

О задачах исследования и возможностях интерпретации данных о химическом составе средневекового металла из археологических раскопок в Пскове

Аннотация. В статье описывается новая методика количественной и качественной обработки данных о средневековом металле, полученных методом РФА, для выявления местной продукции путем сопоставления состава сырьевого металла и готовых изделий. Идея о необходимости такого сравнения основана на сделанном ранее выводе о приоритетном использовании в псковских мастерских готового сырьевого металла без попыток повлиять на его технологические свойства путем легирования. Применение методики имеет смысл только при наличии в изучаемой выборке значительного количества предметов широкого хронологического диапазона и представленных полным спектром категорий: от сырьевого металла, заготовок и полуфабрикатов до готовых изделий. Существенным условием является происхождение материала из комплексов, в том числе производственных. Предлагаемая методика включает в себя несколько этапов, часть из которых уже выполнена на псковском материале. Первичная ее апробация показала достаточную для поставленных задач эффективность. Выполнение предлагаемой методикой всех видов работ впервые позволило получить такую подробную и объективную картину о развитии местного ювелирного производства.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, средневековый металл, Псков, ювелирные производственные комплексы, методика обработки данных, сырьевой металл, готовые изделия, сопоставление состава металла, интерпретация результатов, ювелирное производство.

Abstract. The article describes the new method of quantitative and qualitative processing of data from Medieval metals, derived through the method of X-ray fluorescence analysis, in order to identify the production location through the comparison of raw metal compositions and finished objects. The idea of the necessity of such a comparison is based on the earlier made conclusion that Pskovian workshops prioritised the use of finished raw metal without attempting to influence its technological properties through alloying. The application of this method makes sense only in the presence within the studied sample of a significant quantity of objects with a vast chronological span and represented by a full range of categories: from raw metal, blanks and semi-finished products, to finished objects. An important pre-condition is the origin of the metals from complexes, including production complexes. The presented method includes several stages, part of which has already been completed on the Pskov material. Its first testing has shown a sufficient effectiveness for the posed tasks. The use of the presented method on all types of tasks has allowed to obtain for the first time such precise information and an objective picture regarding the development of the local jewellery-making production.

Key words: X-ray fluorescence analysis, Medieval metal, Pskov, jewellery-making complexes, methods of data processing, raw metal, finished objects, metal composition correlation, result interpretation, jewellery-making.

Изучение состава средневекового металла представляет собой сложный процесс сбора и систематизации информации, которому сопутствует целый комплекс изменяющих ее факторов. К ним относятся прежде всего возможности и особенности избранных методов исследования, состояние сохранности самих предметов и история их создания, неоднородность состава металла изде-

лий. Все это накладывает значительные ограничения на постановку исследовательских задач.

Так, например, практически исключено определение источника поступления сырья на основе средневековых материалов, т. к. с развитием металлургии путь от исходного сырья до готовой вещи стал невероятно длинным. Предметы претерпевали значительное число переделок с добавлением различного лома, что приво-

дило к существенным и, главное, субъективным изменениям исходного сырья. Соответственно, исследование состава средневекового металла позволяет лишь в целом охарактеризовать традицию использования определенных типов сплавов, характерных для сырьевого металла, поступающего в мастерские изучаемого региона.

Способы использования естественнонаучных методов при изучении предметов из металла с учетом специфики археологического материала разрабатываются уже более века, последнее время они значительно усовершенствованы, существует несколько систем классификации полученного материала. Однако при всем многообразии систем необходимо иметь в виду, что ни одна из классификаций не отражает (и не может отражать) безусловной связи ни с рудным источником, ни с осознанным легированием сплава.

Тем не менее многие вопросы уже решены на макроуровне: определен набор металлов, бывших в распоряжении древнерусских ювелиров, выявлена динамика их использования в отдельных регионах, выполнен сравнительно-исторический анализ традиций металлообработки различных производственных центров, прослежены основные пути поступления сырьевого металла на Русь [1, с. 110–162].

