

DOI: <https://doi.org/10.15688/nav.jvolsu.2024.4.5>

UDC 902(653):673.1

LBC 63.444(235.54)-4

Submitted: 15.09.2024

Accepted: 06.11.2024

LEAD “CONTAMINATION / LIGATURE” THRESHOLD EVALUATION IN COPPER-BASED ALLOYS OF THE GOLDEN HORDE MONUMENTS FROM THE LOWER VOLGA REGION

Kseniya S. Kovaleva

Volgograd State University, Volgograd, Russian Federation

Abstract. The article presents a study of the Golden Horde copper-based alloys to evaluate the threshold that would allow separating contaminated copper and purposefully alloyed with lead. Being a component of some types of ores, lead passed into insufficiently purified dry copper. The lead content can be overestimated in the surface corroded layer and incorrectly recorded during the analytical study of the metal composition. Thus, the contamination threshold, set for other metals at 1%, should additionally be specified for lead. Lead physical properties determine its effect on alloys of which it is a component. Its additive improves copper casting alloys properties, but in general, lead is a harmful impurity, since it contributes to the appearance of brittleness during hot forging. According to written sources, copper unrefined from lead and alloys with lead had limited application and were used for casting medium- and large-sized utensils. A study of 647 copper and copper-based alloy utensil showed that unrefined contaminated copper and its alloys with tin and zinc with a 2–3% average lead content were used for forging in addition to refined copper during the Golden Horde period in the Lower Volga region. Tin bronze and triple, multicomponent bronzes with a 3.5% average lead content were the main casting alloys. Alloys with medium and high lead content ($Pb > 10$) were used to a limited extent mainly for casting mass-produced objects such as belt fittings, mirrors, connecting rings, etc. It is assumed that in these cases, lead based improver had both technological benefits aimed at improving casting properties, and economic ones, reducing metal production costs. The threshold higher than 2.5–3% of the lead can be considered artificially additions in the Golden Horde alloys of the Lower Volga since these concentrations are stably recorded in forged metal that was not artificially alloyed.

Key words: lead, copper-based alloys, elemental composition of metal, metalworking, Golden Horde.

Citation. Kovaleva K.S., 2024. Opredelenie poroga «zagryaznenie / ligatura» svintsom splavov na osnove medi zolotoordynskih pamyatnikov Nizhnego Povolzh'ya [Lead “Contamination / Ligature” Threshold Evaluation in Copper-Based Alloys of the Golden Horde Monuments from the Lower Volga Region]. *Nizhnevolzhskiy Arkheologicheskiy Vestnik* [The Lower Volga Archaeological Bulletin], vol. 23, no. 4, pp. 115-126. DOI: <https://doi.org/10.15688/nav.jvolsu.2024.4.5>

УДК 902(653):673.1

ББК 63.444(235.54)-4

Дата поступления статьи: 15.09.2024

Дата принятия статьи: 06.11.2024

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА «ЗАГРЯЗНЕНИЕ / ЛИГАТУРА» СВИНЦОМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ЗОЛОТООРДЫНСКИХ ПАМЯТНИКОВ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Ксения Сергеевна Ковалева

Волгоградский государственный университет, г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В статье представлено исследование золотоордынских сплавов на основе меди для определения границы, которая позволила бы разделить неочищенный «черновой» металл и целенаправленно легированные свинцом сплавы. Будучи составной частью некоторых сортов руд, свинец переходил и в недостаточно очищенную «черную» медь. Содержание свинца может быть завышено в приповерхностном коррозированном слое и некорректно зафиксировано в процессе аналитического изучения состава металла.

Таким образом, для свинца порог легирувания, установленный для других металлов в 1 %, должен быть уточнен. Физические свойства свинца определяют его влияние на сплавы, компонентом которых он является. Его присадка улучшает литейные свойства меди, но в целом свинец является вредной примесью, так как при горячей ковке способствует появлению краснотокости. Согласно письменным источникам, неочищенная от свинца медь и сплавы со свинцом имели ограниченное применение и использовались для литья средне- и крупногабаритных утилитарных предметов. Исследование 647 изделий из меди и сплавов на ее основе показало, что в нижеволжском регионе Золотой Орды дляковки помимо «чистой» меди использовалась и неочищенная «черновая» медь, и сплавы с оловом и цинком на ее основе с содержанием свинца в среднем 2–3 %. Основными литейными сплавами являлись оловянные, тройные и многокомпонентные бронзы со средним содержанием свинца 3,5 %. Сплавы со средним и высоким содержанием свинца ($Pb > 10$) использовались ограниченно, для литья массовых изделий, таких как элементы поясной гарнитуры, зеркала, соединительные кольца и пр. Предполагается, что в этих случаях присадка свинца несла как технологическую функцию, для улучшения литейных свойств, так и экономическую – для снижения стоимости металла. Порог, с которого свинец можно считать искусственно добавленным, для золотоордынских сплавов Нижнего Поволжья может определяться в 2,5–3 %, так как эти концентрации устойчиво фиксируются в ковном металле, который искусственно не легировался.

Ключевые слова: свинец, сплавы на основе меди, элементный состав металла, металлообработка, Золотая Орда.

Цитирование. Ковалева К. С., 2024. Определение порога «загрязнение / лигатура» свинцом сплавов на основе меди золотоордынских памятников Нижнего Поволжья // Нижневолжский археологический вестник. Т. 23, № 4. С. 115–126. DOI: <https://doi.org/10.15688/nav.jvolsu.2024.4.5>

Одним из основных используемых в средневековой металлообработке легирующих компонентов в сплавах на основе меди является свинец [Енисосова и др., 2008, с. 133–145; Недашковский, 2018, с. 249; Orfanou et al., 2018, p. 18; Saussus et al., 2023, p. 2; и др.]. При исследовании элементного состава изделий из цветных металлов концентрации свинца ввиду его характеристик часто нуждаются в дополнительном анализе и даже корректировке. Данная статья посвящена исследованию содержания свинца в золотоордынских сплавах на основе меди из памятников нижеволжского региона. Основной целью является определение концентраций в сплавах свинца, при которых металл можно считать искусственно легируемым. Определение такого порога концентраций позволяет в целом разграничивать: 1) неочищенную от примесей «черновую» медь и сплавы на ее основе; 2) осознанно составленные для улучшения свойств легируемые сплавы; 3) загрязненные свинцом в процессе бытования и археологизации металлы.

