

Стерлитамакской государственной академии. Содержание приведенных писем отражает некоторые стороны сотрудничества, включая дискуссии по актуальным археологическим вопросам. Многие исследования проводились совместно со специалистами Челябинского и Южно-Уральского государственных университетов при непосредственном участии Г.Б. Здановича, А.Д. Таирова и их коллег. Коллегиальная работа также проведена по изучению разработок бронзового века в Мугоджарах. Эта работа проводилась Российско-Казахстанской экспедицией под руководством к.и.н. В.В. Ткачева при участии сотрудников Актюбинского научно-исследовательского геологоразведочного института (группа А.Ф. Коробкова). Древние рудники Тувы исследовались совместно со специалистами Тувинского института комплексного освоения ресурсов (В.А. Попов и А.А. Монгуш).

1. Подготовленное с коллегами учебное пособие «Основы геоархеологии» явилось первым учебником по новой дисциплине, у истоков которой стоял В.В. Зайков.

2. Популяризация этой науки путем издания многочисленных статей в России и за рубежом.

3. Организация ежегодной Всероссийской молодежной школы «Геоархеология и археологическая минералогия», которая и после его ухода продолжает свое существование.

Литература

Минералогия Урала (ред. *Н.П. Юшкин*). Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 391 с.

Черных Е.Н. Древнейшая металлургия Урала и Поволжья. М.: Наука, 1970. 180 с.

Пряхин А.Д. Археология и археологическое наследие. Воронеж: Квадрат, 1995. 208 с.

Хреков А.А. Некоторые итоги и проблемы изучения постзарубенецких памятников Прихоперья // Археология Восточно-Европейской степи. Вып. 9. Саратов: СГУ. 2012. С. 91–114.

Peltenburg E.J. Early copperwork in Cyprus and the exploitation of picrolite: evidence from the Lemba archaeological project // Early metallurgy in Cyprus, 4000–500 B.C. Nicosia, 1982. P. 41–62.

Минералы Украинских Карпат. Простые вещества, теллуриды и сульфиды. Киев: Наукова думка, 1990. 150 с.

М.В. Нефёдова

*Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
г. Великий Новгород, zhilina.margarita@yandex.ru*

Технологический процесс выделки кожевенного сырья: опыт применения РФА (по материалам раскопок в Старой Руссе)

(научный руководитель *Е.В. Торопова*)

Технологические операции по выделке сырья, существовавшие в средневековой Руси, реконструировать проблематично в связи с трудностями, возникающими при работе с источниками. Тем не менее, изучение технологических аспектов кожевенного ремесла – тема, которую затрагивали в археологических работах исследователи со второй половины XX в. (С.А. Изюмова). Первоначально реконструкция производственных процессов производилась с опорой на данные этнографии.

Активное изучение археологических находок с помощью естественно-научных методов во второй половине XX в. не обошло и археологическую кожу. Технологиами, привлечёнными к исследованиям с конца 50-х гг. XX в., были проведены физико-механические и химические анализы предметов из кожи (Г.В. Штыхов, Ю.П. Зыбин, О.Н. Левко).

Между тем, по мнению специалиста по средневековому кожевенному ремеслу А.В. Курбатова, данные результаты нельзя считать объективными в связи с малым количеством образцов для анализов, исследованием разновременных предметов. Также не вполне правомерно соотношение археологической кожи, находившейся длительное время в культурном слое, с современными стандартами, а отсутствие в публикациях количественных указаний на процентное содержание минеральных веществ вызывает сомнения в интерпретации данных [Курбатов, 2004].

Следовательно, изучение технологии производства кож в средневековой Руси – это тема, которая требует дальнейшей работы для всестороннего исследования истории кожевенного производства.

По нашему мнению, проблему технологических процессов кожевенного ремесла следует решать с помощью применения естественно-научных методов. Одним из методов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). В археологических исследованиях анализ применяют при изучении элементного состава металла, керамики, стекла. При работе с предметами из кожи метод применяется редко или используется для выявления элементного состава единичных образцов [Zimmermann, 2013; Бусова, 2015].

