

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛАКОВОГО ПОКРЫТИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ХУННСКОГО И ТЮРКСКОГО ВРЕМЕНИ ИЗ МОГИЛЬНИКОВ ЗАБАЙКАЛЬЯ И ТУВЫ

© 2021 г. К. Б. Калинина, Н. Н. Николаев, М. В. Мичри

Археологически засвидетельствовано, что уже в скифское время представители родовой знати племен Саяно-Алтая использовали в обиходе лаковые изделия. В более поздних комплексах лаковые вещи, как и предметы, покрытые лаком, были встречены в Туве, Южной Сибири и Забайкалье. Не зависимо от того, были это изысканные лаковые чашечки и высокохудожественные шкатулки из элитных погребений хунну или покрытые лаком утилитарные предметы из средневековых могил, лаковые изделия всегда имели статусный характер. Вместе с тем, интерес представляет не только отношение к таким предметам представителей различных культурных традиций, а также вопрос: менялась ли со временем технология нанесения лакового покрытия и его состав? Поиском ответа стало исследование состава лака, проведенное в процессе реставрации лакового покрытия колесницы и лакированного седла, относящихся к разным историческим эпохам. Для идентификации органических компонентов слоев лакового покрытия использован метод пиролизической хроматомасс-спектрометрии (ТНМ-РУ-GC/MS), благодаря чему было обнаружено присутствие в нем лака уруси. Технологические особенности изготовления различных объектов были изучены благодаря исследованию шлифов с использованием поляризационного микроскопа (PLM) и сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным детектором (SEM-EDS).

**Ключевые слова:** археология, Забайкалье, хунну, «княжеский» курган, могильник Оргойтон, колесница, Тува, могильник Аймырлыг, тюрки, уйгуры, седло, восточные лаки, реставрация, сканирующая электронная микроскопия, пиролизическая газовая хроматомасс-спектрометрия.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE LACQUER COATING OF ARCHAEOLOGICAL OBJECTS OF THE XIONGNU AND TURKISH PERIODS FROM THE BURIAL MOUNDS OF TRANSBAIKALYA AND TUVA

K. B. Kalinina, N. N. Nikolaev, M. V. Michri

It has been archaeologically proven that the representatives of the clan nobility of Sayan-Altai tribes used lacquer products in everyday life as early as in the Scythian period. In later complexes, lacquer objects, as well as objects coated with lacquer, have been found in Tuva, South Siberia and Transbaikalia. Regardless of whether they were exquisite lacquer cups and highly artistic caskets from elite Xiongnu burials, or lacquered utility items from medieval graves, lacquer products have always had a status value. At the same time, of interest is not only the attitude of representatives of various cultural traditions to such objects, but also the following question: has the lacquer coating application technology and its composition changed over time? The search for an answer has resulted in a study of the lacquer's composition in the process of restoring the lacquer coating of a chariot and lacquered saddle dating back to different historical periods. In order to identify the organic components of the lacquer coating layers, the pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (ТНМ-РУ-GC/MS) method was applied, allowing to detect the presence of Urushi lacquer. The technological features of the manufacture of different objects were examined during a study of cross-sections using a polarized light microscope (PLM) and a scanning electron microscope with an energy dispersive sensor (SEM-EDS).

**Keywords:** archaeology, Transbaikalia, Xiongnu, "princely" barrow, Orgoyton burial mound, chariot, Tuva, Aimyrlyg burial ground, Turks, Uigurs, saddle, oriental lacquers, restoration, scanning electron microscopy, pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry.

### Основная часть.

Цель исследования заключалась в сравнении техники создания лаковых покрытий на изделиях, происходящих из археологических

комплексов Тувы и Забайкалья, разница в дате которых превышает пятьсот лет. Объектом изучения стали лаковые детали китайской колесницы, найденной в «княжеском» кургане

хуннского могильника Оргойтон в Забайкалье, датируемом I в. до н.э. – I в.н.э., и фрагменты лакового покрытия седла, обнаруженного в средневековом захоронении (VIII – IX вв.) с конем на могильнике Аймырлыг III в Туве.

### Могильник Оргойтон

Родовая знать в хуннском обществе в результате окончательного обособления на рубеже III–II вв. до н.э. сосредотачивает в своих руках политическую власть и основную часть экономических ресурсов. Это повлияло на появление атрибутов, подчеркивающих статус представителей групп, занявших главенствующее положение в обществе. Для хунну колесницы были не только дорогими и престижными подарками, которыми при китайском дворе одаривали представителей аристократии, но и являлись символом знатности и власти. В «княжеских» курганах в хуннских памятниках были найдены все известные находки колесниц.

Могильник Оргойтон расположен на левом берегу реки Селенги на территории Джидинского района Республики Бурятия, примерно в 5 км к югу-юго-западу от посёлка Зарубино. Памятник был открыт Ю.Д. Талько-Гринцевичем в конце XIX в. Позднее погребения в Оргойтоне были идентифицированы как хуннские (Талько-Гринцевич, 1999, с. 119–123).

В северной части могильника в 2010–2013, 2015 и 2016 гг. проводились раскопки кургана 6, который стал первым и пока единственным «княжеским» курганом хунну, исследованным на левом берегу р. Селенги (Николаев 2017, с. 143–158; Николаев 2019, с. 110–123; Nikolaev 2016, p. 166–168). Развал надмогильного сооружения кургана составлял около 16 м в длину и примерно 14 м в ширину в задернованном состоянии. Каменная кладка с южной стороны кургана, которая обозначала место расположения дромоса, была длиной около 12 м. В заполнении могилы на глубине 9,43–9,84 м над обломками разрушенного перекрытия погребальной камеры были выявлены остатки двух колес. Это все, что уцелело от китайской колесницы, уничтоженной при ограблении кургана. На момент проведения раскопок от колес уцелело только черное лаковое покрытие, на котором местами сохранились волокна древесины.

Восточное колесо. Лаковое покрытие сохранилось на месте большей части спиц

и значительного фрагмента обода колеса (рис. 1 и 2). В некоторых местах с внутренней стороны лакового покрытия зафиксированы остатки дерева. В центре колеса находилась железная втулка от оси колесницы со следами дерева. Южнее и несколько ниже втулки была обнаружена железная пластина шириной 0,36 м и толщиной 0,04 м. Пластина свернута, её несомкнутые края заходят один за другой. В юго-восточном секторе колеса найдена железная скобка (0,045 x 0,015 м). Еще одна скобка большего размера (0,055 x 0,02 м) обнаружена с южной стороны лакового покрытия обода. В центральной части сохранились «разделители» спиц, которые во время сборки крепились над ступицей между спицами колеса и затем вместе с ними покрывались лаком. «Разделители» изготавливались из дерева. Их боковые и торцевые стороны были слегка вогнуты. Размеры наиболее хорошо сохранившихся экземпляров составляют около 0,06 x 0,01 м. Ширина лакового покрытия спиц соответствует длине «разделителей», что позволяет установить примерную ширину обода колеса.

