

ЧАСТЬ 1. ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОАРХЕОЛОГИИ

В.В. Зайков^{1,2}

¹ – Институт минералогии УрО РАН,

² – Южно-Уральский госуниверситет, zaykov@mineralogy.ru

Геоархеология бронзы (обзор)

Бронзу древние металлурги получали двумя основными способами: естественным путем из мышьяк- и никельсодержащих руд, и с применением лигатур – минералов мышьяка, олова, свинца. В результате двух этих способов получался металл с более высокой по сравнению с медью твердостью.

Набор минералов, пригодных для производства бронз, приведен в такой последовательности [Годовиков, 1981]: минералы мышьяка и сурьмы, никеля, олова, свинца, хрома. Мышьяковистые и свинцовые минералы относятся к арсенидам, сульфоарсенидам и сульфидам, а олова и хрома – к оксидам. В зонах окисления, разрабатывавшихся древними горняками, в рудах преобладают карбонаты меди в смеси с арсенатами – аннабергитом, эритрином.

Арсенопирит $FeAsS$ – наиболее распространенный мышьяковый минерал. Он наблюдается и в виде кристаллов, и в виде зернистых масс серебристо-белого и стально-серого цвета. С ним сходен минерал леллингит $FeAsS_2$. При ударе они издают чесночный запах.

Аурипигмент AsS золотистого цвета с совершенной спайностью, образует пластинчатые агрегаты. Он встречается совместно с оранжевым реальгаром AsS_2 . Эти минералы при ударе также имеют чесночный запах.

Антимонит Sb_2S_3 наблюдается в виде радиально-лучистых, волокнистых агрегатов и призматических кристаллов серого цвета, часто с синей побежалостью.

Никелин $NiAs$ образует зернистые и почковидные массы тускло-розового цвета.

Герсдорфит $NiAsS$ выделяется в виде кубических кристаллов, реже – зернистых и пластинчатых масс. Цвет серебристо-белый.

Скуттерудит $CoAs_3$ и *хлоантит* $(NiCo)As_3$ образуют кристаллы и зернистые массы, имеющие белый и стально-серый цвет.

Эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и *аннабергит* $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ образуются в зонах окисления арсенидных и сульфоарсенидных месторождений. Облик их различен: первый имеет фиолетовый и сиреневый цвет, второй – зеленый и яблочно-зеленый.

Блеклые руды образуют плотные и зернистые массы, а также вкрапленность серого и железо-черного цвета. Они представлены изоморфным рядом *теннантит* $(Cu_{12}As_4S_{13})$ – *тетраэдрит* $(Cu_{12}Sb_4S_{13})$, крайние члены которого отличаются содержанием мышьяка и сурьмы.

Станнин Cu_2FeSnS_4 образует зернистые массы и вкрапленность оливково-серого цвета. Типичный минерал оловянных руд.

Касситерит SnO_2 , оксид олова, образует кристаллы размером до нескольких сантиметров, натечные и радиально-лучистые агрегаты. Цвет от бурого до черного. Он является главным минералом оловянных руд.

Галенит PbS , важный минерал свинца, на свежих сколах узнается по яркому металлическому блеску и кубическим сколам, но в рудах он находится в сростках с другими сульфидами.

Хромит $FeCrMgO_4$, не является компонентом бронз, но с ним нужно познакомиться. Дело в том, что он содержится в глубинных ультраосновных породах (гипербазитах), дающих арсенидные и никелевые руды.

Мышьяковые, никелевые и сурьмяные руды добывались на месторождениях с арсенидными минералами. Они известны в древних горнорудных центрах Анатолии, Западной Европы, Кавказа, Урала, Тувы. Рудные тела представлены разнообразными жилами, приуроченными к разрывным нарушениям.

В **Турции** [Авилова, 2008] на руднике Козлу в 15 км от известного памятника середины III тыс. до н.э. Хорозтепе установлены обширные подземные выработки и отвалы, временные поселки горняков и металлургов. Выявлены следы плавления руды, в частности, слиток меди диаметром 40 см. Древние горные выработки достигают 300 м в длину и около 45 в ширину. Обнаруженные деревянные крепежные конструкции позволили предварительно датировать выработки радиоуглеродным методом: их возраст 2800 лет до н.э. Вблизи поселения Бейд-жесултан, существовавшем на протяжении всего бронзового века, имеется рудник Кизилджа со следами разработок. В рудах содержится арсенопирит, чем обусловлена принадлежность выплавленного металла к мышьяковистой бронзе. Состав металла и шлаков из этого рудника и окружающих поселений в большинстве случаев соответствует мышьяковистой бронзе.

В **Азербайджане** [Селимханов, 1970] очень известное месторождение мышьяковых руд имеется в Даридаге, где обнаружены места древней разработки реальгара и аурипигмента.

В **Армении** следы древней горнорудной деятельности зафиксированы на антимонит-реальгаровом месторождении Амасия, приуроченном к листовенитам. Руды представлены короткими жилами антимонита, которому сопутствуют реальгар и аннабергит.

В **Грузии** руды с высоким содержанием сурьмы известны на рудниках Горной Рачи [Бергер, 1978]. Антимонитовые месторождения залегают в интенсивно смятых сланцах и палеозойских гранитоидах. Серия кварц-халцедон-антимонитовых жил месторождения Зопхито развита на участке площадью 4 км². На Северном Кавказе до первой половины II тыс. до н.э. господствовала мышьяковистая бронза и лишь в редких случаях найдены сплавы с двойной лигатурой, в составе которой присутствует свинец до 10 %.