Применение РФА при изучении археологической кожи и средневекового кожевенного ремесла можно обосновать тем, что каждая стадия обработки шкуры ведёт к изменению химического состава итогового продукта – кожи. Фиксация происходящих изменений на уровне элементного состава неорганических веществ с помощью методов спектрометрии должна привести к выявлению технологических операций, происходивших с сырьём.

Эксперименты проведены на базе лабораторий Института химии и экологии ВятГУ (г. Киров) на приборе EDX-720 фирмы «Shimadzu» (Япония). Диапазон определяемых элементов: от Na до U; трубка с Rh-анодом; анализ на воздухе; коллиматор 10 мм; автоматический режим расшифровки пиков при качественном анализе; при количественном анализе – метод фундаментальных параметров.

Эталонные образцы (современная кожа) внесены в таблицу 1.

Объектом исследования стали предметы из кожи второй половины XIV – начала XV вв., обнаруженные в ходе археологических работ в 2015 г. на Пятницком-II раскопе [Торопова и др., 2016]. Образцы кожаных обрезков не были подвергнуты консервации, за исключением

Таблица 1

**Элементный состав современной кожи по данным РФА
(в % от общей суммы неорганических веществ)**

Эталонные образцы современной кожи	Ca	K	P	S	Fe	Mn	Si	Cr	V	Сумма
Шкура козы без обработки	16.7	–	35.1	36.5	1.3	–	–	–	–	89.6
Шкура овцы без обработки	9.2	–	3.3	84.5	1	–	–	–	–	98
Кожа растительного дубления по технологии: промывка-мездрение-золение-вымачивание-дубление в ивовой коре-жирование-разминание	39	20.5	–	17	6.1	–	–	–	–	82.6
Фабричная кожа растительного дубления	33.7	8	–	4.8	25.5	1.6	21		–	94.6
Фабричная кожа хромового дубления	–	–	–	20.2	–	–	–	79.3	–	99.5
	–	–	–	18.6	–	2.8	–	76.6	1.9	99.9
	–	–	–	13	–	–	–	84.9	2	99.9
	–	–	–	17.7	–	–	–	82.3	–	100

расчистки щётками и внешней очистки с помощью водно-спиртового раствора. Пробы изделий из кожи законсервированы ранее, поэтому взяты для испытаний на выявление влияния консерванта (глицерин / ПЭГ) на химический состав образца.

В ходе анализов за границу искусственного введения элемента считалась условная величина – 1 %, как это принято большинством исследователей, использующих РФА при исследовании археологических предметов из металла [Шемаханская, 2015].

РФА образцов современной необработанной шкуры МРС показал большое содержание серы и незначительный процент железа, меди и фосфора. Результаты соотносятся с основными теоретическими сведениями о строении кожи животных. Сера является одним из основных химических элементов шкуры. Количество минеральных веществ в шкуре невелико: в основном, это соли калия и натрия, а также небольшие количества железа, меди, фосфора, кальция, алюминия. Ионы калия и натрия попадают в шкуру с кровью и лимфой, ионы железа – из гемоглобина крови, медь содержится в составе пигмента, фосфор – в фосфолипидах, кремний, мышьяк, кальций и магний – в эпидермальном слое [Асылкожаев, 1987].

Исследование образцов современной кожи, прошедшей промывку и золение (начальные этапы выделки сырья в средневековый период), показало, что доминирующим элементом становится кальций, процент серы резко уменьшается. Объяснить результат можно тем, что большая часть минеральных веществ содержится в эпидермисе (сера) и подкожной клетчатке (фосфор), которые удаляются при мездрении (очистка от подкожного жира, мышц и соединительных тканей) и сгонке волоса. Активное насыщение кожи неорганическими веществами (кальций, калий, марганец) происходит во время нахождения сырья в смеси извести и золы.

Следующее изменение элементного состава фиксируется после проведения всех операций по выделке кожи с помощью технологии растительного дубления. Процентное соотношение кальция остаётся преобладающим, но имеет меньшие показатели, чем на стадии золения, потому как последующие за золкой стадии (вымачивание, дубление, жирование) направлены на нейтрализацию и удаление излишнего количества минеральных веществ.

Использование химических способов дубления чётко фиксируется в элементном составе: при хромовом дублении хром становится доминирующим элементом.

