

УДК 902/904 (470.53)

И.И. Чайковский¹, Е.П. Чиркова¹, М.Ю. Мулыгин²

¹Горный институт УрО РАН, г. Пермь

²ПАО «Уралкалий», г. Березники

СОСТАВ СЕРЕБРЯНЫХ И СТЕКЛЯННЫХ ИЗДЕЛИЙ СРЕДНЕВЕКОВОГО ПРИКАМЬЯ (НА ПРИМЕРЕ ЛЫСЬВЕНСКОГО КЛАДА)

Изучен химический состав ряда серебряных монет, предметов погребального обряда и украшений, а также стеклянных бус средневекового Прикамья. Установлены высокая пробность серебра и незначительная примесь меди, использование в процессе их изготовления серебряной и золотой амальгам, сульфидно-серебряный (акантитовый) состав черни, пайка серебра смесью серебряного порошка с угольно-древесной пылью и, реже, оловом. Стеклянные бусы изготавливались из кварцевого песка, доломитизированного известняка и золы пустынных растений с использованием красителя (CuO) и глушителя (SnO₂).

Ключевые слова: химический состав средневековых изделий из серебра и стекла, технологии обработки, и вероятные источники.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2023.279

В приустье р. Лысьвы у слияния с Камой напротив южной окраины г. Соликамск местными рыбаками были найдены остатки кожаной сумки, в которой находился лом бронзовых украшений и единичные фрагменты серебряных и стеклянных изделий. Предварительная разбраковка материала показала их принадлежность к различным археологическим культурам. Для атрибуции найденных артефактов из серебра и стекла, определения химического состава, вероятных источников, использованной технологии изготовления и определения научного значения изделия исследовались на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20. Он позволяет не только наблюдать детали поверхности, но и выполнять локальный химический анализ на участках размером в несколько микрон. Исследуемые изделия представлены монетами, погребальными и декоративными украшениями из серебра и стеклянными бусами.

Монеты. Среди исследованных предметов установлены две серебряные монеты: арабская и русская (рис. 1). Арабская монета представлена фрагментом, вероятно отрубленным от дирхема, который был

самым популярным и распространенным типом серебряной монеты на Руси с VIII по XI века и чеканился из отборного высокопробного серебра в Арабском Халифате. На Руси он стал основой собственной монетной



Рис. 1. Аверс, реверс и сетчатый гурт русской монеты и фрагмент арабского дирхема

системы, сначала в резанном виде (т.н. резан), а затем – как сырьё для производства русских сребряников. Данная монета весьма похожа на саманидский дирхем, отчеканенный в Самарканде в 819-842 гг.

Русская монета относится к так называемой чешуе (проволочной, капельной), которая чеканилась с середины XIV века до 1717 г. из высокопробной (795-930) серебряной проволоки. На ней нет оттиска, вероятно из-за брака, но наличие сетчатого гурта, появившегося с 1709-т., позволяет отнести ее производство к довольно узкому временному диапазону (1709-1717 гг.). Химическим анализом определена высокая пробность серебра и незначительная примесь меди в монетах: дирхем –1,33, а чешуя –4,65 мас. %.

Предметы погребального обряда. Обрядовые знаки представлены серебряной маской и фрагментами диска толщиной 0,1 мм и 0,05 мм, соответственно (рис. 2, 3). Два из четырех видимых выступов на диске покрыты позолотой.

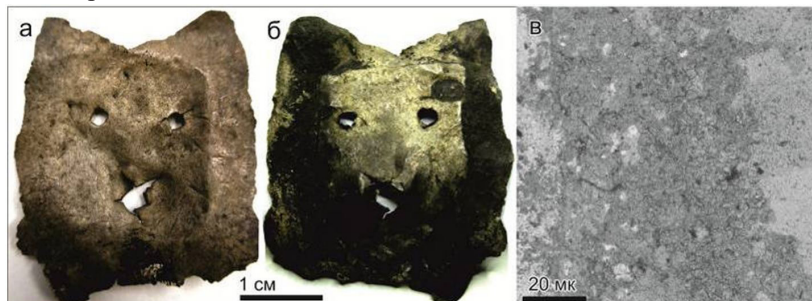


Рис. 2. Лицевая (а) и обратная (б) стороны серебряной маски и темная корочка оксида олова на обратной стороне (в)

Маска клалась на лицо умершего как знак ухода из мира живых, а диск, который делался посредством сплющивания настоящих монет, имитировал монету для перевозчика через реку подземного царства [15]. Традиция существовала в средневековом (VI-X вв) Прикамье, Западной Сибири и у языческого населения ранней Волской Булгарии [1, 5, 15], появившись вместе с отступившими на север под натиском гуннов военными отрядами сарматов, которые переняли ее в греческих городах-колониях Боспорского царства.

Исследование показало, что маска характеризуется следующим составом (Cu-1,54; Ag-98,46 мас.%) и наличием на обратной стороне пленки из гидроксида олова с незначительной (первые %) примесью меди, серебра и свинца, образовавшейся, вероятно, за счет окисления оловянного припоя.