В **Донбассе** имеются рудные проявления, которые могли давать мышьяковую и сурьмяную лигатуру для производства бронз. Значительные скопления мышьяковых минералов имеются в Нагольном кряже на востоке Донбасса. Они сосредоточены в свинцово-цинковых месторождениях, которые также были открыты по древним выработкам и разрабатывались в конце XIX в. Имеются отрывочные сведения луганского археолога И.А. Пислария о следах горных работ на рудниках Нагольного Кряжа. Возможно, на поздней фазе развития Донецкого горно-металлургического центра древние горняки освоили и начали добывать мышьякосо-державшие руды, и этим объясняется появление изделий из мышьяковой бронзы.

На расстоянии 15–30 км к югу от Бахмутских месторождений медистых песчаников в 1879 г. было открыто Никитовское месторождение ртути, которое содержит мышьяково-сурьмянистые руды. Они выявлены по отвалам древних выработок, в которых были обнаружены орудия труда древних горняков – рога, служившие кайлами, и каменные молотки. Работы проводились как открытым, так и подземным способом, горные выработки имели овальное сечение. Из первичных сульфидов, кроме киновари, пирита и других, отмечены антимонит и арсенопирит.

Урал. Мышьяк- и никельсодержащие медные руды установлены на нескольких рудных полях [Зайков и др., 2009]. В первую очередь, это месторождения, связанные с гипербазиитами в зоне Главного Уральского разлома: Ишкининское, Ивановское, Дергамышское (рис. 1). В рудах этих объектов присутствуют арсенопирит, кобальтин, герсдорфит и разнообразные



Рис. 1. Вид карьера № 1 Ишкининского рудника во время вскрыши отвалов в 2000 г.

арсенаты в смеси с малахитом и азуритом. Мышьяксодержащие минералы образуют жилы и вкрапленность в сульфидных кобальт-медно-колчеданных рудах. Мощность жил несколько сантиметров; вкрапленность составляет 3–5 %. Содержания As в окисленных рудах достигают 6 %.

Вторым источником мышьяковых руд являются месторождения, приуроченные к вулканогенным толщам каменноугольного возраста, – Никольское, Таш-Казган и Кураминское, открытые по чудским выработкам [Анкушев и др., 2016]. Особенности добывавшихся руд являются высокие содержания серебра и мышьяка. Это послужило основанием для выделения Е.Н. Черных особого ташказганского (ТК) типа медных руд, разрабатывавшихся в древности на территории Южного Урала. В настоящее время месторождения полностью отработаны и представляют собой серию карьеров глубиной до 30 м при протяженности 50–100 м. Возле выработок сосредоточены отвалы березитизированных пород и жильного кварца с сульфидной минерализацией. Месторождения связаны с дайками гранитоидов и представлены сульфидно-кварцевыми жилами. Мощность жил колеблется от нескольких сантиметров до 1 м, протяженность по простиранию – первые десятки метров. В первичных рудах зафиксированы халькозин, ковеллин, борнит, теннантит, халькопирит, пирит. В ковеллине содержание серебра достигает 6 %, а теннантит содержит мышьяк в количестве 16–17 %.

В *Туве* основными рудными районами, в которых добывали мышьяксодержащие руды, являются Хову-Аксынский и Чиргакский. Рудное поле Хову-Аксы приурочено к крупному разлому северо-восточной ориентировки, ограничивающему Тувинский прогиб. По силурийским терригенно-карбонатным породам развиты скарны, на которые наложены арсенидные жилы. Наиболее крупные представлены телами мощностью 4–12 м, вмещающими рудные столбы богатых арсенидных руд. Минеральный состав определяется сочетанием арсенидов кобальта, никеля и железа. В зоне окисления арсенидных руд развиты карбонаты и оксиды меди, арсенаты кобальта, представленные яркими фиолетовыми кристаллами эритрина.

Древние выработки сохранились в виде заплывших карьеров, продолговатых ям, штолен, общее количество которых на трех участках (Южном, Промежуточном и Бошдагском)

достигает 300 [Сунчугашев, 1969]. Максимальные содержания меди в рудах, вскрытых разными штольнями, находятся в пределах 4–7 %, мышьяка – 1–2 %. На Южном участке в одной из штолен, вскрытой разведочной шахтой, вблизи забоя обнаружен скелет рудокопа. В древних рудниках Хову-Аксы найдены различные орудия труда. Среди них 7 молотов массой 4–7 кг, изготовленных из крупных галек; 34 кирки, сделанные из отростков маралых рогов, песты, рудотерки и ступы.

К западу от месторождения, в зоне древних выработок, выявлен шлаковый отвал размером в плане 6 × 7 м. Шлаки имеют состав (мас. %): Cu 2; Co 0.07; Ni 0.03; Fe 30; Bi 0.02; As 0.01. В отвале найдены обломки глиняных литейных форм, тиглей, сопел, сплески меди, обломки руды и бытовой посуды.

Гораздо более значительные шлаковые отвалы сохранились в долине р. Он-Кажаа в 20 км к северо-северо-востоку от пос. Хову-Аксы. Они представлены четырьмя площадками диаметром по 10–20 м, располагающимися на высокой надпойменной террасе. При вскрытии в них обнаружены обломки глиняных сопел, литейных форм для отливки пластинчатых ножей, сплески меди, обломки медной руды, кусочки бронзового котла и мелкие кости крупного и мелкого рогатого скота. Для отливки котла использована мышьяковая бронза с содержанием As 1.6–10 %. Близкие концентрации характеризуют медные слитки и орудия труда (кельты). Кроме того, в них установлены повышенные содержания никеля, что говорит об использовании арсенидных руд.