Западное колесо. Сохранилась примерно треть лакового покрытия обода колеса и меньше четверти лакового покрытия спиц. Абсолютное большинство «разделителей» утрачено. В центре колеса зафиксирована железная втулка ступицы, размеры которой сопоставимы с размерами свернутой пластины, найденной при исследовании восточного колеса. Вероятно, их предназначение было одинаковым. Втулки от оси колесницы среди остатков западного колеса не обнаружено, но на его восточной стороне был выявлен крупный обломок дерева очень плохой сохранности. После его зачистки на нём были зафиксированы остатки зеленой краски. Рядом с лаковым покрытием южной части обода западного колеса были найдены две железные скобки, идентичные тем, что были зафиксированы рядом с восточным колесом (0,055 x 0,02 и 0,039 x 0,016 м).

Помимо лакового покрытия колес были найдены наконечники от спиц зонта, на одном из которых сохранились остатки шелка. Все наконечники с одной из сторон имеют слегка загнутый шип. В двух наконечниках уцелели обломки от деревянных спиц зонта, который был установлен в кузове колесницы и обтянут



**Рис. 1.** Фрагмент обода колеса.  
**Fig. 1.** Wheel rim fragment



**Рис. 2.** Разделители спиц колеса.  
**Fig. 2.** Wheel spoke dividers

шелком. Когда колесницу поместили в могилу, зонт был раскрыт, но при этом с неё сняли колеса, которые затем уложили с восточной и западной стороны её кузова. Диаметр колес составлял 1,4 м, а ширина не превышала 0,06 м. В них насчитывалось не менее 28 спиц. Как выглядела колесница из кургана 6 могильника Оргойтон установить нельзя.

Однако не вызывает сомнения тот факт, что это был небольшой одноосный экипаж.

#### **Могильник Аймырлыг III.**

Середина I тыс.н.э., ознаменовалась началом нового периода в истории народов Центральной Азии, Саяно-Алтая и Южной Сибири. В 551 г. на территории Монголии возник Первый тюркский каганат, и менее

чем через четверть века его западная граница уже проходила по Керченскому проливу. Каганат поддерживал дипломатические отношения с Китаем, Сасанидским Ираном и Византией. Однако просуществовал Первый тюркский каганат не долго. В самом начале VII в. он распался на западную и восточную части, которые постоянно враждовали друг с другом. К середине VII в. изнурительное противостояние Восточного и Западного тюркского каганатов закончилось их взаимным крушением. Несколько позже в Монголии образовался Второй тюркский каганат (679–742 гг.), который подчинил своей власти племена Центральной Азии и заставил считаться с собой Китайскую империю Тан. После его падения, на протяжении почти столет в степях Центральной Азии господствовали уйгуры, которые стояли во главе военно-политического объединения, получившего название — Уйгурский каганат (745–840 гг.).

Могильник Аймырлыг III расположен в Чаа-Хольском кожууне Республики Тыва (Россия) не далеко от поселка Чаа-Холь на берегу одноименной реки, левом притоке Енисея. Раскопки памятника проводились в 70-х гг. XX в. Саяно-Тувинской археологической экспедицией ЛОИА АН СССР (ИИМК РАН). В период проведения раскопок для обозначения этого памятника использовали два наименования (Аймырлыг III и Даг-Аразы), что вызвало определенные трудности при идентификации комплекса, из которого, происходит седло, отобранное для исследования лакового покрытия. Однако, это обстоятельство не имеет принципиального значения, т.к. все захоронения могильника Аймырлыг III относятся к центрально-тувинскому варианту средневековых захоронений с конём (Длужневская, 1980, с.81). Погребения в захоронениях этой группы совершались в подбоях, а сопровождавшие умерших люди кони размещались в заполнении могилы несколько выше подбоя. Сопроводительный инвентарь представлен предметами повседневного обихода, поясными фурнитурными наборами и оружием, из предметов конского снаряжения, помимо нескольких седел, в могилах были найдены удила, псалии, стремяна и подпружные пряжки. Поскольку в материалах средневековых подбойных погребений Тувы прослеживаются, как древнетюркские, так и «предполагае-

мые уйгурские компоненты» (Длужневская, 2007, с. 128), время существования могильника Аймырлыг III можно определить в пределах VIII–IX вв. Вероятно, памятник начал формироваться в поздний период существования Второго Тюркского каганата. Однако не исключено, что он появился и позднее. Особый интерес в связи с этим, представляет деревянное седло, которое сохранилось в нескольких обломках. Первоначально оно состояло из двух полок и двух луков.

Размер отреставрированных деталей составляет: правая полка – 0,36 x 0,26 м, левая полка – 0,41 x 0,26 м, передняя лука – 0,33 x 0,18 x 0,035 м, задняя лука – 0,34 x 0,3 x 0,065 м. Седло было покрыто лаком практически черного цвета. Образцы этого лака были взяты для проведения исследования. Примечательно, что седло изготовлено из клена<sup>1</sup>. Центральная Тува, где расположен могильник Аймырлыг III, в ареал распространения клена не входит. Вместе с тем, он произрастает во многих районах Китая.

Появление импортных лакированных предметов конского снаряжения в Туве, безусловно, является свидетельством контактов местного средневекового населения с Китаем. Вот только каким был характер этих контактов? Функциональное предназначение находки, а также присутствие «предполагаемых уйгурских компонентов» в центрально-тувинском варианте средневековых захоронений с конем, большая часть которых принадлежала хорошо вооруженным воинам (Длужневская, 2007, с.128), позволяют предположить, что седло могло быть военным трофеем. Ведь в середине VIII в. уйгуры активно участвовали в подавлении мятежа Ань Лушаня в Империи Тан. Не вызывает сомнения, что для этого они активно привлекали подвластные им племена. Одним из участников этих событий мог быть владелец рассматриваемого седла, погребенный на могильнике Аймырлыг III. Своим седлом он очень дорожил, и даже отремонтировал его, когда оно сломалось. Однако современное состояние седла, как и лакированных деталей китайской колесницы, требовало их реставрации.

#### **Реставрация седла и деталей колеса колесницы**

Предметы из органических материалов, обнаруженные в ходе археологических раско-

пок, подвержены разрушению в наибольшей степени. На их сохранность отрицательно влияет не только среда, в которой они находились длительное время, но и изменение температурно-влажностных параметров. Лаковые предметы, которые были извлечены в насыщенном влагой состоянии, при резком высыхании могут подвергнуться чувствительным изменениям (Kitamura, 2000, p.61-72). Это может приводить к отслоению лакового покрытия от подложки и основания. Усадка деревянной основы вызывает напряжение на лаке, он становится более хрупким, и на нем появляются трещины, которые провоцируют осыпание и утраты лакового покрытия.