Согласно результатам РФА, во всех пробах археологической кожи (табл. 2–3) отсутствует хром, а доминирующим элементом в образцах является кальций. Отсутствие во всех пробах хрома указывает на то, что при выделке не использовались химические способы дубления. Элементный состав археологической кожи отличается от современной высоким содержанием кальция, наличием марганца, низким содержанием калия, в некоторых случаях повышенным содержанием железа и наличием таких элементов как Si, Ti, Ta, Cu, Tm.

Интерпретировать полученные результаты достаточно сложно в связи с отсутствием подобного рода экспериментов. Объективно о технологических операциях можно судить только применительно к источнику кальция. Так, повышенное содержание кальция (более 50 %) в образцах свидетельствует о том, что при изготовлении сырья вымачивание после золения было произведено не полностью: известь из кожи не вымылась. Следовательно, такое сырьё имело более плотную структуру. Объяснить данное явление можно с противоположных позиций: недостаточной развитостью технологического процесса или, напротив, насыщение кож известью и золой могло производиться специально для повышения жёсткости сырья. Данный метод применялся кожевниками рубежа XV–XVI вв. при выделке подошвенных кож [Курбатов, 2013].

Сравнительный анализ элементного состава археологических образцов, не подвергшихся процедуре консервации, и кожаных изделий, реставрируемых с помощью глицерина и полиэтиленгликоля (ПЭГ), показал, что в ходе консервации понижается содержание кальция и повышается процент железа (табл. 3).

Элементный состав обрзков кожи XIV–XV вв. по данным РФА
(в % от общей суммы неорганических веществ) (Пятницкий-II раскоп 2015 г.)

№ образца	Ca	S	Fe	Mn	K	P	Si	Ti	Ta	Cu	Tm	Сумма
2	56	17	19.8	3.3	2.7	–	–	–	–	–	–	98.8
3	54	15.3	18	2.6	3	6.7	–	–	–	–	–	99.6
4	45.9	12.6	16.7	2.2	2.3	8	8.2	–	–	–	–	95.9
12	45.5	14	15.9	2	3.6	–	17	1	–	–	–	99.0
29	51	15.6	22.2	1.8	2.2	–	–	–	–	–	–	92.8
31	57	13.2	16.4	2.2	2	–	–	–	–	–	–	90.8
34	47.8	15.7	32	2.5	1.9	–	–	–	–	–	–	99.9
35	58.6	14.3	21.3	3.3	2.5	–	–	–	–	–	–	100.0
43	55.7	11	15.8	2.5	6.5	–	–	–	–	–	–	91.5
66	60	14.7	6	1.8	11.5	–	–	–	1.9	–	–	95.9
84	57	17.6	16.6	2.7	2.6	–	–	1.4	–	1	–	98.9
186	56	13.5	10.8	2.5	2.8	5.5	–	1	–	–	–	92.1
221	62.3	19	11.4	2.8	3.7	–	–	–	–	–	–	99.2
246	53.2	16.4	18.8	2.3	2.2	–	–	–	–	–	–	92.9
317	56	10.4	14.5	2.7	4	6.3	–	1.3	–	–	–	95.2
334	60.4	13.3	13.5	4.8	2.9	–	–	–	–	–	–	94.9
384	53.4	14.3	21.7	1.2	2.8	5.6	–	–	–	–	–	99.0
400	62	11	19.2	3	2.4	–	–	1.2	–	–	1.6	100.4
429	61.4	12.6	12.7	4.2	3.5	–	–	1.3	–	–	–	95.7
430	60	13.6	13.6	3.7	3.2	–	–	–	–	–	–	94.1
431	48	15.4	19.3	2.3	3.7	4.8	–	1.1	–	–	–	94.6
432	63.8	14.6	6.9	4.2	2.2	6.2	–	–	–	–	–	97.9
435	48.3	15.8	30.4	2.7	2.7	–	–	–	–	–	–	99.9
438	58.2	14.8	12.8	2.7	2.1	5	–	–	–	–	–	95.6
441	52.2	12.1	19.6	3	3.1	–	–	–	–	–	–	90.0
443	57.5	15.8	13.3	3.6	1.6	5.2	–	–	–	–	–	97.0
444	56	16.5	21.7	3.3	2.4	–	–	–	–	–	–	99.9
446	28.6	16.2	42	1.6	1.7	4.4	–	–	–	–	–	94.5
447	57.1	17	14.3	1.9	2.7	6	–	–	–	–	–	99.0
460	55.7	12.4	20.9	2.9	1.8	6.3	–	–	–	–	–	100.0
496	60.5	13.8	19.2	2.9	3	–	–	–	–	–	–	99.4
656	59	16	18.2	2.4	3.4	–	–	–	–	–	–	99.0
599	44.3	13.8	24	2.8	2.4	4.7	–	–	–	–	1.4	93.4
642	35.6	18.5	27.5	2	4.9	–	–	1.1	–	–	–	89.6

