

УДК 903.052+ 543.427.4 (395.1)

СОСТАВ ОТХОДОВ БРОНЗОЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЕЛИЗАВЕТОВСКОГО СКИФО-АНТИЧНОГО ГОРОДИЩА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРОАНАЛИЗА

Попов Ю.В., Рылов В.Г.

*Институт наук о Земле Южного федерального университета, Ростов-на-Дону,
e-mail: popov@sfedu.ru*

Изучение отходов металлургического производства Елизаветовского городища в дельте Дона – узлового металлообрабатывающего центра Юго-Восточной Скифии – указывает на то, что в местных ремесленных мастерских проводилась переплавка «черновой меди» и «бронзового лома» с добавлением минералов свинца. Судя по вещественному составу сохранившихся природных минеральных микрофаз, главным источником свинца выступал галенит, связанный с месторождением гидротермального типа. Приведены данные о микроструктуре и составе продуктов почвенной коррозии медьсодержащих компонентов бронз, входящих в состав металлургических «сплесков» из культурного слоя IV в. до н.э.

Ключевые слова: скифы, медь, бронза, цветная металлообработка, Елизаветовское городище.

WASTE COMPOSITION BRONZE CASTING ELIZAVETOVSKOE SKIF-ANCIENT SETTLEMENT BY ELECTRON-PROBE MICROSCOPY AND MICROANALYSIS

Popov Yu.V., Rilov V.G.

*Institute of Earth Sciences, Southern Federal University, Rostov-na-Donu,
e-mail: popov@sfedu.ru*

Study of metallurgical wastes of Elizavetovskoe settlement in the delta of the Don – metalworking center of Southeast Scythia – indicates that the local craft workshops conducted melting «blister copper» and «bronze scrap» with the addition of lead minerals. Judging by the composition of natural mineral microphases remained, the main source of lead was a galena associated with hydrothermal deposit type. The data on the microstructure and composition of soil corrosion products of copper-containing components of bronzes belonging to the metallurgical “drops” in the cultural layer of the IV century BC are presented.

Keywords: Scythians, copper, bronze, color metal working, Elizavetovskiy ancient settlement.

Сведения о вещественном, химическом составе и микроструктуре включений природных минеральных примесей в металлических изделиях и металлургических шлаках являются надежным индикатором местоположения минерально-сырьевой базы древних сообществ [3] и могут служить, наряду с другими данными, информативной основой для реконструкции утраченных технологий металлообработки [7].

Особую роль при этом имеют отходы медеплавильного и бронзолитейного производств, широко представленные многочисленными металлургическими «сплесками», концентрирующими элементы-примеси из исходного минерального сырья и несущими типоморфные генетико-информационные признаки условий термохимического преобразования рудного вещества при его плавлении, кристаллизации и гипергенезе (почвенной коррозии).

Объекты исследований

Объектами исследований послужили металлургические отходы медеплавильного и бронзолитейного производств Елизаве-

товского городища [4], которое принято относить к узловым металлообрабатывающим центрам Юго-Восточной Скифии. Раскопками разных лет здесь установлены многочисленные находки окислившихся «сплесков» меди, металлургических и топливных шлаков (рисунок 1), а также обломки тиглей и воздуходувных сопел печей, фрагменты горнов, литейных форм и т.д., относящиеся к V – первой половине III вв. до н.э. [2]. Многочисленность подобных артефактов свидетельствует о высоком технологическом уровне металлообработки, достигнутом скифскими ремесленниками, еще до прихода на городище греческих колонистов.

Исследованная коллекция металлургических отходов состояла из 19 медеплавильных и бронзолитейных «сплесков» массой от 0.36 до 18.7 г (в среднем 3.9 г), обнаруженных в культурном слое технологического помещения «дома металлурга», датированном первой третью – серединой IV в до н.э. [5]. Большая часть представленных металлургических отходов находилась в «рубашке» из плотного глинисто-песчаного материала, содержащего фрагменты обу-

глившейся камышевой подстилки, сцементированной атакамитовой зеленью (рисунок 1-А). Между каплями металла местами

заклучены частички древесного угля, поровое пространство которого замещено кальцитом и оксидом меди (рисунок 2-А).