Седло и детали колеса колесницы, по-видимому, были подвержены таким изменениям и на момент поступления в реставрацию были значительно деформированы и фрагментированы. Материал предметов был легким, хрупким, осыпался - фиксировались разрушения и утраты деревянной основы, а также утраты, трещины, расслоение и отставание лака от основы. Необходимо было провести консервацию основы и сохранившегося лакового покрытия предметов и разрозненных фрагментов, а также вернуть целостность седлу для возможности экспонирования. Основываясь на проведенных исследованиях и опыте работы по консервации археологических лаковых предметов, была применена методика укрепления деревянной основы раствором поливинилбутирала (ПВБ КБ) в этиловом спирте с последующей фиксацией слоя лакового покрытия воско-канифольной мастикой (Мичри, 2016, с. 106-109).

#### **Консервация седла**

Все части седла (две полки и двое луков) были фрагментированы - в полевых условиях фрагменты седла были подобраны и соединены, частично зафиксированы на нитки и клей, но консервация материала не была проведена. Поскольку фрагменты были деформированы, они были присоединены друг к другу со значительным смещением. На одной из полок было сквозное круглое отверстие диаметром 8 см (повреждения грызунами). Древесина стала легкой, сухой и утратила свои физические свойства, она растрескалась, мелила, крошилась и осыпалась.. Сохранившиеся участки лакового покрытия на полках и луках

седла были жестким, сухими, отставали от грунта и основы, частично с короблением фрагментов. В процессе бытования передняя лука седла была сломана и починена с помощью металлической пластины. Металлическая накладка, штифты передней луки и более поздняя вставка в месте слома накладки были сильно корродированы. Вся поверхность седла сильно загрязнена почвенными наслоениями.

Сохранившиеся фрагменты и детали седла были очищены от поверхностных наслоений сухим и влажным способами, демонтированы старые соединения и удален жесткий клей старых соединений. Проведено укрепление древесины путем многочисленных пропиток раствором ПВБ в этиловом спирте (3%, 5%), что позволило законсервировать основу. Раствор ПВБ подводился капельным способом с кисти на открытых участках и с использованием шприца по трещинам в тех местах, где сохранился лак. Одновременно с укреплением древесины велась консервация лакового покрытия - деформированные и приподнятые края фрагментов и отдельные кусочки лака были зафиксированы на воскосмоляную мастику, подведенную теплым шпателем, температура до 50°C (Webb, 1998, p.117-133). Поверхность металлических деталей расчищена механически, сломанные фрагменты подклеены на 15% раствор ПВБ в этиловом спирте.

После консервации фрагменты деревянной основы были подобраны и склеены на 10% раствор ПВБ так, чтобы минимизировался перепад между фрагментами по лицевой стороне седла. Утраты основы не восполнялись. Исключение было сделано в месте сквозного отверстия, где для каркаса была подведена ткань из стекловолокна и на этой основе сделана мастиковка. Восполнение клее-древесной массой с наполнением стеклянными микросферами нанесено ниже уровня окружающей поверхности мастиковки. Цвет, тон и фактура верхнего слоя мастиковки подбирались приближенно к внешнему виду древесины седла. При необходимости создания механической прочности склейки в нескольких местах применялась мастиковка в месте соединения фрагментов. Поверхность лака отполирована мягкой насадкой из натуральной щетины.

### **Консервация деталей колеса**

Фрагменты колеса находилось в аварийном состоянии: фрагментированы, произошла деформация, разрушение и частичные утраты основы и лака, материал предмета хрупок, слаб, осыпается. На поверхности – плотные почвенные наслоения, пятна ржавчины (?).

Удаление общих поверхностных загрязнений выполнялось всухую щетинной кистью, затем влажным способом. Укрепление материала основы деталей колеса проводилась путём пропиток слабым 3% спиртовым раствором ПВБ. Трещины основы укреплялись мастикой из древесной муки и 5% ПВБ. Склейка краев трещин лака на участках с фрагментами спиц без сохранившейся основы проводилась с дублировкой на японскую бумагу, пустоты между лаком и основой заполнены мастикой на ПВБ с древесной мукой и микросферами.

В результате проведенной реставрации был остановлен процесс разрушения археологических объектов, выявлены конструкция данного седла, после очистки от поверхностных загрязнений на деталях колеса стал виден декор из краски охристого цвета. Лак по цвету, толщине и фактуре, блеску отличался как на предметах, так и их отдельных частях (седле), что говорит о вариантах его применении - от функционального до декоративного.

Вид объектов до, в процессе и после реставрации представлен на рис.3 и 4.

### **Объекты и методы исследования лакового покрытия**

Технико-технологические исследования археологических объектов очень важны для получения более глубокой информации об анализируемых объектах. Органические материалы (связующее и лаки) наиболее точно могут быть идентифицированы при использовании метода хроматомасс-спектрометрии. Исследования шлифов с микропробами лакового покрытия с помощью методов поляризационной и электронной микроскопии, а также ИК-Фурье спектроскопии позволяют установить состав неорганических пигментов и структуру полихромных лаковых слоев. Указанные выше методы дают возможность сопоставить как органические компоненты связующего и лаковых слоев, так провести сравнительное изучение неорганических наполнителей грунта и лаковых слоев.

Объектом нашего исследования являлись фрагменты лакированного обода от колесницы и фрагменты лакового седла. Исследование проводилось с использованием поляризационного микроскопа Zeiss Axio Scope A1 (PLM) (Germany), сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным детектором Hitachi TM3000 (SEM-EDS) (Japan) и хроматографом Agilent 7890B с квадрупольным масс-селективным детектором Agilent 5977NT MSD фирмы Agilent Technologies (США). Для проведения пиролиза использовалась пиролитическая система double-shot pyrolyzer PY-3030iD (Frontier Lab, Japan). Пиролизер был связан интерфейсом с хроматографом Agilent 7890B с квадрупольным масс-селективным детектором Agilent 5977NT MSD фирмы Agilent Technologies (США).

0.2 mg твердой пробы помещали в нержавеющий стальной микрососуд, куда затем добавляли 5мкл раствор тетраметиламмоний гидроксида (ТМАН). Образец подвергался немедленно быстрому пиролизу при температуре 550°C, после этого стартовала температурная программа хроматомасс-спектрометра.

Полученные результаты обрабатывались с помощью программы AMDIS. Масс-спектры соответствовали подлинным стандартам и библиотеке NIST.

### **Результаты исследования**

#### **Неорганические материалы**

Технико-технологические особенности изготовления различных объектов были изучены благодаря исследованию стратиграфии шлифов с использованием поляризационного микроскопа и сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным детектором. При изготовлении шлифа фрагмент (около 30-50 мкг) археологического образца помещался в небольшой прозрачный полимерный блок. Для обработки и полировки шлифа использовался шлифовально-полировальный станок Buehler Beta Grinder Polisher (Buehler Германия).