На сегодняшний день сформирован значительный объем данных широкого хронологического диапазона (наиболее ранние материалы относятся к VI–VII вв.), в основном IX–XIII–XV вв., характеризующий традиции использования ювелирного сырья на Северо-Западе и Северо-Востоке Руси, на территории Южной Руси, Волжской Булгарии, Хазарского каганата [1, с. 110–111].

Вместе с тем накопление и общий анализ огромного массива информации со значительной территории позволяют поставить вопрос об изменении приоритета исследований, основанных на средневековых данных. Представляется, что процесс простого расширения и систематизации информации о средневековом металле на сегодняшний день несколько утратил свою актуальность. Необходимо развитие новых направлений исследований, которые будут повышать интерпретационные возможности полученных сведений.

Сегодня необходимо максимально соотносить имеющиеся данные о средневековом металле с археологическим контекстом каждого памятника, проводить комплексный и многосторонний анализ внутри выборки с учетом типом сплавов, категорий и назначения предметов, технологии их изготовления и хронологии бытования. Рабо-

та такого плана имеет смысл при наличии в изучаемой выборке значительного количества предметов широкого хронологического диапазона и представленных полным спектром категорий: от сырьевого металла, заготовок и полуфабрикатов до готовых изделий. Существенным условием является происхождение материала из комплексов, в том числе производственных.

Из культурного слоя средневекового Пскова на сегодняшний день происходит значительный массив данных – всего изучено 1570 предметов (479 – методом оптического эмиссионного спектрального анализа (ОЭСА) в 1992–1993 гг., 1091 – методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в 2010–2014 гг.). Общая датировка исследованных предметов охватывает широкий хронологический диапазон – X–XVI вв.

Полученная информация уникальна по своему объему и представляет собой хорошо документированный с археологической точки зрения материал, позволяющий предложить новую методику прочтения не только с точки зрения классификации, но и с учетом некоторых новых интерпретаций.

Спектроаналитическому исследованию в 1992–1993 гг. в псковской выборке были подвергнуты все основные типы категорий изделий из цветного металла, а также сырьевой металл, полуфабрикаты, бракованные изделия и отходы ювелирного производственного процесса. При отборе предметов для исследования элементного состава металла использовались два основных критерия. Во-первых, соразмерность количества проб с предметов 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 исследования играла его сохранность. Подавляющее большинство проб было взято с предметов, сохранившихся фрагментарно или частично поврежденных, чтобы не нарушить экспозиционную ценность целых изделий.

Преимущества неразрушающего метода РФА, примененного в 2010–2014 гг., позволили расширить круг предметов для исследования: в выборку вошли изделия, заготовки и полуфабрикаты из цветного металла, а также предметы, относящиеся к сырьевому металлу, вне зависимости от степени сохранности.

В исследовании, основанном на результатах ОЭСА (479 предметов) и опубликованном в

1996 г. [2, с. 229–300], для каждого типа сплава путем расчета доверительных интервалов были определены наиболее встречаемые соотношения процентного содержания легирующих компонентов, получившие условное определение «рецептура сплава». Установлено, что большая часть выделенных «рецептур» – в своем т. н. числовом ядре значений – содержит данные именно сырьевого металла, что позволило сделать вывод о том, что псковские мастера использовали готовое полученное сырье и, как правило, не стремились повлиять на его технологические свойства путем легирования.

Опираясь на сделанный ранее по данным ОЭСА вывод о приоритетном использовании готового сырьевого металла, предлагаю следующую методику количественной и качественной обработки данных о средневековом металле, полученных методом РФА, для выявления местной продукции путем соотнесения состава сырьевого металла и готовых изделий. Необходимость разработки такой методики уже декларировалась ранее [3, с. 152–156].

В изучаемую выборку вошли все необходимые для апробации методики категории: сырьевой металл (слитки, мотки проволоки, обрезки пластин и проволоки и т. п.), свидетельства производственного процесса (выплески металла, заготовки, полуфабрикаты, брак) и готовые изделия.