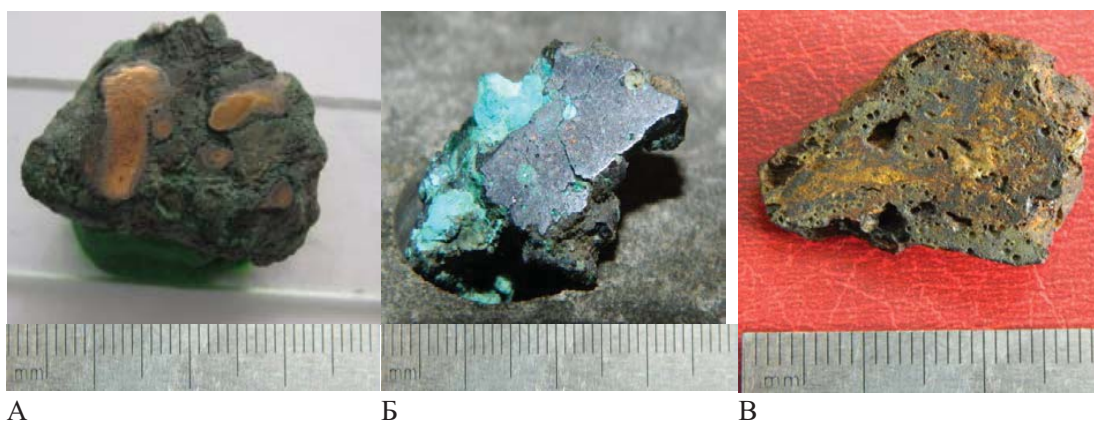


Рис. 1. Полированные анишлифы медных «сплесков» и металлургического шлака из Елизаветовского городища: А – группа каплевидных «сплесков» черновой меди в бурой оторочке из оксида меди (куприта) на обуглившейся камышевой подстилке; Б – «сплеск», сложенный гипегенным монохлоридом меди – нантоцитом (черный матрикс) с новообразованиями атакамита; В – металлургический шлак.

Методы исследований

Работа выполнена в «Центре исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Института наук о Земле Южного федерального университета (ЦКП «ЦИМС» ЮФУ, г. Ростов-на-Дону).

Изучение тонкой структуры вещества металлургических «сплесков» производилось в ориентированных (по срезам минеральных агрегатов) полированных анишлифах, методами оптической и электронно-зондовой микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа VEGA II LMU, оснащенного системой рентгено-флуоресцентного энерго-дисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT и волнового микроанализа INCA WAVE 700. Препараты после тщательной полировки, подвергались специальной ультразвуковой очистке. Режимы измерений при проведении микроанализа выбирались с учетом рекомендаций, изложенных в работах [1, 6].

Изучение валового элементного состава 4 контрольных проб медеплавильных «сплесков» Елизаветовского городища с количественным определением

35 химических элементов (Be, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) произведено В.А. Шишловым и В.Л. Кудряшовым в сертифицированной лаборатории ФГУП «ВСЕГЕИ» (г. Санкт-Петербург) методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELANDrc-e фирмы Percin-Elmer с предварительной лазерной абляцией анализируемого материала.

Результаты исследования и их обсуждение

В составе медеплавильных «сплесков» из дома металлурга Елизаветовского городища, в качестве основных макрокомпонентов, установлены (вес. %): Cu – 96.53, Sn – 1.34, Pb – 1.02, As – 0.37, (Na₂O+Fe₂O₃+SiO₂+P₂O₅+CaO) – 0.12%, что позволяет отнести исследованные отходы металлообработки к мышьяковисто-свинцовой оловянной бронзе.

Таблица 1

Валовой состав металлической фазы бронзолитейного «сплеска» из дома металлурга Елизаветовского городища (определенный методом ICP-MS)

Cu, %	Sn, %	Pb, %	As, %	CaO, %	P ₂ O ₅ , %	SiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Na ₂ O, %
96.53	1.34	1.02	0.37	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01
Ag, г/т	Sb, г/т	Ni, г/т	Zn, г/т	Sr, г/т	Cr, г/т	Se, г/т	Co, г/т	Bi, г/т
984.0	297.0	167.0	95.0	62.4	47.5	33.8	26.4	21.6
Au, г/т	Mo, г/т	Ga, г/т	Hg, г/т	Ba, г/т	Ge, г/т	Rb, г/т	V, г/т	Tl, г/т
8.2	6.9	5.8	2.8	2.5	1.9	1.2	0.22	0.14

Данный вывод хорошо согласуется с результатами частотной обработки данных эмиссионного спектрального анализа 172 бронзовых наконечников стрел, украшений и иных изделий из могильника и раскопов (1977 г.) Елизаветовского городища, свидетельствующими о том, что «79.7% проанализированных изделий были изготовлены из оловянисто-свинцовой бронзы» [2, стр.159].