Общая характеристика сплавов со свинцом

Свинец – легкоплавкий, непрочный и чрезвычайно пластичный металл, уже при ком-

натной температуре он может подвергаться самым сильным обжатиям, при этом благодаря низкой температуре рекристаллизации практически не наклепывается и остается мягким после обработки давлением. Механические свойства свинца наглядно демонстрируют то, что заготовка может быть раскована до фольги, но при этом из нее невозможно вытянуть проволоку. Важной его характеристикой также является практически полная нерастворимость в меди, оловянной бронзе и ограниченная растворимость в латуни. При затвердевании свинец выделяется в самостоятельные фазы, располагающиеся между дендритами в форме темных включений и оболочек даже при незначительном содержании [Кашенко, 1937, с. 160; Смирягин и др., 1974, с. 17–18, 44].

Свойства свинца определяют и его влияние на легируемые сплавы. Будучи вязким, тягучим металлом, «чистая» медь является не самым удачным литейным материалом, давая большую пористость, усадку и быстро затвердевая в тонких сечениях. Бронзы, состоящие из меди и олова, также отличаются густоплавкостью и плохо заполняют форму [Кашенко, 1937, с. 5; Флеров, 1981, с. 48]. Легирувание свинцом повышает плотность этих сплавов, улучшает литейные свойства, снижает вязкость расплава и повышает жидкотекуче-

честь, расширяет диапазон температур затвердевания, а также способствует уменьшению усадочной пористости [Лившиц и др., 2019, с. 91–93]. Эти эффекты достигаются уже при содержании в 2 %, и стоит отметить, что, согласно предварительным экспериментальным исследованиям, при дальнейшем повышении процента свинца свойства сплава уже заметно не меняются [La Niece et al., 2012, р. 249; Bourgarit, Thomas, 2012, р. 3063]. Присутствие свинца резко увеличивает пригодность сплавов к обработке резанием [Кашенко, 1937, с. 17].

Однако наличие свинца в сплавах оказывает свое негативное воздействие на их характеристики: из-за нерастворимости свинца в меди по границам его зерен образуются легкоплавкие зоны (так называемые глобули), что приводит к появлению такого свойства, как «красноломкость» сплава – разрушение при горячей обработке давлением, из-за чего свинец в целом считается вредной примесью [Смирягин и др., 1974, с. 18, 153–156]. Экспериментальные исследования тройных бронз, проведенные И.Г. Равич, показали, что максимально негативный эффект снижения ковкости наблюдается при концентрации Pb более 10 %, а при содержании в пределах 3–6 % свинец выделяется в виде мелких включений и не влияет на пластичность сплава [Ениосова и др., 2008, с. 130]. Также при содержании более 3 % свинец усиливает свойство бронз к ликвации, то есть разделению сплава и неравномерному застыванию его составляющих при литье, сопровождаемом процессом перемещения свинца на поверхность отливки. Свинец в составе сплава практически не влияет на его цвет, который определяется содержанием олова и цинка, но при большом содержании делает металл более тусклым [Флеров, 1981, с. 48].

Проблемы аналитических исследований сплавов со свинцом

В целом граница искусственного легирования металлов определяется в 1 %, которая, с одной стороны, условна, с другой – основана на том, что именно с этого порога добавки олова, свинца и цинка приводят к заметным изменениям свойств медного сплава ([Ениосова и др., 2008, с. 130]; [Кашенко, 1937, с. 17]; [Лившиц и др., 2019, с. 91–93]; [La Niece et al., 2012, р. 249; Bourgarit, Thomas, 2012, р. 3063]; [Смирягин и др., 1974, с. 18, 153–156]; [Ениосова и др., 2008, с. 130]; [Флеров, 1981, с. 48]).

сова и др., 2008, с. 127–129], там же историография вопроса). Для свинца эта граница, отделяющая преднамеренное легирование от уровня примесей и результатов переработки, в ряде исследований может быть определена выше 4 % [Bailey, 2002, р. 15; Orfanou, Rehren, 2014, р. 391]. Для описания сплавов со свинцом применяется и градационная модель, где слаболегированным свинцом являются сплавы с содержанием 3–4 % > Pb > 6 %, легированными – выше 6 % [Bourgarit, Thomas, 2012, р. 3059; Saussus et al., 2023, р. 6].

Высокое содержание свинца в сплаве не всегда интерпретируется исследователями как результат целенаправленного составления сплава. Д. Дангуорт и М. Николас предположили, что высокосвинцовые бронзы могли получаться и при извлечении серебра из сплавов с медью путем ликвации, а затем уже использоваться в качестве низкосортного материала для литья [Dungworth, Nicholas, 2004, р. 30]. На примере металлического сырья парижской мастерской XIV в. Д. Бургарит и Н. Томас высказали точку зрения, что свинцовая бронза с повышенным содержанием свинца (Pb > 17 %) была побочным продуктом процесса извлечения серебра из полиметаллической руды типа Pb-Ag-Zn [Bourgarit, Thomas, 2012, р. 3066], однако в более поздних работах такой взгляд на высокосвинцовые сплавы отсутствует [Saussus et al., 2023].

Содержание свинца в сплаве может определяться с серьезными погрешностями в процессе аналитического изучения химического состава археологического металла, особенно неразрушающими методами, такими как РФА или сканирующая электронная микроскопия с рентгеновской спектроскопией, которые подразумевают изучение поверхностного слоя. Отмечено, что портативный РФА может иметь ограниченную точность для свинца и завышать его концентрацию на 30 % по сравнению с другими методами [Orfanou, Rehren, 2014, р. 394]. Сильное влияние на конечный результат оказывает наличие коррозионных наслоений. Свинец, входящий в состав сплава в качестве основного элемента или в виде микропримесей, а также присутствующий в почве¹, в результате коррозии откладывается в верхнем слое в более значительных концентрациях [Ениосова, Митоян,

2014, с. 147; Orfanou, Rehren, 2014, p. 394]. Изделия с высоким содержанием свинца могут выделять значительное количество Pb в процессе выщелачивания и без заметного коррозионного слоя [Weidenhamer et al., 2010, p. 1151].

Помимо коррозии на результат влияет отсутствие гомогенности металла, связанное не только с нерастворимостью свинца в меди, но и с собственно процессом изготовления. Так, например, во время литья свинец может иметь тенденцию к сегрегации в направлении дна отливок крупных форм. Данная проблема стандартно решается проведением нескольких анализов в разных точках исследуемого образца [Dungworth, Nicolas, 2004, p. 28; Orfanou, Rehren, 2014, p. 389].