При вскрытии отвалов обнаружены медеплавильные горны. Наиболее сохранившийся из них вложен в грушевидную яму размером 2.1 × 1.6 и глубиной 0.6 м. В ней сложена печь с тремя стенками из каменных плиток и сверху закрыта плитой размером 0.8×0.5 м и толщиной 6–8 см. В камере топки оказался слой древесного угля, в котором находились оплавленное куски медных шлаков. На глине сохранился отпечаток плавильного тигля диаметром 26 см и глубиной 10 см. К горну со стороны примыкающей ямы был подведен воздуховодный мех.

По подсчетам геолога Е.П. Захарова, из исследованных древних горных выработок Хову-Аксынского рудного поля было добыто около 90 тыс. т руды. Если принять содержание меди в рудах 5 %, а мышьяка – 1 %, то из этой руды могло быть выплавлено порядка 450 т мышьяковой бронзы.

На Чиргакском рудном поле выявлено три месторождения, из которых наиболее крупное Акчатское находится на правом берегу р. Чиргакы. Здесь насчитывается около 20 выработок, причем одна из них является прерывистым карьером длиной 100 м, шириной 20 м и глубиной 5–10 м. Судя по составу отвала, она вскрывала карбонатные жилы с вкрапленностью малахита, азурита, реликтов халькопирита и блеклых руд. С последними связана вкрапленность и гнезда арсенипирита, кобальтина, герсдорфита, скуттерудита.

Никелевые руды также связаны с мышьякосодержащими жилами и массивами ультраосновных пород в глубинных разломах. В предметах, найденных в Месопотамии в ранних погребениях Ура (3000 лет до н.э.), установлено присутствие никеля в количестве 1–2 % [Авилова, 2010]. Из близлежащих мест ощутимые примеси никеля обнаружены в Омани. Использованная руда залегала в виде маломощной жилы, в которой содержание никеля было 0.2, а меди – около 1 %. На медных рудниках в Сингбхуме (Индия), возле которых обнаружены скопления шлаков, руды содержат порядка 3–4 % никеля. Многочисленные анализы металлических предметов на Кавказе показали присутствие никелистых бронз. В металле топоров, мотыг и кинжалов, найденных в больших курганах Прикубанья, никель также является частой примесью.

Оловянные руды добывались на территории Великобритании, Испании, Казахстана и Забайкалья. Как правило, оловоносными являются гранитоидные интрузии, и руды приуроче-

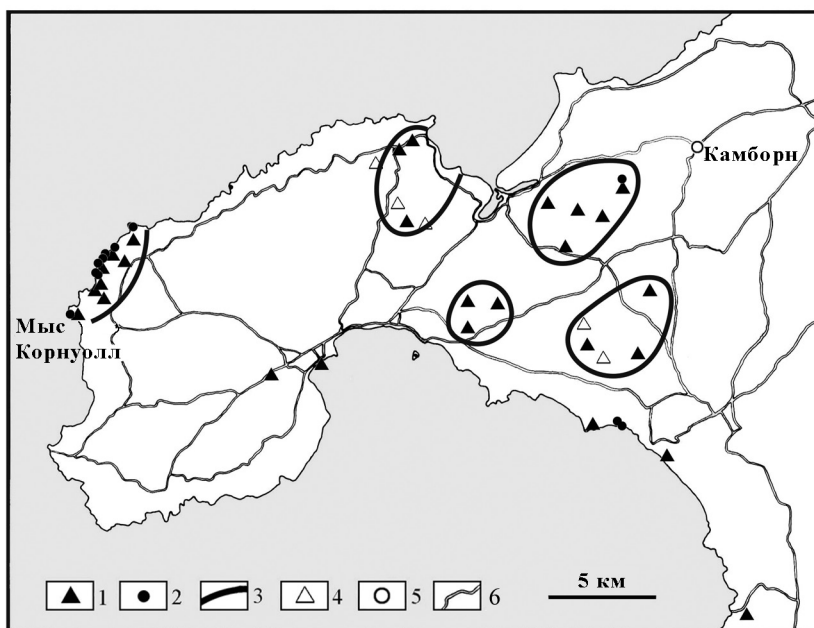


Рис. 2. Схема размещения горнодобывающих предприятий в западной части полуострова Корнуолл [Embrey, Symes, 1987]

1 – рудники и карьеры; 2 – пункты оловянной минерализации; 3 – контуры рудных полей; 4 – холмы и вершины; 5 – населенные пункты; 6 – дороги.

ны к сопутствующим кварцевым и пегматитовым жилам. Наиболее определенно места древних разработок олова установлены в Корнуолле (Великобритания) и Восточном Казахстане в Калбинском и Нарымском хребтах. В рудных районах месторождения образуют группы из десятков и даже сотен объектов.

Рудный район *Корнуолл* расположен на одноименном полуострове и вытянут в северо-восточном направлении на 150 км при ширине 10–30 км (рис. 2). Значительная часть месторождений олова приурочена к кровле и обрамлению гранитных массивов, прорывающих девонские и каменноугольные отложения.