Проведенная таким образом пробоподготовка позволила изучить стратиграфическое строение лакового покрытия обода, спиц и разделителей спиц колеса колесницы, нанесенного на деревянную основу и исследовать состав неорганических материалов многослойного грунта (Калинина, 2021, с. 93-101).



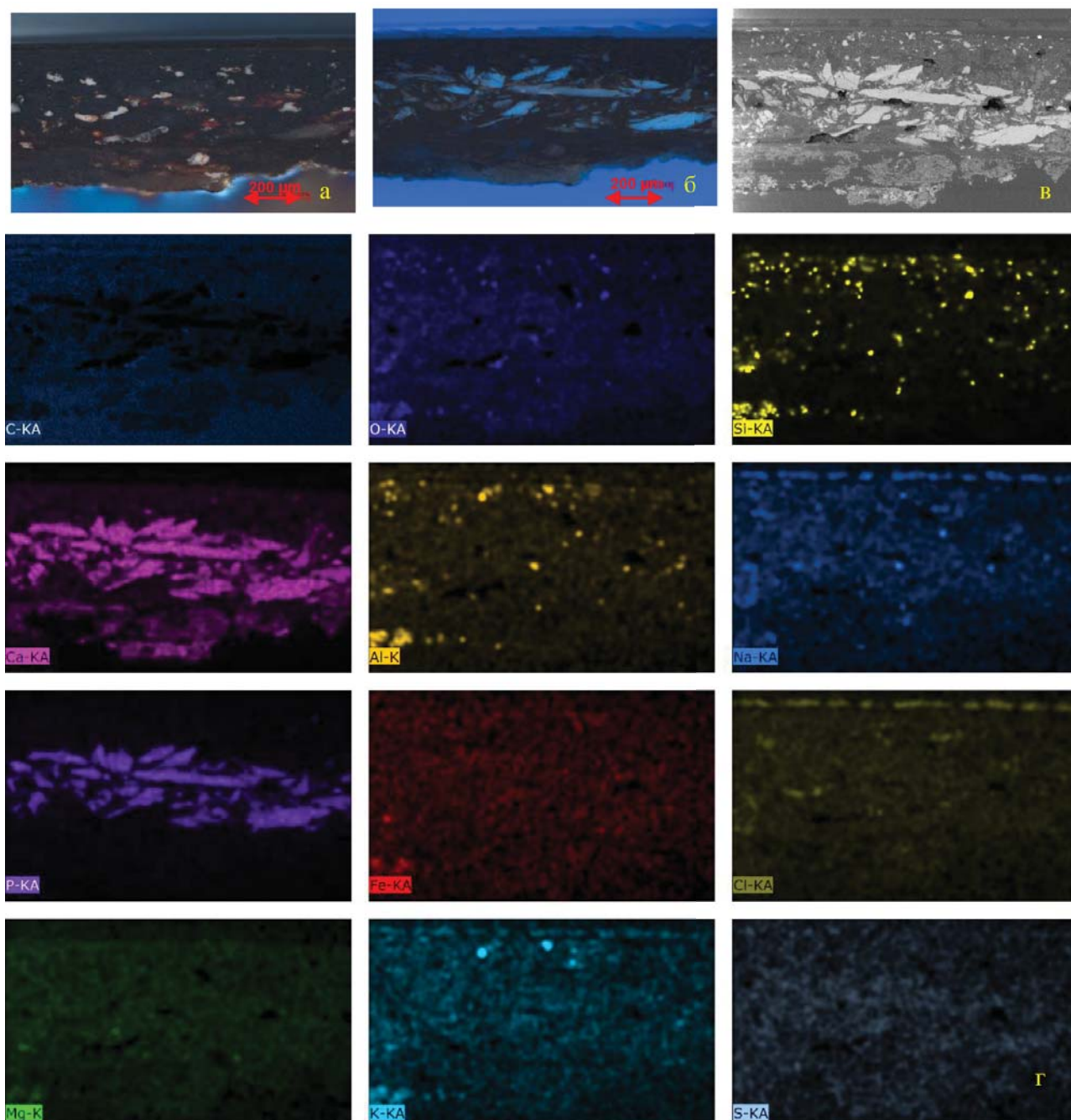
**Рис. 3.** Разделители спиц колеса: а – до реставрации; б – после реставрации;  
Фрагменты спиц колеса: в – до реставрации; г – в процессе реставрации; д – после реставрации.

**Fig. 3.** Wheel spoke dividers: a – before restoration; b – after restoration;  
Wheel spoke fragments: c – before restoration; d – during restoration; e – after restoration.



**Рис. 4.** Седло: а – до реставрации; б, в, г – в процессе реставрации; д, е – после реставрации.  
Правая полка и общий вид.

**Fig.4.** Saddle: a – before restoration; b, c, d – during restoration; e, f – after restoration.  
Right shelf and general view.



**Рис. 5.** Фото шлифа лакового покрытия обода колесницы с увеличением в 50 раз:

а – в отраженном видимом; б – ультрафиолетовом свете; в – электронная микрофотография шлифа;  
г – элементные карты шлифа с обода колеса колесницы.

**Fig. 5.** Photo of a cross-section of the wheel rim's lacquer coating, x50:

a – VIS light; b – UV light; c – BSE-image; d – elemental maps of a cross-section from the chariot wheel rim.

На рис. 5, а, б, представлено фото изготовленного шлифа с фрагментом покрытия обода с увеличением в 50 раз в видимом свете и УФ-свете (рис. 5: а, б), а также его электронная микрофотография и элементные карты, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным детектором (SEM-EDS) (рис. 5: в, г), на которых видно, что грунт состоит из

трех слоев. По результатам исследования было показано, что основными компонентами грунта являются смесь глины (смесь алюмосиликатов кальция, калия, магния и натрия) и минерала, содержащего кальций (мела или извести). В среднем слое помимо указанных компонентов находилась мелко перемолотая кость, возможно, жженная, а в верхнем – мелкие растительные волокна.



Средняя толщина грунта около 1200 мкм. Тонкий слой лака на поверхности сохранился фрагментарно.

Грунт лакового покрытия разделителей спиц, несмотря на меньшую толщину (около 300 мкм), имел состав и структуру, аналогичные лаковому покрытию обода (Калинина, 2021, с. 93-101).

Подобным способом были изучены состав неорганических материалов и стратиграфическое строение лакового покрытия археологического седла (Калинина, 2021, в печати). Представленные на рис.6 фото шлифа с фрагментом лакового покрытия седла с увеличением в 200 раз в видимом свете и УФ-свете (рис. 6: а, б,), его электронная микрофотография и элементные карты (рис. 6: в, г), дают информацию о том, что и грунт и лаковый слой состоят из трех слоев. Согласно полученным данным, толщина грунта достигала 300-350 мкм. Результаты анализа показали, что грунт во всех трех слоях представлял собой железосодержащую глину (смесь железосодержащего пигмента и алюмосиликатов кальция, калия, магния и натрия) с небольшим количеством соединений титана. В среднем и верхнем слоях грунта была обнаружена молотая кость, возможно, жженая: в среднем содержалась кость крупного помола, а в верхнем – мелко размолотая.