Свинец и сплавы со свинцом в эпоху Средневековья

Являясь составляющей частью определенных сортов полиметаллических руд, свинец переходил в процессе плавки в недостаточно очищенную «черновую» медь или в состав металлов-лигатур. Его содержание в средневековых сплавах на основе меди может достигать 7–8 %, но в среднем колеблется в районе 1–2 %. «Черновая» медь активно используется в европейской металлообработке до начала XIV в., когда чистота металла стала регламентироваться торговыми союзами [Ениосова и др., 2008, с. 145].

Процесс очистки меди от металлов-примесей, в первую очередь от свинца, описан в средневековом трактате Теофила Пресвитера (X–XI вв.) [Манускрипт Теофила ... , 1963, гл. 66]. Рафинирование производилось путем прокаливанию с углем и золой, в результате чего свинец сжигался, слипался и мог быть изъят из расплава. Этот процесс был необходим для того, чтобы медь или ее сплав с цинком можно было ковать или золотить (примесь свинца будет давать пятна на амальгамном покрытии). Прокаливанию проводилось многократно, а степень очистки проверялась путемковки образца – металл считался достаточно очищенным, когда переставал растрескиваться.

В условиях ограниченных возможностей контроля состава металла / сплава проверка «ковкой» сохраняла свою актуальность до

Новейшего времени. В записях этнографических наблюдений за работой кубачинских мастеров-кустарей 20-х гг. XX в. содержится описание работы литейщика котлов, который в процессе плавки металла брал небольшую порцию, отливал из нее заготовку, а затем производил над ней различные манипуляции – плюшил, сгибал, сламывал и даже пробовал на язык, тем самым определяя, какой еще металл и в каком объеме добавить в сплав [Бакланов, 2022, с. 37].

«Нежелательность» свинца в качестве составной части сплава закрепились и в терминологии. Свинцовая бронза, пригодная только для литья, в западноевропейских письменных источниках (Плиний, *Маррае Clavicula*, Агрикола) именовалась как «нечистая медь» – *caldarium*² [Dungworth, Nicholas, 2004, p. 31]. Сходный термин (не исключено, что также генетически восходящий к римской традиции) употребляют и восточные авторы трактатов по минералогии, называя сплав меди и свинца «дурной медью» – батруй или руи. Бируни (1038 г.) сообщает, что сплав этот подходит только для литья ступок и кастрюль, а сплав меди со свинцом и цинком (шибх) используется также для литья, но уже более презентабельных изделий – подсвечников, светильников, щипцов, крюков и т. д. [Бируни, 2011, с. 298]. Кашани (1301 г.) описывает батруй как самый плохой из всех металлических сплавов, темный и тусклый, из которого не делают «никакую хорошую посуду» [Михалевич, Сайко, 1975, с. 33].

Теофил также очерчивает довольно узкий сходный круг изделий, для которых пригодна неочищенная от свинца медь и ее сплавы с цинком и оловом, – это колокола, котлы, тазы и миски [Манускрипт Теофила ... , 1963, гл. 62, 65, 66].

Ряд исследователей считают, что для эпохи Средневековья легирование медного сплава свинцом играло экономическую функцию – оно значительно удешевляло готовое изделие [Bourgarit, Thomas, 2012, p. 3065, 3069; La Niece et al., 2012, p. 249; Park et al., 2021, p. 6–9]. При выборе сплава вопрос экономии особенно значим для литья средних и крупных по размеру предметов, которые требуют большего количества металла, нежели для аналогичных по размеру, но кованых [Saussus et al.,

2023, р. 18]. Исследователи исламской средневековой металлообработки фиксируют, что в зеркалах Ближнего и Среднего Востока дорогое и ограниченное в обороте олово частично заменялось свинцом, о чем говорит повышение процента этого металла в зеркальных сплавах с пониженным содержанием олова [La Niece et al., 2012, р. 249].

Золотоордынская выборка сплавов на медной основе со свинцом

Серии исследований элементного состава цветного металла [Зайцева, 2010, рис. 12; Недашковский, 2018, с. 249, рис. 1, 2; Ковалева, 2022, табл. 1] фиксируют, что сплавы на основе меди со свинцом занимают заметную долю в металлообработке Золотой Орды. Для данной работы была привлечена база данных анализов золотоордынского металла поселенческих и погребальных памятников Нижнего Поволжья³ второй половины XIII – XIV в. (табл. 1). Всего было привлечено 647 анализов предметов из сплавов на основе меди (448 – данные автора, исследованные методом РФА⁴, опубликованы частично, 199 – опубликованные данные Л.Ф. Недашковского⁵, определенные методом ОЭСА), из них 331 предмет (51 %) имеет в составе более 1 % свинца.

Выборка представлена двойными (Cu + Pb) и тройными (Cu + Sn + Pb) бронзами, тройными латунями (Cu + Zn + Pb) и многокомпонентными сплавами (Cu + Sn + Zn + Pb, Cu + Zn + Sn + Pb). Содержание свинца в них варьируется от 1 до 41,1 %, причем более половины всего массива – это значения до 2,5 % (рис. 1, I). Сплавы с содержанием свинца до 10 % (максимальная концентрация, при которой, согласно экспериментальным работам И.Г. Равич, возможна обработка давлением [Енисова и др., 2008, с. 130]) насчитывают 88 % от общей выборки.

Изделия с *повышенным содержанием свинца* (10–41 %) ожидаемо представлены, кроме кусочка шлака, литыми предметами, такими как соединительные кольца, элементы ременной гарнитуры, зеркала, предметы христианского личного благочестия (крестильники и нательная иконка), перстень, пластина с квадратным отверстием (о литье дан-

ного предмета наглядно говорит плохо обрубленный литник). Два предмета, помимо основной формообразующей операции литья, несут на себе следы последующей обработки. Пластина с шарнирным креплением с Селитренного городища (ГИМ 111013/оп. В 2695/46) из многокомпонентной латуни (Pb 12 %) изготовлена путем литья (о чем свидетельствуют литейные поры), доработана зубилом и напильником, а затем согнута на оправе. Луженая чаша из многокомпонентной бронзы (Pb 16,9 %), также из материалов Селитренного городища (ГИМ 115084/оп. В2763/3), изначально⁶ была определена как изготовленная путем выколотки и доработанная на токарном станке. Однако химический состав изделия скорее предполагает технику литья заготовки (возможно, форма сосуда была подправлена выколоткой) с последующей токарной обточкой.

