

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ В СРЕДНЕВЕКОВОМ ПСКОВЕ

© 2014 г. Э.В. Королева

*Псковский государственный объединенный историко-архитектурный
и художественный музей-заповедник, Псков
(koroleva.elvira@gmail.com)*

Ключевые слова: средневековое ювелирное ремесло, элементный состав металла, классификация сплавов.

Резюме. В результате изучения псковской археологической коллекции с 1992 по 2014 гг. получен обширный массив информации о составе металла 918 предметов X–XV вв., найденных в древнейшей части средневекового Пскова. При изучении состава металла использовались оптический эмиссионный спектральный анализ (ОЭСА) и рентгенофлюоресцентный энерго-дисперсный метод (РФА). На основе этих различных методик были выполнены две классификации сплавов по типам. Создание общей классификации имеющегося массива данных пока затруднено в силу принципиальных отличий в объеме и структуре информации.

Исследование, проведенное с помощью ОЭСА, при определении критериев классификации может служить лишь базовой основой. Представляется перспективным на основе преимуществ метода РФА разработать и апробировать методику сравнительного анализа состава сырьевого металла и готовых изделий путем обработки информации на разных уровнях обобщения – от отдельного предмета к определенной тематической выборке.

Накопление информации о составе металла предметов из культурного слоя средневекового Пскова, использование различных методик исследования позволяет рассматривать историю ювелирного ремесла в новых аспектах.

В 1992-1993 гг. состав металла 500 предметов был исследован В.А. Галибиным в лаборатории исторических технологий ЛОИА АН СССР (ИИМК РАН) методом ОЭСА.¹ В 2013-2014 гг. состав металла 418 предметов определен А.В. Заблоцким с помощью РФА в рамках подготовки данного сообщения.² Таким образом, псковская выборка данных на сегодняшний день (918 исследованных предметов)

представляет собой обширный массив информации, полученной с помощью двух различных методик. Хронологический диапазон исследованных предметов – X–XV вв. (основной массив данных датируется XII–XIII вв.).

Предметы, составившие выборку в 1992-1993 гг., происходили из коллекций раскопов на ул. Ленина в 1983-1985, 1986-1990 гг. (461 предмет), Богоявленских раскопов на Запсковье в 1985-1987 гг. (10), Изборских раскопов на Завеличье в 1986-1987 гг. (3), Петровского 2 раскопа в Окольном городе в 1986 г. (21). Единичные находки – из коллекций Козмодемьянского раскопа 1988 г., раско-

¹ Методика оптического эмиссионного спектрального анализа была настолько усовершенствована В.А. Галибиным, что и сегодня воспринимается как полноценный количественный метод (Цветные и драгоценные металлы..., 2008. С. 114).

² Автор выражает огромную признательность А.В. Заблоцкому – кандидату физико-математических наук, заместителю декана факультета физической и квантовой электроники Московского физико-технического института, выполнившему исследование псковских предметов методом РФА, а также ЦКП МФТИ за предоставленное оборудование.

па на ул. О. Кошевого в 1989 г. на Запсковье и Лужского раскопа 1985 г. в Окольном городе. Таким образом, основной объем выборки исследованных предметов происходил из раскопов в Среднем городе. Единичные предметы, найденные в других районах Пскова, привлекались в исключительных случаях, когда устанавливалось их типологическое сходство с предметами из Среднего города. Спектроаналитическому исследованию были подвергнуты все основные типы категорий изделий из цветного металла, а также сырьевой металл, полуфабрикаты и отходы ювелирного производственного процесса. При отборе предметов для исследования элементного состава металла использовались два основных критерия. Во-первых, соразмерность количества проб с предметом определенной категории с ее общей представительностью в коллекции. Во-вторых, предметы для анализа подбирались преимущественно из комплексов либо стратиграфически «закрытых», либо производственных. Следует отметить, что существенную роль при отборе предмета для спектроаналитического исследования играла его сохранность. Подавляющее большинство проб было взято с предметов, сохранившихся фрагментарно или частично поврежденных, чтобы не нарушить экспозиционную ценность целых изделий.

Результаты исследования выборки данных, полученных методом количественного спектрального анализа, опубликованы в 1996 г. (Королёва, 1996. С. 229–300). На основании критерия граничной концентрации с условным содержанием в 1% было выделено 24 типа сплава,³ среди которых «чистая» медь и сплавы на основе меди (латуни и бронзы), олова, серебра и свинца. Для каждого типа сплава путем расчета доверительных интервалов были определены наиболее встречаемые соотношения процентного содержания легирующих компонентов, получившие условное определение «рецептура сплава». «Рецептура» – это условное и, как оказалось по результатам исследования, не совсем точное название для устойчивого соотношения кон-

центрации легирующих компонентов в конкретном типе сплава. Корреляция выделенных типов сплавов с категориями изделий, ломом и сырьевым металлом показала, что псковские мастера использовали полученное сырье и, как правило, не стремились повлиять на его технологические свойства путем легирования. Установлено, что выделенные «рецептуры» – более всего близки по составу сырьевому металлу, что и делает такое название несколько теряющим свой смысл применительно к ювелирным мастерским. Однако корректировка используемого ранее термина не входит в задачи данной работы.

