

УДК 669+902.01

к.г.н. Шубин Ю.П.

(ДонГТУ, г. Алчевск, ЛНР, shubin205@yandex.ru)

## К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ЭПОХИ ЭНЕОЛИТА-БРОНЗЫ ДНЕПРО-ДОНСКОГО РЕГИОНА

*Химический состав металлических изделий на протяжении палеометаллической эпохи изменялся. Источниковая база, насчитывающая более 250 анализов химического состава металлических изделий, происходящих из Днепровско-Донского региона, позволила сделать ряд выводов. Известно, что металлические изделия эволюционировали от меди до мышьяковистой и оловянистой бронзы. Медный состав металлических слитков при наличии изделий из мышьяковой и оловянной бронзы свидетельствует об искусственном введении бронзообразующих примесей в металл для придания ему необходимых свойств. Оружие характеризуется наиболее высоким содержанием примесей олова и мышьяка. Аномально высокие содержания мышьяка в украшениях (до 24%) придавали украшениям вид, имитирующий серебро. Такая технология изготовления металла, а также летучесть мышьяка не позволяют выполнить увязку изделий из металла к сырьевой базе на основе их химического состава.*

**Ключевые слова:** *бронзообразующие примеси, мышьяк, олово, металлические изделия, функциональное назначение.*

В настоящее время создана значительная источниковая база по химическому составу металлических изделий эпохи палеометалла – от энеолита до поздней бронзы Днепро-Донского региона. Известно, что химический состав древнего металла определяется вещественным составом руд, а также легирующих добавок, искусственно вводимых в металл для придания ожидаемых свойств.

Результаты экспериментальных выплавки медных руд Картамышского рудопроявления Бахмутской котловины Донбасса, относящихся к формации медистых песчаников, активно разрабатываемые в эпоху поздней бронзы, показали, что их результатом является медь [1]. Содержания бронзообразующих элементов в последней не достигает минимально необходимого количества 0,45% [2]. Следовательно, мышьяковистая бронза, представленная в составе металлических изделий, в том числе и Картамышского археологического микрорайона [3], является результатом искусственного введения бронзообразующих

примесей. С. А. Григорьев считает, что резкий спад мышьяковистости металла на основе меди обусловлен повышенной температурой выплавки кислых руд на основе кварцевого песчаника, способствующей удалению мышьяка из руды в газообразном виде [4]. На ранних этапах палеометаллической эпохи: преимущественно ранней и средней бронзы, повышенную мышьяковистость бронзы исследователь связывает с легкоплавкостью руд других генетических типов, связанных с повышенной железистостью вмещающих горных пород (базальты, дуниты, серпентиниты). Таким образом, становится понятным, что исходный состав руд влияет на состав полученного металла, передавая ему весь спектр содержащихся химических элементов, а также на температуру и длительность металлургического передела, что приводит к интенсивному удалению легколетучих компонентов, таких как мышьяк [4]. Ранее нами было замечено, что в процессе остывания расплавленного металла, в его объеме происходит процесс страти-

фикации вещества на макроуровне (включения инородных фаз) и на микроуровне (изоморфные смеси и интерметаллические соединения) [5]. Содержания бронзообразующих элементов в полученных нами экспериментальных слитках стратиграфически различались в сотни и даже в тысячи раз. Так, технология легирования оловом в эпоху поздней бронзы наложила свой отпечаток на состав оловянистой бронзы, привнося вместе с оловом сопутствующие химические элементы. Изучая проблему химического состава древнего металла нельзя обойти вниманием необходимость учёта переплавки металлического лома (скрапа) отслуживших металлических изделий. Разумеется, что все эти особенности необходимо учитывать при анализе химического состава металлических изделий разных исторических эпох.

При характеристике химического состава металла эпохи энеолит-бронза Днепродонского региона нами отмечены значимые содержания бронзообразующих примесей ( $>0,4\%$ ), а также повышенные содержания (от  $0,01\%$ ) типоморфных примесей, в большинстве случаев отражающие особенности химического состава исходных руд. Так, в последнее время появляются публикации, в которых акцентируется внимание на повышенном содержании хлора в металлических изделиях. Как нам представляется, выявленная тенденция связана с пространственно-генетической связью месторождений медных руд формации медистых песчаников и месторождений каменной соли [6]. В этой связи повышенное содержание хлора в металле можно считать типоморфным химическим элементом меднорудных объектов, относящихся к формации медистых песчаников.