Матрица с Селитренного городища (ГИМ 111013/оп. В2695/32) из многокомпонентной бронзы (Pb 41,1 %) наглядно демонстрирует эффект красноломкости. Несмотря на то что сама матрица была отлита, при эксплуатации она подвергалась давлению в процессе осаживания металла на ней, в результате чего сплющилась и растрескалась по краям. Также трещины красноломкости присутствуют на небольшой пластине из коллекции Селитренного городища (ГИМ 111014/оп. В2696/36), изготовленной из свинцовой бронзы с содержанием свинца 11,4 %.

Как минимум для трех предметов можно предположить эффект завышения показателей концентраций свинца: шаровидная (из двух тисненых половинок) пуговица с селища Широкий Буерак (СОМК НВСП 4759/6) из многокомпонентной бронзы (Pb 32,4 %), полукруглая пластина с Водянского городища (СОМК АО 738/5) из оловянно-свинцовой бронзы (Pb 39,6 %) и заготовка в виде крученого дрота с Царевского городища (ВОКМ б/н) из многокомпонентной бронзы (Pb 10,6 %). Все эти предметы однозначно изготовлены ковкой со средними и высокими степенями обжатия, для которой не подходят бронзы с такими высокими показателями свинца. По всей видимости, зафиксированные концентрации Pb относятся к коррозионному слою, присутствующему на всех них⁷.

Двойные свинцовые бронзы (Cu + Pb)

Количество свинцовых бронз составило 59 ед. с содержанием свинца 1–24,4 % (рис. 1,2). В 94 % проб содержание свинца не превышает 5 %. Все эти предметы представляют собой фрагменты листового металла либо изделия из него, такие как крепежи, обкладки, пластинчатые браслеты, фрагменты сосудов, заклепки. Несколько изделий (муфты ножей, пряжка) изготовлены свободной ковкой. Исключение составляет литая ажурная бляшка с Водянского городища (СОМК АО 736/10) с минимальным количеством свинца (Pb 1,19 %), то есть изготовлена из сплава, технологически малопригодного для литья предметов с тонкими сечениями.

Исходя из того что практически все предметы изготовлены из металла, раскованного в тонкие пластины, то есть обработкой давлением с достаточно серьезными степенями обжатия, вероятно данная группа представляет собой не осознанно составленный сплав – свинцовую бронзу, а «черновую» медь.

Тройные бронзы (Cu + Sn + Pb, Cu + Pb + Sn)

Тройные бронзы составляют наиболее представительную группу – 157 предметов, концентрации свинца в которых колеблются в пределах 1–39,6 % (рис. 1,3). На сплавы с содержанием Pb < 10 % приходится 90 %, из них 77 % (от общего числа тройных бронз) – это литые либо литые с косметической обработкой давлением изделия: зеркала (подавляющее количество предметов в группе – 67), элементы ременной гарнитуры, соединительные кольца, предметы христианского культа (кресты-тельники, фрагмент кадила), фрагменты литых сосудов, навесные замки в форме лошади, перстень, бубенчик. Содержание свинца в этих предметах в среднем составляет 3,5 %.

Приемамиковки, в основном из листового металла, изготовлено 19 предметов – каст, пластины, листы, фрагменты сосудов, накладки, заклепки, онгон, рыболовный крюк, серьга. Металл, из которого изготовлены эти предметы, отличается не только невысоким содержанием свинца, но и пониженным оловом – 1–5 %, что технологически оправданно, так как при кон-

центрации Sn > 10 % хрупкость сплава резко повышается. В составе одного изделия – касте из погребения курганного могильника у ст. Глазуновской (ВОКМ 12003/3-6) содержание олова 17 %. Несмотря на то что техника горячейковки высокооловянистых бронз в эпоху Средневековья была известна [Равич, Флеров, 2000], более вероятным представляется наличие слоя лужения, имитирующего серебро или просто дающего серебристый цвет предмету, являющемуся составной частью украшения.

Содержание свинца в кованных изделиях доходит до 7,26 %, но в большинстве изделий не превышает 2–3 %. С большой долей вероятности можно говорить об использовании в этих сплавах «черновой» меди.

Свинцовая латунь (Cu + Zn + Pb)

Группа свинцовых латуней является самой малочисленной и насчитывает всего 19 предметов, из которых 18 – с содержанием свинца меньше 10 %, а 15 – меньше 3 % (рис. 1,4).

Литые и литые с косметической обработкой давлением предметы в количестве 7 экз. представлены обоймой, массивной тарелкой, бляхой, а также предметами неизвестного назначения, в двух из них свинец содержится в концентрации 5–6 %, в остальных не превышает 2 %.

В кованных предметах, среди которых нашивка, серьги, браслеты, обоймы, перстни с разъемным щитком и наперсток, содержание свинца не превышает 2,5 %.

Один браслет с Хмелевского селища (проба № 89 по Л.Ф. Недашковскому [Недашковский, 2002, с. 343]) изготовлен из металла с содержанием цинка 11 %, а свинца – 8 %. К сожалению, отсутствие информации о внешнем виде изделия, технике изготовления и наличии коррозионных наслоений не позволяет строить предположения о причинах относительно высокого содержания свинца.

Многокомпонентные сплавы (Cu + Sn + Zn + Pb, Cu + Zn + Sn + Pb)

К группе многокомпонентных сплавов относится 98 предметов, из них 78 % сплавы, где Pb < 10. Среднее значение концентраций свинца – 3,3 % (рис. 1,5).

Литые или литые с косметической обработкой давлением изделия в количестве 49 предметов представлены зеркалами, обоями, соединительными кольцами, элементами поясной гарнитуры, амулетом типа «магический квадрат», фрагментом энколпиона, матрицей, перстнями, браслетами, замками в форме лошади, светильником. Свинец в этих изделиях содержится в концентрациях 1,07–9,4 %, средняя концентрация 3,5 %.

В группе кованых изделий 28 предметов, среди которых: нашивки; проволочные серьги; шаровидные пуговицы, паянные из половинок; пластины; цилиндрические амулеты; пластинчатый ременной наконечник; перстень с разъемным щитком. Содержание свинца в них варьируется от 1,16 до 7,6 %, среднее значение – 3 %.

Таким образом, если отсечь небольшую группу литых высокосвинцовых изделий, для всех 4 типов сплавов выявлена достаточно устойчивая средняя концентрация свинца в металле: 2–3 % для кованых и 3,5 % для литых. Исходя из того что предназначенный дляковки металл целенаправленно свинцом не легировался, можно сделать вывод, что зафиксированные значения концентраций в пределах 2–3 % являются следствием использования, скорее всего, «черновой» меди. Вероятно, такая степень очистки уже позволяла ковать металл без эффекта краснотомкости.

