

902.6

~~С 23.~~

63.3(0/5)

И. Р. СЕЛИМХАНОВ

РАЗГАДАННЫЕ СЕКРЕТЫ ДРЕВНЕЙ БРОНЗЫ



ЛИСТОК СРОКА ВОЗВРАТА

КНИГА ДОЛЖНА БЫТЬ
ВОЗВРАЩЕНА НЕ ПОЗЖЕ
УКАЗАННОГО ЗДЕСЬ СРОКА

Колич. пред. выдач _____

17/11-70 27.

✓

469

902.6

С 29.

И. Р. СЕЛИМХАНОВ

63.362

РАЗГАДАННЫЕ СЕКРЕТЫ ДРЕВНЕЙ БРОНЗЫ

~~24737.~~

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1970



Секреты получения древней стали, древней бронзы, искусство древних металлургов на Кавказе давно волновали многих исследователей. И вот, наконец, разгадана эта тайна. В этой книге рассказывается о способах производства бронзы в древности, о районах добычи сырья, химическом составе древних изделий из бронзы и способах плавки, позволявших достигать высокого качества металлов

Книга рассчитана на самый широкий круг читателей — от учащихся и студентов до специалистов-археологов и этнографов.

Ответственный редактор
доктор технических наук, профессор
В. А. ПАЗУХИН

ВМЕСТО ПРЕДИСЛОВИЯ

Металл и металлургия занимали и занимают в жизни человечества особое место. Первые следы металла и металлургического производства археологи застают в памятниках глубочайшей древности, восходящих еще к VII тысячелетию до нашей эры и связанных с появлением первых огромных и еще неолитических по своему хозяйству поселков типа Чатал-Уйюк в Анатолии и др.

Конечно, роль металла в повседневной жизни древнего человека была несравнима с той, которую играет он сегодня. От первых примитивных медных и очень дорогих тогда проколовечек и подвесочек, бывших первыми свидетельствами металлургического производства на Земле, металлургия прошла путь до широкого распространения самых разнообразных бронз: сплавов меди с мышьяком, оловом, сурьмой, свинцом. То была первая вежа эпохи металлов, в которую вступил человек. С этим этапом связываются и первые крупнейшие социальные шаги общества: разрушение замкнутости неолитических общин, возникновение рабовладельческих государств в некоторых областях Старого Света.

Затем последовало открытие железа и стали. Черный металл невиданно революционизировал древнее производство, что в свою очередь резко ускорило и экономическое, и социальное развитие общества. В это время процесс разложения первобытнообщинного строя затронул Среднюю и Северную Европу, многие области Азии. Металлургия железа, орудия и оружие из железа были одной из важных предпосылок создания первых империй типа ассирийской, персидской, а затем и римской.

Значение металла в жизни человеческого общества было оценено очень давно. Металл даже стал своеобразным определителем исторических эпох. По этой причине металл, металлургические предметы древнейших и древних эпох в течение последних двух-трех веков внимательно изучаются археологами и историками древности. Однако самые обширные по охвату и глубокие по содержанию работы приходится на последние десятилетия.

Если раньше археологам приходилось преимущественно обращать внимание на форму предмета и на основании этого делать заключения не только о времени изготовления предмета, но даже о приемах его изготовления, особенностях металла или сплава и его рудном источнике, то теперь арсенал методов исследования древней металлургии чрезвычайно расширился. Типологический метод, с помощью которого исследовались формы предметов, остался. Но он дополнился химическим, спектральным и металлографическим методами анализа. Эти методы, заимствованные археологией из некоторых естественных наук, расширили кругозор исследователя первобытной техники. С их помощью были открыты новые виды древних сплавов, рудные источники древнейшего металла, интереснейшие приемы изготовления металлических предметов. Наметились новые, неизвестные ранее закономерности развития металлургии в отдаленные эпохи в разных областях Европы и Африки.

Автор этой книги, доктор химических наук И. Р. Селимханов, уже длительное время изучает историю древнейшей металлургии Кавказа, возглавляя лабораторию археологической технологии Института истории АН АзССР в Баку. Поэтому не случайно, что свой рассказ он сосредоточил главным образом на истории употребления меди и медных сплавов на территории Кавказа и некоторых сопряженных с ним областей. Этот рассказ ведется по двум основным линиям: 1) развитие химико-аналитических исследований в приложении к археологическому металлу и 2) история развития металлургических знаний на Кавказе и Ближнем Востоке в древности.

Эти линии тесно связаны между собой, ведь с усовершенствованием химико-спектральных методов исследования вскрывались все новые и новые закономерности, разгадывались секреты древних мастеров; рассказ об истории развития древней металлургии становился в связи с этим все полнее и интереснее. Вот почему книгу «Разгаданные секреты древней бронзы» можно было бы назвать еще и так: «Современная химия и древнейший металл».

Поистине переворот в деле изучения первобытной металлургии произвел спектральный анализ. С его применением связано множество неожиданных открытий и интересных наблюдений: широкое распространение искусственных медно-мышьяковых сплавов в очень глубокой древности.

сти, сложные трех-, четырех- и даже пятикомпонентные сплавы на медной основе во II тысячелетии до нашей эры. Всего даже не перечислишь. Об этом и еще ряде вопросов пойдет речь в книге И. Р. Селимханова. Здесь и загадочные страницы истории олова, мышьяка, и непонятные пока вопросы, связанные с наличием больших концентраций никеля в древних бронзах.

Далеко не все бесспорно в этой книге, не все вопросы затронуты с достаточной полнотой. Но рассказ этот поможет познакомиться с новыми открытиями и наблюдениями в области металлургии, отделенной от нас тысячами лет.

*Доктор технических наук, профессор В. А. Пазухин,
кандидат исторических наук Е. Н. Черных*

ВВЕДЕНИЕ

Археологи, раскапывая памятники древней материальной культуры, находят в них металлические предметы. Возраст древнейших из них, обнаруженных до настоящего времени, составляет около 10 000 лет! На Кавказе, металлургию которого мы избрали темой рассказа, столь древние обработанные человеком металлы еще не найдены; возраст самых ранних изделий здесь составляет около 6500 лет. В большинстве районов Земли металл появился у человека вскоре после перехода к скотоводческому и земледельческому хозяйству.

Открытие металла в древности и его выплавка сыграли в истории материальной культуры человечества революционную роль. Из металла начали изготавливать различные предметы — орудия труда и оружие, которые по своему качеству оказались значительно лучше, чем изготовленные из камня, вулканического стекла — обсидиана, костей и других неметаллических материалов. Все они постепенно вытеснялись изделиями из металла.

В зарождении и развитии первобытной металлургии одним из решающих факторов являлось наличие местного сырья — руд, а также древесного топлива.

Одним из таких районов, обильных медными рудами, были горы Кавказа, особенно Закавказья. Там в настоящее время известно более четырехсот месторождений меди, разрабатывавшихся в средневековое время и раньше.

Однако в ряде случаев металлургия могла развиваться и в тех районах, в которых нет собственных руд или же те были маломощными. Например, на территории Ирака в Южной Месопотамии за 3000 лет до нашей эры существовала высокоразвитая для того времени металлургия меди и бронзы, а местные рудные ресурсы там вовсе отсутствовали. На территории древней Ассирии встречаются только маломощные рудные месторождения, которые не могли обеспечить потребности тамошних плавильщиков.

Откуда же древние плавильщики в Месопотамии получали металлические руды или готовый металл? Очевид-

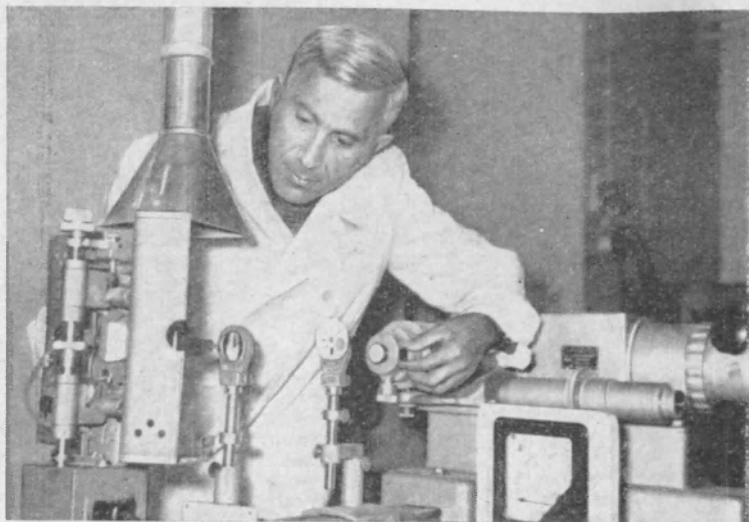
но, из соседних или близлежащих районов, где имелись богатые месторождения руд, в том числе с Кавказа.

Металл в древности представлял собой ценность и поэтому отдельные предметы и даже металлические слитки служили долгое время эквивалентом обмена — они выполняли роль денег при торговле. Потребность в металлах вызвала торговый обмен между далеко отстоящими друг от друга странами. Если в эпоху до металла средством обмена служили крупный и мелкий рогатый скот, изделия из камня, керамика, то с появлением металла и развитием торговых связей в качестве всеобщего эквивалента выступают золотые, серебряные, бронзовые, медные, свинцовые и другие изделия.

Например, на основании изучения древних архивов ассирийских колоний было установлено, что уже в III тысячелетии до н. э. в Передней Азии существовала развитая торговля, в которой роль денег выполняли металлы. Однако, кроме обмена, существовал еще и захват металла во время войн. Металл мигрировал иногда на весьма далекие расстояния от места его первоначального производства. Поэтому, зная источники происхождения металлических предметов и пути их передвижения, можно с большими основаниями разрабатывать вопросы происхождения родственных культур, миграции этнических групп, характер торговых связей и т. д.

Исследование металлических находок также поможет археологу правильно установить, к какой эпохе должен быть отнесен памятник древней культуры, в котором они были им найдены. А историк-техник на основании данных химического состава установит, к какому уровню технологии металла его следует отнести, например, к эпохе ли использования чистой меди или же к эпохе приготовления ее сплавов — бронзовому веку.

Как изготовлял человек металлические изделия в столь древние времена? Из каких металлов? Как он впервые познакомился с практическим применением металла? Какими способами он мог тогда получать плавкой руд столь качественные металлы? Когда и где впервые зародилась и начала развиваться первобытная металлургия? Действительно ли древняя бронза представляет собой обычный сплав меди с оловом, как это нередко считают до настоящего времени? Немало вопросов возникает также и в связи с историей использования человеком в древнейшие



Р и с. 1.

Исследователь в лаборатории спектрального анализа Института истории Академии наук Азербайджанской ССР

времена олова. Откуда, например, человек брал олово или оловянную руду, месторождения которой в мире редки, а на Кавказе промышленные оловянные разработки никогда не существовали? Все эти вопросы мы постараемся осветить в нашей книге.

В археологических исследованиях все большее значение приобретают методы точных наук. Еще в прошлых столетиях на помощь археологам пришли химики, которые установили, что древние металлические предметы в большинстве были сделаны из бронзы, т. е. из сплава меди с оловом, или, как иногда говорят, из «классической бронзы»; часть из них представляла собой медь с небольшими примесями других металлов. Позже выяснилось, что бронза иногда вовсе не содержит олова, а в отдельных случаях медь обладает физическими свойствами, вовсе не характерными для чистой меди: например, у нее была малая, не присущая меди пластичность, а по твердости она напоминала бронзу.

Чтобы раскрыть секреты древних металлов, часто по внешнему виду называемых археологами «бронзой», понадобилось их изучение с применением новейших физико-химических методов исследования. В этом приняли участие не только химики, но и физики, геохимики, металлурги, металловеды и другие специалисты. Началось активное содружество естественных и гуманитарных наук, которое открыло новые возможности в широком познании древнего металла. Таким образом, удалось раскрыть часть загадок древней бронзы.

Очень интересны результаты исследований древних бронз, проведенные учеными Советского Союза, где созданы специальные лаборатории, занимающиеся всесторонним изучением древних металлов с помощью различных методов химического и спектрального анализов.

Особенно большие успехи были достигнуты при изучении древнейшей металлургии Кавказа, который был тесно связан со многими важнейшими историческими областями Старого Света. Именно поэтому кавказская металлургия и была избрана в качестве основного объекта нашего изложения, тем более, что ее изучению автор посвятил многие годы.