Анализ результатов спектральных анализов металлических изделий эпохи энеолита Днепровско-Донского региона позволил проследить некоторые тенденции. Для эпохи раннего энеолита характерна преимущественно принадлежность всех изделий к группе химически чистой меди. В

эпоху позднего энеолита появляются и металлические изделия, изготовленные из мышьяковистой бронзы. Содержание мышьяка в среднем  $0,58\%$ , никеля –  $0,19\%$ , свинца –  $0,01\%$ , серебра –  $0,05\%$ . Повышенное содержание никеля характерно для ультраосновных комплексов магматических горных пород, с которыми вероятно и связаны пространственно-генетически меднорудные объекты, которые разрабатывались в энеолите. В металлических изделиях ранней бронзы ямной КИО (12 спектральных анализов) отмечены бронзообразующие содержания мышьяка (среднее  $1,83\%$ ). Для металлических изделий эпохи средней бронзы (катакомбная КИО, 34 анализа) характерно повышенное содержание мышьяка  $0,3\%$ , свинца  $0,1\%$ , серебра  $0,03\%$ , олова  $0,06\%$  и сурьмы  $0,02\%$ , что существенно отличается от предыдущего комплекса примесей. Появление олова может свидетельствовать о повышении кислотности рудообразующих комплексов горных пород. В эпоху поздней бронзы (срубная КИО, 179 анализов) отмечается резко повышенное содержание олова  $2,3\%$ , сурьмы  $0,47\%$ , мышьяка  $0,47\%$ , железа  $0,5\%$ , никеля  $0,1\%$ , серебра  $0,02\%$ . Искусственное добавление олова вынуждает более детально рассматривать содержания других примесей в связи с нарушением примесного состава металла. Повышенное содержание мышьяка, не характерное для медных руд формации медистых песчаников наводит на мысль об искусственном введении этого элемента в металл, подобно олову. В металлических изделиях из погребений срубной КИО повышенное содержание олова составило в среднем  $2\%$ . В изделиях из погребений катакомбной КИО фиксируется аналогичный уровень содержания примесных элементов. Различия, как количественные, так и качественные в содержаниях бронзообразующих примесей изделий, происходящих из бытовых памятников, а также из погребений, возможно связано со специальным изготовлением

металлических изделий, как для бытовых нужд, так и для погребальных целей.

В настоящее время мы располагаем исключительно данными химического состава слитков эпохи поздней бронзы. Слитки меди эпохи энеолит - средняя бронза на территории Днепро-Донского региона практически не известны. Химический состав всех металлических слитков эпохи поздней бронзы позволяет отнести их к меди. При разнообразии химического состава металлических изделий, это наводит на мысль об искусственном введении в дальнейшем легирующих примесей для получения бронз необходимого качества. Последнее практически сводит на нет возможность увязки металла к сырьевой базе. При этом повышенное содержание примесных химических элементов может служить типоморфным признаком принадлежности меднорудного сырья к определённым формационным типам, что существенно сужает спектр поиска источника меднорудного сырья для древнего металлопроизводства. Так, в слитках меди эпохи энеолита среднее содержание железа составило 0,3%, марганца 0,017%, серебра 0,02%. Для эпохи поздней бронзы (срубная КИО) отмечаются средние содержания свинца и мышьяка 0,04%, а сурьмы 0,09%. Поэтому для решения вопросов увязки палеометалла к сырьевой базе на основе особенностей химического состава палеометалла, следует использовать данные по химическому составу металлических слитков.

Рассмотрение химического состава металла Днепро-Донского региона весьма интересно в ретроспективе. Важно также его рассмотрение по группам, в зависимости от функционального назначения изделий (табл. 1).

Изучение химического состава металлических украшений эпохи палеометалла исследуемого региона показало, что в эпоху энеолита данная группа изделий представлена в основном медью, в эпоху ранней (ямная КИО) и средней (катакомбная

КИО) бронзы преимущественно мышьяковистой бронзой (до 3,5% мышьяка для ранней бронзы, до 16% - средней бронзы), а в эпоху поздней бронзы – оловянистой бронзой (до 0,47%).

Сплав, в составе которого присутствует высокое содержание мышьяка внешне напоминает серебро, поскольку серебро в древности ценилось намного выше, чем медь, не вызывает удивление её высокое содержание в украшениях.

Орудия энеолита (долота и шилья) представлены мышьяковистой бронзой (содержания мышьяка 0,55-1,2%). Орудия ямной КИО (шилья) представлены мышьяковистой бронзой (содержания мышьяка 0,4-0,7%). Орудия/оружие катакомбной КИО (шилья, топоры) представлены мышьяковистой бронзой (содержания мышьяка 1,9-2,7%). Орудия/оружие катакомбной КИО (ножи) представлены мышьяковистой бронзой (содержания мышьяка в среднем 4,5%).