В качестве микропримесей в пробах металлургических «сплесков» установлены и в разной степени изучены 25 химических элементов-примесей (ЭП): Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U. По отношению к кларку (среднему содержанию в земной коре) перечисленные элементы подразделяются на накапливающиеся (кларк концентрации $K_k > 1$) и на рассеивающиеся в металлической фазе отходов ($K_k < 1$) – все остальные элементы. Большинство ЭП находятся в отходах в околочларковых концентрациях ($K_k \sim 1$), либо вообще фиксируются на уровне порога чувствительности ICP-MS анализа – Mn, Mg, Al, Th, U.

Концентрируются в бронзолитейных отходах – Bi, Mo, Se, Sb, Hg, Ni, Au, Ag, относящиеся по промышленной классификации к редким, цветным и благородным металлам гидротермального происхождения. Установленный для металлургических «сплесков» Елизаветовского городища, геохимический ряд ЭП, в порядке убывающих значений K_k : Ag(14057) – Bi(2400) – Au(2050) – Se(676) – Sb(594) – Hg(34) – Mo(6,3) -Ni(3,0), является типоморфным для теннантит-содержащих медных руд гидротермального типа.

Растровыми электронно-микроскопическими исследованиями установлено зональное строение образцов (рисунок 1-А, 2-Б). Центральные части сохраняют характерный медный цвет, сложены агрегатом микрофаз бронзового состава и монохлорида меди (CuCl), последние выполняют межзерновые пространства и замещают бронзовые фазы (рисунок 2-В). По периферии центральных зон развиты оторочки монохлорида меди, насыщенного многочисленными микро-включениями фаз, содержащих свинец, серебро и олово (рисунок 2-Г). В некоторых образцах участки такого состава, выделяющиеся серым цветом, составляют основной объём (рисунок 1-Б). Внешняя зона сложена преимущественно оксидами и хлоридами меди, содержащими неметаллические частицы (рисунок 2-Б).

Для центральных частей агрегатов ведущими элементами являются Cu (94-97 вес.%), Pb (0,1-0,3%), Sn (0,2-0,4%), As (0,2-1,2%), Fe (~0,2%) (табл. 2, участки 1 и 2). Ассоциирующий с бронзовыми микрофазами монохлорид меди по составу соответствует нантокиту (табл. 2, участок 3), характеризуется тем же, что и для медных фаз, набором элементов-примесей; агрегаты CuCl часто концентрически-зональные, с отчетливым проявлением тонких зон, насыщенных микрофазами соединений свинца, серебра и олова (рисунок 2-Д, Е; табл. 2, участок 4). Периферические части образованы оксидом меди (близким по составу к куприту), ассоциирующим с атакмитом – $Cu_2Cl(OH)_3$ и другими гидроксихлоридами меди.

Таблица 2

Состав минеральных фаз в пробе №3-ЕГ бронзолитейного «сплеска» (в %, вес.) по данным рентгенофлуоресцентного микроанализа (INCA ENERGY 450/XT)

Участок	1	2	3	4	5	6
O	1.96 ±0.1	0.25±0.1	1.99 ±0.2	3.74±0.5	17.89±0.3	0.90 ±0.1
S	-	0.05 ±0.1	-	-	9.06±0.2	12.6±0.2
Cl	-	0.22 ±0.1	33.93±0.3	0.47±0.1	-	-
Fe	0.19 ±0.1	0.17 ±0.1	-	-	-	-
Cu	94.74 ±0.5	96.40± 0.9	61.65±0.5	5.90±0.2	3.78±0.2	-
As	0.43 ±0.1	1.23 ±0.1	0.43 ±0.2	-	-	-
Sn	0.23 ±0.1	0.40 ±0.11	0.23 ±0.19	-	-	-
Pb	0.29 ±0.2	2.10 ±0.5	0.29 ±0.2	0.28±0.2	65.74±0.4	85.51±0.5
Ag	-	-	-	86.73±0.7	-	-
Te	-	-	-	0.30±0.1	-	-
Se	-	-	-	0.38±0.2	-	-
Σ	97.84	100.82	98.52	97.80	96.47	99.01

Примечание. Участки анализа (№№1-6) указаны на рисунке 2.