Глава первая

ЧЕЛОВЕК ПОЗНАЕТ МЕТАЛЛЫ

Начнем наше изложение с интересного вопроса, когда и какие металлы появились в быту у человека в древности? На него не всегда могут ответить и археологи, и историки-техники. Последнее объясняется тем, что схема начальных этапов овладения человеком металлами была составлена, исходя из немногих и не всегда полноценных химических анализов древних металлических предметов. Поэтому эти выводы нуждаются в серьезных поправках. К тому же за последнее десятилетие при археологических раскопках на Кавказе, а также на Ближнем и Среднем Востоке было добыто много предметов. Исследования этих предметов современными методами анализа существенно изменили былые представления о зарождении и начале развития древней металлургии в этих местах. Уточнение возраста многих археологических памятников существенно отразилось и на представлениях о начале появления обработанного металла.

На Кавказе, например, в течение длительного времени считалось, что древнейшие металлические предметы найдены в памятниках III и даже III—II тысячелетий до н. э. Но сравнительно недавно археологи нашли в Азербайджане металлические предметы, датированные IV тысячелетием до н. э. А в последние годы археологи нашли три металлических предмета в поселении Техута близ Эчмиадзина в Армении, возраст этого поселения, как утверждают армянские археологи, лежит в пределах 6000—6500 лет, т. е. оно относится к концу V — началу IV тыс. до н. э.!

В течение длительного времени существовало мнение, что медные и серебряные изделия из поселения Тепе-Сиаляк в Иране, датированного 4500—4000 гг. до н. э., являлись наиболее древними в Старом Свете. Но не так давно в слоях неолитического поселения Чатал-Уйюк на плоскогорье Конья археологами были найдены бусины,



Рис. 2.

Карта распространения некоторых древнейших находок металлических предметов (VII—IV тыс. до н. э.)

колечки и привески из меди и свинца, датированные второй половиной VII тысячелетия до н. э. Археологические раскопки показали ограниченное использование в быту населения этого периода керамических изделий; основным материалом для приготовления утвари тогда служило дерево, употреблялись и плетеные изделия, а также орудия труда из вулканического стекла — обсидиана. В одном из жилищ этого поселения обнаружили и шлак, происходящий от плавки медной руды. Значит, уже в VII тысячелетии до н. э. в Анатолии существовала примитивная металлургия меди.

В 1964 г. в октябрьском номере газеты «Нью-Йорк Таймс» появилось сенсационное сообщение о находке одного металлического предмета в долине Шанидар (Северный Ирак). Он представлял собой привеску овальной формы и был обнаружен в погребении, возраст которого, определенный радиоуглеродным методом, оказался равным около 10 500 лет! Но на XII Международном конгрессе доисторических и протоисторических наук в Праге американский археолог Р. Д. Брейдвуд признал, что эта древнейшая поделка оказалась изготовленной не из металла, а из медного минерала малахита.

По имеющимся последним данным, наиболее древние обработанные металлы найдены во время археологических раскопок в Анатолии экспедицией под руководством про-

фессора Х. Чамбел (Турция) и Р. Д. Брейдвуда. Во время раскопок холма Чайону-Тепеши в 5 км юго-западнее города Эргани, в слоях 4—5 этого памятника, возраст которых был определен радиоуглеродным методом в 8790 ± 250 лет, 8750 ± 250 лет и 9200 ± 60 лет, были найдены медные бусы, одно четырехгранное шило и провололочные булавки с одним заостренным концом.

Самородная медь и первое знакомство человека с металлом

Согласно мнению большинства исследователей, первое знакомство человека с металлом произошло, вероятно, во время поиска нужных ему пород камня для изготовления орудий. Тогда-то и натолкнулся он на самородки меди, принимая их сначала за обычные камни. Считают, что при механической обработке самородков меди человек не мог не обратить внимания, что в местах удара они не оббиваются, как обычные камни, на них образуются лишь вмятины и не получается никаких отщепов. Наблюдение за изменением форм самородной меди под ударами и натолкнуло человека на мысль использовать ее в быту для изготовления (ковкой вхолостую) мелких предметов украшения. А позднее в некоторых местах из самородной меди делали примитивные орудия труда и оружие, подобные каменным. Некоторые считают, что человек, используя свой весьма ограниченный технический опыт, накопленный в течение всего периода каменного века, отбирал лишь мелкие самородки и холодной ковкой придавал им форму крючков, булавок, шильев, бусин и т. п. Например, лабораторные опыты показали, что куски самородной меди из Ирана и США толщиной в 5 мм путем ихковки вхолостую без последовательного обжига доводились до толщины в 0,2 мм. Другие образцы самородков толщиной около 5 см холодной расковкой доведены до пластинок толщиной в 5 мм, из которых путем обертывания их вокруг стержня делались цилиндрические бусины. Большие предметы ковкой вхолостую без отжига мастер изготавливать не мог.

Самородная медь встречается во многих местах земного шара. Например, на Урале, в Сибири, на Алтае, в Словакии, США, Мексике, Боливии и т. д.



Р и с. 3.
Место выплавки бронзы на поселении III тыс. до н. э. Бабадервиш
Казахского р-на Азербайджанской ССР (вверху). Археологи за
расчисткой места выплавки бронзы (внизу)



Р и с. 4.

Карта находок оловянных предметов на Кавказе

Можно сказать, что самородная медь является прекрасной медной рудой, но она обычно встречается в месторождениях в небольших количествах. Правда, в отдельных местах обнаружены ее огромные скопления, например, у Верхнего озера в США, в Боливии, в Индии и др. Поэтому самородная медь еще в прошлом веке составляла заметную часть мировой добычи меди.

Самородную медь еще и сейчас иногда обнаруживают на поверхности, а в далеком прошлом таких находок, очевидно, было значительно больше, чем теперь. Часто самородки меди покрыты ярко-зелеными налетами малахита или голубоватого азурита, привлекательными для человека. Большей же частью самородная медь сосредоточивалась в верхних горизонтах медных месторождений вместе с окисленными минералами меди, почему она и вырабатывалась даже древними рудокопами. Самородную медь находят и при современных геологических разведках в глубинных горизонтах, в так называемой зоне цементации месторождений.

В настоящее время на Кавказе богатых залежей самородной меди нет. Но, может быть, они существовали

Таблица 1

Химический состав самородной меди (%)

Место находки	Олово	Свинец	Цинк	Мышьяк	Сурьма	Серебро	Золото	Висмут	Никель	Кобальт	Железо
Кедабек Азерб. ССР	0	0	0	0	0	0,0005	0	0	0,001	0	0,05
	0	0	0	0	0	0,0005	0	0	0,001	0	0,1
	0,003	0	0	0	0	0,018	0,001	0	0,02	0	0,01
	0,001	0	0,05	0	0	0	0	0	0,004	0	0,1
	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0,05
Тива Азерб. ССР	0,001	0	0	0	0	0,012	0	0	0,003	0	0,1
Шагали-Элиар Арм. ССР	0,001	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0,02
	0,002	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0,02
Шамлуг Арм. ССР	0	0	0	0	0	0,005	0	0	0,005	0	0
	0	0	0,002	0	0	0	0	0	0,005	0	0
	—	—	—	Следы	Следы	—	0	—	—	—	—



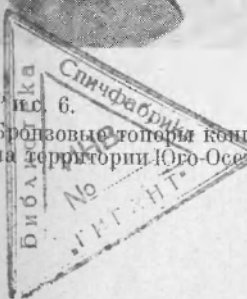
Р и с. 5.
Топоры-секиры II—I тыс. до н. э., найденные на территории
Азербайджанской ССР



24737

Рис. 6.

Бронзовые топоры конца II тыс. до н. э., найденные на территории Юго-Осетинской АО



ранее? В Минералогическом музее им. Ферсмана Академии наук СССР среди коллекций руд и минералов находятся и образцы медных самородков с Кавказа. В. И. Вернадский отмечал находку самородка меди весом 4 кг в районе Кедабека (Азербайджанская ССР). А недавно в Тивинском меднорудном проявлении на территории Азербайджанской ССР нашли самородок меди весом около 8 кг, залегавший не на поверхности месторождения, а в зоне цементации.

Спектральный анализ некоторых образцов самородной меди дал возможность узнать ее химический состав (табл. 1).

По мнению других ученых, медь получали плавкой медных сернистых руд, главным образом халькопирита. Куски руды складывали в кучи, разводили огонь. При горении сульфидов температура повышалась, и медь начинала восстанавливаться. Опытами, проведенными в начале XX в. австрийским ученым М. Мухом, удалось показать, что таким способом действительно можно было получать медь, но только в ничтожных количествах в виде тонких волосинок или мха. Легче получить медь при сильном нагревании вторичных сульфидов меди — медного блеска или синего колчедана. Остатки такой плавки в горне засвидетельствованы на Тиммне в Палестине. Но вряд ли этот способ был впервые применен древними металлургами. Рудокоп вначале использовал лишь поверхностные залежи, не проникая пока в их более глубокие горизонты. Для этого у него не было ни опыта, ни инструментов, ни знаний. Все это произошло позднее.

В каком состоянии находят древние металлы?

Древнейшие металлические предметы, пролежавшие многие тысячи лет в земле, доходят до нас порой в удивительно хорошем состоянии. Разумеется, сохранность их в большой степени зависит от химического состава окружающей их среды. Но очень часто медные и бронзовые изделия оказываются совершенно разрушенными коррозией. На поверхности многих предметов образуются плотные наслоения из новообразований, представляющих собой углекислые и другие соединения металлов, входящих

в состав сплава. Эти плотные наслоения археологи называют «патиной»; она придает предмету «древний» вид. Но самое главное, что эта патина нередко предохраняет металлический предмет от дальнейшего химического разрушения. Такую патину в этом случае называют «благородной», она часто имеет красивый узорчатый зеленый цвет с голубоватыми и синеватыми оттенками.

Но далеко не всегда патина на древних бронзах является «благородной». К примеру, если древние бронзы, исследованные нами в Южной Осетии (рис. 6), оказались, как правило, хорошей сохранности, покрытыми «благородной» патиной, то другие бронзы из находок в Азербайджане и Грузии в большей части покрыты рыхлым слоем карбонатных солей, не предохраняющих металл от дальнейшей коррозии. Сохранность таких предметов значительно хуже¹.

¹ В некоторых археологических лабораториях европейских стран после очищения древних бронз различными химическими методами от «неблагородной» патины покрывают их нитрозмалевой зеленой краской для сохранения и придания предметам «музейного древнего» вида. При этом металл действительно сохраняется лучше.

Глава вторая

ЧТО ЭТО ЗА МЕТАЛЛЫ? НА ПОМОЩЬ ПРИХОДИТ ХИМИЯ

Для полного изучения древнего металлического предмета, его расшифровки как исторического документа нужно прежде всего определить химический состав его металла. Но, когда не было средств и возможностей для этого, археологи и музейные работники старались выйти из положения «своими силами»: например, если предмет с ржавчиной, значит он «железный», если легко сгибается, то «свинцовый», блестит и желтый — «золотой», при изгибе хрустит — значит «оловянный» и т. д.

Разумеется, подобные ограниченные диагностические признаки приводили и приводят зачастую к грубейшим ошибкам. Например, в лабораторию археологической технологии Института истории Академии наук Азербайджанской ССР археологами были доставлены для исследования окисленные обломки двух металлических предметов из раскопок могильника древнего Мингечаура (Азербайджанская ССР). Один из них был предварительно определен археологом как «свинцовая шейная гривна»; найден он был в погребении рядом с костяком и датирован концом II и началом I тысячелетия до н. э. Второй предмет, состоящий из окисленных обломков, по предположению археолога, мог быть железным. Найден он был также в погребении и датирован приблизительно серединой I тысячелетия до н. э. Результаты их спектральных анализов показаны в табл. 2.

Якобы «железные» обломки оказались сплавом свинца ($\frac{2}{3}$) и олова ($\frac{1}{4}$). Легко ошибиться, принимая серебряные изделия за сурьмяные и наоборот, а последние за оловянные. Ну а медь и бронза? Внешне различить их друг от друга иногда просто невозможно, особенно когда они покрыты зеленой патиной.

Еще в XVIII в., а, может быть, и ранее стало ясно, что для изучения ряда вопросов древней металлургии необхо-

димо в первую очередь знание химического состава древних металлических изделий. Уже тогда начал развиваться количественный химический анализ. Химики при помощи пробирок, колб, точных весов начали анализировать химические соединения, вещества, различные материалы, в том числе и металлы. Начало химического анализа древних металлов имеет почти такую же давность, как вообще и сам количественный химический анализ.