Представляется, что предметы, обнаружившие полное сходство с составом сырьевого металла, можно будет признать эталонными для местного ювелирного производства. Выделение таких эталонов необходимо, т. к. большинство готовых изделий имеет продолжительную литейную историю и переживает значительное количество переплавок с добавлением лома. Получив набор местной продукции из эталонных изделий, можно будет с большой долей вероятности экстраполировать вывод о местном производстве на типологически близкие им предметы, даже если они имеют отличающийся состав металла и происходят не с территории производственных комплексов.

Очевидно, что количество таких эталонных предметов будет чрезвычайно ограничено, т. к. средневековые предметы подвергались многократным переплавкам с добавлением лома, но тем не менее будет определен круг предметов, которые могут выступать образцами безусловно местной продукции.

Кроме того, аналитика данных о составе металлических предметов и определение ком-

плексов, в которых были найдены или с которыми они связаны, позволят охарактеризовать развитие местного ювелирного производства с учетом не только спроса на определенные виды изделий, но и поступления в мастерские сырьевого металла. Датирование предметов, относящихся к сырьевому металлу, – т. н. эталонных предметов и изделий, полученных с помощью многократных переплавок, – позволит более объективно выявить хронологические периоды, когда сырьевой металл поступал в мастерские в изобилии, и периоды его острого дефицита.

Предлагаемая методика выявления местной продукции на основе сравнения состава сырьевого металла и готовых изделий по данным РФА включает несколько последовательных этапов.

Первый этап – внесение в базу данных всех произведенных с помощью метода РФА измерений на одном предмете. Таким образом, фиксируется более объективная картина о содержании в сплаве различных компонентов – как основных, легирующих, так и элементов-примесей, что важно, т. к. средневековые предметы в силу различных обстоятельств неоднородны по своему составу.

Второй этап – определение средних значений содержания всех компонентов сплава для записи т. н. формул типа сплава для каждого предмета: последовательная запись всех элементов, содержание в сплаве которых равно или более 1% в зависимости от величины их процентного содержания (в порядке убывания).

Третий этап – определение диапазонов процентного содержания компонентов сплава, что является обязательным условием для возможности сравнения состава сырьевого металла и готовых изделий.

Четвертый этап – сравнение соответствия диапазонов процентного содержания компонентов для каждого предмета, отнесенного к сырьевому металлу, с выборкой готовых изделий, металл которых по составу отнесен к этой же формуле.

Пятый этап – соотнесение сырьевого металла и сходных по составу и соответствующих по хронологии бытования готовых изделий с производственными и иными комплексами.

Шестой этап – общая характеристика соотношения состава и объема исследованного сырьевого металла с количеством сходной по составу готовой продукции для различных хронологических периодов.

В настоящий момент на псковском материале выполнены три первых этапа обработки данных.

Существенно, что ввод информации о результатах исследований с использованием различной методики по единой схеме, а также изучение одних и тех же предметов с применением двух методик (ОЭСА и РФА) позволил соотнести между собой полученную информацию и использовать ее для уточнения общей классификации сплавов.

С помощью обеих методик (ОЭСА и РФА) всего исследовано 85 предметов, в подавляющем большинстве случаев формула сплава, полученная путем последовательной записи содержания компонентов по результатам двух методов, совпадает либо абсолютно, либо с некоторым отличием в последовательности элементов (причем только легирующих, а не основы сплава). В целом можно сделать вывод о том, что оба метода позволяют получить достаточно сходную обобщенную картину, отражающую основные особенности состава металла археологических предметов из раскопок в Пскове.

Однако для сравнения состава металла различных предметов предпочтительнее данные, полученные методом РФА, т. к. они позволяют сравнивать диапазоны процентного содержания компонентов сплава, а не их средние значения.

База данных о составе металла предметов, изученных с помощью метода РФА, составлена с вводом информации всех произведенных измерений (в среднем 3–5, иногда до 10–20 записей на один исследованный предмет). Для всех предметов по каждому обнаруженному в составе сплава элементу был определен диапазон и среднее значение его процентного содержания. Определение диапазона процентного содержания компонентов сплава представляется необходимым и обязательным, т. к. диапазон значений, полученных пробами в различных частях предмета, дает нам более объективную и подробную характеристику состава металла, в отличие от среднего значения. Кроме того, диапазон значений дает больше оснований для признания сходства состава металла (в случае частичного перекрытия или полного совпадения интервалов процентного содержания компонентов сплава). Представляется, что средние значения не могут выступать критерием для сравнения, т. к. одно и то же среднее число получается при безграничном варианте границ диапазонов.

