

Tartu Ülikool
Humanitaarteaduste ja kunstide valdkond
Ajaloo ja arheoloogia instituut

Ants Hendrik Liivak
**Tallinna 15.–18. sajandi
tinanõude keemiline koostis**

Bakalaureusetöö

Juhendajad:
Ragnar Saage, MA
Tartu Ülikool
Ando Pajus, BA
Tallinna Linnamuuseum

Tartu 2018

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Tina valajad	6
1.1 Tina valamine	6
1.2 Tina valajad Tallinnas	8
2. Meistrimärgid	11
3. Metoodika	14
4. Tinaõude uuringute tulemused ja arutelu	17
Kokkuvõte	22
Kasutatud allikad ja kirjandus	24
Summary	27
Lisad	29

Sissejuhatus

Arheoloogias on viimaste aastatega tehtud palju uusi avastusi, kaasates uurimisse loodusteaduslikke meetodeid erinevatest distsipliinidest. Kui varem langetati esemete kohta järeldusi valdavalt nende välimuse alusel ning leiukoha põhjal, siis on nüüd võimalik minna esemesse süvitsi sisse ja uurida selle keemilist koostist.

Arheomeetria on distsipliin, kus loodusteaduslike analüüside abil uuritakse arheoloogilisi leide, inimesi, ökofakte ja muistiseid. Arheomeetria on viimaste aastakümnetega laialdaselt levinud ja kasutusele on võetud uusi meetodeid, mis on efektiivsemad ning samas võtavad ka vähem aega ning raha. Üks laialdasemalt levinud uurimisviise on elementanalüüside tegemine röntgenfluorestsents-spektromeetriga (XRF). XRF saab anda informatsiooni uuritava objekti keemilisest koostisest magneesiumist (Mg) kuni uraaniumini (U) välja.¹

Keemilisi analüüse on läbi viidud enam kui sada aastat. Selle aja jooksul on muutunud nii analüüside hind kui kvaliteet. Uute meetodite kaasamine arheoloogilise ainese analüüsimiseks võimaldab teha arheoloogias uusi järeldusi, andes esemetest laiema/sügavama/täpsema/vms ülevaate.

Keemiliste elementide analüüs röntgenmetoodika abil saab alguse 19. sajandi teisel poolel, kui Willhem K. Röntgen (1845–1923) avastas röntgenlained. Charles Glover Barkla leidis uuringutes seose röntgenlainete kiirguse ja aatomi raskuse vahel. 1913. aastal aitas Henry G. J. Moseley nummerdada elemendid röntgenlainete abil, jälgides K-lainete üleminekuid röntgenkiirgusel, mis muutusid samas koguses iga kord, kui aatomite arv tõusis ühe võrra. Henry G. J. Moseley pani sellega aluse röntgenfluorentsents mikroskoobi abil elementide tuvastamisele. (Shackley 2011, 7) Nende uurimuste tulemusena ollakse nüüd võimalised tuvastama esemete keemilist koostist.

Ühe esimese XRF uuringu on arheoloogias teinud Berkeley Oxfordis, aastal 1960, kui ta uuris Rooma Impeeriumi aegseid münte (Shackley 2011, 11). Sellest ajast alates on hakatud arheoloogias erinevate esemete keemilist koostist uurima, tehes nende põhjal olulisi järeldusi.

¹ <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/archaeometry.html>
(2.04.2018)

Uuringuid tinanõude kohta on teinud välismaal: Daniel Berger kes on uurinud tinavalusid ja tinaehteid Saksamaal (2011), Dieter Nadolski kes, on uurinud (1983; 1986) tinanõusid ning nende meistrimärke Hansalinnades ja Saksamaal, Johannes Gahlnbäck kes, on teinud olulised uuringud Liivi ja Eestimaal olevatest tinaseppadest ning andnud ülevaate sepa- märkidest (1929). Eestis uuris ajaloolisi allikaid kasutades Küllike Kaplinski Tallinna tsunfte ja tinavalajaid (2015). Kõikide eelnevalt mainitud autorite teosed annavad ülevaate Tallinna ja Hansalinnade tinavalajatest ja nende toodetest. Tinanõude sulami ainesisaldust ja selle erinevust esemetes on uuritud vähesel määral. Autorile pole teada ühtegi laiemasse teaduskäibesse jõudnud välismaist tinanõude keemilise koostise uuringut, kuigi on tõenäoline, et vastavaid uuringuid on teostatud. Tallinna tinavalajatest ja nende toodetest on kogunenud palju informatsiooni oleks nüüd mõistlik neid ka lähemalt uurida. Töö võiks olla algatuseks kaardistada üldist Eestis olevate tinanõude olukorda, mille abil saab luua uusi järeldusi nii tinatootjate, toormaterjali kasutamise ja sulami segamise, kui ka tsunfti skraa (tsunfti põhikiri) järgimise kohta.

Bakalaureusetöö eesmärk on anda ülevaade Tallinna Linnamuuseumis hoiustatavate tinakannude keemilise koostise kohta. Luues võrdlust ka varasemate perioodidega, on uurimisainesesse kaasatud ka nõud Tartu ja Viljandi maakonnast. Uuringud viidi läbi portatiivse röntgenfluorestsents-spektromeetriga (pXRF), mis annab eset kahjustamata uuritava objekti protsentuaalse keemilise koostise. Töö tulemusel selgus, kui palju tohtis kesk- ja varauusajal kasutada pliidi esemes ning kui palju seda tegelikult oli, ning kuidas varieerub kannude koostises tina ja plii osakaal.

Töö põhiosa on jagatud järgmisteks osadeks:

- Tinavalajad
- Meistrimärgid
- Metoodika
- Tinanõude uuringute tulemused ja arutelu

Esimene sisupeatükk avab tausta – kirjeldatakse tinavalamist üldiselt ja antakse ülevaade tinavalamisest Tallinnas. Järgnevas peatükis antakse ülevaade Tallinna meistritest, kes tegelesid tinavalamisega. Peatükk annab ka ülevaate, palju Tallinnas olevaid meistreid on meile teada.

Metoodika peatükis kirjeldatakse lühidalt XRFi kasutamist bakalaureusetöö raames ning vaadeldakse, millise metoodika abil on esemeid uuritud.

Töö empiirilises osas tuuakse välja, milliseid esemeid Tallinna Linnamuuseumi kogudest on siinses töös uuritud ning kirjeldatakse esemete kohta tehtud mõõtmistulemusi. Tinanõude keemilisest koostisest antakse ülevaade, kirjeldades leidudes esinevaid elemente. Uurimistulemuste järelused on kokku võetud arutelupeatükis.

Järelduste tegemisel tuginen teadmistele ja mõõtmistulemustele, mis on kogutud töö raames.

Bakalaureusetöö eesmärgi täitmiseks on püstitatud järgmised uurimisküsimused:

- Kui palju tohtis olla kesk- ja varauusaegsetes esemetes pliid ning kui palju seda tegelikult oli?
- Millised erinevused esinevad esemete koostises?
- Kuidas jaotub esemetes koostis nõude eri osade vahel?

Siinne töö on jätk proseminaritööle (Liivak 2017), milles tehti tina ja plii kalibratsioon, arheoloogia osakonnas olevale pXRF-ile. Erilist huvi pakkus uurida, kas kesk- ja varauusaegsed tinavalajad olid ausad ning kas nende poolt valmistatud tooted vastasid ka nende meistrimärkidele. Töö on suunatud nii arheoloogidele kui kõigile hobiuurijatele.

Bakalaureusetöö valmimise eest kuuluvad erilised tänud Ragnar Saagele kes on olnud abiks materjalide leidmisel ja teema käsitlemisel. Teine suur tänu kuulub Ando Pajusele, kes andis olulise ülevaate Tallinna Linnamuuseumis olevast tinaesemete kogust.

1. Tinavalajad

1.1 Tina valamine

On teada, et tinanõusid hakati valmistama enne meie ajaarvamist. Esimesed, kes neid uuenduslikke nõusid oskasid toota, olid tänapäevases Iraagis olevad inimesed 9. sajandil eKr (Sweeny 2011, 155). Üldiselt on tinaesemeid suhteliselt lihtne toota tänu tina madalale sulamistemperatuurile.