Для каждого из компонентов были построены частотные гистограммы и графики. Исследование 1992 г. стало первым опытом привлечения большой выборки спектроаналитических данных для изучения истории ювелирного ремесла средневекового Пскова. Предложенная методика обработки данных спектрального анализа позволила выявить разнообразие состава поступающего в мастерские сырьевого металла и доказать отсутствие рецептов, специально комбинирующих различное сырье.

В 2013–2014 гг. исследование элементного состава металла 418 предметов было выполнено рентгенофлуоресцентным энерго-дисперсным методом (РФА) с помощью переносного портативного прибора X-MET5100.

Предметы, вошедшие в данную выборку, происходят из раскопок в древнейших частях средневекового Пскова – в Псковском Кремле в 1946–1949, 1991–1992 гг. (114 предметов), в Довмонтовом городе в 1956, 1971 г. (22). Значительный массив данных – из раскопок на территории Среднего города: на Власьевском спуске у Приказной палаты в 1991–1992 гг. (18); на месте Дома связи в 1954 г. и у здания старой почты в 1955 г. (19); на месте здания «Псковгражданпроект» в 1972 г. (62); у ПГПИ в 1968–1970, 1973–1974 гг. (95). Остальные образцы получены при исследовании предметов из комплекса раскопов на ул. Ленина в 1976–1985, 1986–1990 гг. (88).

³ Порядок легирующих элементов в формуле выделенных типов сплавов был условный и не зависел от количественного значения содержания легирующего элемента в сплаве (например, Cu+Zn+Sn, Cu+Zn+Pb, Cu+Zn+Sn+Pb и т.д.).

Таблица 1. Соотношение категорий исследованных методом РФА предметов с типами сплавов

ТИП СПЛАВА	СЫРЬЕВОЙ МЕТАЛЛ				ИЗДЕЛИЯ	ВСЕГО исследовано предметов
	Слитки	Выплески	Проволока	Пластины и т.п.		
Ag+Cu+Pb					1	1
Ag+Cu+Zn+Pb					1	1
As				1		1
Au+Ag				1		1
Au+Cu					1	1
Cu	2		4	28	4	38
Cu+Ag+Pb+Sn					1	1
Cu+Pb	2	4	8	34	12	60
Cu+Pb+Sn	1		2	3	8	14
Cu+Pb+Sn+Zn		1	1	1	9	12
Cu+Pb+Zn	1			1	8	10
Cu+Pb+Zn+Sn				1	10	11
Cu+Sn	1	2	2	3	8	16
Cu+Sn+Pb	2	4	6	1	40	53
Cu+Sn+Pb+Zn	1	2	1		9	13
Cu+Sn+Zn					6	6
Cu+Sn+Zn+Pb	1		1	1	17	20
Cu+Zn					10	10
Cu+Zn+Pb	2		1		33	36
Cu+Zn+Pb+Sn	1		2		23	26
Cu+Zn+Sn	2		1	1	14	18
Cu+Zn+Sn+Pb			3	1	20	24
Pb	3			2	10	15
Pb+Cu+Sn+Zn					1	1
Pb+Cu+Zn					2	2
Pb+Sn				1	4	5
Pb+Sn+Cu					1	1
Sn					3	3
Sn+Cu				1	4	5
Sn+Cu+Pb					1	1
Sn+Cu+Pb+Zn					1	1
Sn+Pb					2	2
Sn+Pb+Cu	2	1		1	5	9
ВСЕГО	21	14	32	82	269	418

Таблица 2. Пример корреляции данных элементного состава, полученных с помощью методов ОЭСА и РФА