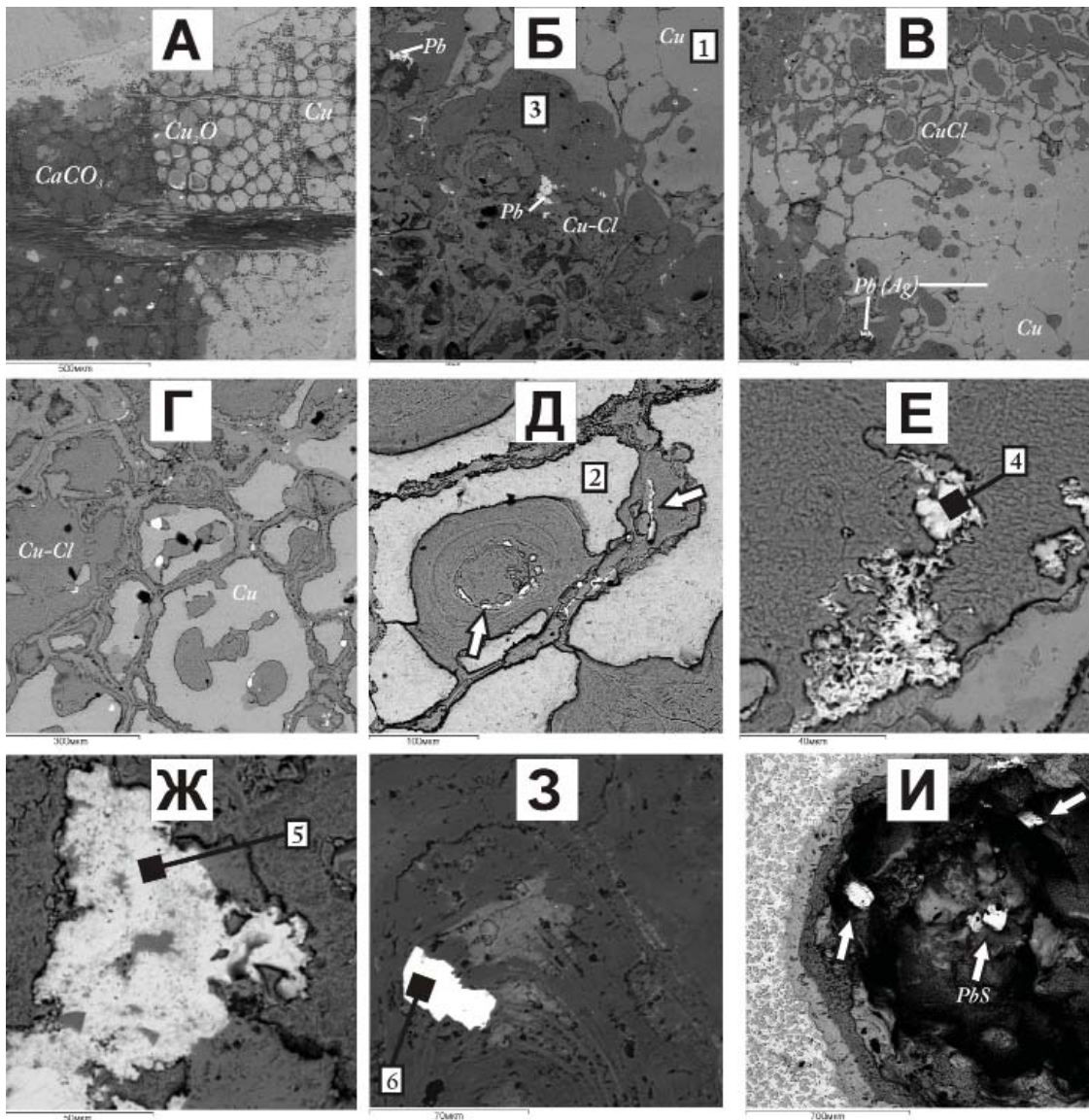


Рис. 2. Микроструктуры и фазовый состав «медных сплесков» из Елизаветовского городища: А – частицы угля, замещенного бронзой, оксидом меди и кальцитом; Б – зональность корродированных агрегатов, В – агрегат бронзы и монохлорида меди в центральной (бронзовой) зоне, Г – коррозионная микроструктура, Д – микрофазы свинца, серебра и олова в концентрически-зональных агрегатах хлоридов меди, Е – микрофазы серебра среди монохлорида меди, Ж – сульфат свинца, З – галенит, дискордантный структуре хлоридов меди, И – кристаллы галенита в микропорах сплава
 Условные обозначения: Cu – бронза, Cu₂O – оксид меди, CaCO₃ – кальцит, Cu-Cl – хлориды меди в целом, CuCl – монохлорид меди, Pb – существенно свинцовые микрофазы, Ag – существенно серебряные микрофазы. Цифрами обозначены участки микроанализа

Следует подчеркнуть присутствие еще одной группы фазовых включений, выделяющихся по размеру, морфологии и химическому составу: такие включения обладают кристаллическими очертаниями, располагаются дискордантно по отношению к вторичным структурам (в частности относительно концентрической зональности агрегатов CuCl – рисунок 2-3) и имеют сходный

с природными минералами состав (табл. 2, участки 5 и 6). Нередко они сохраняются в первичных полостях (рисунок 2-И) По совокупности признаков они уверенно диагностируются как нерасплавленные реликты минерального сырья металлургического производства. Главным образом устанавливается присутствие минералов Pb: его сульфида – галенита – и, возможно, сульфатов,

типичных для зон окисления сульфидных месторождений (типа англезита, чёнита и пр.). Перераспределение элементов в процессе реакции, сопровождающих коррозию бронзы, привело к концентрированию серебра – типичной изоморфной примеси в галените – в форме микрофаз.

Выводы

1. Изучение «медных сплесков» позволяет предполагать, что в мастерских скифского Елизаветовского поселения проводилась переплавка «черновой меди» или «бронзового лома» с добавлением минералов свинца. В состав шихты включали уголь и костные фрагменты промысловых рыб (наблюдаемые как виде фрагментов, так и выявляемые по присутствию фосфора и кальция в составе металлургических отходов).