Vahemere piirkonnas on leitud kahte tüüpi tinakange, üks neist oli Kreeka kirjeldusega, lapiku ja kõvera välimusega ning teist tüüpi tinakang, mis oli väiksema rahakoti välimusega. Sarnaseid kange on leitud peale kaubalaevavrakkide ka Baugadi saarelt, kõik need kangid jäävad ajaperioodi 125–45 eKr. (Tylecote 2002, 58)

Eestis tinamaaki ei leidu ning tina on meile toodud mujalt. Baltikumis on Harri Moora andmete järgi teada pulgakujuline tinakang, mis pärineb Lätist Kenteskalnsi linnusest 6.-7. sajandist, mille juures olevas asulas on valatud nii tina kui pronksi. Tina ja tina-pliisulameid on võimalik korduvkasutada tänu nende madalale sulamistemperatuurile, valades neid korduvalt kasutatavatesse kivist vormidesse. (Moora 1963, 355-357) Valuvormid koosnevad kahest osast ja mõlemal poolel on näha valatava eseme esikülg või süvendid aasade jaoks. Kuna tina on suhteliselt madala sulamistemperatuuriga, oli selle valamine palju lihtsam ja vähem aeganõudev, mis andis võimaluse sorteerida kvaliteetset valamit ning praaki ümber valada. See andis võimaluse toota kiiremalt ja enam. Ehted ja kaunistused jõudsid tänu sellele ka lihtrahvani. Lisaks tarbeesemetele tehti ka ehteid. (Keeman 2017, 80)

Enne eseme valamist fikseeritakse vormipooled tihvtide abil kindlasse asendisse, mida on võimalik teha nõõri või traadiga. Enne valamist kuumutati vormi, sest vastasel juhul jahtuks metall liiga kiiresti ja kivivormi õõnsused ei jookseks täis. Pärast tina jahtumist ja eseme vormist eemaldamist toimub eseme viimistlemine. Kui metall on sulatatud väikese valukanali abil, saab sealt nii eseme lahti murda kui ka avada õhukanali. Esemele tekkinud murde- või löikejäljed ja valurandid sai eemaldada viiliga. Osadel juhtudel võis esemetel viimistlus ka ära jääda, millele viitavad esemele jäänud vastavad randid. (Keeman 2017, 80)

Põhjus, milleks paljudes sulamites pliid on kasutatud, on tema võime parandada sulami voolavust – parima valatavuse saavutab see 40% pliisisalduse juures. Samal põhjusel lisati pliid pronksile juba pronksiajal. Plii annab tinale kõvaduse ja vastupidavuse. (Tylecote 2002, 35) Nii

rahvasterände ajal kui ka keskaegsetes tina-pliisulamitest valatud esemete pliisisaldus on Tylecote'i väitel olnud ka väljaspool Euroopat ligikaudu 20% ringis (Tylecote 2002, 92).

Peamisteks tina tootmis- ja sulatuskohtadeks kujunesid Euroopas lääne pool Devon ja Cornwall ning Kesk-Euroopas Böömimaa ja Saksimaa. Inglismaal Cornwallis on tina kaevandamise ja valamisega tegeletud juba väga ammustest aegadest – ligikaudu 2160 aastat eKr, ning ajapikku nende sulamite kvaliteet ja nõudlus tõusis. Cornwall ja Devon katsid enamuse kesk- ja varauusaegse Euroopa tina turunõudlusest ning alternatiiviks varauusajal oli tellida tina kas Ida-India kompanii kaudu või muudelt kaubakompaniidelt. Saksimaa ja Böömimaa kaevandused muutusid kõige populaarsemaks 16. sajandiks, hilisema languse põhjustas kolmekümneaastane sõda, mis laastas kaevandused ning ka Devoni kaevandus lõpetas oma tegevuse 1650. lõpus. (Tylecote 2002, 116) Peale nende kaevanduste on olnud veel tinakaevandusi mujal Euroopas, kuid eelpool mainitud kaevandused on olnud ühed suurimad ja tuntumad.

12. sajandil said tinavalajad suure hoo sisse tänu uute tinamaardlate avastustele Saksamaal, mis langetasid tina hinda turul, muutes tinaesemete tootmise odavamaks (Nadolski 1986, 7). 13. sajandiks kujunes tinavalamine tavapäraseks. Igapäevaseid esemeid tehti aina rohkem tinast. Puhast tina kasutati harva, kuna see oli kallid ning kõrgema sulamistemperatuuriga. Erandina kasutati Inglismaal tina ja vase sulamit, ülejäänud Euroopas oli populaarne tina legerimine pliiga. Plii lisamine sulamisse selle tugevuse ning voolavuse parandamiseks oli ka majanduslik võit, kuna see oli palju odavam, kui teha toode üleni tinast. 13. sajandil polnud veel tina ja pli kasutamise kohta rangeid reegleid välja kujunenud. (Berger 2012, 39-40) Tinanõude laialdasem nõudlus turul vajas ka kindlaima reglemente nii materjali, kvaliteedi ja toodete tootmise kohta, mis viis tootmise rae ja tsunftide kontrolli alla. 13. sajandil tõusis suurel määral tinatoodete nõudlus, mis oli seotud palverännakute laialdasema levikuga. Palverännakutel hakati rohkem käima, mis omakorda tõstis nõudlust palverännakute järele. Kallite hõbe- ja kuldehete alternatiiviks olid tinaehted, mida hakati massiliselt tootma. Tinavalamise protsess oli kiirem ja odavam. Erzebirge tinamaardla leidmise tõttu muutus Kesk-Euroopas tina odavamaks ja kättesaadavamaks, mis omakorda põhjustas tinaehete laiema populaarsuse ka vähem jõukate seas, kui sellest sai Cornwalli tinakaevanduse konkurent. (Berger 2012, 54)

Tinavalukodade kohta on vähe teada, kuigi leide on palju. Keskajast on teada tinavalajate nimesid, kuid nende tehnikate kohta Eestist kirjalikke allikaid pole. Seetõttu on väga kasulikeks infoallikateks valuvormid ja valamisjäägid. Kõige rohkem järeltõlge on võimalik teha valamisjääkide põhjal. Tinaesemete tootmiseks kasutati valdavalt valamist, muude tehnikatega valmistatud esemed, nagu näiteks osad mündid ja ehted, on pigem erandid. Valdavalt on tehtud

valuvorme kivist ja savist, kuid on leitud vorme ka metallist, pliist, puidust, sarvest. Need eelmainitud valuvormid erinesid liivavormidest või kadunud-vaha-tehnikast, kuna neid kasutati korduval masstootmisel. (Berger 2012, 43-45) Tinast tooted varieerusid igapäeva ehetest kuni tarberiistadeni välja. Üks kõige väärtuslikumaid tinaesemeid oli pokaal. Pokaal omas suurt tähtsust ning organisatsioonidel oli pokaal ka üks kõige nõutavamaid proovitöösid meistri kutse saamiseks. Tihtipeale näitab meile pokaal sepa meisterlikkust ning enamikel juhtudel ei ületa meister oma hilisemas loomingus oma meistritöö taset. (Vende 1967, 11)

Tina sulameid on erinevaid. Sulamid varieeruvad, vastavalt oma omadustele, milleks näiteks pillide puhul omas olulist rolli sulami kõlavus. Tinanõud mis uurimistöös esinesid, olid kas tina ja plii sulamid või tina ja vase sulamid, ehk tuntud ka kui inglüstina.

Plii lubatud annused tinanõudes on ajas muutunud, seda kinnitavad meile mitmed allikad. Nürnbergi tinasulam, mis sisaldas 1/10 pliidi, kehtestati aastal 1285 ja oli kesk- ja varauusaegses Euroopas suhteliselt laialt aktsepteeritud norm. Luzerni linnas Šveitsis, levis keskajal „kehv tina“, milles oli lubatud plii koostis 1/3 sulamist. 16. sajandi lõpuks on plii kasutamine muutunud tinanõudes probleemiks, mille tõttu näiteks Madalmaades värvati inspektorid tinavalukodadesse, kes võtsid vajadusel tinaproove. Toote tuvastamiseks pandi esemele peale linnamärk, mis viitab meile selles linnas kehtivale lubatud seadusele. Kõige paremaks kvaliteedimärgmeks oli „inglüstina“, mille sümboliks on roos. Inglüstina viitab väga puhtale pliivabale materjalile, mis oli kõige hinnalisem tina. (Nadolski 1983, 33-35)

Lisaks tinale ja pliile kasutasid mõned tinavalajad ka antimoni. Esimene kirjalik tõend antimoni eraldamisest jääb aastasse 1540 teosest „De la pirotechnica“, kus on kirjeldatud selle kasutamist sulamis parema läike saavutamiseks. Teose autor Biringuccio tõdeb, et kuna tina ja plii reageerivad keemiliselt, on neid kahte elementi väga raske sulamites eristada (Smith & Gnudi 1990, 91-92, 211). Neid kahte elementi on sulamis raske palja silmaga eristada, mistõttu on see andnud seppadele võimaluse kasutada sulamis tina odavama väärtusega pliidi.

1.2 Tinavalajad Tallinnas

Aastal 1219, kui Taani võitis Lindanise lahingu, alustati ka Tallinna rajamist. Linna ülesehitamiseks oli vaja mitmeid töökäsi – käsitöölisi – meistrimehi. Algselt moodustus käsitöölise põhimass kohalikest elanikest. Saksamaalt pärit käsitöölade ja –tavade levik sai alguse sisserännanud elanikkonna kasvu tõttu. (Pullat 1976, 89)

Tinavalajate toodangu puhul olid tähtsal kohal kannud ja pudelid, tänu millele tunti tinavalajaid ka kannu- või pudelivalajate nime all. Tallinna esimesed tinasepad on välja toodud kirjalikes allikates aastast 1312 ning alles mõned aastakümned hiljem ilmnevad kirjalikest allikatest ka tinavalajad. 14. sajandiks on teada juba 8 tinavalajat. (Kaplinski 2015, 129) 1333. - 1374. aasta Tallinna märkmeraamatutes esineb juba ligi 60 käsitööala nimetused. Ametnimetuste rohkus ei andnud pilti reaalselt toimuvast. Tallinnas ei olnud veel toimunud käsitöölade diferentseerumist tsunftideks, seega võis üks isik esineda kord ühe, kord teise töönimetusega. (Pullat 1976, 89)

Nii Eestis kui mujal Euroopas toodeti metallesemeid mitmel erineval viisil. Talupojad kasutasid kodust tootmist, kirikud ja kloostrid kasutasid kloostrite juures asuvaid töökodasid. Linnades organiseeriti tootmine tsunftidesse. Käsitööga võisid tegeleda ka vabad meistrid linnades, aadlike hoovides ja kloostrites. Nende kõrval esines kõikjal ka väljaspool tsunfti töötavaid meistreid, kellele ei olnud antud ametilikku tootmisluba ehk meistri kutset, kuid kes omasid vajalikke oskusi, et end selle tööga ära elatada. (Vende 1967, 12) Tinavalajad Eestis on valdavalt olnud seal, kus tema tööd vajatakse, hinnatakse ja on piisavalt tasustatud.