Необходимость учитывать именно диапазон значений связана также с существенным недостатком метода РФА, которым, по мнению исследователей, является его непригодность для получения точных количественных данных на основе измерений в тонком поверхностном слое

археологических объектов, неоднородных по своей структуре и затронутых коррозионными процессами, а также низкая чувствительность – метод непригоден для определения микропримесей в концентрациях менее 0,01%. Главной же проблемой считается поверхностный характер исследования с помощью РФА, искажающий результаты из-за коррозии и поверхностного обогащения одних предметов за счет других [4, с. 146–149].

Для каждого исследованного с помощью метода РФА предмета была определена т. н. формула сплава – здесь это условное понятие, которое характеризуется последовательностью записи обнаруженных химических элементов в зависимости от величины их процентного содержания. Использование такой более подробной формулы облегчает предварительную группировку материала для проведения сравнения состава металла. В формулу сплава записывались все элементы, содержание которых в сплаве было равно и составляло более 1%, следующим образом: в порядке убывания процентного содержания сначала основные компоненты перечислением через знак «+» (например, $\text{Cu}+\text{Ag}+\text{Pb}+\text{Sn}$), затем в скобках указывались элементы-примеси (например, $\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Pb}(\text{Fe})(\text{Ti})$). В качестве основных компонентов выступали, как правило, медь, свинец, олово, цинк, серебро, золото.

Сопоставление предметов, отнесенных к сырьевому металлу или документирующим местный производственный процесс, с готовыми изделиями в целом в изучаемой выборке определяется как 27% и 73% соответственно. Первичный анализ соотношения сырьевого металла и готовых изделий в группах предметов в соответствии с формулами сплавов позволил сделать ряд интересных наблюдений.

Чистое олово и сплавы на его основе практически не представлены в сырьевом металле, хотя выборка готовых изделий состоит из 50 предметов. Интересно, что сырьевой металл из чистого свинца представлен тремя слитками и четырьмя пластинами для сплавов на основе Pb и $\text{Pb}+\text{Sn}$ – сырьевой металл не выявлен (кроме единичной пластины).

Отсутствует сырьевой металл и для изделий из сплавов на основе серебра. Уникальна ситуация с присутствием сырьевого металла в виде обрезка небольшой золотой пластинки, которая может свидетельствовать о местном изготовлении изделий из золота, что ранее никоим образом не документировалось в культурном слое средневекового Пскова.

Примечательно, что сырьевой металл из чистой меди и меди, «загрязненной» свинцом (Cu+Pb), представлен значительным количеством обрезков пластин, слитков, проволоки, а готовых изделий из нее немного. Соответственно, можно сделать предварительный вывод о преимущественном использовании чистой меди как добавки к лому и сырьевому металлу другого состава при изготовлении изделий.

Важно отметить, что достаточные для применения предлагаемой методики объем и номенклатура сырьевого металла присутствуют в выборке предметов, отнесенных к двойным и многокомпонентным сплавам на основе меди (бронзам и латуням). Соотношение сырьевого металла и готовых изделий для бронз – 43% и 57% соответственно, для латуней – 14% и 86%.

Четвертый этап – сравнение соответствия диапазонов процентного содержания компонентов в сырьевом металле и готовых изделиях – апробирован на фокусном участке.