Основным источником олова являются жилы, в которых содержание касситерита находится в пределах 1–4.5 %, а среднее содержание олова в рудах – 1 %. Мощность наиболее крупных жил составляла 1.3–4.5 м, протяженность до 11 км. Большинство рудных жил имеют сложно-полосчатое или ветвистое строение, свидетельствующее о неоднократном приоткрытии трещин. Ранние кварц-касситерит-вольфрамитовые жилы выполнены в центральных частях кварцем, хлоритом и халькопиритом, самые поздние – массивным флюоритом. Характерная особенность оловянных месторождений – содержание в рудах наряду с медью, вольфрамом, висмутом, цинком, молибденом и ураном.

О масштабе средневековых разработок свидетельствуют сведения о добыче порядка 1 млн т оловянной руды в районе Малбери, а всего из 180 рудников было добыто 3 млн т [Гришин, 1980]. Из этой руды могло быть выплавлено около 30 тыс. т олова, из которых на древность можно отнести 1500 т.

В *Калбинском и Нарымском хребтах* Восточного Казахстана древние выработки были обнаружены М.Э. Янишевским и Н.Н. Павловым в начале XX в. Целенаправленные исследования этих выработок выполнены С.С.Черниковым [1949] в экспедиции Института истории

материальной культуры АН СССР, проведенной в летние сезоны 1935 и 1937 гг. Большинство выработок линейные и пройдены по вертикальным жилам с помощью огневой проходки (пожога). Они обычно начинались открытым карьером, а затем переходили в подземные разработки. Длина карьеров 100–200 м, ширина 8–15 м, глубина дудок до 28 м. В выработках оставались перемычки из нетронутой породы, которые делили выработку на ряд отсеков. Они служили «целиками», препятствуя завалу вертикальных стенок. По мере углубления в наиболее обогащенных участках образовались неправильные и очень узкие ходы, повторяющие форму жилы и имеющие в бортах контактовую поверхность вмещающей породы. Часть выработок, пройденных по полого залегающим кварцевым и кварц-пегматитовым жилам, имеют сложную морфологию. Они представлены уклонами, штольнями и штреками протяженностью до 60–70 м. Длинные выработки имели два выхода на разных уровнях, чем достигалась хорошая вентиляция и создание необходимой тяги при пожоге. В кровле некоторых штолен делались окна для освещения выработки. Целики, предохранявшие от проседания кровли, оставались при проходке глубоких штолен и имели колоннообразную форму, например на руднике Крыкчурук. При разработке серии мелких жил проходились обширные карьеры или группа сближенных выработок (Чердоак). Весь склон разрабатывался задиркой, причем работы велись снизу вверх, и выработанной породой заваливали уже пройденные участки.

Забайкалье с XIX века являлось источником получения олова как россыпного, так и рудного. На возможную добычу в древности оловянных руд в районе указывает Н.Ф. Сергеева [1981]. Следует сказать, что во времена Великой Хакасии (I тыс. н.э.) эта территория была доступна для древних изыскателей и горняков, оставивших от своей деятельности чудские копи.

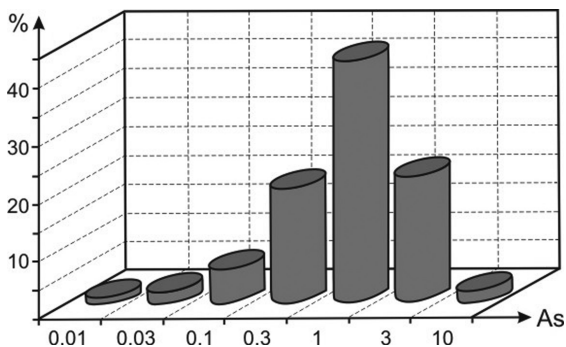
Месторождения Забайкалья приурочены к гранитным массивам мезозойского возраста. В 1811 г. по древним выработкам было выявлено Ононское оловянное месторождение. Касситерит добывали из рудных жил до глубины 15 м. Добыча велась с перерывами до начала XX в, когда была построена обогатительная фабрика, перерабатывавшая 3–40 т руды в сутки. Монгутское полиметаллическое месторождение, расположенное в 20 км южнее пос. Окинского, обнаружено в XVIII в по следам древних выработок. В составе руд гематит, малахит, ковеллин, халькозин. В бассейне р. Джиды был открыт единственный в Забайкалье клад литейщика, а также обнаружены многочисленные случайные находки бронзовых и медных предметов. На вершинах хребтов найдены остатки бронзовых шлаков и медные руды, орудия горного дела.

Свинцовые руды встречаются в нескольких геологических обстановках. Для древности наиболее значимыми были гигантские залежи галенитовых руд в карбонатных отложениях рудного поля Лаврион в Греции [Demotriades, 2005]. Свинцосодержащие жилы разрабатывались на территории Болгарии и Испании, в Альпах, а также на Урале, в Хакасии и Забайкалье. На колчеданно-полиметаллических месторождениях Алтай свинец добывался из зон окисления. Предполагается, что на Дальнем Востоке в древности разрабатывались свинцовые руды из скарнов Дальнегорского месторождения, носившего ранее название Тетюхе.

Мышьяк- и оловосодержащие изделия. Сочетание мышьяка, никеля, олова, свинца с медью происходит в сплавах – соединениях металлов, в которых при плавлении примеси растворяются в меди и при застывании образуются «твердые растворы». Количество мышьяка в сплавах Закавказья достигает 5–10 %, а в некоторых украшениях – 20 % [Селимханов, 1970]. Ковка в холодном состоянии резко увеличивает твердость оловянных бронз. На Урале в изделиях из памятников бронзового века резко преобладают мышьяковые бронзы. Типичные содержания As в этих изделиях [Дегтярева, 2010] находятся в пределах 0.3–3 % (рис. 3).