Наибольшего расцвета бронзолитейное производство достигает в эпоху поздней бронзы (срубная КИО). В это время, несмотря на бедный металлческими изделиями погребальный инвентарь, отмечается расширение номенклатуры бронзовых изделий разного функционального назначения, что и позволяет проследить связь между химическим составом металла и конкретным видом изделий. Обобщение по химическому составу оружия (кельты, наконечники копий, стрел, бритвы) эпохи поздней бронзы (бережновско-маёвская срубная КИО) показало среднее содержания олова - 6,2%, мышьяка – 0,5%. В химическом составе орудий (шило, тесло, долото) содержания олова – 1,3%, украшений – 0,47%. Известно, что прочностные свойства оловянистой бронзы нарастают до достижения 25% олова в бронзе, поэтому оружие, требующее максимальных прочностных характеристик максимально легировано, тогда как украшения – минимально, причём среднее содержание олова соответствует минимально необходимому содержанию олова в бронзе (табл. 2).

## МЕТАЛЛУРГИЯ

Общий анализ химического состава изделий из бронзы разного функционального назначения эпохи поздней бронзы Днепро-Донского региона (наконечники стрел, топоры, долота, шилья, иглы, бусы, подвески и т. д.) позволил сделать вывод о том, что каждый тип изделия характеризуется своим спектром и концентрацией легирующих добавок, вводимых для придания необходимых прочностных свойств металлическим изделиям разного функционального назначения. Такая связь и взаимообусловленность как раз и может объяснить вариации состава и содержаний бронзообразующих примесей. Содержания мышьяка в разных изделиях разное, что также свидетельствует об изготовлении специальных сортов бронзы. Так, ножи ямной КИО, а также ножи, топоры катакомбной КИО изготовлены преимущественно из мышьяковистых бронз (первые проценты мышьяка), очевидно для придания требуемой повышенной твёрдости изделиям. В эпоху поздней бронзы олово также вводилось в сплав искусственно, что подтверждается практически полным его отсутствием в исходных рудах, так как медь и олово концентрируются в различных гео-

химических условиях [6]. Более выразительное распределение искусственно привнесённых примесных элементов наблюдается в эпоху поздней бронзы в металлических изделиях срубной КИО. В ножах содержания олова достигают 25%, в кинжалах и топорах – до 10%, серпах – до 20%, наконечниках копий – до 20%, стрелах – до 7,5%, шильях – до 7%, иглах – до 5% (табл. 1). Твёрдость оловянистых бронз возрастает при содержании олова от 5 до 25%, затем резко уменьшается [2].

Таким образом, от энеолита к поздней бронзе отмечена смена химического состава металлических изделий от меди, через мышьяковистую бронзу до оловянно-мышьяковой бронзы, отражая технологические традиции изготовления металла разных исторических эпох. В эпоху поздней бронзы (срубная КИО) отмечено значительное увеличение номенклатуры металлических изделий разного функционального назначения. Последнее позволило установить связь и взаимообусловленность между химическим составом металлических изделий и их функциональным назначением.

Таблица 1 – Средние содержания бронзообразующих примесей (вес.%) в металлических изделиях разного функционального назначения (данные лаборатории ИА РАН, спектральный анализ)

Предмет	Количество предметов	Sn	As	Sb	Pb	Zn	Ni
Бусины*	2	-	3,00	-	-	-	-
Подвеска (тип 1)**	1	-	16,20	-	-	-	-
Подвеска (тип 2)***	1	0,3	0,25	0,04	0,05	-	-
Шило (тип 1)**	3	-	2,7	0,05	-	-	-
Шило (тип 2)***	1	1,3	0,65	0,07	0,04	-	0,50
Игла***	3	0,1	0,55	-	0,05	-	-
Топор**	6	-	1,90	-	-	-	-
Серп***	2	6,0	0,01	1,5	0,3	-	-
Тесло***	2	3,5	0,57	0,01	0,05	-	-
Нож***	3	2,0	0,08	0,04	-	0,03	-
Наконечник копья***	1	2,5	0,20	0,15	-	-	-
Наконечник стрелы***	3	4,0	1,0	0,06	-	-	0,05
Бритва***	2	6,5	0,2	-	-	-	-
Кельт***	4	8,3	1,37	0,10	0,06	-	-

Примечание: мышьяковистый тип бронзы – ямная\* и катакомбная\*\* КИО, оловянистый и оловянисто-мышьяковистый – срубная\*\*\* КИО.