Varasel keskajal olid peamised tootjad kloostrite töökojad ja väga jõukate aadlike hoovimeistrid. 13.–15. sajandil domineerisid tsunftid, hiljem võtsid juhtimise enda kätte vabad meistrid koos kunstnikega, seda eriti kapitalismi ja absolutismi suunas arenevates maades, nagu Itaalias, Madalmaades ja Prantsusmaal. Eestis aga püsis tsunftisüsteem rudimendina laguneval kujul isegi läbi 19. sajandi. (Vende 1967, 12) 14 sajandi lõpus hakkavad Tallinnas väljakujunema tsunftiorganisatsioonid. Selle kujunemise üheks põhjuseks oli 1346. aastal kehtestatud laokoha õigused. Laokoha õiguse loomine andis võimaluse kaupmeestel tuua oma kaupa Tallinna. Sajandi teiseks pooleks oli palju kaupmehi ja käsitöölisi tulnud teistest linnadest. (Pullat 1976, 89-90)

Varasel keskajal, kui peamisteks tootjateks olid kloostrite töökojad, ei olnud teostel koha- ega meistrimärki. See on anonüümne kunst, kus hea teostus maksis alati rohkem kui tegija nimi. Kui meister hakkas toormaterjali saama rae käest, hakati tsunftides nõudma linnamärgi löömist valmisteosele, et garanteerida metalli sulami koosseisu, mis oli ette nähtud ja meistrile linnaorganite poolt antud. Juhul kui kontrollimisel selgus, et meister siiski oli enda kasuks muutnud metalli koosseisu esemes, seda legerinud odavamaga metalliga, karistati tootjat rängalt. (Vende 1967, 12-13) Kuna varasemal ajal oli raske tuvastada esemete keemilist legerimist, uurides ainult selle füüsilisi omadusi, siis odavamate metallidega sulam võis olla probleemiks.

1530. aastatest on teada täpsemalt, millised ametid kuulusid Püha Kanuti gildi, ning üheks neist olid valajad-sepad. Püha Kanuti gild ise asutati (1326 aastal mainiti Kanuti gildi esimest korda) Taani ajal, tuginedes Taani gildide eeskujule. Sellest tuleneb ka gildi skraa ja sümboolikad, vapp ja lipp. Gildi kaitsepühakuks oli Taani kuningas Knud IV Püha. Kanuti gildi koondus ligikaudu 20–30 tsunfti, muutes selle üheks Rootsi aja suurimaks gildiks. (Vende 1967, 25-27) Valajad-sepad võisid olla erinevate sulamite valajad ning ei olnud spetsialiseerunud kitsalt ühele metallile.

Tinavalajad Tallinnas ühinesid seppade tsunftiga. 1549. aasta skraasse lisati 1626. aasta Rootsi kuninglik käsitöökorraldus, mis lubas kolmest meistrist väiketsunfti loomist, mille tõttu toodi Tallinnasse ka kolmas tinameister. 1630. aastaks töötas Tallinnas ajutiselt 3 tinavalajat, kes ei kuulunud enda tsunfti, kuna ei raad ega seppade tsunft ei näinud selleks otsest vajadust. Lübecki meistrid võeti assorteerimise (valiku loomise) eesmärgil Tallinnasse tina valama, et keegi jälgiks Baltikumis ühtseid tinavalamisreegleid. 1662. aastast oli Rootsi kuningriigis resolutsioon (Eesti oli sel ajal osa Rootsi kuningriigist), mille eesmärk oli ühtlustada tsunftide tegevust kogu Rootsi riigis. Selle põhieesmärk oli astuda samm edasi, et tsunftide korraldusest minna üle manufaktuuridele. (Kaplinski 2015, 129-130)

1682. aastal muutus tinavalajate elu lihtsamaks ning neil oli võimalus luua tinavalajate tsunft. Tallina meistritele oli peamiseks takistusteks see, et neil tuli valida, kas Rootsi või Lübecki skraa vahel. Mõlemal skraal olid oma head ja halvad küljed. Tüli lahenduseks paluti Tallinna rael koostada skraa. Kui oleks võetud vastu Rootsi skraa, poleks Hansa linnade sellid Tallinna tulnud. Dokumentaalset kinnitust ei ole veel leitud, kas Tallinna raad tegi skraa või mitte. Tsunfti puudumine oli raele tülikas, kuna ilma selleta ei saanud raad piisavalt kontrollida ja tegeleda naaberlinnade poolt esinenud kaebustega. Tülikas oli, kas mõni valatud nõu sisaldas vähem tina, kui proovimärk kinnitas või proovimärk tootel üldse puudus. Tsunfti olemasolule viitab 1682 aastast säilinud ameti kinnistuspitser, puudub aga info valitud skraa kohta. (Kaplinski 2015, 130)

Tinakaupade tootmine oli Läänemere regioonis mõistlik – iganenud või kulunud asju ei visatud ära, vaid taaskasutati. Oluliseks sai nõue panna valmistatud toodetele peale proovimärk (Kaplinski 2015, 130). Tinaesemete taastootmine toob endaga aga kaasa ka eseme metallisisalduse andmete puudulikkusse ning ainuke info eseme koostisest põhineb meistrimärgi usaldusel. Järgnevalt ümbertöödeldud nõu keemiline koostis võis olla ebakvaliteetne (liigse pliiga).

2. Meistrimärgid

Tallinnas hakkas linnamärki, väikest linnavappi daneborgi, esimesena kasutama Königsbergist tulnud meister Jakob Luban. Ametlikult hakati valmisesemete tembeldamist nõudma alles 1537. aasta statuudiga. Meistrimärk võis esineda juba varem kas õuemärgina või esemele oli graveeritud meistri nimi. Alates 1600. aastatest hakati kasutama Eestis märkimisel väikest templit, kuhu olid sisse lõigatud meistri nimetähed, vahel kombineeritud monogrammina. Väike linnavapp (daneborg) esineb teostel kuni 1842. aastani, hiljem asendati see suure vapi ja vene proovitempliga. (Vende 1967, 13-14)

Linnamärgi järgi saame teada, kus ese on valmistatud ning tembeldatud. Valminud toode kanti meistriraamatu sissekandesse, mille alusel saame teada, millal vastav meister töötas. Need märgid pole samas alati kvaliteedi määrajaks, sest sagedasti on just parema kvaliteediga tööd tembeldamata. Linnamärgi löömine oli obligatoorne vaid siis, kui meister sai metalli rae käest, kuid märk polnud nõutav. Kui tellija tõi oma materjali või meister oli väljastpoolt tsunfti, siis märki ei kasutatud, kuna sel puhul linn ei vastutanud enam materjali kvaliteedi eest. Meistrimärki ei tohtinud kasutada sellid, ega omavoliliselt tööle hakanud metallitöölised, mis pidi ostjale andma võimaluse nende tööde väljapraakimiseks ja kõrvaldama turult nende ebaseadusliku konkurentsi. Märki ei löödud tavaliselt liiga õhukeste ja õrnade toodete peale, et vältida toote deformeerumist. Kui tsunfti töödel puudub linna- ja meistrimärk, tekitab ajaline määratlemine raskusi, eriti kui on tegemist traditsioonilise esemega, milles aastasadu püsivad vanad vormid ja tehnilised võtted. Veel raskem on teost siduda mõne rahvusega, sest tsunfti loomingus on rahvuslikud erijooned paljude asjaolude tõttu surutud tagaplaanile. (Vende 1967, 13-14) Tinanõudel esineb valdavalt kokku kolm märki, üks neist on linnamärk, teine on tsunftimärk ja kolmas on meistrimärk. Kõik märgid annavad olulist infot eseme kvaliteedi ja autori kohta. Esemetel võib olla vähem märke ning tavaliselt on see seotud kas tsunfti puudumise, kirikutellimusega (sel juhul ei pannud meister oma märki) või tinavalaja mitte kuulumisega ühegi linna võimu alla.

Tallinnas on olnud mitmeid tinavalajaid, kuid üks esimesi stabiilseid perekondasid, kes on tegelenud tinavalamisega, olid Kannengeterid, aastatel 1404–1564. Teised tinavalajate perekonnad ei suutnud eriti pikalt perekondlikku järjepidevust luua (Gahlnäck 1929, 92).

Peamised käsitöölaste sepamärgid, mis uuritavatel nõudel esinesid olid järgnevad:

Meister, kelle sümboliks oli AP aastast 1600, infot ta kohta pole säilinud (Gahlnbäck 1929, 113).