Древние и средневековые мастера имели крайне ограниченные возможности определения состава сплава, с которым работали, тем не менее они его контролировали через проверку физических свойств, таких как цвет, блеск, плотность, и механических – прочность, упругость, пластичность, а также технологических, таких как жидкотекучесть, ковкость и т. д. Представляется очевидным, что золотоордынские мастера прекрасно понимали «возможности» того или иного куска металла и то, для каких работ он мог быть пригоден.

Отмечено, что при выборе материала сплава перед мастером стоят два важнейших ограничения – технологическое и экономическое, причем для кованых изделий первостепенное значение имеет первое, а для литых – второе [Saussus et al., 2023, p. 15–16]. Исследование золотоордынского металла нижневолжского региона показало, что дляковки изде-

лий, помимо «чистой меди» и несвинцовых сплавов (низкооловянные бронзы и латуни) с $Pb < 1 \%$, использовалась «черновая» медь (фиксируются как свинцовые бронзы) и сплавы на ее основе с оловом и цинком, где $1 \% < Pb < 3 \%$, но в меньшей степени. Так, на 115 образцов «чистой» меди приходится 54 «черновой».

Основными литейными сплавами, помимо оловянной бронзы, для золотоордынских памятников можно считать тройные и многокомпонентные бронзы. Основной массив изделий демонстрирует все тот же невысокий средний процент свинца до 3,5 %, который может быть интерпретирован и как использование в сплаве «черновой» меди, и как легирование свинцом для улучшения литейных свойств или для облегчения токарной обработки. В 14 % бронз содержатся высокие концентрации Pb (max 41,1 %). Технологически такие показатели никак не обусловлены, и можно высказать предположение, что основной целью легирования свинцом в данном случае является удешевление изделий. В исследованной выборке изделия со средними и высокими концентрациями Pb представлены серийными вещами, которые изготавливали массово, зачастую тиражируя путем литья по оттиску, и, вероятно, из недорогого «свинцового» металла: элементы поясной гарнитуры (10 предметов), зеркала (4), предметы христианского личного благочестия (3), фрагменты сосудов (3) и т. д.

Свинцовая бронза как литейный дешевый сплав отмечена лишь единожды – это массивное соединительное кольцо диаметром более 6 см, происходящее с Водянского городища (ВОКМ 32004/37). Свинцовые латуни также, по всей вероятности, не играли какой-либо значительной роли, о чем говорит как небольшое количество изделий, так и невысокие концентрации свинца, не превышающие 2–2,5 %, которые могут быть интерпретированы как использование «черновой» меди для производства латуней или ее содержание в цинкосодержавшем леме. Важно отметить, что помимо технологии на выбор сплава оказывали влияние как тип предмета, так и его размер [Park et al., 2021, p. 6–9; Saussus et al., 2023, p. 4]. Письменные источники (Теофил Пресвитер, ал-Бируни, Кашани) дают четкое представление о типах

предметов, для изготовления которых пригодна «дурная» (свинцовая) медь, – это средне- и крупногабаритные исключительно утилитарные предметы, такие как котлы, сковородки, тазы, ступки, то есть те предметы, которые в изученной выборке отсутствуют, так как в рамках материальной культуры Золотой Орды изготавливались либо в других техниках, либо из другого металла.

Для коррозированных изделий свинец в значительных концентрациях может фиксироваться из слоя загрязнения поверхности, однако в настоящий момент без повторного анализа очищенного металла точно отделить их не представляется возможным и вопрос загрязненного в процессе бытования и археологизации металла пока остается открытым.

Выводы

Таким образом, для металла золотоордынских памятников Нижнего Поволжья порог, с которого свинец можно считать искусственно добавленным в сплав, определяется в 2,5–3 %. Эти концентрации устойчиво фиксируются в кованом металле, для которого существуют жесткие технологические ограничения по содержанию свинца. Для литых изделий из тройной и многокомпонентной бронзы, которые хоть и демонстрируют более разнообразные концентрации, средние показатели также не высоки, около 3,5 %. Присадка свинца, вероятно, несла для них определенную технологическую функцию (увеличение жидкотекучести, снижение температуры плавления, облегчение обработки резанием и токарной обтачки). Но в целом четкое разделение на литые и кованые для низколегированных сплавов не прослеживается. Для группы легированных свинцом сплавов с содержанием Pb > 10 % можно предполагать экономию более дорогих металлов путем замены их свинцом. Свинцовые бронзы и латуни, зафиксированные в выборке, практически полностью могут быть отнесены к категории «черновой» меди и латуни на ее основе.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Будучи токсичным металлом с высокой летучестью, свинец (разработка рудных месторождений, выплавка металла и его использование) стал

одним из серьезнейших источников загрязнения окружающей среды начиная со времени масштабных разработок свинцовых руд в эпоху Римской империи (напр., [Retief, Cilliers, 2006]).

² Д. Дангуорт и М. Николас предположили, что английское «котел» (cauldron) произошло от термина caldarium, используемого с римских времен до позднего Средневековья для обозначения некоторых типов нечистой меди, из которой лили большие домашние сосуды для приготовления пищи, причем эта ассоциация возникла не ранее XII в., так как до этого котлы на территории современной Великобритании изготавливались из кованого металла [Dungworth, Nicholas, 2004, p. 31].

³ Территориально городище Азак, материалы которого включены в исследование, в регион Нижнего Поволжья не входит. Однако относительная немногочисленность выборки и близость нижеволжского и нижедонского регионов делают целесообразным на данном этапе накопления материала не выделять ее в отдельную группу, а рассматривать вместе с нижеволжскими материалами. Также часть погребальных памятников относится к донскому, а не волжскому бассейну, но так как это регион междуречья Волги и Дона, то можно рассматривать их в едином комплексе с нижеволжскими городами.

⁴ Исследование выполнялось с использованием приборной базы Центра коллективного пользования при ИА РАН (г. Москва). Аналитик – кандидат исторических наук И.А. Сапрыкина.

Выражаю глубокую признательность старшему научному сотруднику ИА РАН, кандидату исторических наук Сапрыкиной Ирине Анатольевне за помощь в проведении работ, консультации и комментарии.

⁵ В своих работах по химическому составу золотоордынского металла Л.Ф. Недашковский для ранжирования металлов по типам сплавов использовал классификацию А.А. Коновалова, где порог легирования для каждого металла в сплаве выделялся отдельно, на основе составления частотных гистограмм распределения элементов [Недашковский, 2018, с. 248]. Для того чтобы результаты были сопоставимыми, для этих данных ранжирование по типам сплавов было проведено по той же методике, что и для всех остальных анализов (порог легирования определен в 1 %; сплавы систематизированы по классификации, предложенной Н.В. Ениосовой, Р.А. Митояном и Т.Г. Сарачевой [Ениосова и др., 2008, с. 131–132]).