В качестве материала для апробации методики был выбран участок с раскопами X–XI на ул. Ленина в 1986–1990 гг. с территорией т. н. ремесленного квартала (в т. ч. с ювелирными производственными комплексами), производственная деятельность на котором фиксируется со второй четверти XI по вторую половину XIV вв. Отсюда происходит значительная коллекция находок, свидетельствующих о ювелирной ремесленной деятельности: 30 слитков цветного металла, 76 литейных форм, 679 обрезков пластин, 18 заготовок

ювелирных изделий. Данный участок изначально был признан эталонным и базовым для изучения истории развития ювелирного дела в средневековом Пскове, поэтому именно с него происходит значительное количество предметов, состав металла которых исследован методами ОЭСА (240 предметов) и РФА (64 предмета), включая как сырьевой металл, так и готовые изделия.

В настоящий момент выполнено сравнение состава части сырьевого металла (15 предметов) с фокусного участка и готовых изделий, соответствующих им по формуле сплава, из всей анализируемой выборки. Во всех случаях выявлено совпадение по составу каждого сырьевого предмета с металлом нескольких готовых изделий, происходящих из различных участков культурного слоя, в том числе и других раскопов, что документирует распространение продукции из данной ювелирной мастерской по территории средневекового города.

Таким образом, предпринятая апробация предлагаемой методики выявления местной продукции на основе сравнения состава сырьевого металла и готовых изделий показала ее состоятельность и эффективность. После завершения работ по описанию археологического контекста исследованных предметов, определению технологии их изготовления, датировке и соотнесению с производственными комплексами станет возможным выполнение двух завершающих этапов предлагаемой методики, что позволит впервые получить подробную и объективную картину о развитии местного ювелирного производства.

Библиография:

1. Ениосова Н.В., Митоян Р.А., Сарачева Т.Г. Химический состав ювелирного сырья эпохи Средневековья и пути его поступления на территорию Древней Руси // Цветные и драгоценные металлы и их сплавы на территории Восточной Европы в эпоху Средневековья. М.: «Восточная литература» РАН, 2008. С. 107–189.
2. Королёва Э.В. Результаты спектрального анализа ювелирных изделий средневекового Пскова // Археологическое изучение Пскова. Вып. 3. Т. 1. Раскопки в древней части Среднего города (1967–1991). Материалы и исследования. Псков: Псковский археологический центр, 1996. С. 229–300.
3. Королёва Э.В. Цветные металлы и их сплавы в средневековом Пскове // Труды IV (XX) Всероссийского археологического съезда в Казани. Т. IV. Казань: Отечество, 2014. С. 152–156.
4. Ениосова Н.В., Митоян Р.А. Рентгеноспектральный метод анализа археологического металла: преимущества, ограничения и ловушки в процессе измерения и интерпретации // Труды IV (XX) Всероссийского археологического съезда в Казани. Т. IV. Казань: Отечество, 2014. С. 146–149.

References (transliterated):

1. Eniosova N.V., Mitoyan R.A., Saracheva T.G. Khimicheskii sostav yuvelirnogo syr'ya epokhi Srednevekov'ya i puti ego postupleniya na territoriyu Drevnei Rusi // Tsvetnye i dragotsennye metally i ikh splavy na territorii Vostochnoi Evropy v epokhu Srednevekov'ya. M.: «Vostochnaya literatura» RAN, 2008. S. 107–189.
2. Koroleva E.V. Rezul'taty spektral'nogo analiza yuvelirnykh izdelii srednevekovogo Pskova // Arkheologicheskoe izuchenie Pskova. Vyp. 3. T. 1. Raskopki v drevnei chasti Srednego goroda (1967–1991). Materialy i issledovaniya. Pskov: Pskovskii arkheologicheskii tsentr, 1996. S. 229–300.
3. Koroleva E.V. Tsvetnye metally i ikh splavy v srednevekovom Pskove // Trudy IV (XX) Vserossiiskogo arkheologicheskogo s'ezda v Kazani. T. IV. Kazan': Otechestvo, 2014. S. 152–156.
4. Eniosova N.V., Mitoyan R.A. Rentgenospektral'nyi metod analiza arkheologicheskogo metalla: preimushchestva, ogranicheniya i lovushki v protsesse izmereniya i interpretatsii // Trudy IV (XX) Vserossiiskogo arkheologicheskogo s'ezda v Kazani. T. IV. Kazan': Otechestvo, 2014. S. 146–149.