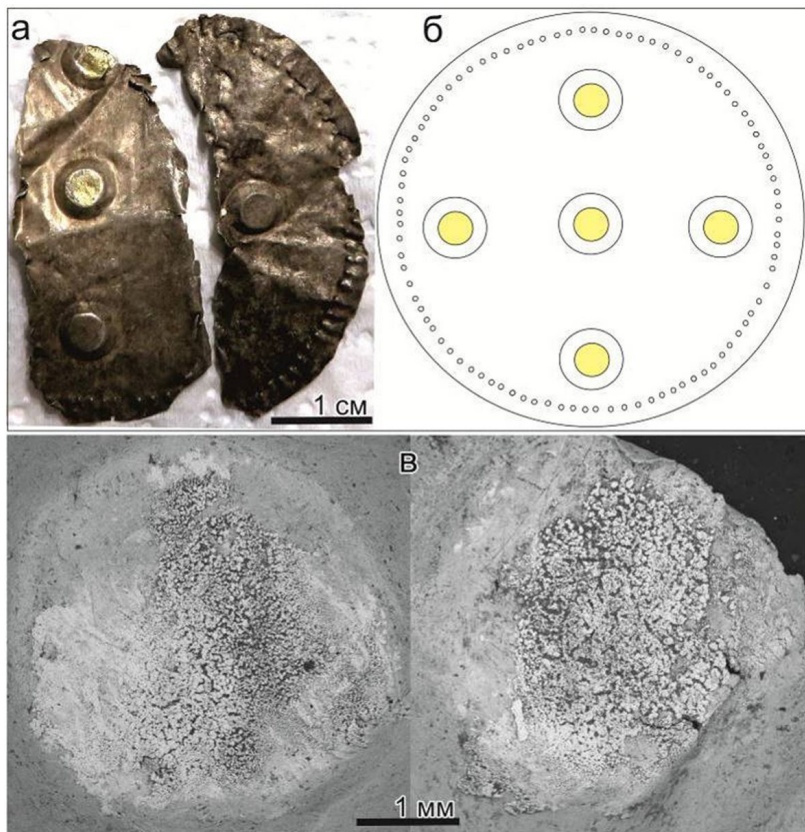


Рис. 3. Фрагменты диска (а), его предполагаемая реконструкция (б) и светлые пленки амальгамы золота (в) на выступах

Исследованный диск состоит из высокопробного серебра (Cu-4,2; Ag-95,8 мас.%), а часть выступов покрыта серебряной (Ag-84,92 Hg-15,08) и золотой (Ag-4,32; Au-84,76; Hg-10,90 мас.%) амальгамами. Они обеднены ртутью даже в сравнении с самой бедной ртутью амальгамой – евгенитом $\text{Ag}_{11}\text{Hg}_2$ ($\text{Ag}_{11,86}\text{Hg}_{1,33}$ и $\text{Ag}_{0,99}\text{Au}_{10,66}\text{Hg}_{1,36}$).

Золочение с помощью амальгамирования было известно еще в древнем Египте. В Волжской Булгарии позолота (без указания метода нанесения) отмечается на пластинчатых обоямах с циркульным штампованным орнаментом и на дисках с чеканным орнаментом начиная с VIII–IX вв. [9]. В Древней Руси метод был известен как метод «жженого золота» и начал широко использоваться с IX века.

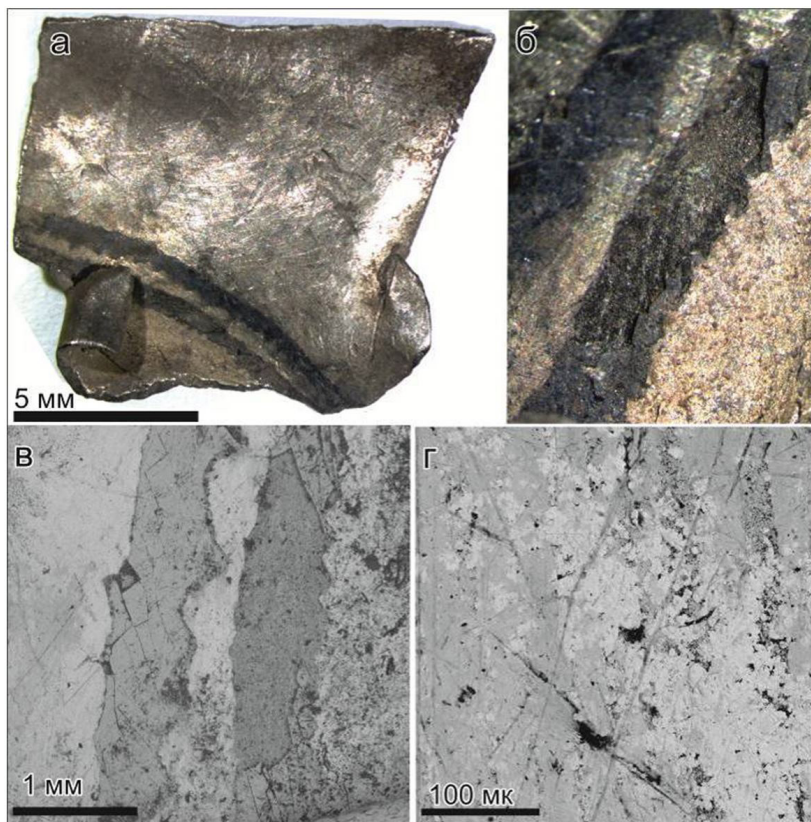


Рис. 4. Фрагмент бляхи (а) с двумя полосками черни (б, в) и пленкой золотой амальгамы (г)