При определении источника того или иного элемента в археологической коже важно учитывать влияние почв и грунтовых вод, в которых находились объекты. Определение элементного состава культурных слоёв проведено только для Пятницкого-I раскопа [Александровская, 2011]. При исследовании образцов из Пятницкого-II раскопа опора производилась на вышеуказанную публикацию.

РФА культурных отложений Пятницкого-I раскопа показал высокую концентрацию ряда химических элементов – кальция, железа, марганца, серы. Повышенное содержание кальция связывается с присутствием в слое золы, фрагментов известняка, строительной извести. Источником железа являются металлургические мастерские в изучаемом регионе. Исключительно высокое содержание марганца связывается с его накоплением в золе печей при сжигании древесины. Источником серы признаются сильно минерализованные грунтовые воды или органические остатки.

Элементный состав изделий из кожи XIV–XV вв. по данным РФА
(в % от общей суммы неорганических веществ) (Пятницкий-II раскоп 2015 г.)

№ образца	Изделие; консервант	Ca	S	Fe	Mn	K	Sc	Ti	P	Cu	Tm	Zn	Сумма
16	Поршень; глицерин	41.7	6.7	33.7	3.5		–	–	–	2.4		2.5	90.5
18	Поднаряд; глицерин	41	13	28.6	4.3	2.2	8	–	–	–	2.7	–	99.8
19	Поршень; глицерин	36.5	9	43.4	3.8	1.5	–	1	–	4.7	–	–	99.9
11	Рукавица; ПЭГ	33.5	9.5	42	1.5	1.4	–	–	4.9	–	6.6	–	99.4
14	Задник; ПЭГ	36.9	7.1	43.3	2.1	1.4	–	–	–	–	–	–	90.8
17	Подошва; ПЭГ	33	11.8	51	1.9	1.6	–	–	–	–	–	–	99.3

Исходя из данных элементного состава почв, в образцах кожи из раскопок Старой Руссы повышенное содержание кальция, марганца и железа можно объяснить влиянием на находки культурного слоя, а не технологических операций, происходивших в ходе выделки кож.

В заключение необходимо отметить, что применение спектрометрии при исследовании археологических предметов связано с трудностями, возникающими на стадии интерпретации результатов. Потому как в автоматическом режиме прибора сравнение при анализе элементов ведётся по современным эталонам, археологические предметы могут иметь в своём составе те элементы, которые не используются сейчас. Следовательно, прибор может выдавать неверный элементный состав. Дополнительные проблемы возникают при анализе органических веществ, так как спектрометр не может зафиксировать спектр лёгких элементов (Na, Mg, Al). Для данных анализов требуется вакуумная среда или среда гелия. В целом, РФА при исследовании археологической кожи может дать объективным только качественный, а не количественный анализ, т.е. показать общее содержание элементов в образце.

Проведённый анализ образцов кожаных предметов XIV–XV вв. из раскопок Старой Руссы (Пятницкий–II раскоп) и проб современной кожи показал, что РФА фиксирует неорганические вещества, которые являются маркерами технологических операций, происходивших при выделке сырья. Среди археологических образцов не обнаружено наличие невыделанных шкур. Также не зафиксирована кожа хромового дубления, что подтверждает отсутствие данной технологии в XIV–XV вв. В связи с проведением анализа на воздухе, лёгкие элементы не были зафиксированы, что, в свою очередь, не позволяет говорить о методах дубления с помощью сульфата магния или алюмо-калиевыми квасцами.