До 1800 г. первые химические анализы древних металлов из археологических раскопок были случайными и единичными. Анализировался металл старинных монет, кинжалов, мечей, колец. Химики тогда ограничивались лишь определением содержания меди, цинка и главным образом олова. В печати начали появляться сводки результатов анализов древних бронз (в Германии, например, их исследовали де Флоренкурт и С. Шассо, а также И. Е. Райтмайер).

Начало систематических анализов древних металлов относится ко времени, когда известный немецкий ученый Мартин Генрих Клапрот, основатель школы «точного весового количественного анализа», начал также заниматься и исследованием археологических изделий из металла.

Т а б л и ц а 2

Химический состав предметов, найденных в древнем Мингечауре (%)

Предметы	Медь	Олово	Свинец	Цинк	Мышьяк	Сурьма
«Свинцовая» шейная гривна	Есть	88,5	5,5	0	0	0,01
Неизвестный предмет из «железа»	Есть	24,0	67,5	0	0	0,001

Т а б л и ц а 2 (окончание)

Предметы	Серебро	Висмут	Никель	Кобальт	Железо
«Свинцовая» шейная гривна	0,0005	0,003	0,001	0	0,15
Неизвестный предмет из «железа»	0,005	0,003	0,001	0	0,08

Серия произведенных им анализов древних металлов была опубликована в 1795 г. и в последующие годы.

Со времени Клапрота анализами древних металлов стали заниматься и другие знаменитые ученые-химики, среди которых можно назвать Берцелиуса, Фрезениуса, Либиха, Марселена Бертло и многих других. Всех этих исследователей в первую очередь привлекали металлические изделия, особенно бронзовые, изучению свойств которых тогда уже придавалось большое значение.

В первой половине XIX в. немало химических анализов древних металлических находок было произведено профессором химии и фармакологии университета в Дерпте Гебелем. Он к тому времени занимался не только химическим анализом древних изделий, но и интерпретацией их с точки зрения археологии и истории. Гебель был первым, подчеркнувшим особое значение химических анализов для археологии.

В 1853—1855 гг. австрийский ученый Восель опубликовал ряд анализов древних металлов, рассмотрев их с точки зрения закономерности химического состава в зависимости от возраста памятников, к которым они принадлежали.

Ученый Фелленберг опубликовал 250 своих анализов древнего металла. Исследованиями Бибры было охвачено еще большее число древних предметов. Его монография 1869 г. в течение длительного времени являлась справочником о составе некоторых древних медных, железных и серебряных вещей. Однако в этих работах отсутствовали серьезные исторические выводы.

Химическими анализами предметов из древних медных сплавов в XIX в. в России занимались Струве, Сабанеев, Скиндер и др. Они опубликовали их в 1884 г. в «Трудах комиссии по производству химико-технических анализов» и в 1886 г. в «Бюллетене Академии наук» в Петербурге.

Из химиков конца XIX в. следует отметить исследование знаменитого французского ученого Марселена Бертло. Им были проанализированы древние металлические предметы различного возраста: от древнейшего до средневекового времени, происходящие из Месопотамии, Малой Азии, Ирана. Всего Бертло исследовал 150 предметов, сделав при этом ряд важных выводов для археологии и истории древней техники. К ним относилась и его теория суще-

ствования медного века в Египте. Бертло, кроме того, был первым химиком, исследовавшим состав продуктов коррозии древних медных сплавов и физико-химические изменения, которые они претерпевали в результате длительного воздействия на них воздуха и влаги. Результаты работ публиковались Бертло с 1887 по 1906 г.

В начале XX в. химические исследования в археологии продолжали множиться. Ученые стали химически анализировать древние металлы не только Старого, но и Нового Света.

К ним относят изучение доколумбовых металлических изделий, которым в XIX в. уделяли мало внимания. Анализами американских исследователей было установлено, что до прихода испанских завоевателей в Южной Америке употреблялась медь без каких-либо приплавов.

Приемы и методы анализа древних бронз химиков в XVIII и XIX вв.

Для определения состава древних бронз химики до начала XX в. применяли различные методы мокрого химического анализа, которыми с небольшими изменениями нередко пользуются даже в настоящее время. Применялись также и электролитические методы — преимущественно для определения меди. Разумеется, методика анализа в деталях не была единой, но почти в каждом случае химики пытались пользоваться одной навеской, определяя составные элементы последовательными аналитическими приемами. Во всех случаях навеску металла растворяли в азотной кислоте, а анализ начинался с определения олова, которое при этом выпадало в осадок в составе метаоловянной кислоты. После отфильтрования, промывания и прокаливания осадка получали двуокись олова. Раствор после фильтрования служил для определения в нем других элементов и прежде всего свинца. С этой целью раствор выпаривался с серной кислотой до появления паров серного ангидрида. После разбавления остатка дистиллированной водой осадок сернокислого свинца отфильтровывался, прокаливался и после охлаждения взвешивался.

В отдельных случаях свинец определялся электролизом из азотнокислого раствора, после отделения осадка метаоловянной кислоты.

Медь определялась объемными методами либо электролизом, а часто вычитанием суммы всех определенных примесей в процентах из 100.

Цинк — из раствора от разложения бронзы и последовательного отделения из него осадков метаоловянной кислоты и сернокислого свинца. Цинк осаждался углекислым калием, отфильтровывался, промывался, сушился, прокаливался и взвешивался. При этом считали, что осадок представляет собой чистую окись цинка.

В других случаях цинк определялся путем предварительного осаждения сероводородом меди и свинца из раствора от разложения бронзы. В фильтрате, кроме цинка, находились никель, кобальт и железо. После удаления нагреванием избытка сероводорода железо осаждалось едким натром, никель и кобальт оставались в растворе вместе с цинком, количественное содержание которого определялось титрованием железисто-синеродистым калием.

Мышьяк в древних бронзах большинством химиков до XX в. обычно не определялся, но в единичных случаях его присутствие устанавливали при помощи аппарата Марша разложением отгоняющегося мышьяковистого водорода. Применяли также метод восстановления его из осадка метаоловянной кислоты на платиновой полоске. Появление на платине черного пятна, которое с трудом растворялось в крепкой соляной кислоте, принималось за мышьяк, присутствующий в виде примеси в медном сплаве. По величине пятна оценивалось содержание мышьяка, т. е. определение его было приближенно количественным.

Сурьма. Ее присутствие в древних бронзах часто не устанавливалось, что можно объяснить трудностью определения малых процентных содержаний сурьмы применявшимися тогда методами анализа. В отдельных случаях ее определяли сплавлением остатка метаоловянной кислоты смесью серы с содой; сплав затем растворялся в дистиллированной воде, остаток из железа отфильтровывался. Выделенный из раствора подкислением соляной кислотой красноватый осадок сернистого олова перемешивался с хлорнокислым калием до перевода в растворимое состояние, в самом растворе оставалась одна сурьма. При последующем перемешивании нагретого раствора цинковой полоской выделялась металлическая сурьма, которая промывалась и взвешивалась.

Применялись и другие методы определения сурьмы. Например, после прокаливания в тигель к осадку метаоловянной кислоты с захваченной сурьмой добавлялся цианистый калий, затем производилось легкое нагревание в течение 20 минут в муфельной печи для полного восстановления окислов. Полученные металлы обрабатывались соляной кислотой в закрытой колбе, при этом сурьма не растворялась: она отфильтровывалась и промывалась. Вместе с фильтром ее сушили и взвешивали.

Сера в старых анализах древних бронз определялась лишь в единичных случаях. Иногда ее оценивали только качественно по запаху, выделяющемуся при разложении навески пробы азотной кислоты. Количественно же ее определяли классическим методом, применяемым и в наши дни. При этом учитывали возможность осаждения свинца в виде сернокислой соли, если он присутствовал. Азотно-кислый раствор с промывкой водой от осадка метаоловянной кислоты выпаривался в фарфоровой чашке до полного удаления азотной кислоты. Остаток растворялся в разбавленной азотной кислоте, нейтрализовался аммиаком и после добавления 10 капель крепкой соляной кислоты нагревался до кипения. К нему приливался раствор хлористого бария, также нагретый до кипения. После десятиминутного выстаивания осадок сернокислого бария отфильтровывался и промывался горячей водой до исчезновения реакции на хлор. Фильтр с осадком переносился во взвешенный тигель и прокаливался. Если при этом остаток в тигле был темным, то он смачивался несколькими каплями азотной кислоты и вторично прокаливался.

Серебро зачастую совсем не определялось из-за малых долей его в древних медных сплавах. Согласно описаниям, в отдельных случаях серебро определяли из особой навески и осаждали из раствора возможно меньшим объемом соляной кислоты, чтобы избежать соосаждения хлористого свинца. При этом полагали, что при растворении навески в азотной кислоте серебро полностью переходит в раствор.

Золото, так же как и серебро, определяли в редких случаях. Для его количественного определения слабопрокаленную двуокись олова растворяли в царской водке. При этом считали, что двуокись олова растворяется весьма мало, в то время как золото полностью переходит в раствор. При пропускании сероводорода сернистое олово сразу

не выпадало, а остаток черного сернистого золота образовывался тотчас.

Железо определяли в азотнокислом растворе после предварительного удаления метаоловянной кислоты и осаждения меди и свинца электролизом. Железо осаждалось из раствора в виде гидроокиси, которая затем растворялась непосредственно на фильтре. Сернистый раствор железа после восстановления цинком титровался перманганатом калия.

В некоторых случаях содержание железа устанавливали по разности суммы процентного содержания всех определенных элементов медного сплава из 100.

Никель, присутствующий в некоторых бронзах в больших количествах, осаждался из раствора после выделения электролизом меди и свинца добавлением избытка аммиака. Он осаждался вместе с цинком в виде сульфидов. После растворения последних с переводом в хлориды из слабокислого раствора при пропускании сероводорода осаждался сернистый цинк. Фильтрат, содержащий никель, выпаривался с небольшой добавкой серной кислоты до белых паров. Остаток растворялся в воде, и никель осаждался электролизом на катоде.

Кобальт определялся из фильтрата после выделения сероводородом меди и свинца. При этом в растворе оставались цинк, никель и кобальт. Два последних элемента предварительно осаждались едкой щелочью в виде гидроксидов, а цинк оставался в растворе.

До начала XX в. химических анализов древних металлических изделий было произведено не так уж мало, однако для стран Ближнего Востока, а также Кавказа их было совершенно недостаточно. Сводки анализов к началу XX в. показали, что значительная часть древних металлических изделий была отлита из сплава меди с оловом. Содержание олова было различным и доходило до 20, а иногда и более процентов. Значит, человек в древние времена знал не только медь, но и олово и умел сплавлением их получить оловянную бронзу.

Старыми химическими анализами древних медных сплавов было также установлено, что в некоторых из них присутствует не только олово, но и примеси сурьмы, свинца, цинка, мышьяка.

Исследователи тогда уже начали обращать внимание на то, что между возрастом предмета и его химическим

составом существует зависимость. Например, в 1835 г. австрийский исследователь Восель на весьма ограниченном материале попытался сопоставить химический состав древних бронз с их возрастом и местом происхождения. Он первый высказал мысль, что относительный возраст древнего металлического предмета может быть определен на основании его химического состава.

Начались более систематические химические анализы древних металлических предметов, появились монографические работы, посвященные вопросам установления источников сырья минералов-руд, использованных древними плавильщиками для получения металла. Таким образом, установилось направление в исторической науке, занимающейся вопросами химического исследования древних металлических и других находок из археологических раскопок.

Историко-технологические выводы отдельных химиков были часто ошибочными. Ведь оснащение химических лабораторий тогда было далеко не совершенным, а арсенал методов анализа ограничен.

Существовавшие тогда методы анализа требовали больших навесок проб для каждого определения. Поэтому с каждого изучаемого древнего металлического предмета для его химического анализа необходимо было высверлить или отломить большую по весу пробу. А отбор таких проб грозил серьезным повреждением или даже полным уничтожением самого предмета, представляющего собой иногда ценный, уникальный памятник древней материальной культуры.

Например, химик-археолог В. А. Скиндер для количественного определения в бронзах олова, свинца и железа брал пробу весом 3,5 г, другие исследователи обычно брали не менее 2 г.