⁶ Ни для одного предмета металлографический анализ не проводился.

⁷ Так как работы по определению элементного состава металла проводились в музейных условиях, механическая очистка поверхности анализируемых предметов была невозможна. В ряде случаев анализ проводился по коррозионному слою.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Археологические памятники, материалы которых привлечены для исследования элементного состава

Table 1. Archaeological sites, the materials of which were used to study the elemental composition

Памятник	Кол-во предметов
Селитренное городище	53
Царевское городище	93
Водянское городище	123
Увекское городище (Укек)	101
Сельские памятники округа Укека	146
Погребальные памятники (территория Волгоградской области)	79
Городище Азак	52

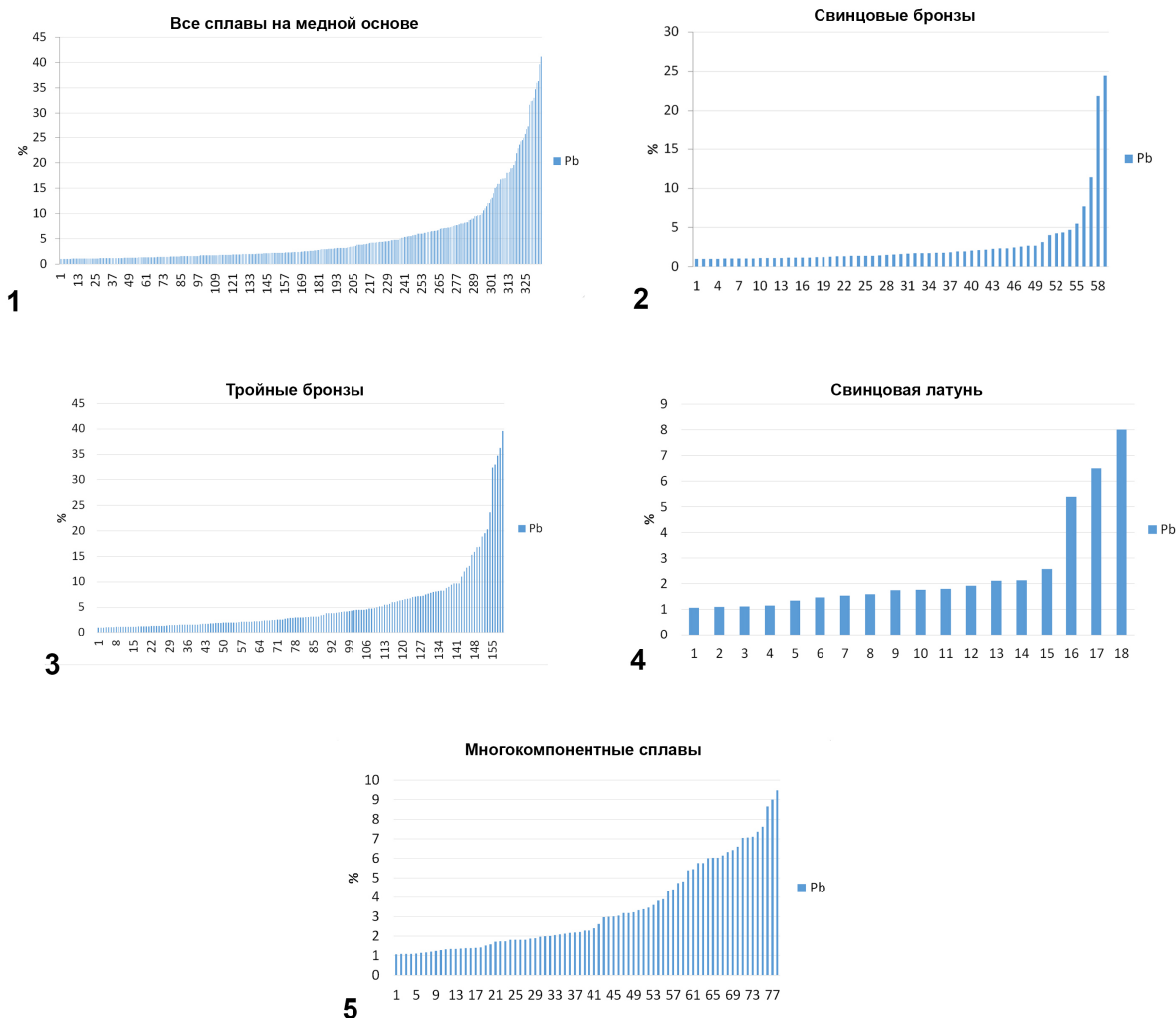


Рис. 1. Графики одномерного распределения содержания Pb по типам сплавов:

1 – все сплавы на медной основе; 2 – свинцовая бронза; 3 – тройные бронзы; 4 – свинцовая латунь; 5 – многокомпонентные сплавы

Fig. 1. Graphs of one-dimensional distribution of Pb content by alloy types:

1 – all copper-based alloys; 2 – lead bronze; 3 – triple bronze; 4 – leaded brass; 5 – multicomponent alloys