Наименование (участок-пласт-квadrat-полевой номер / номер по описи)	Шифр раскопа и номер пробы	Cu	Sn	Zn	Pb	As	Sb	Bi	Ag	Au	Fe	Ni	Co
проволока крученая (Е-16-120-89 / №97)	ПЛ-88-Х-001 (РФА)	89,6-91,4	0,6-1,2	6,4-6,8	1,2-2,2		0-0,2					0,1	
	62249-88 (ОЭСА)	осн.	0,9	6	0,7	0,27	0,09	0,06	0,02	0	0,24	0,023	0
слиток (Е-12-103-10 / №456)	ПЛ-86-Х-002 (РФА)	66,4-84,2	7,3-21,9	2,4-6	0,8-2,8	0,3-1,1	0,1-0,5		0,2-0,5		1,3-5	0-0,1	
	62140-33 (ОЭСА)	осн.	9,5	12	0,36	0,35	0,25	0,018	0,12	0	0,9	0,026	0,016
слиток (Е-13-102-1 / №63)	ПЛ-87-Х-001 (РФА)	84,4-87,5	4,6-6,4	5,5-9,9	0,3-0,6	0,2-0,3	0,1-0,2		0,2		0-0,7	0,1	
	6229-48 (ОЭСА)	осн.	4	9	0,25	0,4	0,14	0,018	0,09	0	0,5	0,05	0,024
слиток (Е-12-103-11 / №455)	ПЛ-86-Х-003 (РФА)	90,9-94,8	1,5-2,1	1,7-5,3	0,3-0,5				0,1-0,2		0,9-1,8	0,1	
	6228-47 (ОЭСА)	осн.	1,2	10	0,2	0	0	0,015	0,019	0	0	0,12	0,02
слиток (Ж-17-154-12 / №297)	ПЛ-88-Х-002 (РФА)	97,2-97,6	1-1,2		0,6-0,8	0,2	0,3-0,4		0-0,1			0,1	
	62216-55 (ОЭСА)	осн.	1,3	0	0,55	0,3	0,4	0,06	0,06	0	0,014	0,035	0

В таблице 1 приведен перечень выделенных с помощью методики РФА типов сплавов. В основе классификации тот же условный принцип граничной концентрации в 1%. В качестве основы сплавов выступают серебро (2 типа), золото (2), медь (18), свинец (5), олово (6). Примечательно, что единичные находки предметов из золота, несомненно, свидетельствуют о работах с этим материалом в псковских мастерских, т.к. исследованы зерна и обрезки пластины, происходящие с территории, близкой ювелирным производственным комплексам.

Всего в первоначальную базовую классификацию выделено 33 наименования типа сплава, порядок элементов в формуле каждого, в отличие от нашей классификации 1992 г., зависит от количественного значения содержания легирующего компонента в сплаве (расположены слева направо в порядке убывания). Отметим, что в выборке 2013-2014 гг. в качестве т.н. «чистых» металлов присутствуют не только медь, но также олово и свинец. Интересна находка пластинки аурипигмента (сульфида мышьяка – соответственно, по данным РФА – 100% As). В качестве легирующих компонентов при определении основной формулы рассматривались цинк, олово и свинец.

Преимущества неразрушающего метода РФА позволили изменить принцип отбора предметов для исследования: в выборку вошли все изделия, заготовки и полуфабрикаты из коллекции определенного раскопа, а также наиболее представительные предметы, относящиеся к сырьевому металлу. Кроме того, с каждого исследуемого предмета было взято не менее 3-х проб, а при изучении слитков металла число точек измерений могло достигать 15-ти. Таким образом, база данных элементного состава предметов из цветных и драгоценных металлов, составленная на основе использования метода РФА, принципиально отличается от базы данных спектроаналитического исследования. Для компонентов сплава каждого исследованного предмета определены не абсолютные числа их процентного содержания, а диапазон встречаемых значений. Таким образом, получено более объективное представление о характере сплава, т.к. средневековые предметы неоднородны по своему составу.

В таблице 2 приведены примеры корреляции элементного состава контрольной выборки предметов, исследованных с помощью обеих методик – ОЭСА и РФА.

Очевидно, что при попытке создания общей классификации имеющегося массива

данных сталкиваемся с проблемой сравнения абсолютных значений и диапазонов. Средние значения содержания легирующих компонентов при выделении групп сплавов использовать недопустимо, т.к. одно и то же среднее число получается при безграничном варианте границ диапазонов.

По всей видимости, информация, полученная с помощью ОЭСА, при определении критериев классификации может служить лишь базовой, справочной основой. Тем не менее, полученные ранее результаты и, в частности, вывод о преимущественном использовании в псковских мастерских сырьевого металла практически без целенаправленного легирования, позволяют определить следующее направление исследования.

Представляется перспективным на основе данных РФА разработать и апробировать методику сравнительного анализа состава сырьевого металла и готовых изделий, что, возможно, позволит в ряде случаев определить

«литейную историю» конкретного предмета (местное производство или импорт, первичная плавка или добавление лома при вторичном изготовлении). Основанием для таких ожиданий является несомненное преимущество метода РФА, который позволяет рассматривать как отдельную выборку непосредственно сам исследуемый предмет и обрабатывать информацию на «микро» и «макро» уровнях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Королева Э.В. Результаты спектрального анализа ювелирных изделий средневекового Пскова // АИП. Вып. 3. Раскопки в древней части Среднего города (1967-1991). Материалы и исследования. Том 1. Псков, 1996. С. 229–300.

Цветные и драгоценные металлы и их сплавы на территории Восточной Европы в эпоху средневековья / А.А. Коновалов, Н.В. Ениосова, Р.А. Митоян, Т.Г. Сарачева. Исторический ф-т МГУ им. М.В. Ломоносова. М.: Вост. лит., 2008. 191 с.