Joonis 1, meister AP meistrimärk (Gahlnbäck 1929, *joonis*. 113)

Paul Kopes (töötas Tallinnas aastatel 1670–1694) sündis Kuramaal ja oli Mustpeade vennaskonnas. 1669. aastal sai ta Lübeckis meistri õigused. Tinasepa ametit uuendas ta Tallinnas koos Gidian Schmidt ja Joachim Sensega aastal 1682. (Gahlnbäck 1929, 103)



Joonis 2, Paul Kopes meistrimärk, foto Ants Hendrik Liivak

Johan Georg Stier (töötas Tallinnas aastatel 1720–1767) õppis Braunsbergis ja 1722 sai ta Lübeckis meistriõigused. Ta oli Kanuti gildis. (Gahlnbäck 1929, 127)



Joonis 3, Johan Georg Stier meistrimärk (Gahlnbäck 1929, *joonis*. 127)

Dietrich Hacker, (töötas aastatel 1722–1770) sündis Wismaris ning õppis seal aastatel 1710–1714. 1723. aastal sai ta endale meistriõigused ning 1722. aastal sai ta Tallinna kodanikuks. Hacker kuulus Kanuti gildi. (Gahlnbäck 1929, 97)



Joonis 4, Dieter Hacker meistrimärk (Gahlnbäck 1929, *joonis*. 97)

Georg Stier, (töötas aastatel 1763–1781), oli Johan Georg Stieri poeg, ning aastast 1763 sai temast ise meister Tallinnas ning oli nagu ta isagi Kanuti gildis. Ta kasutas inglismaa märke osades enda toodetes. (Gahlnbäck 1929, 124)



Joonis 5, Georg Stier meistrimärk (Gahlnbäck 1929, *joonis*. 124)

Zacharias Lindström (töötas aastatel 1803–1843) oli sündinud Kronebergsteinis ning oli Kanuti gildi liige. 1804. aastal sai ta Tallinna linna kodanikuks. Tal oli kaks erinevat meistrimärki ning ta valmistas nõusid ka Tartus. (Gahlnbäck 1929, 108)



Joonis 6, Zacharias Lindström meistrimärk (Gahlnbäck 1929, *joonis*. 108)

Meistrimärgid annavad meile ülevaate nii eseme kvaliteedi kui ka tootja enda kohta. Enamusel uurimise all olevatest esemetest on meistrimärk olemas, nõudel TLM 3194 (Lisad: foto 9) ja TLM 18341 (Lisad: foto 7) puhul pole veel tuvastatud meistrit. Esemete sulami koostiste kohta annavad meile ülevaate pXRF analüüsid.

3. Metoodika

Bakalaureusetöös kasutati analüüside tegemiseks portatiivset röntgenfluorestsentspektromeetrit ehk pXRF-i, mis uurib materjali keemilist koostist, saates uuritavasse objekti gamma- või röntgenkiirgust. See metoodika on väga laialdaselt kasutuses materjaliuuringutes, kuna õigete kalibratsioonide olemasolu korral võimaldab see teha kvantitatiivset analüüsi. Analüüsiiti kõiki Tallinna Linnamuuseumis olevaid tinanõusid, mis pärinevad hiliskeskajast kuni varauusajani. Uuringus olevad keemilised elemendid on tähistatud vastavate lühenditega: tina on Sn, antimon Sb, nikkel Ni, vismut Bi, vask Cu ja plii Pb.

Meetod põhineb elemendi orbitaalelektronide uurimisel, kui sulamisse saadetakse gammakiirgus. Kiirgus põrkab vastavalt elemendi orbitaaltihedusele tagasi ja selle põhjal tuvastab masin vastava spektri. Spektri põhjal saab uurija järeldada, mis koostisega materjal on. pXRF ei uuri mitte materjali põhiosa, vaid objekti pealiskihti. Näiteks kui objekti peal on korrosiooniproduktid, siis need mõjutavad tulemust, seda ka lihvitud pealispinna puhul. (Bayley 1991, 3-4) Tulemused on piisavalt suure täpsusega, et seda arheoloogias rakendada, Käesolevas bakalaureusetöös on tulemused ümardatud ühe komakohani.

Tallinna Linnamuuseumi esemed olid kõik heas seisukorras ning osad esemetest olid poleeritud varasematel aegadel, mis ei anna märkimisväärselt erinevaid tulemusi. Ainuke negatiivne aspekt osade meistrimärgi tuvastamisel oli märgi tuhmumine, mis oli tingitud eseme liigsest poleerimisest. Neil esemetel, millel oli parandusjalg märgatav, sai see ka dokumenteeritud ja mõõdetud.

XRFi spekter saadi arvandmete analüüsi alusel ning masin visandas intensiivsuskõvera. Kõrge numbriline väärtus vastava elemendi kohal näitab selle tugevat kontsentratsiooni, samas kui madal näitab elemendi madalat kontsentratsiooni. XRF-i tulemused võivad varieeruda ka sõltuvalt uuritava objekti seisukorrast, kas ese on vigastatud või halvasti säilinud. (Douglas & Leary 1992, 357)

Uurimistöö aluseks olev pXRF kasutab mõõtmiseks Rh-põhist kiirgust ja sellest tulenevate ohutusnõuete eiramise puhul on protsess tervisele kahjulik ning seetõttu on soovituslik hoiduda pXRF-ist mõõtmise ajal vähemalt 1 m kaugusel. Soovituslik on uurida objekti pXRF-ga viisil, et see kataks uuritava ala ning eseme pinnalt põrkuks võimalikult palju energiat tagasi. Rh-kiirgus langeb 45 kraadise nurga all seega, mida lähemal on ese pXRFi aknale, seda rohkem

energiat jõuab tagasi pXRF-i detektorisse. Bakalaureusetöös tehti mõõtmised pXRF-ga 1 minuti pikkused ja pingega 40 kV ning voolutugevusega 10,7 μ A. Mõõtmised olid tehtud vastavalt objekti füüsilisele kujule. Kannude keha mõõdeti kannu põhjast, kuna pXRF-iga ei ole võimalik kannu seest mõõta ilma eset kahjustamata. Kannude puhul mõõdeti ka kannu sangad ja kaaned, et aru saada, kas eseme muud osad erinevad kehast. Esemeid enne mõõtmist ei lihvitud, ega töödeldud ümber.

Mõõtetulemused töödeldi ja analüüsiti tabelarvutusprogrammiga Excel, millega saadi muu hulgas teada, kus kontsentratsioon on jäänud kalibratsiooni piirest välja. Lisaks Tallinna tinanõudele said uurimusse võetud ka mõned näited Tartu- ja Viljandimaalt.

Bakalaureusetöös kasutatud kalibratsioon pXRF-is oli eelnevalt loodud autori proseminaritöö raames (Liivak, 2017). Kalibratsiooniks tehti erineva tina- ja plii sisaldusega sulameid. Selle jaoks sulatati kokku viisteist proovi erinevate vahekordadega, vastavalt tina 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% ja 95% sisaldusega, kasutades ülejäänud osas pliid. Tina ja plii vahekord kaaluti ära enne sulatamist, et kogused oleksid täpsed. Kaaluti 0,01 g täpsusega. Sualmisse pandud messingu, antimoni ja vismuti koguseid täpselt ei mõõdetud. Uuritavatesse segudesse pandi vismuti-, antimoni- ja messingipuru (58% Cu, 40% Zn). Viimast kahte koostist lisati kuni seitsmenda proovini, kuna proovist number seitse muutus sulam väga kuldkollase messingu värvi. Vismutit pandi kuni kaheteistkümnenda proovini. Pärast kaheteistkümnendat proovi lisati messingut kuni viieteistkümnenda proovini.

Standardid lihviti siledaks kasutades alguses P400 lihvkettaid (tera suurus 35 μ m), lõpetades kettaga P2000 (tera suurus 10.3 μ m). Järgnevalt asetati proovid 30 minutiks ultrahelivanni, et vabaneda lihvimise käigus tekkinud purust eseme pinnal. Pärast seda loputati standardid destilleeritud veega üle ning pandi kuivatusahju, et likvideerida niiskus pinnalt, millele järgnesid uuringud.

Kuivatatud standardeid uuriti lainepikkust hajutava röntgen-spektroskoobiga (WDXRF) ZSX Primus II (Rigaku, Jaapan), mis oli varustatud röntgentuubi ja röntgenkiirguse tasemega. Proovid poleeriti ära ning neilt skaneeriti alumiiniumist magneesiumini ja titaaniumist kuni uraaniumini, kasutades diafragmat diameetriga 20 mm ja 3kW kiirgusallikat. Skaneerimise kestused olid järgnevad: Mg K-alfa liin 0,05° ja 0,8 sek käigus; Al K-alfa liin 0,05° ja 0,4 sek käigus; ning Ti - U 0,02° ja 0,2 sek käigus.

WDXRFi tulemused andsid lineaarse erinevuse standardite vahel. Pärast WDXRFist saadud tulemusi uuriti standardeid SEM-EDS-iga. Kuna tina ja plii moodustavad suhteliselt kiiresti uusi ühendeid, olid standardid juba peale paaripäevast seismist moodustanud oma lihvitud ja poleeritud pindadele mikroskoopilisi kristallilisi ühendeid, mida sai hõlpsasti eemaldada piiritusega. Proovitükki hoiti võimaluse piires ühel kaugusel konstantsena: 8,4 – 8,6 mm. SEM-EDS mõõtis 25-kV lasersihikuga ning et tulemused oleksid võimalikult sarnased, hoiti selle tugevust samal astmel. Oluline oli jälgida ka seda, et elektronkiirgus püsiks samal tasemel ning tulemuste mõõdistuste vahel ei esineks erinevusi. Elektronkiirgus oli 1,30 μA .