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бакланов Н. Б., 2022. Златокузнецы Дагестана // Н. Б. Бакланов. Златокузнецы Дагестана, Н. Ф. Яковлев. Ювелирная кустарно-художественная промышленность в селении Кубачи Д.С.С.Р. Кубачинская библиотека. Т. 5. Махачкала : АЛЕФ. С. 7–103.
- Бируни (Абу-р-Райхан Мухаммед ибн Ахмед ал-Бируни), 2011. Собрание сведений для познания драгоценностей. Минералогия. СПб. : Петерб. лингв. о-во. 600 с.
- Ениосова Н. В., Митоян Р. А., 2014. 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. С. 146–149.
- Ениосова Н. В., Митоян Р. А., Сарачева Т. Г., 2008. 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. : Вост. лит. С. 107–188.
- Зайцева И. Е., 2010. Цветной металл Волжской Болгарии (предварительный анализ) // Русь и Восток в IX–XVI веках. Новые археологические исследования. М. : Наука. С. 116–138.
- Кашенко Г. А., 1937. Курс общей металлографии. Том третий. Л. ; М. : ОНТИ НКТП. 230 с.
- Ковалева К. С., 2022. Химический состав цветного металла золотоордынских городов: предварительные данные // Археология Евразийских степей. № 4. С. 84–88. DOI: <https://doi.org/10.24852/2587-6112.2022.4.84.88>
- Лившиц В. Б., Куманин В. И., Соколова М. Л., 2019. Художественное материаловедение: ювелирные изделия. М. : Юрайт. 208 с.
- Манускрипт Теофила «Записка о разных искусствах», 1963 // Всесоюзная центральная научно-исследовательская лаборатория по консервации и реставрации музейных художественных ценностей. Сообщения. Вып. 7. М. : ВЦНИЛКР. С. 66–194.
- Михалевич Г. П., Сайко Э. В., 1975. Технологические характеристики и приемы обработки металлов по трактату 1301 г. Кашани // Сообщения ВЦНИЛКР. Вып. 30. М. : ВЦНИЛКР. С. 29–57.
- Недашковский Л. Ф., 2002. Химический состав изделий из цветных металлов с золотоордынских поселений центральной части Саратовской области // Нижневолжский археологический вестник. Вып. 5. С. 335–347.
- Недашковский Л. Ф., 2018. Химический состав изделий из цветных металлов с поселений Нижнего Поволжья // *Stratum Plus*. № 6. С. 243–254.
- Равич И. Г., Флеров В. С., 2000. Высокооловянные кованные бронзы на территории Хазарии // Российская археология. № 3. С. 134–146.
- Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В., 1974. Промышленные цветные металлы и сплавы. М. : Металлургия. 488 с.
- Флеров А. В., 1981. Материаловедение и технология художественной обработки металлов. М. : Высш. шк. 288 с.
- Bayley J., 2002. Alloy Nomenclature // Egan G., Pritchard F. Dress Accessories c. 1150 – c. 1450. London : The Boydell Press. P. 13–17.
- Bourgarit D., Thomas N., 2012. Late Medieval Copper Alloying Practices : A View from a Parisian Workshop 14th Century AD // *Journal of Archaeological Science*. Vol. 39. P. 3052–3070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.04.009>
- Dungworth D., Nicholas M., 2004. Caldarium? An Antimony Bronze Used for Medieval and Post-Medieval Cast Domestic Vessels // *Historical Metallurgy*. Vol. 38 (1). P. 24–34.
- La Niece S., Ward R., Hook D., Craddock P., 2012. Medieval Islamic Copper Alloys // *Scientific Research on Ancient Asian Metallurgy*. London ; Los Angeles : Archetype Publications Ltd. ; Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution. P. 248–254.
- Orfanou V., Rehren Th., 2014. A (Not So) Dangerous Method: pXRF vs. EPMA-WDS Analyses of Copper-Based Artefacts // *Archaeological and Anthropological Sciences*. Vol. 7. P. 387–397. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12520-014-0198-z>
- Orfanou V., Collinet A., El Morr Z., Bourgarit D., 2018. Archaeometallurgical investigation of Metal Wares from the Medieval Iranian World (10th–15th Centuries): The ISLAMETAL Project // *Journal of Archaeological Science*. Vol. 95. P. 16–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.04.008>

- Park J.-S., Voyakin D., Kurbatov B., 2021. Bronze-to-Brass Transition in the Medieval Bukhara Oasis // *Archaeological and Anthropological Sciences*. Vol. 13, art. № 32. P. 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01287-3>
- Retief F. P., Cilliers L., 2006. Lead Poisoning in Ancient Rome // *Acta Theologica. Supplementum 7*. Vol. 26, № 2. P. 147–164.
- Saussus L., Thomas N., Bourgarit D., 2023. Exactly How Free? Constrained Choices and Product Ranges of Medieval Copper-Alloy Objects Found Between the Meuse and Loire Rivers (9th–16th Centuries CE) // *Heritage Science*. 11: 75. P. 1–24. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40494-023-00915-6>
- Weidenhamer J. D., Newman B. E., Clever A., 2010. Assessment of Leaching Potential of Highly Leaded Jewelry // *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 177. P. 1150–1152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.016>

REFERENCES

- Baklanov N. B., 2022. Zlatokuznetsy Dagestana [Goldsmiths of Dagestan]. *N. B. Baklanov. Zlatokuznetsy Dagestana, N. F. Yakovlev. Yuvelirnaya kustarno-hudozhestvennaya promyshlennost' v selenii Kubachi D.S.S.R.* [N. B. Baklanov. Goldsmiths of Dagestan, N. F. Yakovlev. Jewelry Handicraft and Art Industry in the Village of Kubachi D.S.S.R.]. Kubachinskaya biblioteka, vol. 5. Mahachkala, ALEF Publ., pp. 7-103.
- Biruni (Abu Rayhan Muhammad ibn Ahmad al-Biruni), 2011. *Sobranie svedeniy dlya poznaniya dragotsennostey. Mineralogiya* [Collection of Information for the Knowledge of Gems. Mineralogy]. Saint Petersburg, Peterburgskoe lingvisticheskoe obshchestvo Publ. 600 p.
- Eniosova N.V., Mitoyan R.A., 2014. Rengenospektral'nyy metod analiza arheologicheskogo metalla: preimushchestva, ogranicheniya i lovushki v protsesse izmereniya i interpretatsii [The X-Ray Spectral Method of Archaeological Metal Analysis: Advantages, Limitations and Pitfalls in the Measurement and Interpretation Process]. *Trudy IV (XX) Vserossiyskogo arheologicheskogo syezda v Kazani* [Proceedings of the IV (XX) All-Russian Archaeological Congress in Kazan], vol. IV. Kazan', Otechestvo Publ., pp. 146-149.
- Eniosova N.V., Mitoyan R.A., Saracheva T.G., 2008. Himicheskiy sostav yuvelirnogo syr'ya epohi Srednevekov'ya i puti ego postupleniya na territoriyu Drevney Rusi [The Chemical Composition of Jewelry Raw Materials of the Middle Ages and the Ways of its Entry into the Territory of Ancient Russia]. *Tsvetnye i dragotsennye metally i ih splavy na territorii Vostochnoy Evropy v epohu Srednevekov'ya* [Non-Ferrous and Precious Metals and Alloys in Medieval Eastern Europe]. Moscow, Vostochnaya literatura Publ., pp. 107-188.
- Zaytseva I.E., 2010. Tsvetnoy metall Volzhskoy Bolgarii (predvaritel'nyy analiz) [Non-Ferrous Metal of Volga Bulgaria (Preliminary Analysis)]. *Rus' i Vostok v IX–XVI vekah. Novye arheologicheskie issledovaniya* [Russia and the East in the 9th–16th Centuries. New Archaeological Research]. Moscow, Nauka Publ., pp. 116-138.
- Kashchenko G.A., 1937. *Kurs obshchey metallografii* [General Metallography Course], vol. 3. Leningrad, Moscow, United Scientific and Technical Publishing House of the People's Commissariat of Heavy Industry of the USSR. 230 p.
- Kovaleva K.S., 2022. Himicheskiy sostav tsvetnogo metalla zolotoordynskih gorodov: predvaritel'nye dannye [Chemical Composition of Non-Ferrous Metal From Golden Horde Cities: Preliminary Data]. *Arheologiya Evraziyskikh stepey* [Archaeology of the Eurasian Steppes], no. 4, pp. 84-88. DOI: <https://doi.org/10.24852/2587-6112.2022.4.84.88>
- Livshits V.B., Kumanin V.I., Sokolova M.L., 2019. *Hudozhestvennoe materialovedenie: yuvelirnye izdeliya* [Art Materials Science: Jewelry]. Moscow, Yurayt Publ. 208 p.
- Manuskript Teofila «Zapiska o raznyh iskusstvah» [Manuscript of Theophilus “On Various Arts”], 1963. Vsesoyuznaya tsentral'naya nauchno-issledovatel'skaya laboratoriya po konservatsii i restavratsii muzeynykh hudozhestvennykh tsennostey. Soobshcheniya [All-Union Central Research Laboratory for Conservation and Restoration. Communications], iss. 7. Moscow, All-Union Central Research Laboratory for Conservation and Restoration, pp. 66-194.
- Mihalevich G.P., Sayko E.V., 1975. Tekhnologicheskie karakteristiki i priemy obrabotki metallov po traktatu 1301 g. Kashani [Technological Characteristics and Techniques of Metal Processing According to the Treatise of 1301 Kashani]. *Soobshcheniya VTSNILKR* [Communications of All-Union Central Research Laboratory for Conservation and Restoration], iss. 30. Moscow, All-Union Central Research Laboratory for Conservation and Restoration, pp. 29-57.
- Nedashkovskiy L. F., 2002. Himicheskiy sostav izdeliy iz tsvetnykh metallov s zolotoordynskih poseleniy tsentral'noy chasti Saratovskoy oblasti [Chemical Composition of Non-Ferrous Articles from the Golden Horde Settlements