На отчетной выставке, открытой в 1934 г. к пленуму Академии наук СССР в Ленинграде, был показан древний металлический топор, найденный в одном из курганов бассейна реки Кубани. Дореволюционными исследователями с него была взята проба для анализа весом 160 г! Отсюда вытекала невозможность анализов малых предметов, вес которых часто не превышал одного грамма. Это обстоятельство, возможно, и было одной из причин, почему даже такой опытный химик, как Марселен Бертло, определял в проанализированных им древних бронзах лишь один-два

элемента, сводя сумму их процентного содержания к 100. И этими элементами в его анализах чаще всего были медь и олово. А в отдельных случаях он даже выражал состав исследованного объекта из древнего металла лишь одним элементом, например, меди или сурьмы. Например, согласно опубликованным Бертло данным, халдейская ваза, найденная во время археологических раскопок в Телло (Южная Месопотамия), состоит из «чистой» сурьмы. Сто процентов сурьмы! Подобный анализ вызывает большое сомнение. Ведь и в наше время получить металл 100%-ной чистоты представляет известные трудности².

Подобные неточные анализы древних предметов часто включались и в учебники по общей химии. Некоторые химики (например, Адольфо Казали в 1888 г.) выражали полученные ими данные анализа древних металлов с точностью до десятитысячных долей процента. Увы, эти данные делали честь арифметическим, но не химическим способностям их авторов. При этом нельзя не вспомнить слова знаменитого немецкого астронома и математика Гагена: «Излишняя точность вычислений говорит о недостаточности математического образования».

Установленное химиками изобилие оловянистых бронз было своего рода сенсацией, но эти открытия не могли ответить на многие вопросы истории металлургии. Среди них один из важнейших: каким образом человек открыл олово и откуда снабжались им древние металлурги, если местные ресурсы его отсутствовали во многих районах. Этот вопрос и сейчас остается неразрешенным для многих районов земного шара, в частности и для Кавказа. Даже в отношении самой меди возникло достаточно вопросов. Какая это медь — самородная или выплавленная из руд? Как ее выплавляли? Где были источники руды? Как получали сплав меди с оловом?

После химических анализов, произведенных к началу XX в., было установлено, что большинство медных сплавов представляют собой оловянистую бронзу. Поэтому археологи нередко стали называть медными, или бронзовы-

² Почти 100%-ной чистоты бывают некоторые самородки металлов, особенно меди, однако «почти» не означает, что они совсем без примесей, ибо обычными микропримесями даже самородной меди являются серебро, железо, свинец, а иногда сурьма, мышьяк, золото и многие другие металлы.

ми, почти все предметы из меди и ее сплавов. Отличить же на глаз медный предмет, покрытый зеленой патиной, от бронзового чрезвычайно трудно.

Можно было бы высказать более правильные соображения о природе древних сплавов, сравнивая их цвета. Но последнее было возможным, например, при знании цветной шкалы оловянных бронз с различным содержанием олова. Но для этого в каждом отдельном случае предмет из металла должен быть очищен от патины, распилен, обломан или же в крайнем случае опилен. Но светлые оттенки медного сплава происходят часто не только от примесей одного олова, но и, например, серебра или сурьмы.

Трехпериодная система

Уже давно металлы стали основой для деления всей древней истории человечества на два, а вместе с камнем и на три основных периода или три «века» — каменный, бронзовый и железный. В 1816 г. молодой коммерсант Кристиан Юргенсен Томсен, бывший к тому же нумизматом-любителем, был рекомендован на пост секретаря «Комиссии по сохранности древностей» при Датском национальном музее. Позднее он занял пост директора этого музея.

Томсен при изучении коллекции древних предметов, найденных в различных памятниках и присланных в Датский музей, стал замечать некоторые закономерности. Например, в одних комплексах орудия труда были изготовлены преимущественно из камня, а металл в них отсутствовал. Вторая группа отличалась от первой тем, что в ней присутствовали металлические предметы, например оружие, украшения и различные другие изделия. Согласно анализам того времени, это могла быть медь или бронза.

Наконец, третья и последняя группа комплексов содержала также и железо, из которого главным образом изготовлялось оружие. Так родилась система «трех веков».

В каменном веке орудия труда и режущие инструменты человек изготовлял из камня, особенно кремня. Кроме камня, различные предметы труда и быта изготовлялись из кости, дерева, вулканического стекла — обсидиана и т. д. Металлические изделия, по Томсену, тогда бытовали

в очень малом количестве. По его мнению, это были бронзовые и золотые предметы. Серебра еще не было.

В бронзовый век человек начал изготавливать оружие и различные предметы труда и быта из бронзы, а может быть, частично и из меди. С серебром человек знаком еще не был, что, по мнению Томсена, доказывается отсутствием в комплексах серебряных находок. Золото и электрум (сплав золота с серебром) уже использовались. В поздние этапы бронзового века человек знакомится с железом. Но так как технические возможности и знания, необходимые для плавки железных руд, у него были еще недостаточными, то обработанного металлургического железа было еще мало.

С наступлением бронзового века в быту у человека начинают появляться бронзовые шилья, наконечники копий и стрел, ножи, кинжалы, топоры, мотыги, серпы и т. д. Каменный век закончился, но орудия из камня еще встречаются. Затем начали появляться в увеличивающемся количестве оружие, топоры, ножи и другие предметы, изготовленные уже не из бронзы, а из железа. Кончился бронзовый век и начался железный. В этот период все режущие инструменты изготавливались уже не из бронзы, а из железа. Человек тогда уже достиг той технической ступени, когда из плавки железных руд получал металл, имеющий ряд преимуществ перед бронзой. Во время железного века бронза продолжала «жить», но только лишь в виде украшений и предметов домашнего обихода. Появилось также серебро.

Казалось бы за Томсеном и остается слава ученого, первым выдвинувшим теорию «трехпериодной системы». Но до настоящего времени спорят, правильно ли считать Томсена автором этой «системы». Еще за много веков до Томсена мыслители древности говорили о различных «периодах» в истории человечества. Так, Лукреций в своей поэме «О природе вещей», а также Юань Кханг делят историю человечества на три «века»: камня (или кости), меди (или бронзы) и железа. А за несколько веков до них древнегреческий поэт Гесиод также говорил о золотом, серебряном, бронзовом и железном «веках». О бронзе имеется упоминание и в «Илиаде» Гомера. Словом, появилось немало высказываний против приоритета Томсена как автора трехпериодной системы.

Четырехпериодная система

Рассмотрим теперь результаты исследований Марселена Бергло. Продолжая свои работы над древними бронзами Ближнего Востока, он обнаружил интересный факт. Часть из них, по внешнему виду напоминавшая бронзу, согласно его анализам, олова вовсе не содержала или же его содержание в меди было настолько мало, что эти сплавы нельзя было принять за бронзу. В 90-х годах прошлого века М. Бергло сообщил о результатах исследования химического состава одного весьма примечательного объекта. В Оксфордском музее Ашмолеона хранится обломок металлического предмета, называемый частью «скипетра» египетского фараона VI династии (2600—2493 гг. до н. э.) Пепи I. Этот предмет представлял собой полую восьмигранную призму длиной в 12 см. Ранее его рассматривали как «навершие — рукоятку командирского жезла» или часть «скипетра». А расшифрованная надпись, выгравированная иероглифами на гранях «призмы», определяет весь предмет как «круглую печать». Словом, назначение предмета не было точно определено. Бергло удалось взять для химического анализа небольшую пробу с этого предмета. Анализ показал, что «скипетр» оказался не бронзовым, как это считалось ранее, а медным без примесей других металлов, если не считать очень малых долей свинца.

Бергло не ограничился для своих выводов анализом лишь одного предмета. Он проанализировал и ряд других вещей, очевидно, близких по возрасту первому. Все они оказались так же «чисто медными». Если для приготовления таких ценных предметов, как «скипетр» царя, — рассуждал Бергло, — бралась медь, а не более дорогая бронза, то человеку, жившему в то время в Египте, бронза еще не была известна. А значит, этот период является на Ближнем Востоке еще этапом «чистой меди».

Таким образом зародились основы «четырехпериодной системы»: каменный век, медный век, бронзовый век и, наконец, железный век. Выводы Бергло оказались очень серьезными для исторической науки. Они были приняты многими историками.

Однако шведский химик Себелиен в 30-х годах нашего столетия, т. е. почти через 40 лет после работ Бергло, подверг сомнению правильность его анализа металла скипетра фараона Пепи I. Бергло для химического анализа брал

навеску весом всего лишь 0,024 г окисленного металла. Себелиен считал, что для количественного анализа этой навески для методов того времени было совершенно недостаточно. А методы так называемого микрохимического анализа, когда для количественного или качественного определения можно ограничиваться очень малыми навесками, тогда еще не применялись. Поэтому на основании этого анализа никак нельзя утверждать, что «скипетр» не бронзовый, а медный.

В Каирском музее находится также статуя Пепи I, в течение длительного времени рассматривавшаяся как чисто медная. В 1907 г. итальянский химик Анджелло Мосси как будто сумел получить для анализа обломок металла с этой статуи. Его химический анализ показал, что в сплаве содержится 6,6% олова. (В правильности этого определения вряд ли приходилось сомневаться.) Но тогдашний директор Каирского музея предположил, что проанализированный Мосси обломок не имеет отношения к упомянутой статуе. Дело в том, что во время обнаружения этой статуи, состоящей из откованных «медных» пластинок, недалеко от нее были подобраны какие-то «бронзовые» обломки, которые также были доставлены в Каирский музей. Поэтому вполне вероятно, что Мосси достался для анализа один из них.

Таким образом, вопрос о составе меди статуи Пепи I долго не был ясен. Это удалось выяснить позднее по заданию «Британской ассоциации содействия прогрессу науки». В одном из сообщений Комитета этой «Ассоциации» был опубликован анализ «листового металла» от самой статуи Пепи I, состав которого был следующий (%):

Медь	Олово	Никель	Железо	Свинец	Сера	Мышьяк
98,20	Нет	1,06	0,74	Нет	0,4	Нет

Согласно этим данным, в пробе олова и свинца вовсе не оказалось, но было довольно высокое содержание примеси никеля. Значит, итальянский химик Мосси действительно ошибся? Но, видимо, ошибка была не в анализе, а в пробе. Ему передали образец меди, но, очевидно, не от статуи Пепи I, а найденные вблизи нее.

Подвергая сомнению правильность анализа скипетра, Себелиен вовсе не отрицал вероятность существования в прошлом на территории Египта «медного века». Наобо-

рот, сериями его анализов древних металлов доказывалось его существование в Египте за 4000 лет до н. э., а не за 2400 лет, как полагал Бертло. То же самое подтвердили анализы одновременных предметов из Месопотамии. Таким образом, существование медного века было подтверждено и принята «четырёхпериодная система».

Находки «медных орудий» в отдельных областях Европы дали право некоторым историкам утверждать о существовании в прошлом «медного века» и на этом континенте. В 1876 г., например, эта теория европейского «медного века» в некоторых частях Европы обсуждалась на международном археологическом конгрессе в Будапеште. Поводом к этому явилась находка в Венгрии медных орудий труда. В 1884 г. Франсуа фон Пульским в Будапеште даже была издана специальная монография, посвященная медному веку Венгрии.

В дальнейшем на основании результатов химических анализов древних металлических изделий, оказавшихся медными, было определено и время наступления «медного века». Для Европы оно оказалось в пределах III и начала II тысячелетий до н. э.

РАЗВИТИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДРЕВНИХ МЕТАЛЛОВ В СССР

Огромный размах археологические работы в СССР получили лишь после Октябрьской революции. Начало систематического исследования в СССР древних бронз, особенно кавказских, относится к 30-м годам, когда в Ленинградском институте исторической технологии при существовавшей тогда Академии истории материальной культуры под руководством В. В. Данилевского началось изучение предметов из медных сплавов и других металлов. В работе принимали участие А. Ф. Гущина, Г. М. Петренко, А. А. Лаптев, В. Н. Кононов и др. Помимо лабораторных анализов, была поставлена задача на основе привлечения исторических источников оказать содействие геологоразведочным организациям в деле выявления районов древних рудных разработок. С этой целью прорабатывали печатные и архивные материалы об исследованиях древних металлических изделий, имевших место в прошлом. Удалось, например, выявить свыше двух тысяч старых химических анализов бронзовых и золотых изделий. Впервые работа по исследованию древних бронз была поставлена на строго научную основу. Основными методами исследования были: 1. Капельный анализ, 2. Обычный качественный анализ, 3. Количественный анализ — весовой, объемный, электроанализ. Впервые в СССР для археологического металла начал применяться спектральный анализ. В лабораториях этого института были установлены новейшие для того времени аппаратура и приборы. Началась разработка микрохимического определения отдельных элементов в древних металлах и было выявлено, что при очень малых навесках для анализа проб, которыми в лаборатории института оперировали, ряд факторов, не имевших значения при больших навесках, начинал оказывать отрицательное влияние на точность определения.