Изучение структуры шлифов показало, что лак был нанесен в три слоя. Нижний слой лака неровный и очень тонкий (толщиной около 10-15 мкм), положен на поверхность грунта в качестве слоя, выравнивающего его поверхность. Выше лежат два более толстых и ровных слоя лака. Толщина промежуточного слоя около 50 мкм. Толщина верхнего слоя - около 30 мкм.

В нижнем красновато-коричневом лаковом слое помимо органического лака присутствует небольшое количество глины.

### **Органические материалы**

Поскольку пленка восточного лака имеет очень высокую твердость, исследование такого материала затруднено. Ранее для его анализа были попытки использовать инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием (FT-IR). Однако FT-IR не может различить сложные структуры соединений, входящих в состав восточного лака. Этот метод не позволяет идентифицировать различные органиче-

ские и/или неорганические материалы, которые смешаны с соком лака (Kumanotani, 1995, p.163-195) а, тем более, различить породы лакового дерева.

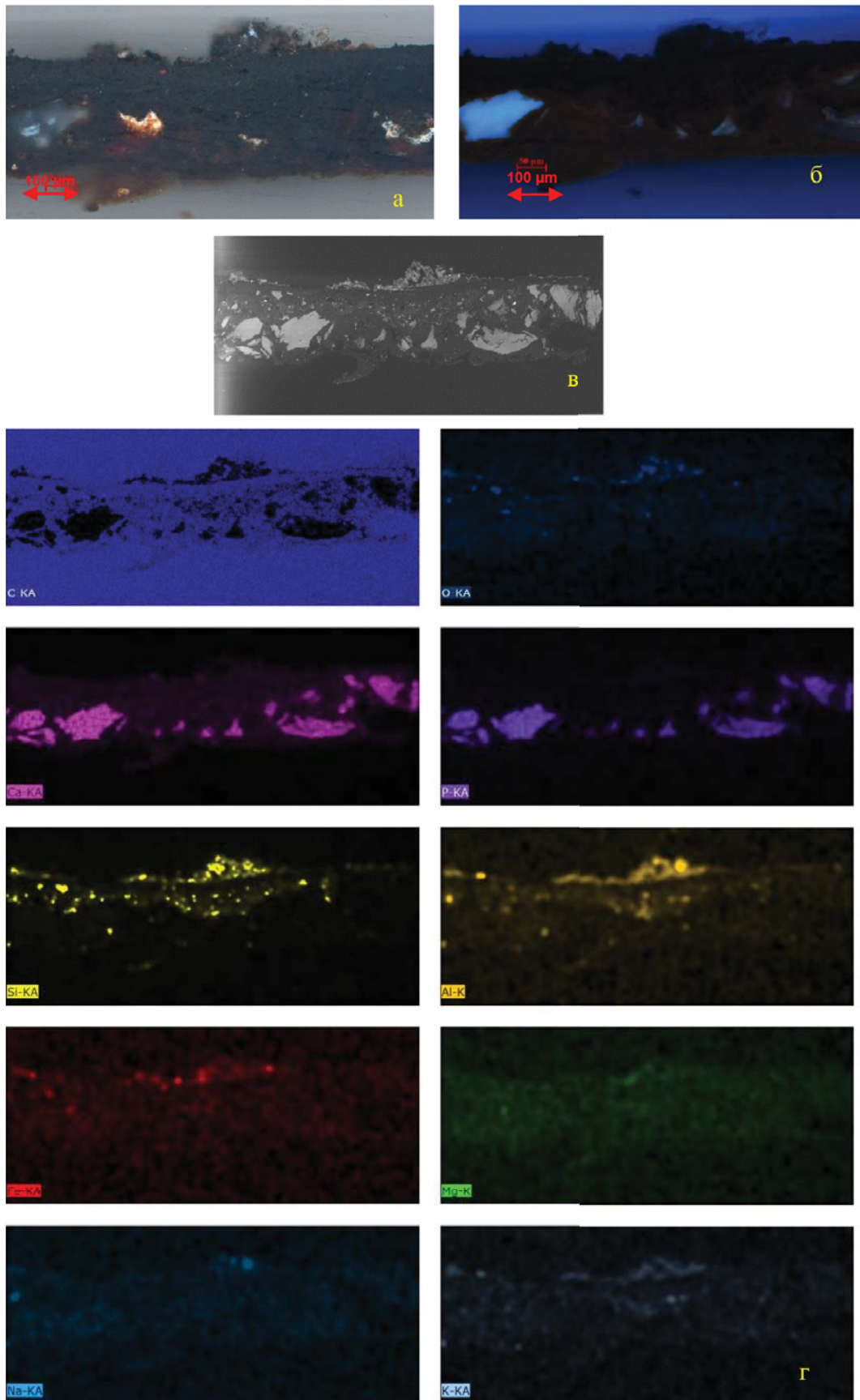
Наиболее информативным методом для исследования восточных лаков, который позволяет корректно идентифицировать отдельные составляющие компоненты лакового покрытия, является пиролитическая хроматомасс-спектрометрия (Py-GC/MS) (Miyakoshi, 2014, p. 132-144).

Было показано, что в результате пиролиза образуется ряд био-маркеров лаков Анакардии (Niimura, 2000, p. 123–34; Niimura, 2003, p. 439–457; Niimura, 1999, p. 137–49), таких как, катехолы, фенилкатехолы, фенолы, алкилбензолы и углеводороды. Для каждой разновидности восточных лаков характерны определенные гомологические серии веществ, которые отличаются максимальной длиной боковых цепей с преобладанием одного из указанных выше химических соединений.

Для исследования состава органических материалов лакового покрытия деталей колеса колесницы (обода и разделителей спиц), а также лакового покрытия седла был проведен хроматомасс-спектрометрический анализ в режиме совместно осуществляемых пиролиза и термометилирования (ТНМ-РУ-GC/MS). Данный метод позволяет с достаточной степенью точности регистрировать как неполярные компоненты, так и полярные соединения, такие, как жирные кислоты. Благодаря использованию термометилирования большая часть компонентов была зафиксирована в виде метиловых производных исходных соединений.

В грунте и лаковом покрытии во всех изученных образцах колеса и седла, было обнаружено присутствие гомологического ряда дигидроксиалкилбензолов, где наиболее длинной цепью обладает пентадецил-катехол, т.е дигидроксиалкилбензол с длиной углеводородной цепи C15; гомологического ряда кислых катехолов, а также серия алкилбензолов с длиной цепи от C3 до C7 и серия углеводородов с длиной цепи от 7 до 15 атомов.