**МЕТАЛЛУРГИЯ**

Таблица 2 – Средние содержания химических элементов в металлических изделиях покладам разного функционального назначения эпохи поздней бронзы (срубная КИО)

Тип изделия по функциональному назначению	Sn	As	Sb	Ag	Pb	Fe
Оружие	6,2	0,5	0,05	0,03	-	0,1
Орудия	1,3	0,23	0,035	0,04	0,04	-
Украшения	0,47	0,20	0,06	0,01	0,03	0,21
Слитки	0,0015	0,01	0,035	0,003	0,015	0,06

**Библиографический список**

1. Бровендер Ю. М. К вопросу о закономерностях перераспределения химических элементов в процессе металлургического передела медных руд в эпоху бронзы / Ю. М. Бровендер, Ю. П. Шубин // Проблемы гірничої археології (матеріали VII міжнародного Картамиського польового археологічного семінару). — Алчевск, 2009. — С. 90-96.
2. Справочник метал листа. Т2 / [ред. А.Г. Рахитада и В.А. Брострема]. — М.: Машиностроение, 1976.
3. Бровендер Ю. М. Металл с поселения срубной общности Червоне озеро 3 в Центральном Донбассе / Ю. М. Бровендер, О. А. Коваленко // Проблемы археології Подніпров'я. — Дніпропетровськ: ДНУ, 2009. — С. 75-79.
4. Григорьев С. А. Проблемы изучения древних металлургических шлаков Северной Евразии / С. А. Григорьев // Геоархеология и археологическая минералогия, 2014. — Миасс, 2014. — С. 1-4.
5. Шубин Ю. П. Распределение элементов-примесей в процессе выплавки меди / Ю. П. Шубин, Ю. М. Бровендер // Сб. науч. тр. ДонГТУ. — Алчевск, 2014. — Вып. 1 (42). — С. 107-111.
6. Кисляков Я. М. Гидрогенное рудообразование / Я. М. Кисляков, В. Н. Щеточкин. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. — 608 с.

**Рекомендована к печати д.т.н., проф. ДонГТУ Новохатским А.М., к.т.н., доц. ДНТУ Корицким Г.Г.**

**к.г.н. Ю.П. Шубін (ДонДТУ, м. Алчевськ, ЛНР, shubin205@yandex.ru)**

**ДО ПИТАННЯ ПРО ХІМІЧНИЙ СКЛАД МЕТАЛЕВИХ ВИРОБІВ ДОБИ НЕОЛІТА-БРОНЗИ ДНІПРО-ДОНСЬКОГО РЕГІОНУ**

Хімічний склад металевих виробів на протязі доби палеометалу змінювався. Джерела налічують понад 250 аналізів хімічного складу металевих виробів, які походять з Дніпровсько-Донецького регіону дозволили зробити висновки. Відомо, що металеві вироби еволюціонували від міді до миш'якості і олов'янистої бронзи. Мідний склад металевих злиwkів при наявності виробів з миш'якової і олов'яної бронзи свідчить про штучне введення бронзоутворюючих домішок у метал для набуття ним необхідних властивостей. Зброя характеризується найбільш високим вмістом домішок олова і миш'яку. Аномально високий вміст домішок миш'яку у прикрасах (до 24%) був для набуття металом зовнішнього вигляду, який імітує срібло. Така технологія виробництва металу, а також легкість миш'яку, не дозволяють виконувати прив'язку металу до сировинної бази на основі його хімічного складу.

**Ключові слова:** бронзоутворюючі домішки, миш'як, олово, металеві вироби, функціональне призначення.

**Phd Shubin Y.P.** (*DonSTU, Alchevsk, LPR, shubin205@yandex.ru*)

**ON THE PROBLEM OF CHEMICAL COMPOSITION OF METAL GOODS OF DNEPRO-DON AREA DATED TO THE COOPER-BRONZE AGE**

*Chemical composition of metal goods during the paleometal age was changing. Source base which contains 250 chemical analyses of metal goods originated from Dnepro-Don area has allowed to make some conclusions. One knows that metal goods evolved from a cooper to arsenious and tin bronze. Cooper content in metal goods' samples made from arsenious and tin bronze witnesses on putting bronze-forming components into a metal to impart the required properties to it. Armor is characterized with the highest content of tin and arsenic admixtures. Abnormally high arsenic content in ornaments (up to 24%) made them look like silver. Such a technology as well as arsenic volatility does not allow finding a connection between metal goods and source base using their chemical composition.*

**Key words:** *bronze-forming components, arsenic, tin, metal goods, functional purpose.*