Работы Института исторической технологии сыграли немаловажную роль в научных выводах историков-техников и археологов. Работами института стали выявляться особенности химического состава древних золотых и бронзовых изделий, особенно кавказских. Многие из них после анализов, сделанных в институте, получили более правильное определение по роду основного металла.

Например, переданная для исследования «золотая» птичка из раскопок Нефедова оказалась ничего общего не имеющей с золотом. Основным металлом, из которого она изготовлена, была медь, содержащая приплав 23,5% цинка и примеси 0,4% свинца, 0,7% железа, а также следы мышьяка и сурьмы.

В «бронзах» III—II тысячелетий вовсе не оказалось олова. Много бронзовых предметов после анализов в лабораториях института были определены как медные.

Спектральный анализ древних металлов

В настоящее время на смену старым методам химического анализа древних металлов и особенно бронз пришли новые методы — физико-химические. Среди них следует отметить эмиссионный спектральный, рентгено-флуоресцентный, радиоактивационный и др. Наибольшее же применение в археологии нашел метод эмиссионного спектрального анализа. За последние годы в литературе отмечается все возрастающая его роль не только в технике, но и в решении ряда весьма важных вопросов истории древней металлургии.

Остановимся коротко на методе эмиссионного спектрального анализа и его преимуществах в решении исторических вопросов по сравнению с обычным химическим. Сущность спектрального метода состоит в том, что присутствие и количественное содержание химических элементов в исследуемом веществе или сплаве устанавливается по так называемым спектрам испускания. Для этого навеску пробы исследуемого металла нагревают в электрической дуге постоянного или переменного тока, а иногда при помощи электрической искры между двумя электродами. При высокой температуре металл испаряется, и пары составных элементов, поступающие в плазму элек-

трической дуги, начинают излучать энергию в виде электромагнитных колебаний с определенными длинами волн, характерными для элементов, входящих в состав исследуемого металла. Пучок параллельных линий света проходит через набор линз и призму в приборе, называемом спектрографом. Лучи при этом разлагаются на составляющие, каждой из которых соответствует определенная длина волны. Установленная на выходе спектрографа фотографическая пластинка фиксирует спектры каждой пробы металлов. Процентное содержание каждого элемента — примеси в металле определяется по степени почернения спектральных линий. Степень почернения измеряется на приборе, называемом микрофотометром.

В противоположность обычному мокрому химическому анализу, довольно кропотливому и длительному, эмиссионный спектральный анализ позволяет в течение короткого времени установить присутствие большинства элементов, входящих в состав исследуемого вещества. Преимущества спектрального анализа заключаются еще в том, что он позволяет определять присутствие многих элементов при их содержании даже от тысячных и десятитысячных долей процента. Очень важно, что для самого анализа требуются очень малые навески из пробы, обычно исчисляемые сотыми долями грамма. А это значит, что ни одному ценному предмету не грозит уничтожение. Другое преимущество спектрального анализа заключается в том, что он позволяет безошибочно определять полную гамму характерных элементов, содержащихся в сплаве. И, наконец, нельзя забывать об удобствах этого метода — он «объективен» и «документален», результаты его, зафиксированные на фотопластинке, могут храниться многие десятки лет.

Как мы отмечали выше, в СССР качественным спектральным анализом древних металлических изделий начали заниматься с 1933 г. в Ленинградском институте исторической технологии. Тогда же количественный спектральный анализ древних сплавов начали применять и в немецком Институте минералогии в г. Галле.

Работы лабораторий институтв академий наук в СССР

В послевоенные годы качественный спектральный анализ древних бронз начали применять в Институте металла и горного дела Академии наук Грузинской ССР. Количественный же анализ проводили обычными химическими методами. Наряду с многочисленными металлографическими исследованиями археологических предметов, найденных при археологических раскопках в Грузии, получены интересные данные о составе, методах производства и свойствах сплавов древней Грузии. Эти исследования дали возможность проследить все этапы развития металлургического производства в древнейшие периоды истории Грузии.

В 1952 г. в Баку в Институте истории Азербайджанской ССР была организована лаборатория, в которой наряду с обработкой археологических предметов начали производиться химические исследования металлических находок древнейших культур на территории Азербайджана.

С 1953 г. в лаборатории впервые в СССР начал применяться наряду с химическим количественный спектральный анализ древних металлических предметов. Лаборатория была оснащена современной аппаратурой, однако пришлось изыскивать собственные методы спектрального количественного анализа.

В результате проделанной работы была разработана методика анализа древних медных сплавов путем испарения исследуемого сплава, предварительно переведенного в состояние окислов металлов при возбуждении спектра в активизированной дуге переменного тока (сила тока дуги 15 ампер при напряжении 220 в.). С этой целью проба металла весом 0,2—0,3 г помещалась в выпарительную чашку из химически стойкого стекла пайрекс и растворялась в слабой азотной кислоте. Полученный раствор с осадком нерастворимых соединений выпаривался досуха, и образовавшиеся нитраты металлов нагреванием до 200—250° С разлагались до окислов.

Эталоны готовились тщательным перемешиванием рассчитанных количеств окиси меди с окислами других исследуемых элементов.

Окислы на медной основе, помещенные в кратер угольного электрода, как показал опыт, восстанавливаются в дуге переменного тока до металлического расплава, кото-

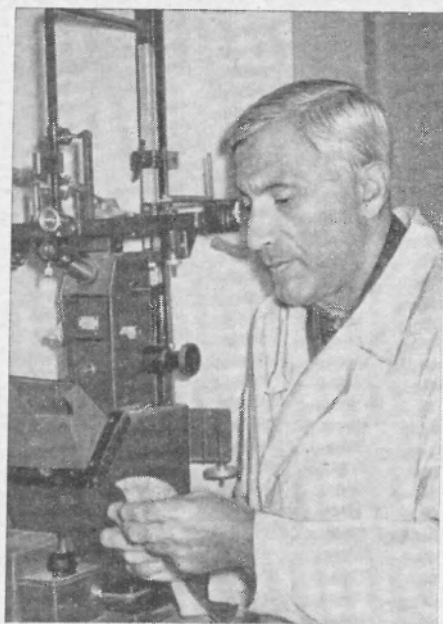
рый начинает разбрызгиваться. Так как это обстоятельство мешало довести процесс испарения до конца, то практиковалось смешивание пробы окислов металлов со смесью 80-процентного спектрально чистого угольного порошка плюс 20-процентного азотнокислого бария и закрепления ее в кратере угля путем пропитки двумя каплями 5-процентного спиртового раствора поливинилбутираля. Увеличенное изображение дуги проектировалось на спектрографе ИСП-22 через трехлинзовую оптическую систему с промежуточной диафрагмой на щель. Фотографирование спектров производилось через девятиступенчатый ослабитель. Это дало возможность использовать одну и ту же спектрограмму для качественного, приближенно-количественного и точного количественного анализов.

Дальнейшими работами по улучшению методики анализа удалось сократить величину навески пробы с 0,03 до 0,01 г. Это дало возможность исследовать еще меньшие по величине археологические находки из металла без опасения их заметного повреждения.

В бакинской лаборатории также применяли метод спектрального анализа путем испарения из кратера угольного электрода металлических опилок от предмета без предварительного перевода в окислы.

Наряду с металлами в лаборатории исследовали другие объекты, имеющие отношение к древнеметаллургическому производству и металлообработке, как, например, литейные формы, шлак, руды и минералы. Начали проводиться и металлографические анализы металлов. Исследование древних металлов, ограничившееся вначале территорией Азербайджанской ССР, в дальнейшем охватило весь Кавказ и многие районы Советского Союза, а также и зарубежные страны. Они привели к новым открытиям в области истории древней металлургии Кавказа.

В конце 1960 г. начала работать лаборатория спектрального анализа Института археологии Академии наук СССР, которая приняла за основу метод приближенного количественного анализа с помощью десятиступенчатого ослабителя на три порядка, ослабляющего интенсивность спектральной линии сравнительно с первоначальной в 1000 раз. Перед каждой серией анализов обычно снимались спектры эталонов с самыми разнообразными концентрациями исследуемых элементов и по ним строились градуировочные графики. Этот метод требовал самой строгой стандартизации условий проведения анализа и



Р и с. 7.
Исследователь за металлографическим
микроскопом

проявления фотографической пластинки. Условия анализа эталонов и проб должны были быть строго идентичными.

Кратер угольного электрода заполнялся стружкой металла, которая затем уплотнялась и закрывалась сверху плотной угольной пробкой, предохраняющей металл от выбрасывания при включении тока.

На основании проделанных 8000 анализов этой лабораторией проведены интересные исследования в установлении происхождения металла различных культур в отдельных районах СССР. Для исследования был применен также метод статистической обработки результатов анализа.

Кроме этих лабораторий, в настоящее время в СССР проводят исследования древнего металла историко-металлургические лаборатории при кафедре археологии Московского государственного университета и в Ленинградском отделении Института археологии Академии наук СССР.

Глава четвертая

ДРЕВНЕЙШИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАХОДКИ НА КАВКАЗЕ

Как мы уже отмечали выше, в течение длительного времени металлические изделия Кавказа, возраст которых составлял около 5000 лет, считались наиболее древними. А сами памятники, в которых они были найдены, определялись археологами как «энеолитические». При этом, конечно в соответствии с четырехпериодной системой, предполагалось, что найденные в этих памятниках металлические вещи, сопровождаемые керамическим инвентарем и другими предметами, были сделаны из чистой меди. К этим памятникам были отнесены многие жилые «холмы» и могильники III тысячелетия до н. э. Закавказья, которые уже более 25 лет назад видный археолог Б. А. Куфтин относил к «культуре куро-араксского энеолита», т. е. к медно-каменному веку.

К памятникам медного века были также отнесены курганы у реки Хачинчай в Нагорном Карабахе и в г. Степанакерте Азербайджанской ССР, поселение в Шенгавите у Еревана, курганы в Триалети и Тквиави в Грузии и др. Некоторые курганы в бассейне реки Кубани также были причислены к той же эпохе энеолита. В литературе даже появилось такое категорическое утверждение, что в отдельных областях Кавказа «в начале переходного периода от каменного века действительно применялась самородная медь, но которая, ввиду ее небольшого распространения, использовалась лишь для изготовления небольших предметов»³.

Химические и спектральные анализы кавказских бронз помогли уточнить, к какой эпохе относятся памятники, датированные III тысячелетием до н. э.

Большое число предметов из археологических памятни-

³ Ф. Тавадзе, Т. Сакварелидзе. Бронзы древней Грузии. Тбилиси, 1959, стр. 13.

ков III тысячелетия до н. э. стало поступать в лабораторию Института истории Академии наук Азербайджанской ССР. Первые же результаты анализов действительно подтвердили отсутствие в медных изделиях примесей олова. В отдельных же предметах его содержание было не выше «следов». И тем не менее все эти предметы оказались изготовленными не из чистой меди. Спектральный анализ кавказских металлических изделий, датированных III тысячелетием до н. э., показал, что все они сделаны из бронзы, но не оловянной, а мышьяковой. В меди оказались большие примеси мышьяка. Это было установлено также для многих металлических изделий из археологических памятников III тысячелетия до н. э. из других южных районов СССР, например Украины.

Таким образом, спектральное изучение ранних находок на Кавказе, в частности в Азербайджане, Армении, Грузии, Дагестане, бассейне реки Кубани, Чечено-Ингушетии и других местах, показало, что в III тысячелетии до н. э. здесь бытовали предметы не из чистой меди, как думали до сих пор, а из мышьяковой бронзы. На основе этих данных многие археологи-кавказоведы (например, А. А. Иессен) отнесли эти памятники к периоду ранней бронзы. Действительно, в результате все продолжающихся раскопок археологи обнаружили в Закавказье металл в памятниках, возраст которых оказался много древнее — примерно 6000 лет. Один из этих памятников — зольный холм Кюльтепе близ Нахичевани в Азербайджанской ССР с четырьмя последовательными культурными слоями. В напластованиях нижнего слоя, возраст которых, определенный радиоуглеродным методом, оказался равным около 6000 лет, наряду с керамическими и другими предметами найдены и семь металлических изделий: бусины, наконечник стрелы, четырехгранная проколка и др. Спектральный анализ этих предметов показал, что они изготовлены из меди трех сортов: 1) меди с малыми примесями других элементов; 2) меди с примесями мышьяка и 3) меди с примесями мышьяка и никеля.