Ранее в ряде публикаций было отмечено, что указанные вещества, присутствующие в полученном соотношении, являются биомаркерами лака уруси (Niimura, 2000, p. 123–34;



**Рис. 6.** Фото шлифа лакового покрытия седла с увеличением в 200 раз:  
 а – в отраженном видимом; б – ультрафиолетовом свете; в – электронная микрофотография шлифа;  
 г – элементные карты шлифа лакового покрытия седла.

**Fig.6.** Photo of a cross-section of the lacquer coating of the saddle, x200:  
 а – VIS light; б – UV light; в – BSE-image; г – elemental maps of a cross-section of the saddle's lacquer coating.

Niimura, 2003, p. 439–457; Niimura, 1999, p. 137–49; Chiavari, 1999, p.268-272).

Помимо указанных выше соединений, во всех проанализированных образцах был идентифицирован ряд жирных кислот, что дает возможность сделать вывод о добавлении в лак в процессе изготовления липидных материалов. Положительный результат на присутствие масла в грунте показали микрхимические тесты по окрашиванию шлифов красителем Масляный Красный (Oil Red).

### Обсуждение

Исходя из полученных результатов исследования шлифов с пробами лакового покрытия с обоих археологических объектов, можно сделать вывод, что, стратиграфическая структура сравниваемых образцов, несмотря на имеющиеся отличия, имеет ряд общих черт. Основным неорганическим компонентом грунта в обоих случаях является глина. При этом глина в грунте лакового покрытия седла, в отличие от глины в грунте лакового покрытия деталей колеса, содержит довольно большое количество соединений железа. В среднем слое грунта обоих археологических объектов обнаруживается жженая кость довольно крупного помола. Верхняя часть грунта в обоих случаях представляет, главным образом, глину, хотя и содержащую отличающиеся по природе добавки. В верхней части грунта лакового покрытия обода колесницы это растительные волокна, а во фрагменте лакового покрытия седла - очень мелкая жженая кость (в малом количестве). На поверхности покрытия обоих объектов лежит лак с минимальным количеством неорганических добавок. Но в случае колеса – это очень тонкий слой (около 5-10 мкм), а в случае седла - три более толстых слоя (от 30 до 50 мкм), явно выравнивающих поверхность данного предмета.

Благодаря развитию и активному использованию в идентификации компонентов лаковых покрытий с помощью пиролитической хроматомасс-спектрометрии появилось много исследований, показывающих, что в процессе приготовления к сырому лаку анакардии добавлялись те или иные растительные высыхающие масла. (Wei, 2015, p.216; Wei, 2011, p. 2673). При исследовании китайских лакированных предметов было обнаружено, что масло в значительном количестве часто входит в состав лакового слоя, хотя не всег-

да встречается в слоях грунта (Heginbotham, 2016, p, 30).

Согласно публикации (Honda, 2014, p.1-4), высыхающие масла добавляются для увеличения блеска и эластичности лаковой пленки. Использование масла может сделать жидкий лак менее вязким, он легче полируется. Добавление масла обычно увеличивает блеск застывшей лаковой пленки. Масло может сделать лаковую пленку более прозрачной, но при этом пленка становится мягче и медленнее схватывается. Использование масла также сокращает затраты при производстве лаковых изделий, т.к. оно не соизмеримо дешевле лака и его добавление может быть обусловлено соображениями экономии.

Наиболее широко для изготовления китайских лаковых предметов с давних пор использовались перилловое и тунговое масла (Chang, 2016, p.41). Кроме этого, применялись также кунжутное, льняное и масло сального дерева (Heginbotham, 2016, p.30). Тунговое масло «почти наверняка» было зафиксировано при исследовании некоторых лаковых изделий из погребений в Мовандуй (Heginbotham, 2016, p. 31), которые датируются первой половиной II в. до н.э. О добавлении периллового масла в лак указывается в тексте времен династии Хань (206 г. до н.э. – 220 г. н.э.) (Тао, 1986).

Согласно (Mills, 1966, p.92-107) тип масла может быть определен по величинам отношения площадей пиков жирных кислот, а именно, азелаиновой (A), пальмитиновой (P) и стеариновой (S). Величины соотношений A/P и P/S, характерные для масел, встречающихся в восточных лаках, указаны в публикациях (Schilling, 2016, p. 7).

Исследования отдельных слоев грунта и лаковых слоев нескольких деталей обоих археологических лаковых предметов показали высокие величины A/P, что является доказательством присутствия растительного масла. Для деталей колесницы (обода и разделителей спиц) соотношение метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот (P/S) имело величину от 0.8 до 1.1, что может соответствовать тунговому маслу (Heginbotham, 2016, p. 31; Schilling, 2016, p. 7). Соотношение пальмитиновой и стеариновой кислот (P/S) для седла находилось в пределах от 2.5 до 4.2, из чего можно заключить, что для изготовления лакового покрытия помимо лака уруси

было использовано перилловое масло. Для периллового масла соотношение P/S лежит в пределах от 2 до 4 (Heginbotham, 2016, p. 31; Schilling, 2016, p. 7).

Помимо этого, во всех слоях лакового покрытия колеса, а также в грунте седла присутствовали маркеры сажи.

### Заключение

Комбинированное использование нескольких методов – хроматомасс-спектрометрического анализа в режиме совместно осуществляемых пиролиза и термометилирования (ТНМ-РУ-GC/MS, PLM и SEM-EDS) дало возможность изучить технологию изготовления исследованных лаковых объектов, относящихся к различным историческим эпохам, которые отстоят друг от друга во времени более чем на пятьсот лет. Было установлено, что на всех исследованных образцах, происходящих из раскопок на территории Тувы и Забайкалья, было обнаружено присутствие маркеров лака уруси, активно используемого

на территории Китая при изготовлении декоративно-художественных и утилитарных изделий. Было показано также, что помимо уруси, в состав лакового покрытия обоих археологических объектов входило масло. Несмотря на различную степень сохранности лакового покрытия исследованных образцов, удалось установить, что они имеют традиционное послойное нанесение технологических слоев, а различия в технологии изготовления очень незначительны. Экспериментально зафиксированный факт позволяет предположить, что процесс производства лаков практически не претерпевает значительных изменений с I в. до н.э. по IX в.

Вместе с тем, репрезентативности результатов изучения двух археологических объектов явно недостаточно. Очевидно, что для обстоятельного ответа на этот вопрос необходима соответствующая источниковедческая база, которая может быть сформирована только в ходе дальнейших исследований.

### Примечание:

<sup>1</sup> Определение древесины сделаны научным сотрудником Отдела научно-технической экспертизы Государственного Эрмитажа к.б.н. М. И. Колосовой.