2. Состав сохранившихся в металле минеральных фаз указывает, что главным источником свинца выступал галенит с примесью серебра. Судя по установленному методами ICP MS составу элементов-примесей в металле «медного сплеска» (Ni, Sr, Bi, Hg и др.), галенит связан с месторождением гидротермального типа.

3. Особенности химического состава бронзы и состав реликтовых (сохранившихся в

процессе плавки) включений природных минералов в медеплавильных и бронзолитейных отходах могут выступать в качестве индикатора минерально-сырьевой базы скифоантических металлообрабатывающих центров Северо-Восточного Приазовья.

Список литературы

1. Бернер А.И., Гимельфарб Ф.А., Ухорская Т.А. Метрологические аспекты рентгено-спектрального микроанализа // Журнал аналитической химии. – 1982. – Т.37. – №2. – С. 338-348.
2. Житников В.Г. О бронзолитейном производстве Елизаветовского городища на Дону // Советская археология. – 1989. – №2. – С.153-168.
3. Зайков В.В., Юминов А.М., Котляров В.А. Микровключения минералов в металлах и шлаках как индикаторы минерально-сырьевой базы древних обществ // Труды II (XVIII) Всеросс. археологического съезда в Суздале. – М.: ИА РАН. – 2008. – Т.1. – С. 403-405.
4. Копылов В.П. Скифы Нижнего Дона и Северо-Восточного Приазовья (Вопросы хронологии и военно-политической истории) // Вестник древней истории. – 2003. – №1. – С. 131-135.
5. Копылов В.П., Рылов В.Г., Коваленко А.Н. Дом металлурга IV в. до н.э. в Елизаветовском городище на Дону // Древности Восточной Европы: сборник научных трудов к 90-летию Б.А. Шрамко. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина. – 2011. – С. 179-187.
6. Павлова Л.А., Павлов С.М., Горюнова О.И.. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ металлических изделий эпохи бронзы // Аналитика и контроль. – 2002. – Т.6. – №4. – С. 360-365.
7. Chernykh E.N. Ancient metallurgy in the USSR. – Cambridge: University press. – 1992. – 335 P.