Выразительнее в этом отношении оказался другой памятник приблизительно того же возраста (V—IV тысячелетия до н. э.). Это поселение Техута, расположенное на холме в 3 км к югу от г. Эчмиадзина (Армянская ССР), было исследовано Р. М. Торосяном. Металлические предметы — два обломка шильцев и наконечник стрелы — были

найжены в одном из сырцовых жилищ вместе с большим количеством кремневых, обсидиановых и костяных орудий. Спектральный анализ показал, что все металлические предметы изготовлены из мышьяковистой меди, где содержание мышьяка доходило до 5,4%, а примеси остальных металлов незначительны. Значит, уже в конце V тысячелетия племена в Закавказье могли использовать местные месторождения не только меди, но и мышьяка. Мышьяк в древних медных изделиях был не случаен, так как улучшал физико-химические свойства меди.

Таким образом, в настоящее время установлено, что самая ранняя бронза на Кавказе — медно-мышьяковистая, а изделий из чистой меди найдено очень мало, и они не имели того значения, которое им ранее приписывали.

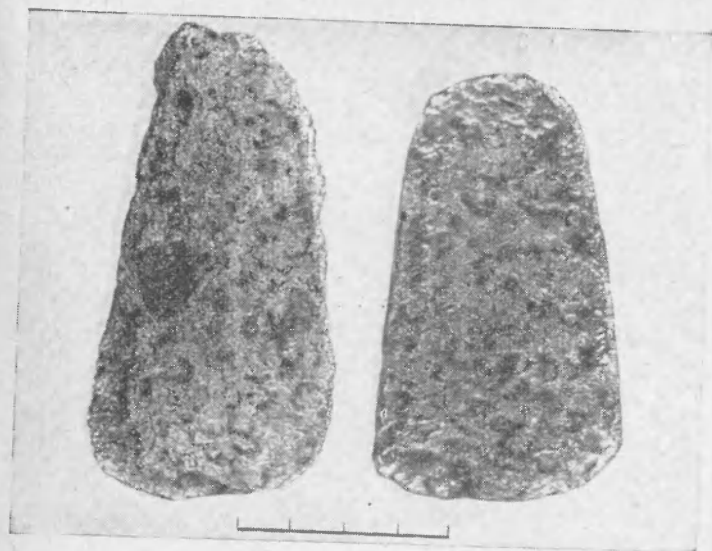
Исследования найденных археологами литейных форм, остатков литья, шлака показало, что в III тысячелетии до н. э. производство мышьяковистой бронзы и изделий из нее было местным.

Свойства мышьяковистых бронз

Нет сомнения, что о благоприятном влиянии примесей мышьяка на свойства меди человеку было известно с глубокой древности. Даже 0,5% мышьяка в меди улучшает ее ковкость в холодном состоянии и дает возможность получать плотные отливки сложных форм, что для меди без присадок мышьяка, олова или других примесей представляется сложной задачей. Кроме того, если чистая медь, например, плавится при 1083° С, то мышьяковистая бронза — при несколько меньшей температуре, которая, впрочем, зависит от долей мышьяка в меди так же, как и твердость сплавов. Наклеп, т. е. их ковка в холодную, также резко увеличивает твердость мышьяковистых бронз. С увеличением даже до 8% мышьяка пластичность сплавов не ухудшается, но после этого пластичность падает, и металлический сплав становится хрупким. Мышьяковистая бронза не уступает по многим механическим свойствам оловянной бронзе.

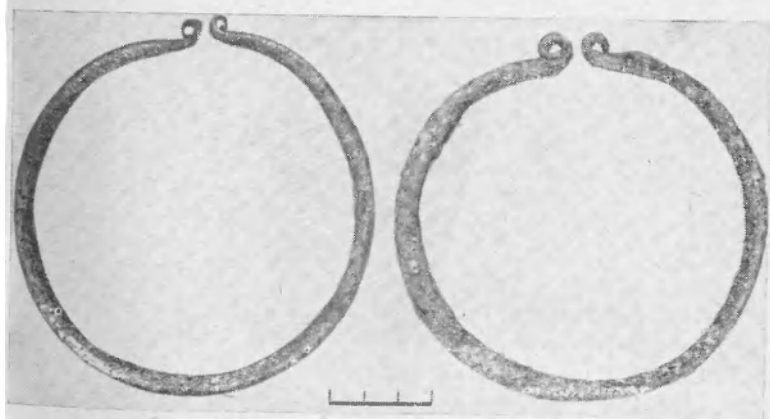
Сопоставим для примера твердость оловянистой и мышьяковистой бронз в условных единицах по Виккерсу (см. табл. 3).

Ввиду хороших пластических свойств мышьяковистой бронзы ее проковка не могла представлять трудностей для



Р и с. 8.

Тесловидные орудия III тыс. до н. э., найденные при раскопках в сел. Тельман Астаринского р-на Азербайджанской ССР (мышьяковистая бронза)



Р и с. 9.

Браслеты II—I тыс. до н. э. из Редкиного лагеря в Армянской ССР (мышьяковистая и оловянистая бронза)

Таблица 3

Твердость оловянистых и мышьяковистых бронз в условных единицах по Виккерсу

Состояние сплава	Твердость по Виккерсу	
	мышьяковистая бронза	оловянистая бронза
После отжига при 600°	76	90
» » » 800°	70	63
Осаженный ковкой в холодную на 6%	100	116
» » » 11 »	130	132
» » » 143 »	191	193
» » » 100 »	215	229
» » » 203 »	245	252

древнего мастера. Цвет мышьяковистой бронзы от красноватых до золотистых оттенков зависит от доли мышьяка в меди. При больших долях — цвет светлее (до белого).

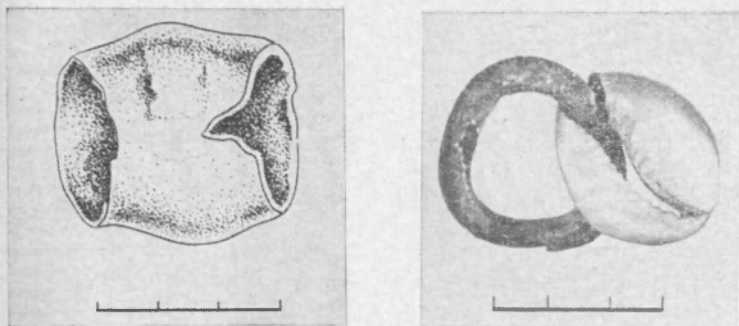
* * *

На Кавказе в III тысячелетии до н. э. мастерство изготовления медных сплавов и металлических предметов продолжало развиваться. Благодаря хорошей жидкотекучести мышьяковистой бронзы мастера отливали из нее не только простые заготовки, но и предметы очень сложных форм.

Изделия отливались в литейных формах и после этого отшлифовывались, особенно в местах литейных швов. Среди предметов из памятников Азербайджана, Армении и Грузии больше всего топоров, тесел мотыг, шильев, булавок, малых ножей, различных привесок.

Мышьяк в бронзе лучше, чем свинец и сурьма

Почему на Кавказе в те времена человек в качестве приплова к меди избрал именно мышьяк, а не другие легирующие элементы, скажем, свинец или сурьму? Ведь человеку уже тогда был известен свинец. В результате археологических раскопок в Азербайджане, Армении и Грузии, например, были найдены различные предметы, изготовленные из



Р и с. 10.

Свинцовая втулка из Кюль-тепе III тыс. до н. э. (слева)
и свинцовое колечко из Элара III тыс. до н. э. (справа)

почти чистого свинца. И они были найдены в памятниках III тысячелетия до н. э. вместе с медно-мышьяковистыми предметами. Например, один предмет, обозначенный археологом О. А. Абибуллаевым как «свинцовая втулка», был обнаружен им в культурном слое III тысячелетия до н. э. на холме Кюль-тепе в Нахичеванской АССР. «Массивное свинцовое колечко» найдено археологом Э. В. Ханзадян в Эларских погребениях в Армении. В Грузии на поселении Амирапис-гора археолог Т. Н. Чубинишвили нашел свинцовые стреловидные височные подвески. Правда, сурьмяные изделия, найденные на Кавказе, датируются лишь II—I тысячелетием до н. э. К этому же времени относятся на Кавказе припавы свинца и сурьмы в меди. Изделия из медно-свинцовых и медно-сурьмяных сплавов встречаются очень редко, большей же частью в сочетании с мышьяком, например, шило из раскопок в Эларе Армянской ССР, датированное III тысячелетием до н. э. Спектральный анализ показал, что в нем содержится мышьяка 5,0%, а свинца 14,7%. По своим физико-механическим свойствам свинцовистые и сурьмянистые бронзы уступали мышьяковистой. И не случайно древние плавильщики из сурьмы и сурьмянистой бронзы изготавливали главным образом украшения и предметы ритуального назначения. Нередко в оружии II тысячелетия до н. э. клинок был изготовлен из мышьяковисто-оловянной бронзы, а набалдашник и рукоятка имели повышенные примеси сурьмы.

Способы выплавки мышьяковистой бронзы

До сих пор среди ученых-исследователей имеются различные мнения о способах выплавки в древности медно-мышьяковых сплавов, т. е. мышьяковистой бронзы. Согласно одному из них, древнейшие мышьяковистые бронзовые изделия были изготовлены из природной мышьяковистой самородной меди путемковки вхолодную. Иначе говоря, металлургия как таковая якобы тогда еще не существовала, а металлические находки, да и сами археологические памятники, в которых они были найдены, относятся к эпохе энеолита. Особенно это касается кавказских бронз. Другие ученые также придерживаются мнения об использовании для этой цели самородной меди, но считают, что изделия получались не ковкой ее вхолодную, а путем отливки. А так как в отдельных местах находят единичные самородки, содержащие примеси мышьяка, то они начали утверждать, что, например, в Закавказье, Иране или даже в США из нее происходят медно-мышьяковые изделия. Но это утверждение маловероятно, так как самородки меди с примесью мышьяка все же очень мало распространены, а спектральное исследование показало, что процентное содержание в них примесей мышьяка не превышает обычно «следов». Лишь единичные самородки содержали мышьяка более 1%.

Со стороны некоторых ученых были попытки доказать, что энеолитические предметы, найденные на территории Грузии и содержащие в своем составе мышьяк, изготовлены из мышьяковой самородной меди. Но это утверждение на основе дальнейших исследований не подтвердилось, хотя авторы их и привели анализы некоторых образцов самородной меди, найденных в Грузии, в части которых содержится очень мало мышьяка. Ведь даже в самых ранних кавказских металлических изделиях из медных сплавов содержание мышьяка бывает больше 5%. В отдельных предметах, датированных III тысячелетием до н. э., содержится до 10% мышьяка, а в некоторых украшениях, например в бусинах, мышьяка иногда более 20%.

Бытует также мнение, что для получения мышьяковистой бронзы существовал наиболее простой способ — добавление самородного мышьяка в расплавленную медь. Но был ли тогда древнему плавильщику известен мышьяк

в самородном состоянии? Напомним читателю некоторые сведения об этом проявлении мышьяка ⁴.

Сам мышьяк при нагревании до 633° начинает без плавления возгораться. Плавится он лишь при повышенном давлении в 36 атмосфер при 818°С. Поэтому в древнейшие времена его не могли ни плавить, ни получать каким-либо способом из руд и минералов.

Но, может быть, древние плавильщики все же находили самородный мышьяк и в какой то мере использовали, добавляя его к расплавленной меди? Цвет самородного мышьяка характерный металлический — оловянно-серебристо-белый, но на свежем изломе быстро темнеющий. В куске он черный матовый. Внимание он мог привлечь характерным чесночным запахом, издаваемым при ударе о самородок. Писали даже, что самородный мышьяк издревле собирался человеком для медицинских целей. Но до сих пор это высказывание невозможно было подтвердить какими-либо фактами. Его действительно находили в различных местах и даже на Северном Кавказе, например в Северо-Осетинской АССР, в месторождениях мышьякового колчедана. Встречается он также в Рудных горах Саксонии. Но он относительно редок и вряд ли мог служить приплавом для древних плавильщиков.

Медно-мышьяковый сплав можно получить плавкой медно-мышьяковых руд типа блеклых. Но для очень древних времен и это маловероятно. Мышьяковые медные энаргитовые руды залегают не на поверхности медных месторождений, а в глубине. Утверждали, что из таких руд древние плавильщики выплавляли медь с нужными для них свойствами, т. е. с определенным содержанием мышьяка, соответственным образом управляя выгоранием серы и мышьяка при обжиге руды и ее плавке. Такое искусство даже в эпоху поздней бронзы было невероятным ⁵.