Изделие с чернью представляет собой фрагмент, возможно, подвески или бляхи, с двумя полосами, выполненными чернью (рис. 4). Данная ювелирная техника заключалась в заполнении выгравированных углублений на поверхности серебра или меди порошкообразными сульфидами (серебра, свинца, меди, олова), с последующими спеканием и полировкой. Чернение серебра было известно ещё в античном мире. На Руси получило развитие в X–XIII вв., а Волжской Булгарии – в XI–XIV вв. [7, 9]. Мотив рисунка не позволяет связать изделие с какой-либо археологической культурой или регионом.

Сама бляха состоит из чистого серебра. Чернь сложена только серой и серебром (S 11,69–12,10; Ag 88,31–87,90 мас.%), а ее состав отвечает почти идеальной формуле акантита $Ag_{2,05-2,08}S_{0,95-0,92}$.

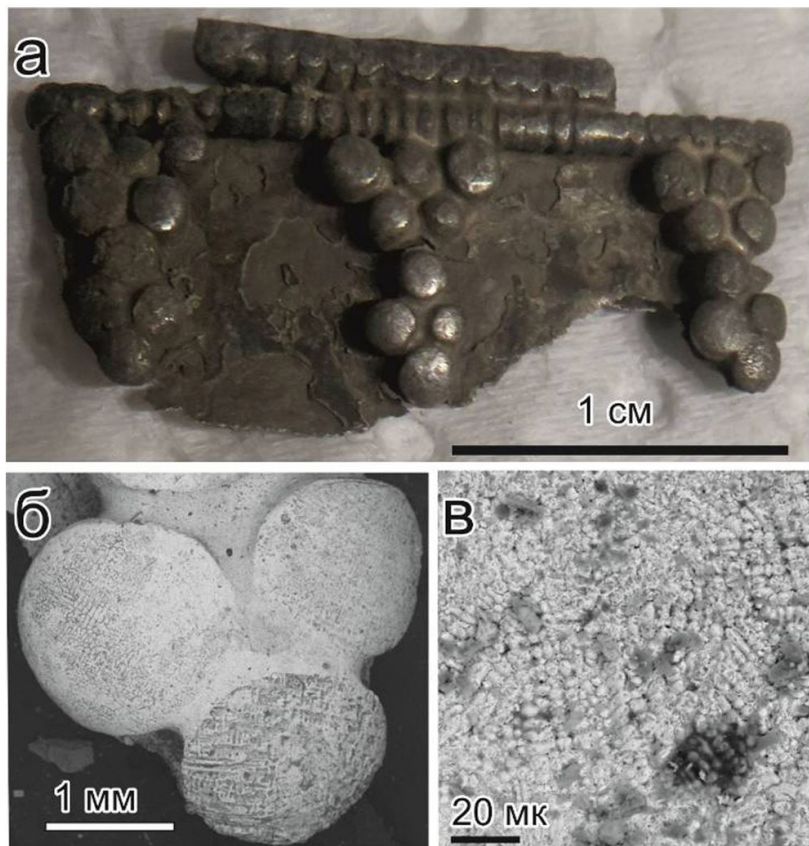


Рис. 5. Фрагмент серебряного украшения со скано-зерновым узором (а), скелетное строение зерна (б) и зернистое строение припоя (в)

Кроме черни на блехе зафиксированы фрагменты двух пленок амальгамы: серебряной ($\text{Ag } 80,53; \text{Au } 1,70; \text{Hg } 17,76$) и золотой ($\text{Ag } 12,99; \text{Au } 80,46; \text{Hg } 6,56$ мас. %), которые наносились раньше черни. И та и другая амальгамы могут быть пересчитаны на обедненный ртутью евгенит ($\text{Ag}_{11,50}\text{Au}_{0,13}\text{Hg}_{1,36}$) ($\text{Ag}_{2,78}\text{Au}_{9,46}\text{Hg}_{0,76}$). Недостаток ртути может быть связан с ее потерей при прокаливании.

Изделие со скано-зерновым узором представляет собой фрагмент плоской пластины с напаянными шариками (зернью) и крученой проволокой (скань).

Украшение серебряных и золотых изделий сканью и зернью появилось в Пермском Предуралье в V–VI вв. [8] вероятно с территории

Южного Урала с изделиями «харинского» типа, которые связывались с позднесарматской миграцией. Для Волжской Булгарии изделия со скано-зерневым узором были типичны для XI – начала XII вв. [9].

