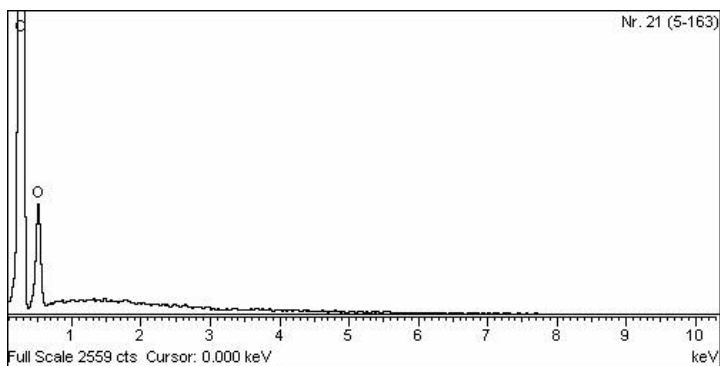
Antspaudo sudėtyje AAS ir AFS tyrimais nustatyta (mg/kg): gyvsidabrio – 45 700 ir švino – 3 500. Iš to galima spręsti, kad šio antspaudo masė nudažyta gyvsidabrio pigmentu su švino pigmento priedu. Taip pat nustatytas ir nedidelis kitų metalų kiekis (mg/kg): chromo – 68, nikelio – 48, kadmio ir vario ~ 0,5. EDS tyrimu nustatyta 0,1 % sieros.



13 pav. Antspaudo masėje nustatytų elementų EDS spektras Nr. 17 (5–159).

Šiuolaikinis vaškas.

Šiuolaikinio vaško mėginių EDS spektrai rodo, kad tai yra organinės kilmės medžiagos ir jokių neorganinės kilmės priemaišų jų mėginiuose nenustatyta.



14 pav. Vaško nustatytų elementų EDS spektrai: iš bitininko – Nr. 21 (5–163); iš firmos *Kremer Pigmente* (Vokietija) – Nr. 22 (5–164).

Išvados.

Atsižvelgiant į FTIR, AAS, AFS ir SEM/EDS tyrimų rezultatus, galime susidaryti tirtų antspaudų bei jų kiautų medžiaginės sudėties vaizdą. Tyrimų rezultatai rodo, kad antspaudai buvo gaminami iš natūralaus bičių vaško, pridedant mineralinių pigmentų, o atskirais atvejais ir kitų priedų.

Raudona antspaudų spalva buvo išgaunama dedant gyvsidabrio ir švino pigmentų. Gali mybė nustatyti ne tik kokybinę, bet ir kiekybinę elementų sudėtį, leidžia apie tirtų antspaudų spalvinimą pasakyti, kad pagrindinis raudonas pigmentas buvo gyvsidabrio sulfidas (cinoberis), nes jo kiekis visais tirtais atvejais viršija švino oksido (suriko) kiekį. Remiantis tyrimų duomenimis, galime daryti išvadą, kad tik Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažasis antspaudas, 1572 m., spalvintas vien gyvsidabrio pigmentu, nes švino ten nustatyta tik nežymi priemaiša. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didžiojo antspaudas, 1591 m., masėje, kur nustatytas didelis kiekis (48 100 mg/kg) gyvsidabrio, neaptikta sieros, kuri patvirtintų, kad pigmentas – gyvsidabrio sulfidas. Galbūt čia įdėta gyvsidabrio oksido, kurio kristalų rombinė forma taip pat yra raudonos spalvos.

Žalia spalva antspaudai spalvinti vario acetatu (vario žaliuoju). Jono Skinderio, 1529 m., žalios spalvos antspaudas masėje nustatyta ir gyvsidabrio (420 mg/kg). Tai tiesiog galėtų būti vaško lydymo inde užsilikusio raudono vaško liekana, kuri, prieš gaminant žalią antspaudų masę, liko nepašalinta.

Pigmentų kiekis tirtų antspaudų masėje apytikriais skaičiavimais kinta maždaug nuo 25 g/kg (Jono Skinderio antspaudas, 1529 m.) iki 215 g/kg (Lietuvos didžiojo kunigaikščio Kazimiero antspaudas, 1440 m.).

Tikėtina, kad nežymus kiekis kitų sunkiųjų metalų (nikelio, chromo, kadmio) į antspaudų masės sudėtį pateko kartu su pigmentais kaip jų priemaiša. Tai patvirtina tas faktas, kad šių elementų nenustatyta nespalvintos vaško masės mėginiuose.

Kaip jau buvo minėta anksčiau, aptariant kiekvieną mėginį, kai kurių antspaudų bei kiautų masės sudėtyje galimos kreidos, molio priemaišos. Tokie elementai, kaip kalcis, aliuminis, silicis, natriis, kalis buvo nustatyti mėginiuose.

Atliktas istorinio ir šiuolaikinio bičių vaško palyginimas iliustruoja, kad esminių skirtumų mėginių FTIR spektruose nepastebima.