⁴ Упоминания о свободном мышьяке встречаются в трудах, начиная с 1200 г. Русское название «мышьяк» произошло от применения его в качестве яда в древней Руси — «мышье-ядь», а иностранное «арсеникум» — от греческого слова «арсеникос», что означает «мужественный». Последнее название собственно относится к его минералу — арсенипириту, как сильно действующему медицинскому средству.

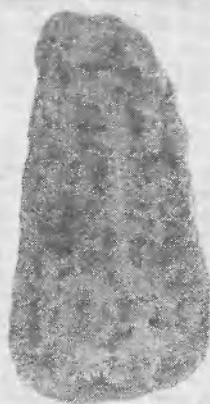
⁵ В старинном сборнике указов и прописей ремесленных приемов и прописей из собрания Государственного исторического музея мы читаем: «...возьми зеленую медь, прибавь желтый мышьяк (аурипигмент), получишь белую медь»..., т. е. богатый мышьяком медный сплав. О вполне



1



2



3



4



5



6

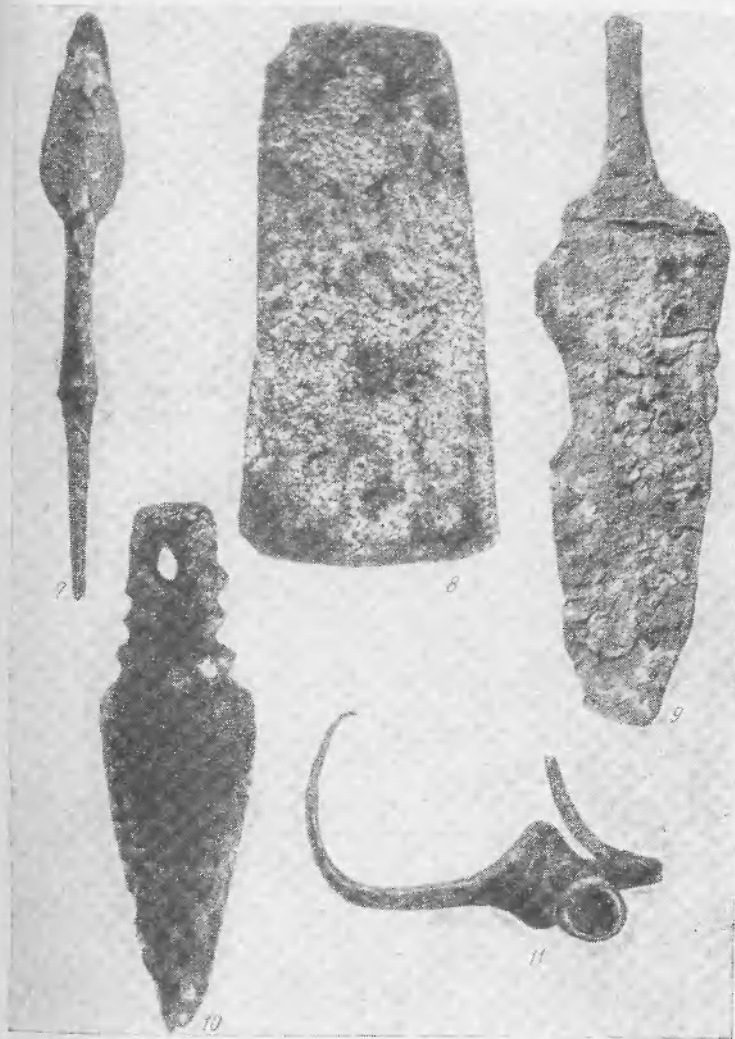


Рис. 11.
Предметы из мышьяковистой бронзы (1—11)

Что побуждало древнего плавильщика к добавлению мышьяковых минералов, когда он еще не был знаком со свойствами мышьяковистой бронзы и не знал, что при добавлении реальгара или аурипигмента к медной руде перед плавкой получается металл лучший, чем обычная медь? Согласно мнению В. А. Пазухина, к которому присоединяемся и мы, первоначально присадка мышьяковых минералов преследовала цель колдовства или волшебства, тем более, что все приемы превращения руды в металл были, по этнографическим свидетельствам, колдовством в представлении отсталых народов. Золотистый аурипигмент встречается в природе обычно вместе с ярко-красным реальгаром. Они и могли привлечь внимание древнего плавильщика как объекты для колдовства. В дальнейшем же плавильщик не мог не заметить, что, изменяя доли мышьяковых минералов, он получал медный сплав с лучшими механическими свойствами. Человек легко мог находить эти минералы, а, кроме привлекающего золотистого цвета, эти минералы при ударе отличались характерным чесночным запахом. Доказательством знакомства древнего человека с реальгаром служит находка этого минерала на древнейшем поселении на холме Геой-тепе близ Урмийского озера в Северном Иране в слоях III тысячелетия до н. э.

Был ли Кавказ центром зарождения и распространения мышьяковистой бронзы?

На Кавказе и особенно в Закавказье — Азербайджане, Армении и Грузии — немало месторождений мышьяковых руд. Например, в Азербайджанской ССР очень богатые месторождения мышьяковых руд — реальгара и аурипигмента имеются в Даридаге. Богатейшие месторождения мышьяковых руд есть также и на территории Грузинской ССР, а также в Армении. На Даридагском

сходном способе выплавки белой меди писал Биррингуччио в XVI в.: к меди добавляют белый мышьяк (окись) или аурипигмент.

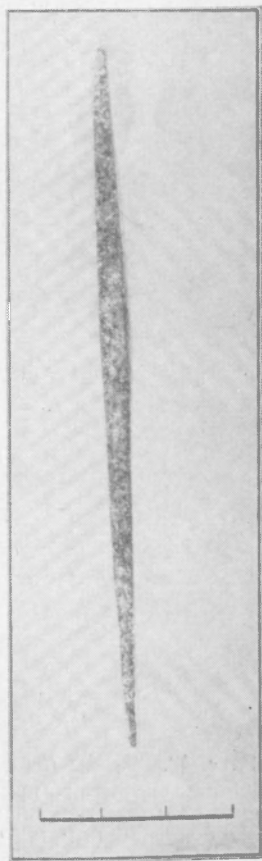
Опубликованное недавно испытание этого способа показало, что, изменяя долю присадки аурипигмента к меди или к ее окиси, легко получить сплав с нужным содержанием мышьяка при хорошем переходе последнего в сплав. Этот простой способ и был, вероятно, открыт плавильщиками в древние времена.

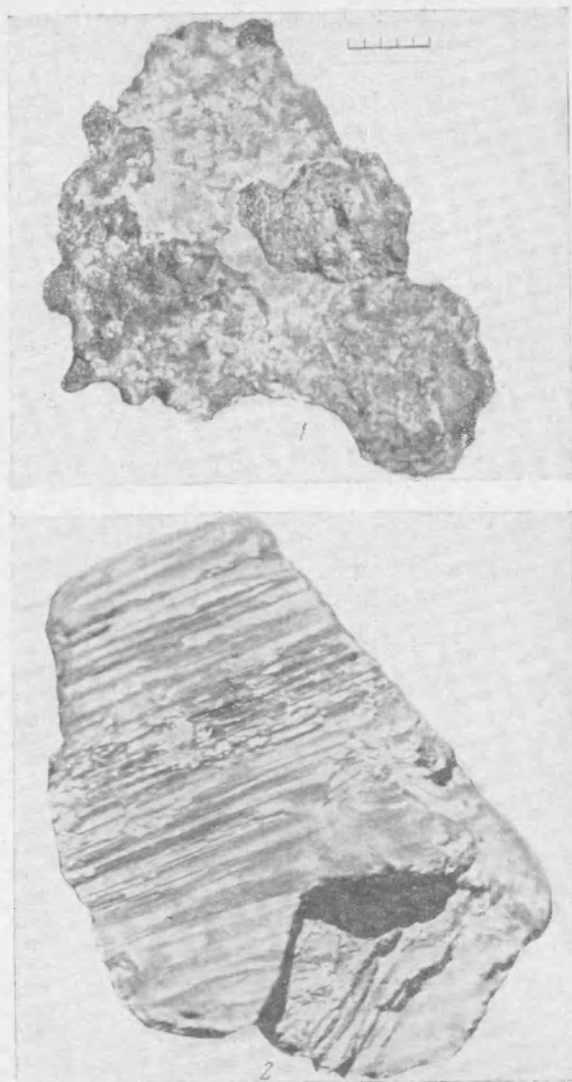
месторождении в Азербайджанской ССР геологами были обнаружены места древних разработок реальгар-аурипигмента. Однако возраст этих разработок не установлен. Мышьяковые месторождения встречаются также на Северном Кавказе, Ближнем Востоке, в Европе и других местах.

Этим-то и объясняется бытование в древности предметов из мышьяковистой бронзы на очень больших пространствах. Можно ли говорить о Кавказе, как о центре распространения в древности познаний о медно-мышьяковой металлургии? Разумеется, поэтому и начали появляться такие обозначения для древней меди, содержащие много мышьяка, как «кавказский металл». Предметы, изготовленные из мышьяковистой бронзы, найдены во многих местах Старого и даже Нового Света: во Франции, Испании, Португалии, Венгрии, Югославии, Турции, Сирии, Иране, Египте и даже в Мексике. Таким образом, говорить о «кавказском металле» можно лишь в том смысле, что с Кавказа мышьяковистая бронза распространялась в III—II тысячелетии до н. э. по всему югу Восточной Европы. На это указывают и полное сходство химического состава кавказских и степных бронз, а также их формы. Также, по-видимому, преждевременно утверждать, что мышьяковистая бронза впервые была выплавлена на Кавказе, хотя найденные там медно-мышьяковые изделия как будто до настоящего времени остаются наиболее ранними.

Р и с. 12.

Шило III тыс. до н. э. из поселения
Элар в Армении (медно-мышьяково-
свинцовая бронза)





Р и с. 13.

Самородок меди из рудопроявления в Тиви Азербайджанской ССР (1); аурипигмент из Даридагского месторождения в Азербайджанской ССР (2)

Предметы из мышьяковистой бронзы бытовали на Кавказе с V—IV тысячелетий до н. э. и вплоть до середины II тысячелетия до н. э., после чего их постепенно становится меньше. Следовательно, человек ими пользовался в течение около двух с половиной тысяч лет. В памятниках, хронологически относящихся к более позднему времени, их уже мало. Исчезновение их сначала казалось непонятным. Мышьяковистая бронза, бытовавшая тысячелетиями и прочно занявшая место в материальной культуре человечества, все же должна была уступить его другим медным сплавам. Однако мышьяк в них обычно присутствует в небольших долях и, как правило, совместно с другими легирующими металлами, главным из которых было олово. Но до оловянной бронзы на Кавказе также бытовали еще изделия из мышьяково-никелистой бронзы и мышьяково-свинцовой бронзы.

НИКЕЛИСТЫЕ БРОНЗЫ

Немного о металле шумеров

Если читатель знаком с интересной книгой английского археолога Леонарда Вулли «Ур халдеев», то ему известно, что в течение 1922—1934 гг. автор руководил археологическими изысканиями в Южном Ираке, там, где находился один из древнейших городов мира Ур. В своей книге Вулли описывает развитие города Ура, начиная с V тысячелетия до н. э. вплоть до IV в. до н. э. В III тысячелетии до н. э. эти места были населены народом, который назывался шумерами. Раскопки дали большой материал, среди которого было много глиняной посуды и металла. В предисловии к своей книге Вулли писал, что шумеры использовали «природный сплав бронзы с 5% никеля», а с достижениями шумерийцев в металлургии вряд ли сравнится хоть один народ древности. Но, как мы покажем ниже, это не совсем так. Сам Вулли найденные им металлические изделия определяет как «медные», а не «бронзовые».

Но что это был за металл и откуда он поступал в Ур? Ведь на месте и вблизи Ура нет каких-либо месторождений меди, которые могли бы стать источником сырья для шумерской металлургии. Для установления этих источников в 20-х годах и был создан комитет по древним металлам шумеров при «Британской ассоциации содействия прогрессу науки». Руководил работой этого комитета Д. Е. Пик. В нем также участвовали видные ученые — Г. Чайлд и С. Г. Деш, а также сам Леонард Вулли.

Как сообщил С. Г. Деш еще в 1928 г., задачей комитета было выяснение источников снабжения медью древних шумеров. С этой целью комитетом производились химические анализы найденных в Месопотамии древних предметов из меди и ее сплавов, а также образцов руд и минералов из близлежащих медно-рудных месторождений. Затем методом сравнения примесей в металлах и рудах пытались выяснить источники сырья, служившего

металлургам для получения меди, которой, возможно, снабжались шумеры в древности.