Химический анализ показал (табл. 1), что все детали изделия представлены высокопробным серебром (94,27–99,27 мас. %). Кроме постоянной примеси меди (0,73–3,74 мас. %) отмечены небольшие количества ртути и свинца. Вариации состава отдельных шариков зерна может говорить об их производстве в мастерской из различных слитков. Они характеризуются скелетным (дендритным) строением, что отражает быстрое остывание капель расплава. Зернистое строение скрепляющего их припоя, состоящего из гранул размером 2-5 мк, свидетельствует о том, что пайка проводилась путем сплавления серебряной пудры. Пайка золотых изделий смешиванием золотого порошка с угольно-древесной пылью была известна в древнем Египте еще во втором тысячелетии до нашей эры.

Таблица 1

Химический состав элементов украшения со скано-зерневым узором, масс.%

элемент	платина	проволочка	шарики зерна					припой
			0,73	2,84	2,37	3,44	3,62	
Cu	2,72	2,55	0,73	2,84	2,37	3,44	3,62	3,74
Ag	97,28	97,45	99,27	95,2	97,63	94,42	94,27	96,26
Hg	0	0	0	1,96	0	2,15	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	2,11	0

Бусина бледно-желтого цвета с металлической серебряной прокладкой («серебродеклянная», «серебряная прокладка», «двойник», «ложнозолоченая») (рис. 6). Скол на поверхности, вскрывший серебряную фольгу, вызвал ее почернение. Технология изготовления золоченых (и серебряных) бус появилась в Египте в 323-30 годы до н.э. Находки таких бус известны в археологических памятниках первой половины I тысячелетия нашей эры в Индии, Малой и Средней Азии, Сибири, Северном Кавказе, Крыму, на Нижней и Средней Волге [4]. В неволинских могильниках Прикамья «серебродеклянные» бусы датируются VII-IX вв. [3]. Технология изготовления таких бусин была освоена и русскими мастерами в домонгольское время [13].

Фрагменты бусин бледно-зеленого и голубого цвета характеризуются корродированной поверхностью (рис. 7).

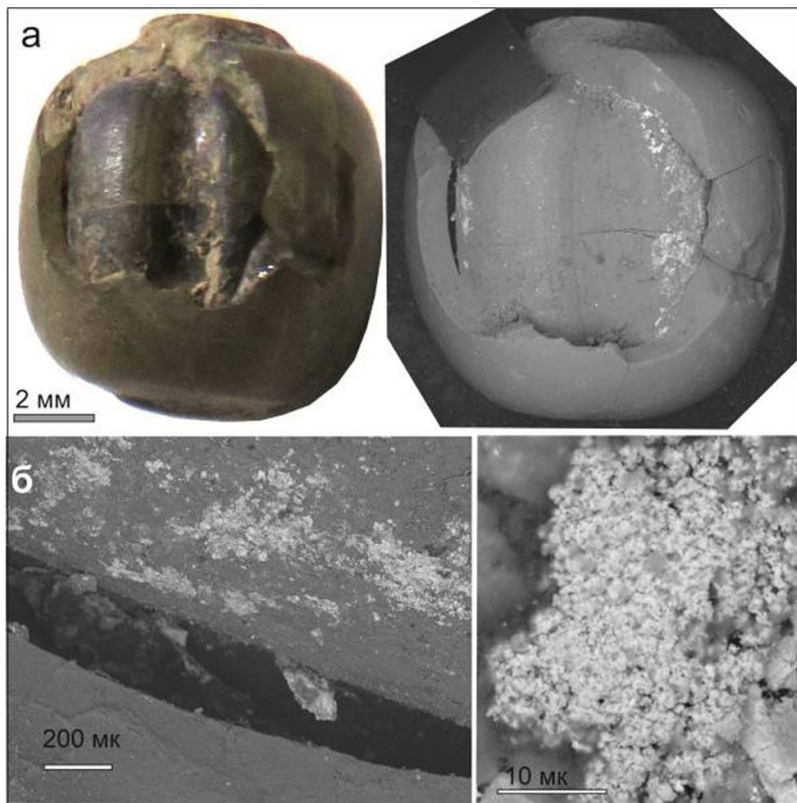


Рис. 6. Бледно-желтая бусина с реликтами серебряной фольги (а – общий вид, б – сульфид серебра)

Фрагменты двух глазчатых бус (с выпуклыми глазками) состоят из пористой темной зелено-коричневой бусины с частицами нерасплавленных микровключений, на которую нанесены глазки, состоящие из 4-х слоев: белого, темного зелено-коричневого, белого и голубого (рис. 8). Их поверхность также подвержена коррозии, особенно темного зелено-коричневого стекла. Глазчатые бусы схожей расцветки встречаются в VIII–IX вв. на Северном Кавказе и Крыму [4] и VII–IX вв. в Прикамье [3].

Химический анализ серебряносодержащей фазы показал, что почернение фольги обусловлено его сульфидизацией, что типично для серебра. Анализ стекла показал весьма существенные вариации состава (табл. 2).