Kalibratsiooniks mõõdeti SEM-EDS-iga standardeid erinevatest kohtadest viis korda ning kolme minutilise mõõteajaga, et tulemus tuleks täpne. Pistelise mõõtmisega kaasnes aga probleeme, kuna proseminaritöös olevad tina-plii standardid polnud piisavalt ära segunenud ning tulemused sõltusid sellest, kust standard oli mõõdetud. Kuna kalibratsiooniks kasutatud standardisse pandi suures koguses antimoni, mõjutas see kalibratsiooni ja bakalaureusetöö raames tehtud antimoni mõõtetulemusi. Plii ja tina vahekord oli kalibratsioonis olevates standardites lineaarses erinevuses, tänu millele saab proseminaritöö raames loodud kalibratsiooni kasutada tina ja plii uuringuteks.

Pärast SEM-EDS uuringuid teostati mõõtmised ka pXRF-iga. Standardid puhastati piiritusega enne mõõtmist. Seejärel mõõdeti proovid viiest erinevast kohast viis korda üle, viietahulise täringu pinnalaotuse mustri järgi, sest SEMilt saadud tulemuste põhjal ei olnud kõik sulami koostisosad standardi peal võrdselt jagunenud. Standardeid mõõdeti igast kohast 1 minut ja pingega 40 kV ning voolu tugevus oli 10,7 μA . Pärast analüüsi tulemusi ning valiti välja keskmise tulemusega mõõtmised kõigi viieteistkümne standardi kohta. Sinna lisati juurde 99,96% puhtusega tinamõõdistus, mis markeeriti numbriga 16.

Tulemused vormistas töötavaks kalibratsiooniks Brukeri töötaja Lee Drake. Arheoloogia osakonnas olevale XRFi tulemusele lisati ka geoloogia osakonnast saadud keemiliste koostiste tabel ning WDXRFist saadud tulemused. XRFi kalibratsioon on nüüd kõigile kasutamiseks valmis.

4. Tinanõude uuringute tulemused ja arutelu

Bakalaureuse töös olevate tinanõude kohta on eelnevalt teinud uuringud Ragnar Saage, kuid XRF andis mittekvantitatiivseid tulemusi. Siinse töö autori proseminaritöö abil sai varasemad tulemused normaliseeritud ning uus tabel koostatud. Tabelisse lisati ka autori poolt tehtud uued mõõtetulemused Tallinna Linnamuuseumi kogudes (Tabel 1). Tulemused jaotati kategooriatesse järgmiselt: 1) kannud, mille kehas on kuni 10% pliid 2) kannud, mille kehas on rohkem kui 10% pliid.

Tinanõud, mida töös uuriti, on tervituskapad, kannud, taldrikud/kandikud ja muud lauanõud. Tina gildi kapad, tuntud ka kui tervituskapad, on kõrge ornamentikaga kannud. Neid kanne kasutati valdavalt gildi rituaalide puhul, kas võttes vastu uus liige või pidades tseremoniaalseid pidustusi. Üldiselt on tinanõud olnud pidustustel prestiiži näitajaks.

Ando Pajuse väitel olid Tallinna Linnamuuseumis olevad uuritud nõud valdavalt Tallinna tinavalajate poolt toodetud, kuid ilmnisid ka mõned välismaise päritoluga nõud Inglismaalt ja Saksamaalt, kuid seda vähesel määral. Muuseumi tinakogu sisaldab mitmeotstarbelisi tinaesemeid, millest suurima grupi moodustavad tinast lauanõud, neist kõige enam kannud. Tallinna rae taldrikud, liuad ja peekrid 18. sajandist ning Tallinna Mustpeade lauanõud moodustavad ligikaudu pool tinakogust. Vanimad esemed, võivad kuuluda 15. sajandi lõppu – 16. sajandi algusesse. Varajasematel aegadel valmistatud tinanõusid ei ole säilinud nii palju, kas selle tõttu, et vanad tinatooted töödeldi ümber või tinast valminud esemeid tabas tinakatk ning need hävinesid. Erinevate mõõtmete ja kujundusega joogikanne on kogus 17. sajandist kuni 19. sajandi alguseni, neile lisanduvad õllenõud, tirinad, kausid ja pokaalid. Enamus kanne ja kõrgeid pokaale kuulusid Tallinna käsitöölise tsunftidele.²

Kokku mõõdeti 18 nõud. Kannude puhul mõõdeti sangad ja muud osad eraldi, kuna kannu sang võis olla tehtud rohkema plii sisaldusega sulamist kui kannu keha.

Mõõtmistulemused kontrolliti üle, uurides mõõtmise spektreid programmiga Bruker Spectra Artax versioon 7.2.1.1. Paljudes tulemustes tühistati kalibratsiooni poolt vääralt tuvastatud antimoon (Sb), kuna see element puudus spektril. See oli üks kalibratsiooni puudusi, kuna kalibreerimiseks kasutatud sulamites oli liiga palju antimooni.

² <http://linnamuuseum.ee/linnamuuseum/kogud/tina/> (12.04.2018)

Mõõtmistulemuste alusel ei esinenud ilma pliita nõusid. Kõige rohkem nõusid kuulus kategooriasse, kus terves esemes on kuni 10% pliid mida oli kokku 14. Ülejäänud 4 nõud kuulusid gruppi, kus oli rohkem kui 10% pliid. 18 nõust olid 12 kannud, 1 ämber, 1 vaagen, 1 jahutusnõu, 1 jäänõu, 1 tirin ja 1 pokaal. Kaks eset olid inglise tina märgisega TLM 5223:1 (Lisad: foto 5) ja TLM 3284 (Lisad: foto 13), esimeses nimetatud esemes oli 0,9% pliid ja teises esemes esines 0,6% pliid, mis viitab inglissima kvaliteedile ning puhtusele. Madala plii sisaldusega nõudele oli omane ka märkimisväärne vase kogus, ulatudes esemes TLM 3945 (Lisad: foto 14) kuni 5,5% vase (Cu) koostiseni, kui pliid (Pb) oli esemes 0,73%. See vastab üldisele arusaamale, et Inglismaal legeriti tinasulameid vasega.

Uuringu fookusesse võeti ka esemete eri osad, näiteks kannude sangad ja kaaned. Kannude eri osad annavad ülevaate, milline oli eseme keemiline koostis. Paljudel analüüsidel on tulnud välja, et plii kogus on suurem, kui seda on eseme kehas, näiteks TLM 17748 (Lisad: foto 4) on kannu sangas 11,3% pliid, kui keha on samal ajal 6,7% plii sisaldusega. Sellest tulenevalt on võimalik teha järeldusi et sepad panid esemete lisaosadesse rohkem pliid ning said sellest tulenevalt kannude eriosade tootmisel plii arvelt tina kokku hoida.

Töö analüüsis võrdluste tegemiseks võeti uurimise alla ka kannud väljastpoolt Tallinna, TÜ 2701 (Lisad: foto 16) (Põrgu küla, Helme kihelkond, Viljandi maakond) ja ERM TM 216 (Lipardi talu, Laguja küla, Otepää kihelkond, Tartu maakond). Nendest kõige suurema plii sisaldusega esemeteks on TÜ 2701 plii kogusega 46,6% ja ese ERM TM nr 216 plii kogusega 37,5%. Kumbki neist nõudest ei vasta Nürnbergi sulami nõuetele, samas võib suur plii sisaldus olla tingitud hiljem tekkinud pliikorrosioonist.

Töös olnud kannude põhjal võib arvata, et sepad kasutasid kannude valamise puhul erinevaid töövõtteid ja materjale. Meister AP kannu TLM 22431 (Lisad: foto 6) keemiline koostis kehas ja kaanes on 1,3% – 1,6% plii koostisega ning sangas on plii koostis 9%. Meister Paul Kopesi kann TLM 5007 (Lisad: foto 15) koosneb kehas ja kaanes 2,1% – 2,2% pliist ning sangas on 5,8% pliid ning kann TLM 17748 keemiline koostis kehas ja kaanes on 6,7% - 5,8% ja sangas 11,3%. Johann Sebastian Stieri kann TLM 3059 (Lisad: foto 11) koosneb: põhi 8,1% , kaas 4,2% ja sang 6,4% pliid. Tundub, et esimesed kaks tinavalajat kasutasid kannude kehade ja kaante valmistamisel sarnase koostisega sulamit.

Mõõtmistulemused näitavad, et uuritud nõudes esineb lisaks tinale ja pliile vähesel määral vismutit, antimoni ning vaske, kuid seda ainult mõnedes esemetes. Selliste väga väikese osakaaluga elementide kooslus sulamis võib viidata, et tegemist võib olla kas mitte puhta

toormaterjaliga või metalli taaskasutamise produktiga. Maak, mida võidi kasutada eseme tootmiseks, ei pruukinud olla puhas ja see võis sisaldada ka muid elemente. Vismut esineb sulamites tavaliselt kaasproduktina. See, et keskajal tahtlikult oleks vismutit või antimoni sulamisse pandud, on kaheldav, kuid 1540 „De la pirotechnica“ teose autori Vannoccio Biriguccio põhjal võib väita, et antimoni võidi kasutada hõbedase läike tekitamiseks.