Рис. 3. Гистограмма содержаний мышьяка в изделиях синташтинской культуры (Южный Урал).

Мышьяк содержащий металл майкопской культуры установлен в работе [Рындина, Равич, 2012] По их данным, преобладающие содержания мышьяка в топорах находятся в пределах 1–2 %, а в кинжалах – 2–6 %.



Начало использования олова в странах Ближнего Востока относится к III тыс. до н.э. Таким возрастом характеризуются изделия из оловянной бронзы в Египте, Ираке, Турции, Иране, Индии. Первое знакомство человека с оловом отмечено на о-ве Лесбос (Турция), где найдено оловянное кольцо в отложениях возраста 2400–2300 лет до н.э. [Селимханов, 1970]. В Закавказье самые ранние оловянные предметы найдены в памятниках II тыс. до н.э., но в них установлена примесь свинца до 5.5 %. В Европе первая бронза с примесью олова зафиксирована также во II тыс. до н.э.

Состав металлических изделий в районе древних разработок приведен С.С. Черниковым [1948]. Он показал, что на Западном Алтае подавляющее большинство исследованных орудий содержит 3–6 % олова, т. е. относится к оловянистой бронзе. Аналитические данные, касающиеся состава руд, шлаков и металла археологических памятников Центрального Казахстана, получены также Э.Ф. Кузнецовой и Т.М. Тепловодской [1994]. Большинство металлических изделий бронзового века изготовлено из оловянистой бронзы. Состав металла очень разнообразен, в нем при медной основе установлены комбинации Cu+Sn+As; Cu+Sn+Pb; Cu+Sn+Sb; Cu+Sn+Pb+As; Cu+Sn+Ag. Следует полагать, что это свидетельствует о широкой горнодобывающей деятельности и вовлечении в разработку многих рудников.

Оптимальное содержание олова, при котором сплав можно ковать, составляет 4–10 %, поэтому древнее оружие содержало именно такое количество примеси. Более высокие концентрации олова употреблялись при изготовлении украшений. Это вызывается тем, что при его содержании около 13 % предметы получали привлекательный золотистый цвет. При 16 % олова сплав приобретает красновато-золотисто-желтый цвет; белой бронза становится при содержании 33 % олова.

Автор с коллегами исследовал влияние гипергенеза на концентрации олова в изделиях из Бельского городища на Украине [Шрамко, 1981] и Южного Урала. В первом случае олово установлено в бронзовой пластинке толщиной 3–4 мм с корочкой продуктов окисления металла (патине). Через край пластинки были выполнены микрозондовые анализы по двум профилям (табл. 1, рис. 4).

Первый профиль (рис. 4–А) включает исходную оловянную бронзу состава (мас. %): Cu 88–85, Sn 9–15 и продукты гипергенеза в полосе толщиной 80–100 мкм. К ним относятся слои с содержаниями меди 52–83 % и олова 17–47 %, а также два слоя самородной меди. Медная зона разделялась полоской сульфида меди толщиной 5–10 мкм, представленной глобулами диаметром 1–2 мкм состава (мас. %): Cu 85–91; S 20–21. Второй профиль (рис. 4–Б) охватывает слой бронзы, обогащенной оловом (Cu 66–85; Sn 15–34) толщиной 90–180 мкм. Он расположен на продолжении трещины среди обычной бронзы: Cu 87–91 %; Sn 9–13 %. Таким образом, в зоне окисления исследованного предмета концентрация олова повышается с 9–15 до 30–40 %. Эта тенденция четко видна на графиках (рис. 5).

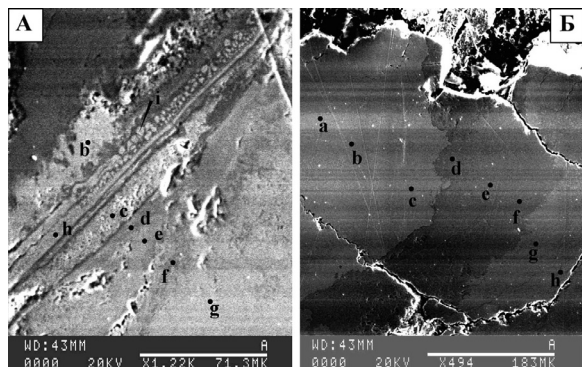


Рис. 4. Пластика оловянной бронзы, подвергшаяся гипергенезу.

А – первый профиль (анализы 14432), красная часть бронзовой пластинки. Б – второй профиль (анализы 14433) центральная часть бронзовой пластинки на продолжении трещины. Наименования точек анализа соответствуют таблице 1.