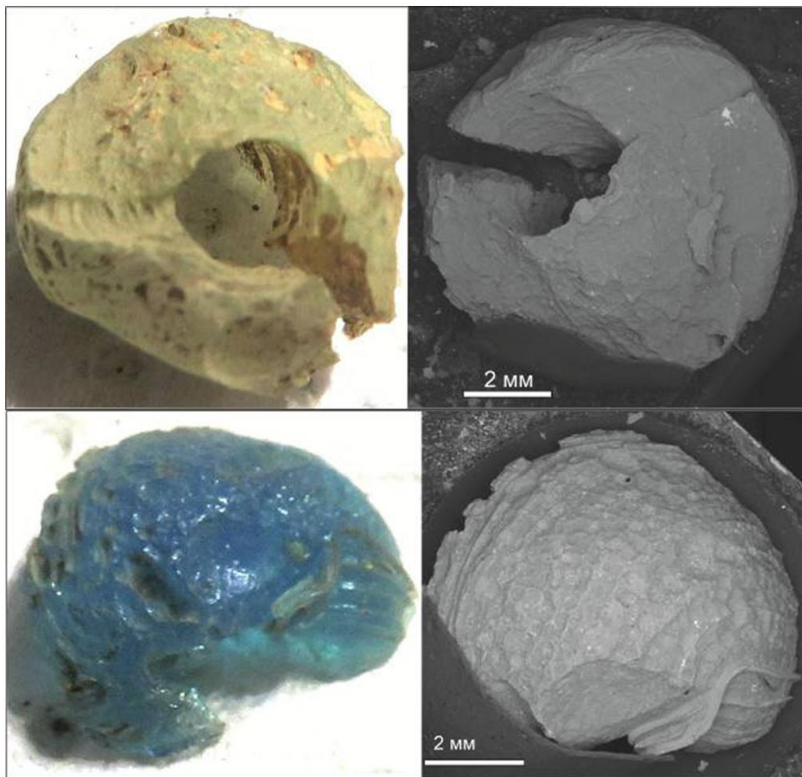


Рис. 7. Фрагменты бледно-зеленой и голубой бусин

Основными компонентами древних стекол являются кремнезем, щелочи (Na_2O , K_2O), щелочные земли (MgO , CaO), глинозем и оксид свинца. Содержание последнего не превышает 0,87 мас. %, что говорит об отсутствии среди исследованных объектов свинцовых стекол. Нет в их составе и обесцвечивателей (Mn , Sb). Среди красителей отмечена только медь (0,78–2,50 мас. % CuO) в голубой бусине и голубых «глазках», а глушителей – олово (0,6–1,1 мас.% SnO_2) в белом стекле глазчатых бус.

Соотношение щелочей в стекле отражает преобладание натрия, который добавлялся в виде соды и/или золы пустынных растений (галофитов), или калия, вносимого в виде поташа и/или золы древесных растений умеренной зоны. Использование золы галофитов характерно для стекловарения Византии, особенно для периода X–XII вв [14].

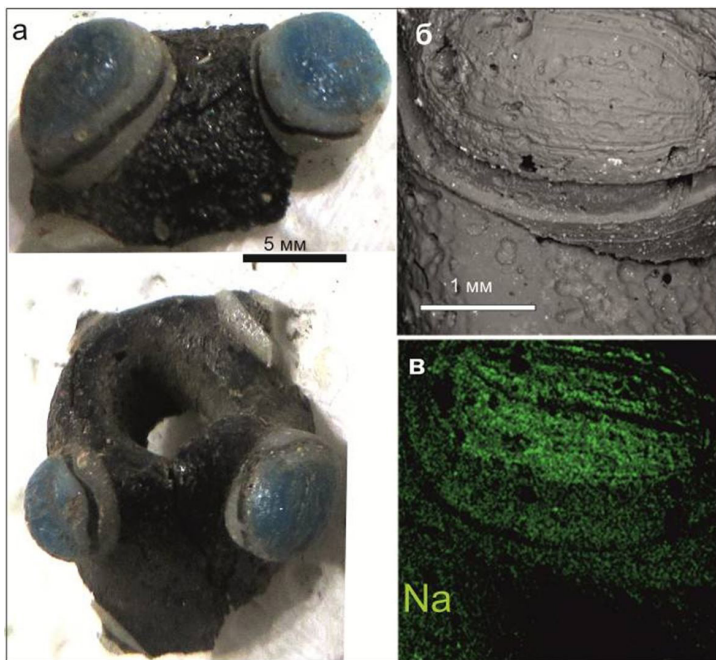


Рис. 8. Общий вид фрагментов глазчатых бусин (а), электронное изображение одного из участков (б) и карта распределения примеси натрия на нем (в)

На графике $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ видно (рис. 9), что все стекла, кроме основы глазчатых бус, являются щелочными легкоплавкими (менее 1350°C), существенно натриевыми, что отражает связь сырья или стекла с южными засушливыми регионами.

Использование диаграммы в координатах $\text{MgO}-\text{CaO}$ (рис. 10) свидетельствует применении в составе шихты доломитизированного известняка, кроме бледно-зеленой бусины, для которой предполагается участие магнезитсодержащего сырья, или даже солей (хлорида или сульфата) магния.