### ЛИТЕРАТУРА

- Длужневская Г.В., Овчинникова Б.Б.* Кочевое население Тувы в раннем средневековье // Новейшие исследования по археологии Тувы и этногенезу тувинцев / Ред. А.П. Окладников. Кызыл. 1980, С. 77–94.
- Длужневская Г.В., Савинов Д.Г.* Памятники древности на дне Тувинского моря. СПб.: ИИМК РАН. 2007. 196 с.
- Калинина К.Б., Николаев Н.Н., Мичри М.В.* Исследование лаковых объектов и их фрагментов из могильников Оргойтон и Ильмовая падь. // Российские Нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 5. С. 93–101.
- Калинина К.Б., Николаев Н.Н., Мичри М.В.* Исследование и реставрация археологического лакового седла // Сборник ГосНИИР (в печати).
- Мичри М.В., Калинина К.Б., Меньшикова М.Л.* Из опыта реставрации археологической лаковой коробки с крышкой // Реставрация произведений декоративно-прикладного искусства в Государственном Эрмитаже. / «Продленная жизнь...» Вып. 2./ Ред. С. Б. Адаксина, Т. А. Баранова, И. В. Гурулева СПб.: ГЭ, 2016. С. 106–109.
- Николаев Н.Н., Миняев С.С.* Работы Центрально-Азиатской археологической экспедиции на могильнике Оргойтон. // АСГЭ. Вып. 41 / Ред. А. Г. Фурасьев. СПб.: ГЭ, 2017. С. 143–158.
- Николаев Н.Н., Миняев С.С.* Некоторые результаты исследования «княжеского кургана» хунну на могильнике Оргойтон. // АСГЭ. Вып. 42. / Ред. Б.С. Короткевич. СПб.: ГЭ, 2019. С. 110–123.
- Полосьмак Н.В., Богданов Е.С.* Ноин-улинская коллекция. Результаты работы российско-монгольской экспедиции, 2006–2012. Новосибирск: Инфолио, 2016. 176 с.
- Талько-Грынцевич Ю.Д.* Материалы к палеоэтнологии Забайкалья // Археологические памятники сюнну. Вып. 4. СПб.: Фонд «Азиатика», 1999. 123 с.
- Anal J., Honda, et al.* Investigation of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2014. Vol. 113. P. 1–5.
- Chang J., Schilling M. R.* Reconstructing lacquer technology through Chinese classical texts // Studies in Conservation, 2016, VOL. 61:sup3, P. 38–44
- Chiavari G., Mazzeo R.* Characterisation of Paint Layers in Chinese Archaeological Relics by Pyrolysis-GC-MS // Chromatographia. 1999. Vol. 49, No. 5/6, March, 1999. P. 268–272.

He L., Nie M., Chiavari G., Mazzeo R. Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // *Microchemical Journal*. 2007. 85 (2). P. 347–353.

Heginbotham A., Chang J., Khanjian H. & Schilling M.R. Some Observations on the Composition of Chinese Lacquer // *Studies in Conservation*. 2016, VOL. 61 S3, p. 28 -37. Published online: 15 Dec 2016.

Kitamura S. «Restoration of ancient Japanese urushi art objects» in *Japanese and European Lacquerware // Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege /ed. M. Kühnenthal, Munich, 2000, P. 61–72.*

Kumanotani J. Urushi (oriental lacquer) — a Natural Aesthetic Durable and Future-Promising Coating // *Progress in Organic Coatings*, 1995, 26: p. 163–195.

Mazzeo R., Cam D., Chiavari G., Fabbri D., He L., Prati S. Analytical study of traditional decorative materials and techniques used in Ming Dynasty wooden architecture. The case of the Drum Tower in Xi'an, P.R. of China // *Journal of Cultural Heritage*. 2004. Vol. 5. P. 273–283.

Mills J.S. The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part I: Fatty Acid Composition and identification of dried oil films // *Studies in Conservation*, 1966, 11. P. 92–107.

Miyakoshi T., Ma X., Lu R. Application of Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Lacquer Research: A Review // *Polymers*. 2014, 6 (1), P. 132–144.

Nimura N. & Miyakoshi T. Identification of Oriental Lacquer Films using Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. In: M. Kühnenthal, ed. *Japanische und europäische Lackarbeiten: Rezeption, Adaption, Restaurierung / Japanese and European Lacquerware: Adoption, Adaptation, Conservation*. Munich, 2000: Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, p. 123–134.

Nimura N. & Miyakoshi T. Characterization of Natural Resin Films and Identification of Ancient Coating // *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, 2003, 51(4). P. 439–457.

Nimura N., Miyakoshi T., Onodera J. & Higuchi T. Identification of Ancient Lacquer Film Using Two-Stage Pyrolysis-Gas Chromatography. *Mass Spectrometry // Archaeometry*. 1999. 41(1) P. 137–149.

Nikolaev N.N., Miniaev S.S. Orgoiton – A Xiongnu Cemetery in Transbaikalia // *The Silk Road*. Vol. 14. 2016, p. 166–168.

Scalarone D., Lazzari M., Chiantore, O. Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry of light-aged linseed oil // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001. Vol. 58-59, p. 503–512.

Schilling M. R., Heginbotham A., Keulen H. & Szelewski M. Beyond the basics: A systematic approach for comprehensive analysis of organic materials in Asian lacquers // *Studies in Conservation*. 2016. Vol. 61:sup3, P. 3–27.

Tamburini D., Bonaduce I., Colombini M.P. Characterization and identification of urushi using in situ pyrolysis/silylation–gas chromatography–mass spectrometry // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. Volume 111, January. P. 33–40.

Tao H. & Shang Z. *Tian'gong Kaiwu; Chinese Technology in the Seventeenth Century*. University Park: Pennsylvania State. 1986. Supplementary Records of Famous Physicians.

Webb M. «Methods and materials for filling losses on lacquer objects» // *Journal of the American Institute for Conservation* 37.1998, p. 117–133.

Wei S., Pintus V., Pitthard V., Schreiner M., Song G. Analytical characterization of lacquer objects excavated from a Chu tomb in China // *Journal of Archaeological Science*. 2011. Volume 38, Issue 10. P. 2668–2674.

Wei S., Song G., He Y. The identification of binding agent used in late Shang Dynasty turquoise-inlaid bronze objects excavated in Anyang // *Journal of Archaeological Science*. 2015. Volume 59. May. P. 211–218.