- of the Central Part of Saratov Region]. *Nizhnevolzhskiy Arheologicheskiy Vestnik* [The Lower Volga Archaeological Bulletin], vol. 5, pp. 335-347.
- Nedashkovskiy L.F., 2018. Himicheskiy sostav izdeliy iz tsvetnykh metallov s poseleniy Nizhnego Povolzh'ya [Chemical Composition of Non-Ferrous Artifacts from the Golden Horde Settlements of the Northern Areas of the Lower Volga Region]. *Stratum Plus*, no. 6, pp. 243-254.
- Ravich I.G., Flyorov V.S., 2000. Vysokolovyannye kovanye bronzy na territorii Hazarii [Forged Bronzes with High Tin Content in the Territory of Khazaria]. *Rossiyskaya arkheologiya* [Russian Archaeology], no. 3, pp. 134-146.
- Smiryagin A.P., Smiryagina N.A., Belova A.V., 1974. *Promyshlennyye tsvetnyye metally i splavy* [Industrial Non-Ferrous Metals and Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ. 488 p.
- Flerov A.V., 1981. *Materialovedenie i tekhnologiya hudozhestvennoy obrabotki metallov* [Materials Science and Technology of Artistic Metalworking]. Moscow, Vysshaya shkola Publ. 288 p.
- Bayley J., 2002. Alloy Nomenclature. *Egan G., Pritchard F. Dress Accessories c. 1150 – c. 1450*. London, The Boydell Press, pp. 13-17.
- Bourgarit D., Thomas N., 2012. Late Medieval Copper Alloying Practices : A View from a Parisian Workshop 14th Century AD. *Journal of Archaeological Science*, vol. 39, pp. 3052-3070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.04.009>
- Dungworth D., Nicholas M., 2004. Caldarium? An Antimony Bronze Used for Medieval and Post-Medieval Cast Domestic Vessels. *Historical Metallurgy*, vol. 38 (1), pp. 24-34.
- La Niece S., Ward R., Hook D., Craddock P., 2012. Medieval Islamic Copper Alloys. *Scientific Research on Ancient Asian Metallurgy*. London, Los Angeles, Archetype Publications Ltd., Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, pp. 248-254.
- Orfanou V., Rehren Th., 2014. A (Not So) Dangerous Method: pXRF vs. EPMA-WDS Analyses of Copper-Based Artefacts. *Archaeological and Anthropological Sciences*, vol. 7, pp. 387-397. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12520-014-0198-z>
- Orfanou V., Collinet A., El Morr Z., Bourgarit D., 2018. Archaeometallurgical Investigation of Metal Wares from the Medieval Iranian World (10th – 15th Centuries): The ISLAMETAL Project. *Journal of Archaeological Science*, vol. 95, pp. 16-32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.04.008>
- Park J.-S., Voyakin D., Kurbatov B., 2021. Bronze-to-Brass Transition in the Medieval Bukhara Oasis. *Archaeological and Anthropological Sciences*, vol. 13, art. no. 32, pp. 1-13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01287-3>
- Retief F.P., Cilliers L., 2006. Lead Poisoning in Ancient Rome. *Acta Theologica*, Supplementum 7, vol. 26, no. 2, pp. 147-164.
- Saussus L., Thomas N., Bourgarit D., 2023. Exactly How Free? Constrained Choices and Product Ranges of Medieval Copper-Alloy Objects Found Between the Meuse and Loire Rivers (9th –16th Centuries CE). *Heritage Science*, 11: 75, pp. 1-24. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40494-023-00915-6>
- Weidenhamer J.D., Newman B.E., Clever A., 2010. Assessment of Leaching Potential of Highly Leaded Jewelry. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, pp. 1150-1152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.016>

Information About the Author

Kseniya S. Kovaleva, Laboratory Assistant, Laboratory for Archaeological Research named after prof. Anatoly S. Skripkin, Volgograd State University, Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation, ksenmorgan@gmail.com, kovaleva@volsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5429-1072>

Информация об авторе

Ксения Сергеевна Ковалева, лаборант лаборатории археологических исследований им. А.С. Скрипкина, Волгоградский государственный университет, просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация, ksenmorgan@gmail.com, kovaleva@volsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5429-1072>