Привлечение химических анализов стекол с Прикамских могильников (Верхний Ирьяк и Мокино), связываемых гляденовской (II-IV вв.) культурой и харинским этапом (V-VI вв.) соответственно [6], говорит об их принципиальном отличии от состава исследованных бус и поступления в регион изделий из различных регионов.

Использование диаграммы Ю.Л. Шаповой [13] дает основание связывать исследованные бусы с провинциально-римскими традициями стекловарения (рис. 11).

Таблица 2

Химический состав стекол, слагающих бусы, мас.%

	1	1	2	2	3	3	4
Na ₂ O	10,45	10,26	16,06	8,40	8,26	8,28	2,47
MgO	3,47	3,48	8,45	6,09	3,77	2,85	1,92
Al ₂ O ₃	2,45	2,72	1,71	2,44	2,12	4,29	2,60
SiO ₂	74,94	71,68	65,59	78,42	74,83	73,66	81,48
P ₂ O ₅	0	1,57	0	0	0,37	0	0,65
SO ₃	0	0,46	0,24	0	0,29	0	0,89
Cl	0,52	0,59	0,81	0,39	1,42	1,17	1,24
K ₂ O	1,76	1,84	2,14	1,13	2,00	2,12	1,80
CaO	5,68	6,07	4,66	2,64	5,75	4,95	6,13
FeO _{sum}	0,72	1,07	0,35	0,49	0,41	0,41	0,82
CuO	0	0,25	0	0	0,78	1,40	0
PbO	0	0	0	0	0	0,87	0
	4	4	4	4	4	5	5
Na ₂ O	4,04	3,17	3,86	3,56	3,52	12,11	10,72
MgO	2,07	2,13	2,06	1,96	1,74	2,39	2,34
Al ₂ O ₃	2,93	2,83	3,10	3,77	3,38	2,52	2,41
SiO ₂	80,05	81,12	80,73	79,52	81,22	68,84	69,31
P ₂ O ₅	0,67	0,76	0,73	0,74	0,77	0,45	0,43
SO ₃	0,82	0,95	0,94	0,78	1,06	0,39	0,45
Cl	1,15	1,03	0,83	0,82	0,74	0,99	1,06
K ₂ O	1,96	1,42	1,59	1,57	1,37	2,89	3,07
CaO	5,40	5,40	5,11	5,21	4,87	5,72	6,13
FeO _{sum}	0,89	0,86	0,84	1,03	0,99	0,88	0,89
CuO	0	0,33	0,19	0,32	0,34	2,30	2,50
PbO	0	0	0	0,72	0	0,52	0,68
	6	6	6	6	6	6	
Na ₂ O	5,61	5,36	6,12	5,32	4,30	6,15	
MgO	2,34	2,30	2,39	2,30	2,36	2,26	
Al ₂ O ₃	3,14	3,11	3,03	3,06	3,24	2,95	
SiO ₂	75,98	76,88	76,40	77,19	77,69	76,01	
P ₂ O ₅	0,74	0,74	0,72	0,76	0,82	0,76	
SO ₃	0,66	0,39	0,50	0,55	0,51	0,41	
Cl	0,91	0,89	0,88	0,90	0,87	0,89	
K ₂ O	2,36	2,52	2,52	2,26	2,34	2,82	
CaO	6,02	5,95	6,02	6,04	6,06	6,09	
FeO _{sum}	1,06	0,89	0,89	0,92	0,99	1,02	
CuO	0,36	0,27	0	0	0,25	0	
PbO	0,81	0,71	0,55	0,71	0,57	0,64	
SnO ₂	0,65	0,85	0,60	1,10	0,82	0,62	

Цифрами обозначены анализы бусин: 1 – бледно-желтой с прокладкой серебряной фольги; 2 – бледно-зеленой; 3 – голубой; 4–6 – глазчатой с участками различного цвета (4 – зелено-коричневого, 5 – голубого, 6 – белого). Анализы нормированы на 100 %

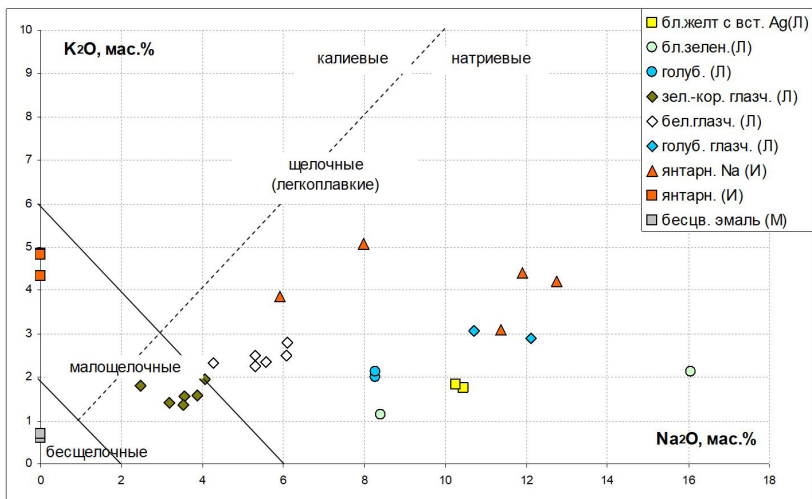


Рис. 9. Соотношение щелочей в стеклянных бусинах лысьвенского клада (Л) и их сопоставление с таковыми в стеклах могильников Верхний Ирьяк (И) и Мокино (М)