Интерпретация остальных результатов затруднительна и связана с необходимостью дальнейших анализов современной кожи различных стадий выделки и археологических образцов разных хронологических периодов, происходящих из широкого круга географических регионов.

Литература

Александровская Е.И., Александровский А.Л., Долгих А.В., Торопова Е.В. Почвенно-геохимические исследования культурного слоя Старой Руссы // Труды III (XIX) ВАС, 2011. Т. II. С. 362–363.

Асылкожаев К.А., Радкевич Д.П., Изюмов Д.Б., Гаевой А.Б. Справочник мастера цеха консервирования шкур. М.: Агропромиздат, 1987. 152 с.

Курбатов А.В. Кожевенное производство Твери XIII–XV вв. СПб.: «Петербургское Востоковедение», 2004. 312 с.

Курбатов А.В. Псковская школа кожевенного ремесла в средневековой Руси // Российский археологический ежегодник, 2013. № 3. С. 476–498.

Торопова Е.В., Торопов С.Е., Самойлов К.Г., Колосницын П.П., Колосницына Е.Е. Полевые исследования 2015 г. в г. Старая Русса и Новгородской области // Новгород и Новгородская земля. История и археология, 2016. С. 90–101.

Бусова В.С. Технологический анализ изделий из кожи скифского времени из могильника Холаш // VI International Academic Conference «Ancient Cultures of Mongolia, Baikalian Siberia and the Northern Area of China» (12–16 October 2015, Huhhot). Vol. 1. Huhhot, 2015. P. 1262–1269.

Шемаханская М.С. Металлы и вещи: история. свойства. разрушение. реставрация. М.: «Индрик», 2015. 288 с.

Zimmermann G. Schadensbilder und Konservierungsmethoden archäologischer Lederfunde // «Vom Umgang mit der Menge» – Ledereinbandrestaurierung nach dem Brand der Herzogin Anna Amalia Bibliothek (Kolloquium im Studienzentrums der Herzogin Anna Amalia Bibliothek, 24. September 2011). Weimar, 2013. P. 1– 11.

А.Ю. Лобода¹, Н.И. Шишлина², Е.Ю. Терещенко^{1,3}, В.М. Ретивов⁴, И.А. Каменских⁵

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, lobodaau@mail.ru

² Государственный Исторический музей, г. Москва

³ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

⁴ НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, г. Москва

⁵ МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Исследование технологии изготовления «серпов» из клада Сосновая Маза

Сосново-Мазинский клад был найден в 1901 г. в Хвалынском районе Саратовской области и состоял из серпов, обломков серпов, кинжалов, обломков кинжалов, кельтов, литника и куска металла. В коллекции Государственного Исторического музея (ГИМ) хранится 68 изделий клада. Два серпа и кельт хранятся в Саратовском областном музее краеведения (СОМК), один серп и кинжал находятся в Хвалынском музее.

Исследованием изделий Сосново-Мазинского клада, в разное время занимались Н.А. Аванесова [1991], В.А. Дергачев и В.С. Бочкарев [2002]. Единичные анализы по определению элементного состава металла изделий проводились Д.А. Сабанеевым [А.С., 1909], И.Р. Селимхановым [Черных, 1966]. Наиболее широко элементный состав предметов Сосново-мазинского клада был изучен Е.Н. Черных [1966].

Новый проект по исследованию Сосново-Мазинского клада включает комплекс работ по индивидуальному изучению каждого предмета по разработанному алгоритму: трасологический анализ, определение фазового и элементного состава металла. В данной работе представлены результаты исследования изделий, составляющих основу клада, получивших в литературе особое название – «секачи-косари» [Аванесова, 1991] или «косари-серпы» сосново-мазинского типа [Дергачев, Бочкарев, 2002]. Метрический и трасологический анализ, а также исследование элементного состава было проведено для 42 серпов из коллекции ГИМ и двух серпов из собрания СОМК.

Измерения элементного состава производились методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ЛИА-ИСП-МС) на приборе Elan DRC-e с ПО Elan Version 3.4 Hotfix 1 [Лобода и др., 2018].