Таблица 1

Результаты анализа оловянной бронзы, меди и сульфидов из Бельского городища (обр. Ш-1 74)

№ пп	№ анализа	Содержание, мас. %				
		Cu	Sn	S	Cl	Сумма
Первый профиль						
1	14432b	98.58	–	–	0.82	99.40
2	14432c	98.41	–	–	0.53	98.94
3	14432h	79.57	–	20.26	–	99.83
4	14432i	78.46	–	21.22	–	99.68
5	14432d	51.76	47.46	–	–	99.22
6	14432e	80.83	18.74	–	–	99.57
7	14432f	65.22	34.56	–	–	99.78
8	14432g	75.21	24.01	–	–	99.22
9	14432k	82.96	16.76	–	–	99.72
10	14432n	84.96	14.60	–	–	99.56
11	14432o	91.05	8.89	–	–	99.94
12	14432p	88.39	10.75	–	–	99.14
Второй профиль						
13	14433a	86.53	13.36	–	–	99.89
14	14443b	89.38	9.40	1.03	–	99.81
15	14433c	90.52	9.28	–	–	99.80
16	14433d	66.05	33.92	–	–	99.97
17	14433e	74.06	25.76	–	–	99.82
18	14433g	84.97	14.82	–	–	99.79
19	14433h	86.64	13.11	–	–	99.75
20	14433i	89.35	10.49	–	–	99.84
21	14433J	88.97	10.93	–	–	99.9
22	14433k	89.51	10.36	–	–	99.87
23	14433l	90.53	9.42	–	–	99.95

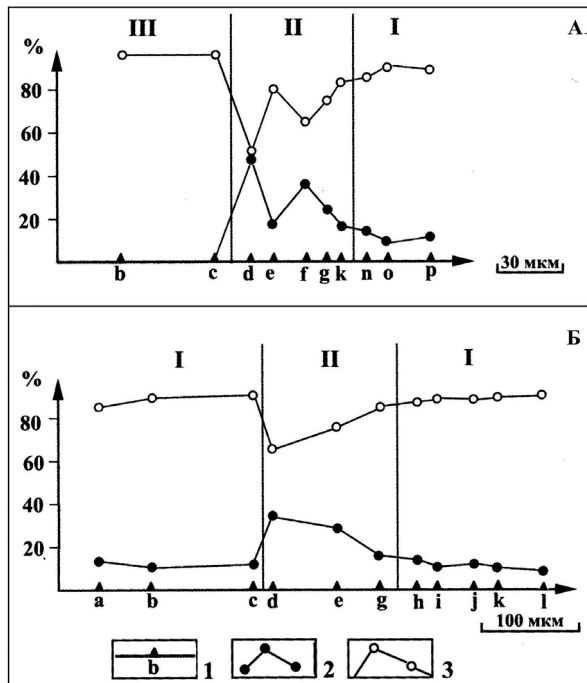
Примечание. Первый профиль: 1–2 – медь гипергенной корки; 3–4 – сульфиды меди в гипергенной корке; 5–9 – бронза, испытывавшая гипергенез; 10–12 – бронза исходная.

Второй профиль: 13–15, 19–23 – бронза исходная; 16–18 – бронза, испытывавшая гипергенез.

Анализы выполнены на приборе РЭММА 202М (Институт минералогии УрО РАН, аналитик В.А. Котляров)

Рис. 5. График изменения содержания Sn и Cu в бронзовой пластинке, подверженной гипергенезу.

1 – места определения содержаний элементов; 2 – содержания Sn; 3 – содержания Cu. А – первый профиль, Б – второй профиль



Исследованные бронзовые зеркала из уральских курганов в патине содержат повышенные содержания олова до 46 %, что объясняется присутствием касситерита. В основании патины формируются микронные «слойки» сложного строения, включающие самородную медь и сульфиды. Медь осаждалась из выщелоченного слоя, а сера могла поступать в результате деятельности микроорганизмов.

Выявленное обогащение оловом поверхностного слоя бронз обусловлено выносом меди, в результате чего концентрация олова в патине достигает 50 % [Scott, 2002; Равич и др., 2004; Зайков и др., 2011]. В результате воздействия на изделия почвенных вод медь переходит в растворимые карбонаты и выносятся из изделий, а олово полностью окисляется и существует в виде стабильного оксида SnO_2 – касситерита.

Шлаки с мышьяк- и оловосодержащими фазами

Прямым свидетельством использования мышьяксодержащих руд палеометаллургами является присутствие шлаков с расплавленными включениями, содержащими мышьяковые фазы. Такие шлаки установлены на поселениях Аркаим, Куйсак, Каменный Амбар, Устье. Мышьяк присутствует в расплавленных включениях сложного состава, в которых ассоциируют медь и куприт с мышьяксодержащей фазой в интерстициях (рис. 6).

Оловосодержащие шлаки установлены в поселениях бронзового века Урала (Каменный Амбар, Устье) и Бельском городище раннего железного века на Украине, существовавшем в VII–III вв. до н.э. [Шрамко, 1981]. В различных медеплавильнях, поселениях и могильниках установлены следующие типы бронзовых сплавов: Cu–Sn; Cu–As–Sn; Cu–As–Ni; Cu–Sn–Pb.

На поселении *Каменный Амбар* выявлен шлак с округлыми расплавленными включениями, содержащими олово. Включения имеют диаметр 50–200 мкм и сложены дедритовидными агрегатами паркетной и леопардовой текстур. На участке паркетовидной текстуры (см. рис. 6) скомбинированы лейсты шириной 1–3 мкм и длиной 20–40 мкм. Состав светлой фазы (мас. %): SiO_2 1–6; FeO 1; Cu_2O 51–56; As_2O_5 1–2; SnO_2 31–36; NiO 0–0.3. Состав темной фазы (мас. %): SiO_2 6–11; P_2O_5 1–4; CaO 1–2; FeO 2–6; Cu_2O 14–35; As_2O_5 2–5; SnO_2 41–54; NiO 0.3. Примерно такое же соотношение оксидов на участке леопардовой текстуры.