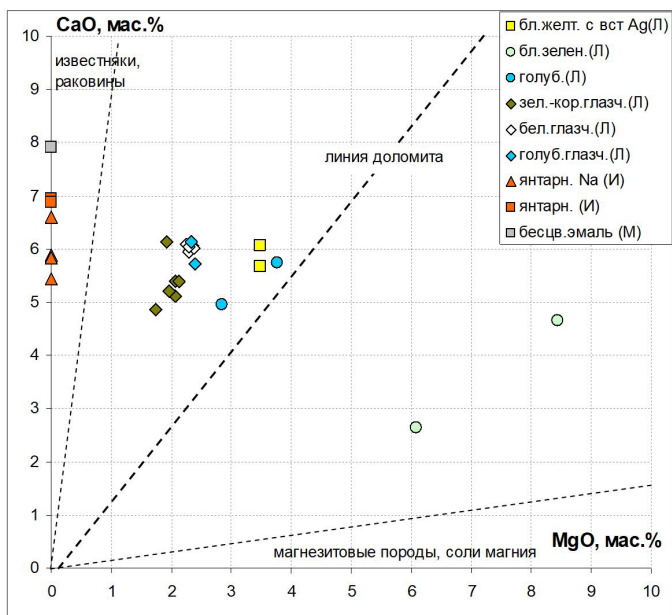


Рис. 10. Соотношение оксидов щелочноземельных элементов в стеклянных бусинах лысьвенского клада (Л) и их сопоставление с таковыми в стеклах могильников Верхний Ирьяк (И) и Мокино (М)

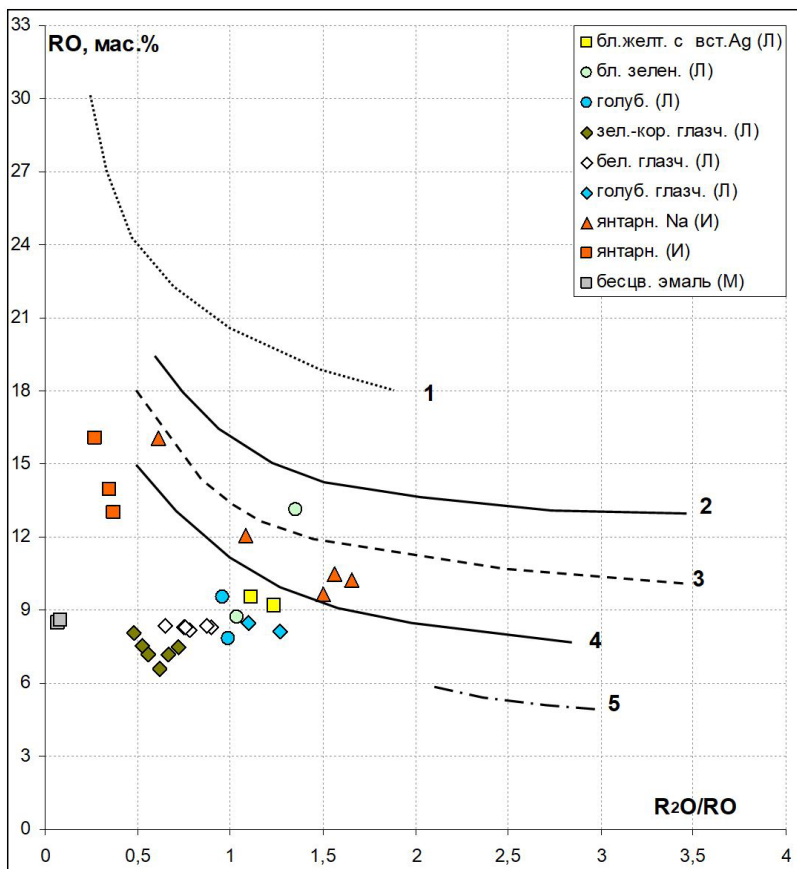


Рис. 11. Соотношение оксидов исследованных стекол на диаграмме Ю. Л. Щаповой [13]. Цифрами показаны основные тренды и поля составов стекол: 1 – западноевропейские средневековые; 2 – древнеегипетские; 3 – месопотамские древние и ближневосточные средневековые; 4 – провинциально-римские традиции стекловарения; 5 – вероятно финикийские. Буквами обозначены бусины лысьвенского клада (Л), могильников Верхний Ирьяк (И) и Мокино (М)

Все исследованные металлические предметы представлены высокопробным серебром. Для его получения были необходимы легко перерабатываемые руды серебра (свинцово-серебряных месторождений) с низкой примесью меди. Наиболее вероятным источником поступления серебра в Прикамье являлись персидские памиро-алайские серебряные рудники Кармазара и Шельджи [2, 11] которые позднее были завоеваны арабами. Начиная с VIII по XI века вместе с серебром и его изделиями в

Прикамье поступают и арабские дирхемы. Оттуда же в Поволжье и Русь (X–XIV вв) могли поступать и сульфиды серебра (акантит) необходимые для производства черни.