Antimoni esines suhteliselt vähestes nõudes ja väiksel määral. Põhilises osas esemetest kus esines antimoni, oli seda alla 1% protsendi. Eranditeks on esemed TLM 3194, kus erinevates osades esineb antimoni 1,5% - 2,1% ja esemes TLM 3945 kus antimonisisaldus on kõige suurem, ulatudes 5,6%. Viimase eseme juures on tõenäoline, et antimoni on lisatud tahtlikult.

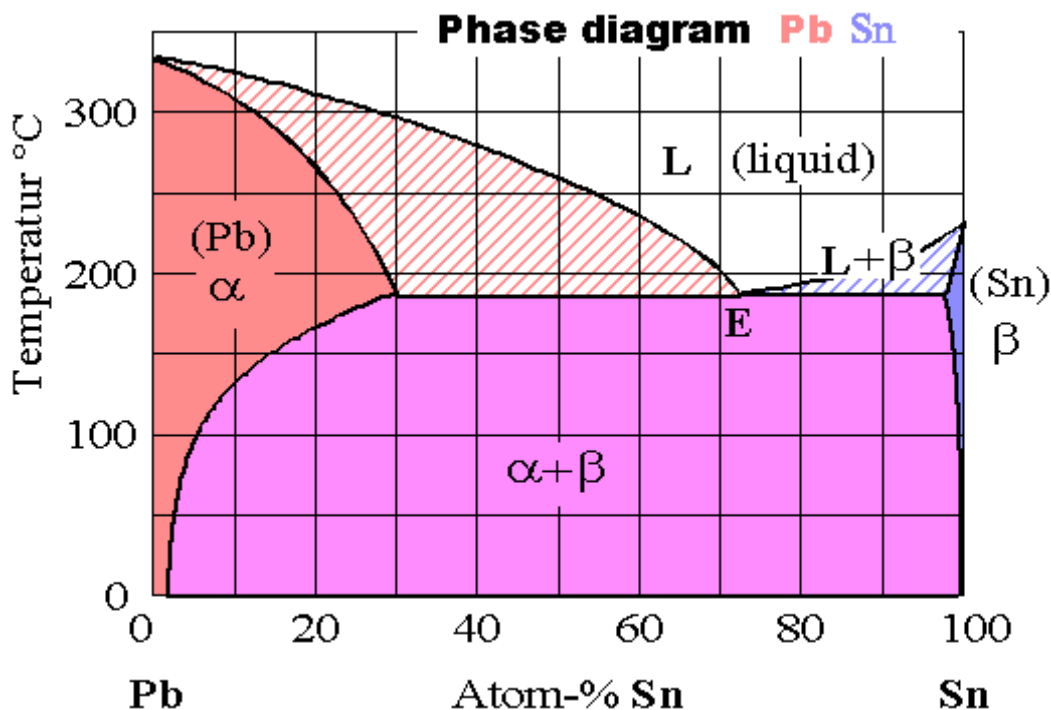
Kui vaadelda eseme nii öelda hõbedast läiget, siis eseme välimus praeguseks pole kuigi hõbedase läikega, mis ei välista seda, et eseme valmimise ajal oli läige olemas.

Ilma pliita tinanõusid ei esinenud, kõigis nõudes oli vähesel määral pliid, millest kõige puhtamaks esemeks oli kann TLM 18341, milles kehas oli pliid 0,3% ning esemel puudus inglistina märk. Teised puhtamad nõud olid inglistina märgiga esemed, milles oli alla 1% pliid, tirin TLM 3284 ja kann TLM 5223:1. Kõige suurema osakaaluga plii esemeteks olid kannud TLM 9236:9 (Lisad: foto 2) omades sulamis 15,2% pliid ja TLM 5221 (Lisad: foto 8) olles 16,5% osakaaluga. Need kaks eset aga ei omanud nii suurt plii kogust, et see oleks olnud märgatav. Neis esemetes oli pliid kõigest 5% rohkem lubatud kogusest, sellest suurt seaduserikkumist ei saa järeldada, tegemist võis olla juhusliku ebakvaliteetse toorme kasutamisega või halvasti jaotatud 1/10 plii kogusega.

Uuringute tulemusena on näha, et paljude kannude sangad ja kaaned koosnevad suuremal määral pliist, kui seda on keha, ulatudes mõne kannu puhul pliisisalduseni 20% (Tabel 1). See fakt viitab sellele, et kannude keha läbis suurema kontrolli, kui sangad ja kaaned. Sepal oli mõistlik sangade ja kaante koostises kasutada rohkem pliid, et kokku hoida tina.

Suurema osa kannude eriosade koostise kohta saab järeldada, et sangad ja kaaned on tehtud erinevatest sulamitest. Kann, mis oli tehtud kõige väiksema erinevusega sulami koostises on TLM 5223:1, mille keha koosneb Pb 0,9%, Sn 98,7%, kaas Pb 0,9%, Sn 98%, ja sang Pb 1,3%, Sn 98,3% (Tabel 1). Ülejäänud kannude eriosade sulami erinevus varieerub ligikaudu 3-8% vahel. Uuringus selgub, et kannudel TLM 5223:1, TLM 5007 ja TLM 22431 on keha ja kaas väga sarnase koostisega (~0,1%), mis viitab asjaolule, et nende kaaned on tehtud samast sulamist. Kõige suurem erinevus on kannude sulamis keha ja sanga vahel, kus näiteks kannu TLM 22431 sanga plii osa koostises on 9% aga kehal 1,3% koostisest (Tabel 1).

Huvitavaks leiuks on jäänõu TLM 3194 paranduskoht, mille paranduse tüki plii koostis oli 61% ja tina osakaal 36,3%. Ilmselt on kasutatud materjali, mis oli olemas ja meistril oli oskus seda kasutada. Parandustööde juures ei pandud esemele peale sepamärki, vähemalt TLM 3194 polnud eraldi parandusmärki, mis tähendab, et materjal, mida sepp kasutas, polnud tsunfti poolt kontrollitud. On võimalik, et pliisisaldusega sulamit on kasutatud headele töötlemis omaduste tõttu. Lisaks võidi kasutada kõrge pliikoostisega sulamit põhjusel, et sama temperatuuri juures tekib paranduse ja nõu kokkupuutealal erineva pliisisaldusega tsoone, mille sulamistemperatuur on madalam kui jäänõu kehal ja paranduseks kasutataval materjalil (joonis 7).



Joonis 7. Tina (Sn) ja plii (Pb) faasidiagramm (https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/illustr/h_phas.gif 20.05.2018).

Huvitavaks uurimisobjektiks on esemed väljastpoolt Tallinna, leiud TÕ 2701 ja ERM TM nr 216. Nende pliikogused sulamis on väga suure osakaaluga, millest TÕ 2701 omab pliid 46,6%, samal ajal Tallinna Linnamuuseumis olev kõige kõrgem pliisisaldus nõus oli 16,5%. Vaadeldes pilti TÕ 2701 kohta (Lisad: foto 16), on kannu põhjal märk, mis on erinev teistel esemetel olnud meistrimärkidest. 1537 statuudiga hakati nõudma toodetele meistrimärke ja alles 1682 moodustati tinavalajate tsunft Eestis, mis hakkas kontrollima toodete kvaliteeti. Kõik eelnimetatud asjaolud viitavad aga sellele, et 14.–15. saj esemelt TÕ 2701 ei nõutudki vähese

pliisisaldusega nõud ning tinavalajal oli vaba voli kasutada nii suurt plii kogust, kui ta ise heaks arvas. Teisalt võib suur pliisisaldus olla praeguseks tekkinud pliikorrosiooni lisanähtus.

Ainukeseks esemeks mis kuulus Nürnbergi sulami seaduse ajastusse ja rikkus väga suurel määral seda seadust oli kann ERM TM nr 216 mille plii väärtus oli 37,7%. Selline pliikogus viitab tahtlikule seaduse rikkumisele, asendades suuremal määral tina pliiga, kuid ka siin võib tegu olla hilisema pliikorrosiooni mõjuga.

Kokkuvõte

Bakalaureusetöö keskmes on Tallinna Linnamuseumi tinanõud. Täpsemalt keskendus töö tinanõude valmistamisprotsessis kasutatud sulamiste uurimisele Tallinnas – vaadeldud on nii tinanõude märke kui esemete keemilist koostist. Uurimisainese laiemasse konteksti asetamiseks on lühidalt vaadeldud ka tina tootmist maailma ajaloos. Kõik osutatud teemad on omavahel seotud, tänu põhjalikele analüüsidele saab tinanõude kohta palju uut teavet ja järeldusi.

Tinanõude tootmine saavutas oma haripunkti hiliskeskajal ja varauusajal. Esemed omasid nii sümbolset kui praktilist väärtust. Toote kvaliteedi määrajaks ei olnud vaid eseme välimus – samavõrd tähtis oli ka eseme sulami kooslus, samuti on kvaliteedi tunnuseks olnud meistrimärk. Kui igal kunstiteosel on allkiri, siis seda esineb ka tinanõudel meistrimärgi kujul. Lisaks pannakse esemele ka linnamärk, ning kui tegemist on inglistinaga, siis ka inglistina märk. Viimased kaks märki on olulised kvaliteedi määrajad, kuna linnamärk pandi esemele selleks, et näidata, kas toode vastab seadusele, milleks oli Nürnbergi sulam ehk 1/10 plii kooslus. Mõõtnis tulemuste põhjal võiks oletada, et Tallinnas kehtis Nürnbergi sulamile sarnane nõue, kuna kõigi uuritud Tallinna nõude pliisisaldus jäi alla 10%.