### Информация об авторах:

**Калинина Камилла Бурхановна**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Государственный Эрмитаж (г. Санкт-Петербург, Россия); kkalinina@mail.ru

**Николаев Николай Николаевич**, кандидат исторических наук, ведущий научный сотрудник, Государственный Эрмитаж (г. Санкт-Петербург, Россия); nikkolyanik@yandex.ru

**Мичри Марина Валерьевна**, художник-реставратор высшей категории, Государственный Эрмитаж (г. Санкт-Петербург, Россия); marina-michri@yandex.ru

### REFERENCES

Dluzhnevskaya, G. V., Ovchinnikova, B. B. 1980. In Okladnikov, A. P. (ed.). *Noveishie issledovaniia po arkhologii Tuvy i etnogenezu tuvintsev (Latest Studies on the Archaeology of Tuva and the Ethnic Genesis of the Tuvans)*. Kyzyl, 77–94 (in Russian).

Dluzhnevskaya, G. V., Ovchinnikova, B. B. 2007. *Pamiatniki drevnosti na dne Tuvinskogo moria (Monuments of Antiquity at the Bottom of the Tuva Sea)*. Saint Petersburg: Institute for the History of Material Culture, Russian Academy of Sciences (in Russian).

Kalinina, K. B., Nikolaev, N. N., Michri, M. V. 2021. In *Rossiiskie Nanotekhnologii (Russian Nanotechnology)*. 5 (16). 92–101 (in Russian).

Kalinina, K. B., Nikolaev, N. N., Michri, M. V. (in print). In *Sbornik GosNIIR (Collection of State Research Institute for Restoration)* (in Russian).

Michri, M. V., Kalinina, K. B., Men'shikova, M. L. 2016. In Adaksina, S. B., Baranova, T. A., Guruleva, I. V. (eds.). *Restavratsiia proizvedenii dekorativno-prikladnogo iskusstva v Gosudarstvennom Ermitazhe (Restoration of works of applied arts at the State Hermitage)*. Series: "Prodlennaia zhizn'..." ("Prolonged Life...") 2. Saint Petersburg: State Hermitage Museum, 106–109 (in Russian).

Nikolaev, N. N., Minyaev, S. S. 2017. In Furas'ev, A. G. (ed.). *Materialy i issledovaniia po arkheologii Evrazii (Materials and Studies on Eurasian Archaeology)*. Series: Arkheologicheskii sbornik Gosudarstvennogo Ermitazha (Archaeological Bulletin of the State Hermitage Museum) 41. Saint Petersburg: State Hermitage Museum, 143–158 (in Russian).

Nikolaev, N. N., Minyaev, S. S. 2019. In Korotkevich, B. S. (ed.). *Materialy i issledovaniia po arkheologii Evrazii (Materials and Studies on Eurasian Archaeology)*. Series: Arkheologicheskii sbornik Gosudarstvennogo Ermitazha (Archaeological Bulletin of the State Hermitage Museum) 42. Saint Petersburg: State Hermitage Museum, 110–123 (in Russian).

Polos'mak, N. V., Bogdanov, E. S. 2016. *Noin-ulinskaia kolleksiija. Rezul'taty raboty rossiisko-mongol'sko I ekspeditsii, 2006–2012 (Noin-Ula Collection. Results of Activities of the Russian-Mongol Expedition, 2006–2012)*. Novosibirsk: "Infolio" Publ. (in Russian).

Tal'ko-Gryntsevich, Yu. D. 1999. In *Materialy k paleoetnologii Zabaykal'ya (Materials to paleo-ethnology of Transbaikalia)*. Series: Arkheologicheskie pamyatniki syunnu (Archaeological sites of the Xiongnu) 4. Saint-Petersburg: "Aziatika" Publ. (in Russian).

Anal J., Honda, et al. 2014. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (113), 1–5.

Chang J., Schilling M. R. In 2016. *Studies in Conservation* 61 (3), 38–44.

Chiavari, G., Mazzeo, R. 1999. In *Chromatographia*. Vol. 49, No. 5/6, March, 268–272.

He L., Nie M., Chiavari G., Mazzeo R. 2007. In *Microchemical Journal* 85 (2), 347–353.

Heginbotham, A., Chang, J., Khanjian, H. & Schilling, M. R. 2016. In *Studies in Conservation* 61 (S3), 28–37.

Kitamura, S. 2000 In M. Kühnenthal (ed.) *Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege*. Munich, 61–72 (in English).

Kumanotani, J. 1995. In *Progress in Organic Coatings* 26, 163–195.

Mazzeo, R., Cam, D., Chiavari, G., Fabbri, D., He, L., Prati, S. 2004. In *Journal of Cultural Heritage* (5), 273–283.

Mills, J. S. 1966. In *Studies in Conservation* 11, 92–107.

Miyakoshi, T., Ma, X., Lu, R. 2014. In *Polymers* 6(1), 132–144.

Niimura, N., Miyakoshi, T. 2000. In M. Kühnenthal, (ed.). *Japanische und europäische Lackarbeiten: Rezeption, Adaption, Restaurierung Japanese and European Lacquerware: Adoption, Adaptation, Conservation*. Munich: Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, 123–34 (in English).

Niimura, N., Miyakoshi, T. 2003. In *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* 51(4), 439–57.

Niimura N., Miyakoshi T., Onodera J. & Higuchi T. 1999. In *Archaeometry* 41(1), 137–149.

Nikolaev, N. N., Miniaev, S. S. 2016. In *The Silk Road*. Vol. 14, 166–168.

Scalarone, D., Lazzari, M., Chiantore, O. 2001. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 58-59, 503–512.

Schilling, M. R., Heginbotham, A., Keulen, H., Szelewski, M. 2016. In *Studies in Conservation* 61(3), 3–27.

Tamburini, D., Bonaduce, I., Colombini, M. P. 2015. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 111, January, 33–40.

Tao, H. & Shang Z. 1986. *Tian'gong Kaiwu; Chinese Technology in the Seventeenth Century*. University Park: Pennsylvania State. Supplementary Records of Famous Physicians.

Webb, M. 1998. In *Journal of the American Institute for Conservation* 37, 117–133.

Wei, S., Song, G., He, Y. 2015. In *Journal of Archaeological Science* 59, 211–218 (in English).

Wei S., Pintus V., Pitthard V., Schreiner M., Song G. 2011. In *Journal of Archaeological Science*. Vol. 38, Issue 10, 2668–2674.

**About the Authors:**

**Kalinina Kamilla B.** Candidate of Chemical Science, State Hermitage. Dvortsovaya Naberezhnaya (Embankment), 34, Saint Petersburg, 190000, Russian Federation; kkalinina@mail.ru

**Nikolaev Nikolai N.** Candidate of Historical Sciences, State Hermitage. Dvortsovaya Naberezhnaya (Embankment), 34, Saint Petersburg, 190000, Russian Federation; nikkolyanik@yandex.ru

**Michri Marina V.** Conservator of highest qualification, State Hermitage. Dvortsovaya Naberezhnaya (Embankment), 34, Saint Petersburg, 190000, Russian Federation; marina-michri@yandex.ru

Статья поступила в журнал 01.10.2021 г.  
Статья принята к публикации 01.12.2021 г.  
Авторы внесли равноценный вклад в работу.