Позолоченные изделия, а возможно и техника золочения амальгамой, в Прикамье могли проникнуть с сарматами (VI–X вв), а в дальнейшем через Волжскую Булгарию (VIII–IX вв) и ее торгово-ремесленные фактории типа Рождественского городища. В любом случае ртуть добывалась из низкотемпературных месторождений молодых горноскладчатых областей (Карпаты, Кавказ, Алтай, Малая Азия). Подтверждением импорта ртути (и амальгамы) должны стать находки на археологических памятниках стеклянных или железных сосудов для ее транспортировки. Не понятным пока осталось совместное использование двух амальгам (серебряной и золотой) на одном серебряном изделии.

С позднесарматской миграцией и появлением изделий «харинского» типа в Пермском Предуралье в V–VI вв связывается также появление серебряных (и золотых) украшений со сканью и зернью. Позднее они поступали и из Волжской Булгарии (XI – начало XII вв).

Наряду с литьем, ковкой, чернением, золочением в средневековом Прикамье появляется пайка серебра серебром (зернь, скань), отмечен и случай пайки оловом.

Незначительная примесь меди в русских монетах, сопоставимая с таковой из различных изделий средневекового Прикамья может свидетельствовать об использовании персидского серебра для их чеканки.

Исследованные стеклянные бусы происходят, скорее всего, из Византии и изготавливались из кварцевого песка, доломитизированного известняка и золы пустынных растений с использованием красителя (CuO) и глушителя (SnO₂).

Библиографический список

1. *Белавин А.М., Крыласова Н.Б.* Древняя Афкула: археологический комплекс у с. Рождественск. Перм. гос. пед. ун-т.–Пермь, 2008. – 603 с.
2. *Бубнова М.А.* Добыча серебро-свинцовых руд в Шельджи в 9-12 вв //Археологические памятники Таллаской долины. Фрунзе. 1963. с. 225-262
3. *Голдина Е.В.* Бусы могильников неволинской культуры (конец IV-IX вв.). Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2010. -264 с.
4. *Деоник В.Б.* Классификация бус Юго-Восточной Европы VI-IX вв. // Советская археология. – 1961. – №3. – С. 202-232
5. *Казаков Е.П.* Погребальные маски волжских болгар в системе идеологических представлений народов Евразии //Филология и культура. 2012. №2(28). С. 264-269
6. *Коренюк С.Н., Мингалева М.К., Перескоков М.Л., Чайковский И.И.* Бусы могильника Верхний Ирьяк: работа над ошибками и новые данные // Гляденовское городище-костище в контексте культур раннего железного века и эпохи великого переселения народов лесной полосы Евразии: сб. науч. ст. ПГНИУ. –Пермь, 2021.

7. Макарова Т.И. Черневое дело Древней Руси. М.: Наука, 1986. –156 с.
8. Подосёнова Ю.А. Височные украшения средневекового населения Пермского Предуралья. ПГГПУ, ПФИЦ УрО РАН. Пермь, 2021. – 210 с.
9. Руденко К.А. Булгарское серебро. Древности Биляра. Т. II. Казань: Заман, 2015. – 528 с.
10. Словарь античности / ред: В. И. Кузищин и др.; Москва: Прогресс, 1994. - 704 с.
11. Тюрин А.М. Серебряный рудник Ивана III //Тр. XVIII междунар. науч. конф. Том II. Изд-во Российского нового университета. Москва. 2017. с. 360-365
12. Щапова Ю. Л., 1972. Стекло Киевской Руси. М. –216 с.
13. Щапова Ю. Л. Древнее стекло. Морфология, технология, химический состав. Учебное пособие. Изд-во МГУ, 1989. –120 с.
- Щапова Ю. Л. Византийское стекло: Очерки истории. Изд. 3-е. –М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 288 с.
14. Эренбург Б. А. Звериный стиль. Пермь: Сенатор, 2014. – 212 с.

COMPOSITION OF SILVER AND GLASS PRODUCTS OF
THE MEDIEVAL PRIKAMIE (BY THE EXAMPLE OF THE
LYSVENSKAYA TREASURE)

I.I. Chaikovskiy, E.P. Chirkova, M.Yu. Mulygin

E-mail: ilya@mi-perm.ru

The chemical composition of a number of coins, items of funeral rites and jewelry made of silver and glass beads of the medieval Prikamye has been studied. A high fineness of silver and a slight admixture of copper, the use of silver and gold amalgam in the process of their manufacture, the sulfide-silver (acantite) composition of niello, silver soldering with a mixture of silver powder with coal-wood dust and, less often, tin were established. Glass beads were made from quartz sand, dolomitic limestone and desert plant ash using a dye (CuO) and an opacifier (SnO₂).

Keywords: chemical composition of medieval silver and glassware, processing technologies, and probable sources.