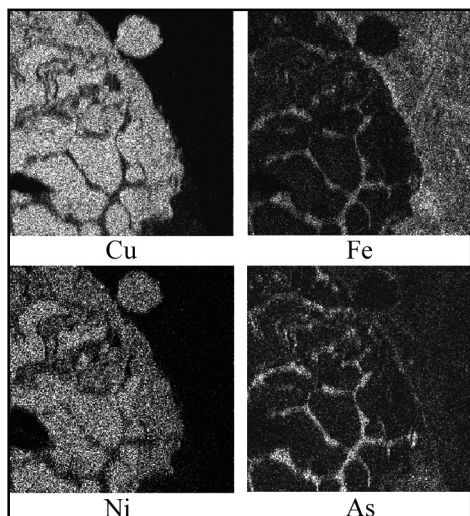


Рис. 6. Микрогеохимическая карта фрагмента микровключения мышьяковой бронзы. Обр. № 845-3. Кизильское поселение. JEOL-733, оператор Е.И. Чурин

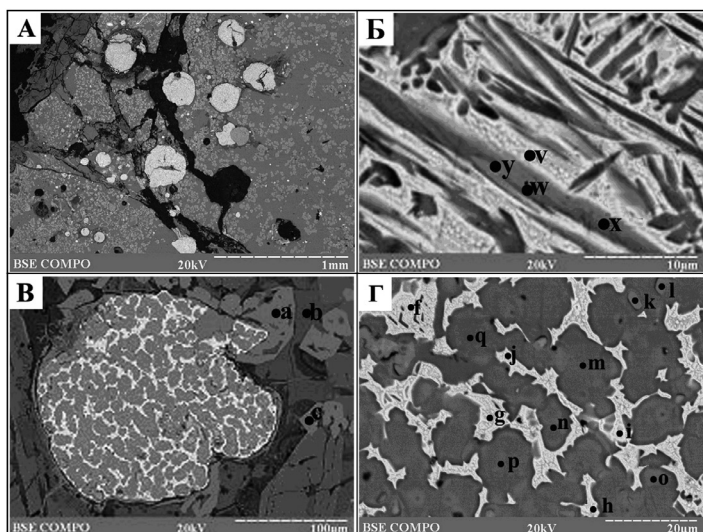


Рис. 7. Оловосодержащие расплавные включения (обр. 716-2221).

А) Группа оловосодержащих расплавных включений в шлаке. Изображение в обратно рассеянных электронах.

Б) Оловосодержащее расплавное включение паркетовидной структуры. Изображение в обратно рассеянных электронах.

В) Оловосодержащие расплавные включения леопардовой структуры. Отраженный свет.

Г) Деталь снимка В. Изображение в обратно рассеянных электронах.

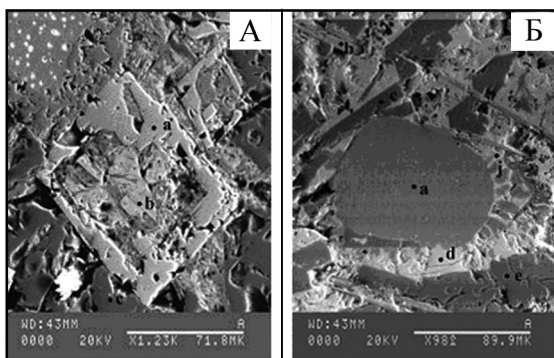


Рис. 8. Кристаллы касситерита в оловосодержащих шлаках Бельского городища

А – вид фулярообразного кристалла; Б – таблитчатые кристаллы в обрамлении королька меди.

Вмещающее стекло представлено двумя фазами: серого цвета в отраженных электронах (мас. %): MgO 4–6; Al₂O₃ 2–3; SiO₂ 41–42; FeO 28–31; SnO₂ 3–6; P₂O₅ 2; K₂O 0.4–1.4; CaO 12–14; MnO 1–2; Cu₂O 0–1 и черной (мас. %): MgO 3.2; Al₂O₃ 2.0; SiO₂ 40.2; FeO 31.8; SnO₂ 5.6; P₂O₅ 1.8; K₂O 2.0; CaO 9.2; MnO 3.0; Cu₂O 0.5. В стекле содержатся кристаллы магнетита, содержащего до 6–7 % SnO₂.

Бельская коллекция представлена несколькими образцами шлаков с металлическими включениями. Шлаки состоят из стекла, корольков оловянной бронзы и кристаллов касситерита (рис. 8).

В стекле установлено присутствие (мас. %): SnO₂ 6–14 % CoO 6–7 %. Корольки сложены двумя фазами: 1) стекловатой оловянной бронзой состава (мас. %): SnO₂ 24–29–54; Cu₂ 21–64–71; As₂O₅ 0.1–1–4; 2) червеобразными вростками бронзы состава (мас. %): Cu 65–71–92; Sn 7–28–35. Касситерит представлен пластинчатыми и коробчатыми кристаллами длиной 50–100 мкм и не содержит значимых примесей.

Выводы

1. Появление мышьяковых бронз было связано с использованием медных руд с мышьяксодержащими минералами, вызывающими естественное легирование. Такие примеры имеются во многих горно-металлургических центрах, в частности на Урале, где разрабатывались соответствующие руды. Присутствие мышьяка в шлаках фиксируется корольками, в которых медь содержит в интерстициях Cu+As. Сознательное легирование происходило в регионах с месторождениями мышьяксодержащих минералов – арсенопирита, реальгара, скуттерудита, теннантита. Таким примером являются бронзы Кавказа.