Ilmtingimata ei tähenda seaduse olemasolu, et seda ka tingimata järgiti. Bakalaureusetöös sai tuvastatud, et 18 uuritud esemest ületas 1/10 plii kooslust vaid 4, ja sedagi väga vähesel määral (ligikaudu 5% rohkem lubatud kogusest). Väikse protsentuaalse rikkumisega ei saa järeldada, et sepad oleksid tahtlikult rikkunud seadust, hoides pliiga tina kokku, kuna plii oli odavam kui tina. Tõenäolisemaks võib pidada eelnevalt ebakvaliteetse toorme kasutamist või lihtsalt natuke halvasti kaalutud/jaotatud sulami materjale. Sellega on uurimistöös esimesele küsimusele – kui palju tohtis olla pliid esemes ning kui palju seda tegelikult oli? – vastus leitud.

Teisele uurimusküsimusele – Kuidas esemetes sulami koostis erinevalt jaotub? – vastamiseks jagasin leiud nende keemilise koostise alusel tabelisse. Analüüsimisel selgus, et kõikides esemetes esineb pliid ning ainult 4 esemest 18st esines pliid rohkem, kui seda Nürnbergi sulami seaduse alusel oli lubatud. Huvitav asjaolu on see, et kui meistrimärgiga valmis toodetel oli pliisisaldus suhteliselt sarnane, siis jäänõu TLM 3194 paranduskoha juures esines pliid 61%. Tõenäoliselt kasutati kõrge pliikoostisega sulamit põhjusel, et sama temperatuuri juures tekkib paranduse kokkupuutealal erineva pliisisaldusega tsoone, mis võimaldab liitekoha sujumata

ülemineku, tagades sellega paranduse kvaliteedi. Vähesel pliiisaldusega tinasulami sulamine toimub umbes 250°C juures (Joonis 7), rohke pliiisaldusega tinasulam vedeldub juba 183°C juures (Joonis 7), võib oletada, et rohke pliiisaldusega tinasulami kasutamine on tehniliselt mugavam. Võib ka olla, et sangad ja kaaned valmistati kergemini töödeldavast sulamist.

Kokkuvõtvalt võib väita, et töös püstitatud uurimisküsimused on vastatud, kuigi suurema hulga nõude uurimine annaks parema ülevaate esemetest. Minu poolne hinnang tinavalajate aususele ja seaduse järgimisele on hea. Ilmselt kesk- ja varauusaegne inimene võis olla ausameelsem ja seadus kuulelikum, või tsunft ja raad kontrollisid meistreid väga tõhusalt tooted olid tänu sellele kvaliteetsed. Tartu- ja Viljandimaa esemetes olnud suurem plii osakaal sulamis, võis olla tingitud sellest, et sepal oli mugavam sulatada kõrge plii koostisega tina-plii sulamit, tänu madalale sulamis temperatuurile, või on kõrge pliiisaldus tekkinud pliikorrosioonist. Kuna need esemed on varasema dateeringuga võib suurem pliiisaldus tingitud sellest, et spad kasutasid varem suuremat pliiisulamit.

Kasutatud allikad ja kirjandus

Kasutatud allikad

Tallinna Linnamuuseum

Muuseumi tinakogu

TÜ ajaloo ja arheoloogia instituut

Leidude hoidla

Käsikirjad

Liivak, Ants Hendrik 2017. XRF-i kalibreerimine tina ja plii uuringute jaoks, Proseminaritöö. Tartu Ülikool.

Publikatsioonid

Berger, Daniel 2012. Herstellungstechnik hoch- und spätmittelalterlicher Kleinobjekte aus Zinn (Production processes of small pewter objects in the High and Late Middle Ages).

Bayley, Justin 1991. Ancient Monuments Laboratory Report 10/91, Medieval lead-tin alloy objects from the city of London. Historic Buildings and Monuments Commission for England.

Douglas, A. Skoog & Leary, J. J. 1992. Principles of Instrumental Analysis, fourth edition, International edition. Harcourt Race College.

Gahlnbäck, Johannes 1929. Zinn und Zinngiesser in LIV-, EST-, und Kurland. Lübeck.

Kaplinski, Küllike 2015. Toimetaja Jüri Kuuskemaa, Tallinn – meistrite linn, Tallinn.

Keeman, Margit 2017. Tuhat aastat tinulisi Eesti aladel: kasutamine ja valmistamine. Kadri Tüür, Helen Kästik, Kanni Labi, Madis Rennu, Lembe Lahtmaa, Leivanumber. Tartu Ülikool Viljandi Kultuuri akadeemia.

Moora, Harri 1963. Ob olobyannykh ukrasheniyakh i ikh izgotovlenii v Pribaltike. – Munera archeologica Josepho Kostrezewski.

Nadolski, Dieter 1983. Altes Gebrauchszinn: Asehen und Funktion über sechs Jahrhunderte. Leipzig.

Nadolski, Dieter 1986. Zunftzinn: Formenvioldalt und Gebrauch bei Fest und Alltag des Handwerks. Leipzig.

Pullat, Raimo 1976. Tallinna Ajalugu 1860-ndate aastateni. Tallinn.

Sweeny, Anna M. 2011. Al- masāq : *Islam and meMediterranean* The Tin dieval Trade and Medieval Ceramics: Tracing the Sources of Tin and its Influence on Mediterranean Ceramics Production.

Shackley, M.S. 2011. X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology, University of California. USA.

Smith, Cyril Stanley & Gnudi, Martha Teach 1990. The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio The Classic Sixteenth-Century Treaties on Metals and Metallurgy. New York.

Tylecote, R. F. 2002. A History of Metallurgy. Ühend kuningriigid.

Vende, E. 1967. Väärismetallitööd Eestis15. – 19. sajand. Tallinn.

Veebiviited

Arheomeetria ja arheoloogia teadus XRF-iga

<https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/archaeometry.html> (2.04.2018)

Ando Pajuse kokkuvõte, Tallinna Linnamuuseumi tina kogust

<http://linnamuuseum.ee/linnamuuseum/kogud/tina/> (12.04.2018)

Summary

Chemical composition of tin tableware from 15th-18th century Tallinn

This bachelor's thesis examined tin tableware of the Tallinn City Museum by analysing the chemical composition of the objects.

The production of tin reached its peak in the late Middle Ages and in the Early Modern period. Pewter (alloy of tin and lead) items had both a symbolic and practical value. When determining the quality of the product, both the appearance of the object and its composition were taken into account. The quality of the pewter was determined by the master signature. Besides the master signature the items also had a city mark, and if the tin was of extraordinary quality, then it also had a third mark designating its composition. The two abovementioned components – lead and copper – are important qualitative factors: the city mark was placed on the object only if it conformed to the law of the Nürnberg alloy (1285 CE), which stated that the pewter object must not contain more than 1/10 lead.

The tinsmithing in Tallinn started on the 1312 CE – this date marks the first documented case about pewterers. Later, in the 14th century the contemporary sources account for 8 tinsmiths in Tallinn. In the year 1682 the tinsmiths were allowed to form their own craft guild. Before the formation of the pewterers craft guild, the smiths were controlled by the city government. Tinsmiths in Baltics region mostly used worn out objects, which were remelted and used for melting new pewter items.

Among the Tallinn City museum pewter objects several tinsmiths were identified: smith with AP insignia (dated around 1600 CE, fig. 1), Paul Kopes (1670 – 1694, fig. 2), Johan Georg Stier (1720 – 1767, fig. 3), Dieter Hacker (1722 – 1770, fig. 4), Georg Stier (1763 – 1781, fig. 5) and Zacharias Lindström (1803 – 1843, fig. 6). All these smiths were part of the Guild of St. Canute in Tallinn.

The formal existence of the law does not necessarily mean its application in practice. However, this research proved only 4 items out of 18 exceeded 1/10 of the lead compound, and to a very small extent (approximately 5% more than the permitted amount). Such a small derivation does not allow to make conclusive deductions regarding the violation of the law (i.e. that the blacksmiths have intentionally violated the law by adding lead to tin due to its

cheaper price). It could also have been the use of previously unpurified raw materials, or just slight inaccuracies in weighing the alloy materials.

To answer the second research question “how does the composition of objects vary in different parts”. I divided the findings into a table based on their chemical composition. The analysis demonstrated that all the pewters had lead components. However, an interesting conclusion was made about the cooling plate (TLM 3194) at the repair point the content of lead was 61%. Possibly the high composition lead alloy was used for it made several melting zones in the contact area of the repairing point, so the transition of lead is more smoother and solid, so giving for the object better quality. The melting of of a low lead pewter alloy occurs at about 250°C (Diagram 1), while the eutectic alloy melts at 183°C (fig. 7). It can be assumed that the use of an alloy close to the eutectic is technically more convenient.