Šis tyrimas yra pirmasis bandymas paanalizuoti Lietuvos valstybės vaško antspaudų sudėtį. Tyrimo rezultatai praplečia vaško antspaudų tyrėjų turimas žinias apie vaško antspaudų sudėtį; supratimas, su kokiomis medžiagomis dirbo antspaudų gamintojai, suteikia naudingos informacijos konservuojant antspaudus.

Ankstyviausias šiame tyrime analizuotas antspaudas tvirtina Lietuvos kunigaikščio Žygimanto Kęstutaičio, 1411 m., privilegiją. Tai, kad dokumentas išliko iki šių dienų, patvirtina racionalų medžiagų, naudotų kuriant šį dokumentą, pasirinkimą.

Norint ir toliau sėkmingai saugoti dokumentus, reikia siekti sudaryti kuo palankesnes aplinkos sąlygas. Tai įgyvendinti ne visada yra paprasta dėl dokumentus sudarančių medžiagų įvairovės, kadangi skirtingoms medžiagoms reikalingos specifinės saugojimo sąlygos. Vaško antspaudai būna prie dokumentų, kurių laikmena – pergamentas ar popierius. Antspaudų tvirtinimui naudojamos tekstilinės detalės (juostelės, virvelės), apsaugai jie dedami į įvairių medžiagų dėžutes, maišelius (metalas, medis, tekstilė, oda).

Vaško antspaudų saugojimui rekomenduojama ne žemesnė kaip 16°C temperatūra, nes nustatyta, kad žemesnėje temperatūroje vyksta vaško kristalizacija¹³. Antra vertus, vaškas yra jautrus ir aukštesnei temperatūrai, nes gali pradėti lydėtis. Jau esant temperatūrai apie 30°C gali prasidėti vaško deformacijos¹⁴.

Visi dokumentai su tirtais antspaudais konservuoti ir toliau saugomi LMAB RS saugyklose specialiai kiekvienam dokumentui pagamintose dėžutėse.

Tyrimo autorė nuoširdžiai dėkoja šio darbo iniciatoriams – Lietuvos istorijos instituto vyr. mokslo darbuotojui dr. Edmundui Rimšai ir LMA bibliotekos Rankraščių skyriaus vedėjai Rimai Cicėnienei, visokeriopai talkinusiems ir konsultavusiems tyrime. Padėka už pritarimą imtis šio darbo Bibliotekos direktoriui dr. Juozui Marcinkevičiui bei visiems kolegoms, talkinusiems atliekant šiuos darbus. Nuoširdus ačiū Aplinkos apsaugos agentūros Aplinkos tyrimo departamento darbuotojams dr. Gintautui Šaduikiui ir dr. Giedriui Stalnioniui, atlikusiems mėginių tyrimus ir išsamiai konsultavusiems rezultatų aptarime.

Analysis of Wax Seals and Their Shells

SUMMARY

The article reports on an analysis of ten wax seals (with the shells) authenticating various documents of 1411–1783. The seals were chosen by the sphragistics expert Dr. Edmundas Rimša and the Head of the Manuscript Department of the Library of the Academy of Sciences Rima Cicėnienė.

Analysed were the Great Seal of the Grand Duchy of Lithuania, the Small Seal of the Grand Duchy of Lithuania, the seals of the Grand Dukes of Lithuania Žygimantas Kęstutaitis and Kazimieras, of the Bishop of Vilnius Albertas Taboras, of the noble Jonas Skinderis, of the city of Kaunas.

The methods of atomic absorption spectrometry (AAS) and atomic fluorescence spectrometry (AFS) were used to determine the heavy metals in the seals. The elemental composition of the seals and of their shells was analysed by the method of scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS). In addition, organic structure units in the matter of the seals and their shells were specified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The analysis was performed in the Environmental Research Department of the Environment Protection Agency under the Ministry of Environment of the Republic of Lithuania.

13 NOVOTNÁ, P. ; ir DERNOVŠKOVÁ, J. Surface Crystallisation ... , išnaša 11.

14 JABŁOŃSKA, E. Zniszczenia i rekonstrukcje ... , išnaša 6.

Vaško antspaudų sudėties tyrimai

Priedas: 1411–1783 m. vaško antspaudų pavyzdžiai



1 pav. 1411 m. Lietuvos kunigaikščio Žygimanto Kęstutaičio antspaudas



2 pav. 1440 m. Lietuvos didžiojo kunigaikščio Kazimiero antspaudas



3 pav. 1495 m. Vilniaus vyskupo Alberto Taboro antspaudas



4 pav. 1503 m. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didysis antspaudas



5 pav. 1515 m. Kauno miesto antspaudas



6 pav. 1529 m. Jono Skinderio antspaudas



7 pav. 1572 m. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažasis antspaudas



8 pav. 1591 m. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos didysis antspaudas



9 pav. 1779 m. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažasis antspaudas



10 pav. 1783 m. Lietuvos Didžiosios Kunigaikštijos mažasis antspaudas