2. Начало использования оловянных бронз определилось разработкой медно-оловянных месторождений, например в Корнуолле. Комплексные руды давали возможность получать металл с высокими технологическими свойствами. Впоследствии палеометаллурги перешли к целенаправленному легированию с использованием касситерита, и оловянные бронзы завоевали обширные пространства Ойкумены. Применение соответствующих бронз для получения изделий фиксируются предметами из этого материала. В местах выплавки оловянных бронз установлены шлаки с оловосодержащими расплавленными включениями. Это позволяет оценить распространение металлургического передела оловянных руд. Ранее включения оловосодержащих корольков не были известны на Урале и предполагалось, что все изделия оловянных бронз были импортными. Наличие соответствующих шлаков свидетельствует об использовании руд олова местными палеометаллургами. Источником этого сырья, вероятно, служили оловянные месторождения Восточного Казахстана.

3. Выявленное обогащение оловом бронзы, подверженной окислению, следует учитывать при определении состава бронзовых изделий, особенно неразрушающим рентгенофлуоресцентным методом (РФА). Этот метод начал применяться в последние годы в археологической практике и требует тщательной зачистки анализируемых поверхностей. Использование РФА для исследования состава бронз целесообразно проводить во взаимодействии с микронзондовым анализом.

4. Задачами дальнейших исследований является применение современных аналитических методов, в частности LA-ICP-MS, и изотопной геохимии для изучения руд и продуктов их передела. Это позволит с использованием обширного круга элементов более точно сопоставлять руды из древних выработок с включениями в шлаках. Важным результатом таких исследований является определение источников минерального сырья для конкретных поселений палеометаллургов.

Автор благодарит Т. С. Малютину и С.А. Задникова, предоставивших образцы бронз для исследований.

Исследования выполнены при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011, и в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН 15-134-569.

Литература

- Авилова Л.И. Металл Ближнего Востока: модели производства в энеолите, раннем и среднем бронзовом веке. М.: Наука. Памятники исторической мысли, 2008. 227 с.
- Анкушев М.Н., Юминов А.М., Зайков В.В. Медные рудники Таш-Казган, Никольский и Кураминский (Южный Урал) // Геоархеология и археологическая минералогия-2016. Миасс: Имин УрО РАН. 2016. С. 108-113.
- Бергер В.И. Сурьмяные месторождения (закономерности размещения и критерии прогнозирования). Л.: Недра, 1978. 296 с.
- Берденов С.А. Казахстанские месторождения меди и олова и их разработка в бронзовом веке // Изв. НАН РК. Сер. общест. наук, 2008. № 1. С. 42–55.
- Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1983. 647 с.
- Гришин Ю.С. Древняя добыча меди и олова. М.: Наука, 1980. 133 с.
- Дегтярева А.Д. История металлопроизводства Южного Зауралья в эпоху бронзы. Новосибирск : Наука, 2010. 158 с.
- Зайков В.В., Зайкова Е.В., Таиров А.Д. Значение для технологической археологии исследований по поведению олова и меди при окислении древних бронз // Шестые Берсовские чтения. Екатеринбург: Министерство культуры Свердловской области, 2011. С. 125–129.
- Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю., Артемьев Д.А., Юминов А.М., Симонов В.А., Дунаев А.Ю. Геология и колчеданное оруденение южного фланга Главного Уральского разлома. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2009. 376 с.
- Кузнецова Э.Ф., Тепловодская Т.М. Древняя металлургия и гончарство Центрального Казахстана. Алматы: Гылым, 1994. 207 с.
- Равич И.Г., Бер Л.Б., Мухина Т.А. Особенности состава и структуры благородной черной патины на миниатюрных зеркалах сарматского времени, найденных на Северном Кавказе // Художественное наследие. 2004. № 6. С. 27–34.
- Рындина Н.В., Равич И.Г. О металлопроизводстве майкопских племен Северного Кавказа (по данным химико-технологических исследований) // Вестник археологии, антропологии и этнографии, 2012. № 2 (17). С. 4–20.
- Селимханов И.Р. Разгаданные секреты древней бронзы. М.: Наука, 1970. 135 с.
- Сергеева Н.Ф. Древнейшая металлургия меди юга Восточной Сибири. Новосибирск: Наука, 1981. 150 с.
- Сунчугашев Я.И. Горное дело и выплавка металлов в древней Туве. М.: Наука, 1969. 140 с.
- Татаринов С.И. Древний металл Восточной Украины. Артемовск: Артемовский гос. музей, 1993. 153 с.
- Черников С.С. Древняя металлургия и горное дело Западного Алтая. Алма-Ата: АН КазССР, 1949. 97 с.
- Черных Е.Н. Древнейшая металлургия Урала и Поволжья. М.: Наука, 1970. 180 с.
- Шрамко Б.В. Бельское городище скифской эпохи (город Гелон). Киев: Наук. думка, 1981. 183 с.
- Demetriades A. Lavreotiki (Lavrion) excursion Guide. Athens: Institute of Geology, 2003. 37 p.
- Embrey P.G., Symes R.F. Minerals of Cornwall and Devon British Museum (Natural History) 1987. 154 p.
- Scott A.D. Copper and Bronze in Art. Corrosion, Colorants, Conservation. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2002. 360 p.