In conclusion, it can be construed that the research questions raised in the work have been answered, although the examination of more pewter tableware would give a better overview of the objects. The general picture about the observance of the law was good. Evidently the smiths in the 15th – 18th century were more honest and obeyd to the law. Possibly the craft guild or the town government held effective and intensive control over the tinsmiths. As the objects from Tartu and Viljandi were elder is possible that the higher lead content was produced by lead corrosion.

Lisad

Appendixes

Tabel 1. Tinanõude keemiline koostis.

Chart 1. Chemical composition of tin tabelware

Ese	Pea number	Analüüsi koht	Pb	Sn	Sb	Cu	Ni	Bi
Kann	TLM 9236:8	Keha	3,6%	93,6%	0,8%	1,7%	0,1%	0,2%
		Sang	8,8%	89,8%	0,6%	0,6%	0,0%	0,1%
		Kaane pöidlanupp	5,5%	93,3%	0,6%	0,5%	0,0%	0,1%
Veinijahutusnõu	TLM 3194	Keha	0,9%	95,3%	1,5%	1,9%	0,1%	0,3%
		Parandus	60,9%	36,3%	2,0%	0,4%	0,0%	0,3%
		Sang	0,1%	96,7%	1,5%	1,7%	0,1%	0,1%
Kann	TLM 22431	keha	1,3%	97,4%	0,0%	0,5%	0,0%	0,8%
		sang	9,0%	90,2%	0,0%	0,3%	0,0%	0,5%
		kaas	1,6%	97,1%	0,0%	0,6%	0,0%	0,8%
Tirin	TLM 9350:167	keha	2,4%	94,2%	0,0%	1,6%	0,0%	1,9%
Kann	TLM 9236:9	keha	15,2%	83,9%	0,0%	0,9%	0,0%	0,0%
Kann	TLM 5223:1	Keha	0,9%	98,7%	0,2%	0,1%	0,0%	0,0%
		Sang	1,3%	98,3%	0,3%	0,1%	0,0%	0,0%
		Kaas	0,9%	98,8%	0,2%	0,1%	0,0%	0,0%
Kann	TLM 5221	põhi	16,5%	82,6%	0,0%	0,9%	0,0%	0,0%
		Sang	19,9%	79,2%	0,0%	0,9%	0,0%	0,0%
Kann	TLM 5007	Keha	2,1%	96,4%	0,4%	1,0%	0,0%	0,0%
		Sang	5,8%	92,9%	0,5%	0,8%	0,0%	0,0%
		Kaas	2,2%	96,3%	0,5%	1,1%	0,0%	0,0%
Tirin	TLM 3284	põhi	0,6%	98,5%	0,0%	0,9%	0,0%	0,0%
Soojendusnõu	TLM 3945	põhi	0,7%	93,2%	5,5%	0,3%	0,0%	0,2%
Vaagen	TLM 3260	Põhi seest	2,4%	94,9%	0,2%	2,0%	0,0%	0,5%
pokaal	TLM 3251	põhi	3,6%	95,5%	0,0%	0,9%	0,0%	0,1%
		kaas	2,0%	96,9%	0,0%	1,1%	0,0%	0,1%
		figuur	8,7%	90,1%	0,0%	1,2%	0,0%	0,0%
Ämber	TLM 3194	põhi	1,1%	97,2%	0,0%	1,4%	0,1%	0,3%
Kann	TLM 3059	Keha	8,1%	89,7%	0,9%	1,3%	0,0%	0,0%
		Sang	6,4%	91,5%	0,9%	1,1%	0,0%	0,0%
		Kaas	4,2%	93,5%	0,8%	1,4%	0,0%	0,0%
Kann	TLM 18341	põhi	0,3%	97,9%	0,7%	0,9%	0,0%	0,2%
		kaas	9,2%	88,8%	0,0%	1,9%	0,0%	0,0%

Kann	TLM 17748	põhi	6,7%	92,5%	0,0%	0,8%	0,0%	0,0%
		sang	11,3%	87,6%	0,0%	0,9%	0,0%	0,2%
		kaas	5,8%	92,8%	0,0%	1,1%	0,0%	0,4%
Kann	ERM TM Ar 216	keha	37,5%	55,6%	0,0%	1,7%	0,0%	0,0%
Kann	TÜ 2701	keha	46,6%	52,9%	0,0%	0,4%	0,0%	0,0%

*Halliga märgitud esemed, mille plii koostis on üle 10%.

*Grey marked objects has lead content over 10%.

Tabel 2. Esemed ja nende dateeringud, Ando Pajus

Chart 2. Tin tabelware dating, Ando Pajus

Ese	Pea number	Sulamimärgid
Kann	TLM 9236:8	Kann, 17. sajandi algus.
Veinijahutusnõu	TLM 3194	Veinijahutusnõu, Tallinna tinavalaja Hermann Wilhelm Petersen (1767-1798).
Kann	TLM 22431	kann, Tallinna tinavalaja initsiaalidega AP, meister 1600 aastast alates.
Tirin	TLM 9350:167	Tirin, Sebastian Faerber, Mainzi tinavalaja 1762 a. alates.
kann	TLM 9236:9	Kann, 16. sajandi keskpaik või teine pool.
Kann	TLM 5223:1	Kann, graveeringuga Nicolaus Rüdiger 1696.a. Inglise tina.
Kann	TLM 5221	kann, Saksa töö, alates 1720-datest aastatest, Berliin.
Kann	TLM 5007	Kann, Tallinna töö, 16. sajandi keskpaik, iseloomuliku graveeritud H-tähe järgi sangal, meister Paul Kopesele (1670-1694) omistatud märk ei kuulu talle!

Tirin	TLM 3284	Tirin, Tallinna tinavalaja Abraham Kupferschmidti töö (1758-1797) Inglise tina
Soojendusnõu	TLM 3945	Soojendusnõu, 18. sajand, Inglismaa, Burford & Green
Vaagen	TLM 3260	Vaagen, Augsburgi tinavalaja Christoph Ruprechtli töö, alates 1718 a. Augsburgis tinavalaja
Pokaal	TLM 3251	Pokaal, Tallinna müürseppade ameti, Tallinna tinavalaja Peter Reese töö, ajavahemik 1708-1754, ent müürseppade tekst pühendusega graveeritud alles 1788 a.
Ämber	TLM 3194	18. sajand.
Kann	TLM 3059	Kann, Tallinna müürseppade ameti sellide, 1767.a, tinavalaja Johann Sebastian Stier (1744-1779).
Kann	TLM 18341	Hansakann, arvatavasti 15. sajandi lõpp, meister tundmatu.
Kann	TLM 17748	Kann, Tallinna tünderseppade ameti sellide, 1691 a., meister Paul Kopes (1669-1694).
Kann	ERM TM Ar 216	16. saj Lipardi talu, Otepää, Tartu maakond.
Kann	TÜ 2701	14.-15. sajandist, hansalinnade-aegne hansakann, Põrgu küla, Helme Kihelkond, Viljandi maakond.

Lisad: fotod

Appendixes: photos



1. Kann TLM 9236:8, foto autor Ando Pajus.

1. Pewter mug TLM 9236:8, photo by Ando Pajus.



2. Kann TLM 9236:9, foto autor Ando Pajus.

2. Pewter mug TLM 9236:9, photo by Ando Pajus.



3. Vaagen TLM 3260, foto autor Ando Pajus.

3. Platter TLM 3260, photo by Ando Pajus.



4. Kann TLM 17748, foto autor Ando Pajus.

4. Pewter mug TLM 17748, photo by Ando Pajus.



5. Kann TLM 5223:1, foto autor Ando Pajus.

5. Pewter mug TLM 5223:1, photo by Ando Pajus.



6. Kann TLM 22431, foto autor Ando Pajus.

6. Pewter mug TLM 22431, photo by Ando Pajus.



7. Kann TLM 18341, foto autor Ando Pajus.

7. Pewter mug TLM 28341, photo by Ando Pajus.



8. Kann TLM 5221, foto Ants Hendrik Liivak.

8. Pewter mug TLM 5221, photo by Ants Hendrik Liivak.



9. Ämber TLM 3194, foto Ants Hendrik Liivak.

9. Bucket TLM 3194, photo by Ants Hendrik Liivak.



10. Pokaal TLM 3251, foto autor Ando Pajus.

10. Goblet TLM 3251, photo by Ando Pajus.



11. Kann TLM 3059, foto autor Ando Pajus.

11. Pewter mug TLM 3059, photo by Ando Pajus.



12. Tirin TLM 3260, foto autor Ando Pajus.

12. Soup bowl TLM 3260, photo by Ando Pajus.



13. Tirin TLM 3284, foto autor Ando Pajus.

13. Soup bowl TLM 3284, photo by Ando Pajus.



14. Jahutusnõu TLM 3945, foto Ando Pajus.

14. Cooling plate TLM 3945, photo by Ando Pajus.



15. Kann TLM 5007, foto autor Ando Pajus.

15. Pewter mug TLM 5007, photo by Ando Pajus.



16. Kannu põhi TÕ 2701, foto Tartu Ülikool arheoloogia osakond.

16. Pewter mug bottom TÕ 2701, photo by Tartu University archeology department.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Ants Hendrik Liivak

1995. aasta 25 juuni

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Tallinna 15.–18. sajandi tinanõude keemiline koostis, mille juhendajad on Ragnar Saage ja Ando Pajus

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 20.05.2018