Комитет получил для исследования много образцов руд из Анатолии, Ирана, Аравии, Египта и пробы металлических предметов из числа найденных во время археологических раскопок. Например, в одном из трех предметов, найденных в ранних погребениях Ура, датированных около 3000 лет до н. э., наряду с большой примесью олова оказалось довольно много никеля и сравнительно обычного для древних сплавов свинца (%):

Медь	Олово	Свинец	Никель	Железо
84,18	12,00	1,62	2,20	Нет

Для определения никеля в исследуемых объектах применялся классический метод осаждения диметилглиоксисом. Затем многочисленными сериями анализов было установлено, что в шумерской меди часто встречаются примеси никеля. Это казалось странным, так как никель в медных рудах встречается сравнительно редко. Месторождения подобных руд находятся, например, на Дальнем Востоке, на Кольском полуострове и на Таймыре. Результаты же анализов различных образцов показали, что руды Ирана, Анатолии, Кипра, различных мест Египта и Синая оказались без примесей никеля. Лишь медная руда из месторождения в Омане была с никелем. Руда эта залегала в виде маломощной жилы, где процентное содержание меди было низким, всего лишь около 1%, а никеля — 0,19%. Значит ли, что именно эта руда использовалась для приготовления никелистой бронзы, которой снабжались шумеры? Казалось бы да! Но вот, что странно: в составе шлаков, найденных вблизи этой руды, никеля вовсе не нашли. Английские ученые пытались объяснить этот факт тем, что древние плавильщики знали такие способы плавки никелистых медных руд, при которых никель полностью переходил в металл. Последнее кажется невероятным, ибо по современным данным при плавке медных руд, содержащих никель и кобальт, оба элемента переходят одновременно и в металл и в шлак. Странно еще и то, что месторождение оманской меди было далеко не столь мощным, чтобы снабжать металлом весь Шумер.

На медных рудниках в Сингбхуме (Индия), где обнаружены большие скопления металлургических шлаков,

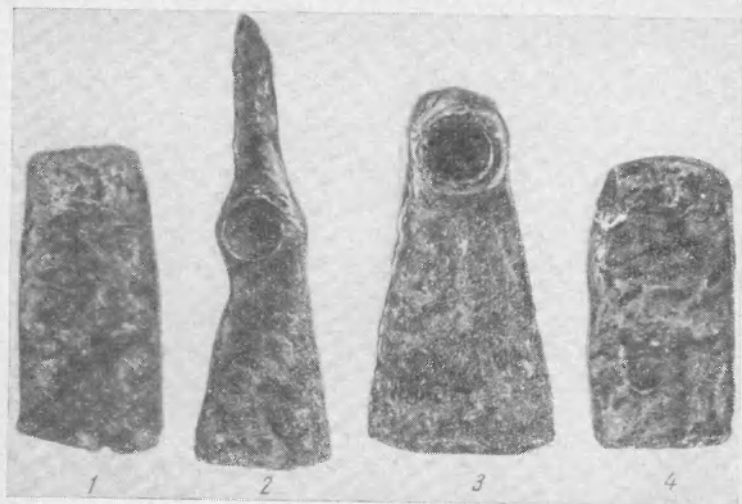
руды содержат никель по отношению к меди, как 5 к 95. Найденная там же круглая металлическая плита действительно содержала 94,44% меди и 3,56% никеля, но наряду с ними и 0,118% серы. Была ли эта руда использована в древнейшие времена для снабжения шумеров? Пока это трудно утверждать. Эти, а также многие другие руды, содержащие значительные примеси никеля, происходят из зоны первичных руд медных месторождений. Значит, если они и разрабатывались в древности, то только в более поздние времена. А ведь древние медные изделия, содержащие мышьяк и никель, датируются преимущественно III тысячелетием до н. э., когда металл для их изготовления получался плавкой поверхностных, а не глубинных руд. Но если в бронзе наряду с никелем присутствуют большие примеси олова, то мы не можем исключить возможность древних разработок глубинных руд.

Многие химические анализы медных и бронзовых предметов из Южной Месопотамии, Египта, Малой Азии и других мест Ближнего Востока, а также из Мохенджо Даро на Инде показали, что среди них имеются и бронзы, содержащие примеси никеля до 3,3%. Но не оказалось предметов, в которых было бы никеля 5% и более и при этом без олова.

Лишь недавно в английском бюллетене исторической металлургии № 7 за 1966 г., издаваемом Институтом железа и стали в Лондоне, была опубликована полная сводка анализов троянских бронзовых предметов, выполненных металлургическим отделом Национальной физической лаборатории. В сводке анализов оказался один «фрагмент бронзы», датированный 1300—1260 гг. до н. э. и содержащий много никеля. Его химический состав следующий (в %):

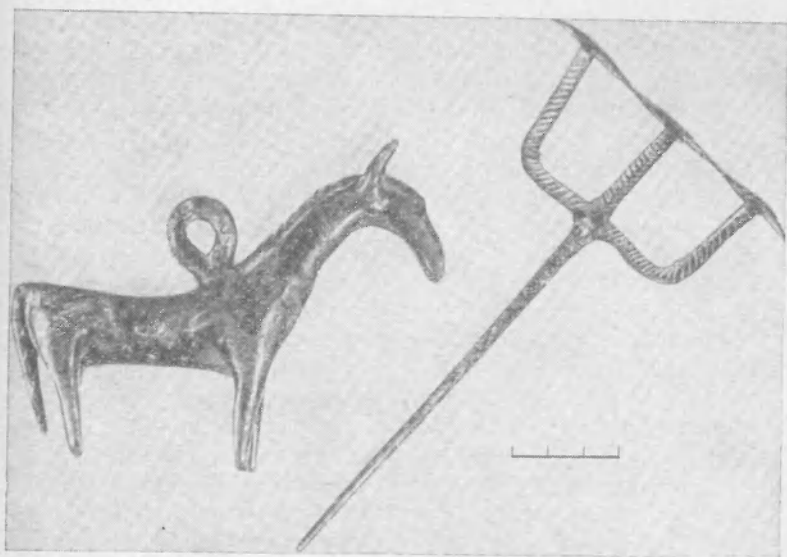
Медь	Олово	Мышьяк	Никель	Свинец	Железо	Остальные примеси
87,7	2,7	0,2	8,9	Следы	0,5	Следы

Исследование металлов из других мест показало, что бронзы этого типа встречаются и на территории Средней Европы в памятниках, отнесенных археологами к халколиту, т. е. к эпохе меди. Среди предметов из Франции имеется топор, в котором также наряду с 2,58% мышьяка содержится 0,76% никеля. Но он относится уже к эпохе бронзы.



Р и с. 14.

Предметы из мышьяково-никелистой бронзы (1—4)



Р и с. 15.

Фигурка лошади (слева) и вилообразная булавка (справа) из бронзы, найденные на территории Юго-Осетинской АО

Распространение мышьяково-никелистой бронзы на Кавказе

Многочисленные наши и Е. Н. Черных анализы древнейших металлических предметов на Кавказе показали, что большая их часть сделана из медно-мышьяковых сплавов без примесей никеля. Однако среди них оказались редкими и никелистые сплавы. Например, в металле проанализированных топоров, мотыг, кинжалов, найденных в больших курганах Прикубанья, содержание никеля достигает почти до 4,5%, а олова — следы. Все эти предметы датируются III тысячелетием до н. э. Мышьяка в них много — почти до 7%.

Позже такие бронзы были найдены и в памятниках того же возраста в Чечено-Ингушетии. На Северном Кавказе их найдено довольно много. Мышьяково-никелистые бронзы известны и в Закавказье, например в Грузии в Тквиави, и, как мы отметили выше, в Азербайджане на холме Кюль-тепе. Датированы они III тысячелетием до н. э.

На последующих этапах развития кавказской металлургии с начала II тысячелетия до н. э. мышьяково-никелистая бронза на всем Кавказе исчезает. В поздние периоды металлургии в бронзах Кавказа никель присутствует обычно в небольших долях, но в бронзах из других мест, например из Средней Европы, его бывает не так уж мало.

В отчетах Британской комиссии упоминается, что медные руды, содержащие одновременно мышьяк и никель, очевидно, происходят из месторождений рудного пояса, проходящего через Турцию и Азербайджан. Однако анализы медных руд Кавказа показывают, что никель в них содержится обычно в следах, и не более десятых долей процента. Откуда же никель попадал в сплав бронзы? Неужели его примешивали намеренно для улучшения свойств бронзы? Вспомним, что и в современной металлообработке никель часто добавляется для получения специальных сплавов, из которых, например, чеканят монеты. Видимо, некоторые свойства никелистых бронз были отчасти известны человеку, и плавильщик добавлял в шихту руд для плавки и никелевую руду. Разумеется, с металлическим никелем он еще знаком не был. При этом отметим, что свойства медно-мышьяково-никелевых бронз технологически изучены еще недостаточно.

Глава шестая

ОЛОВЯНИСТАЯ БРОНЗА

Исчезновение мышьяковистой бронзы

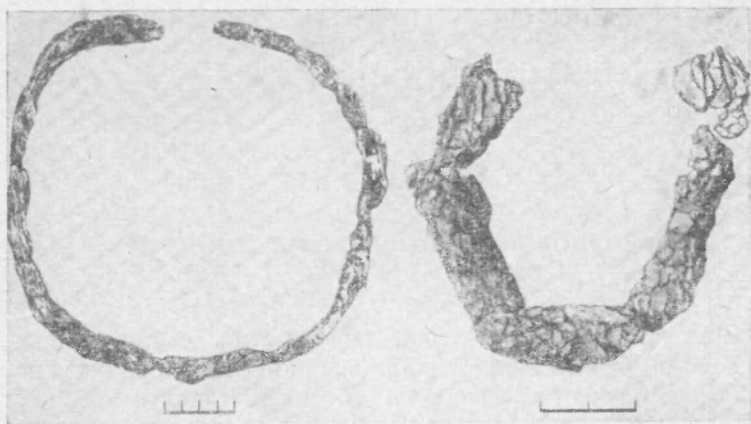
Было установлено, что во II тысячелетии до н. э. мышьяковистая бронза начинает постепенно исчезать из быта человека. Ее место постепенно занимают главным образом медно-оловянные сплавы. Но почему исчезает мышьяковистая бронза, которая по многим физико-механическим свойствам не уступает медно-оловянным сплавам? Ведь и месторождений мышьяковых руд значительно больше оловянных. Есть мнение, что ядовитые пары мышьяковых соединений при плавке минералов и руд вызывали отравление плавильщиков. Может быть, поэтому плавильщик и начал искать другое безопасное для него сырье, прибавка которого делала медные сплавы не хуже, чем медно-мышьяковые. Таким образом, видимо, и началась выплавка оловянистой бронзы.

Однако вопросы использования в древности олова до настоящего времени представляют собой одну из самых загадочных страниц истории древнейшей металлургии.

Появление оловянистой бронзы

Когда начали появляться первые медно-оловянные предметы в быту у человека и наступил «век оловянной бронзы», т. е. классический бронзовый век, как его понимали отдельные ученые в течение длительного времени?

Анализы древнейших металлических изделий показали, что уже в конце III тысячелетия до н. э. в отдельных памятниках Северного Кавказа и Закавказья начинают появляться единичные изделия из медно-оловянных сплавов. Но их появление еще не могло означать наступления бронзового века, ибо основная масса металлических изде-



Р и с. 16.

Оловянно-свинцовые изделия, найденные при раскопках древнего Мингечаура: шейная гривна (слева) и неизвестный предмет

лий этого возраста была изготовлена из медно-мышьяковых сплавов. Из оловянной бронзы отливались мелкие украшения: например колечко из поселения Великент в Дагестанской АССР, крючок, по-видимому, рыболовный из поселения Баба-Дервиш в Азербайджанской ССР, серьга из Шенгавитского поселения в Армянской ССР и др. Находки эти говорят о том, что оловянистая бронза в те времена только начинала проникать в быт человека на Кавказе. Настоящий же век оловянной бронзы на Кавказе наступает во II тысячелетии до н. э.

Нет никаких сомнений, что древние плавильщики уже в середине III тысячелетия до н. э. знали о возможности получения металла лучшего качества, чем медь, присаживая к ней не только мышьяк, но и олово. Почему они избрали именно олово, которое в самородном состоянии встречается очень редко, а рудные месторождения его также редки?

Когда появились изделия из оловянной бронзы в странах Ближнего и Среднего Востока? На основе опубликованных пока еще немногочисленных анализов можно составить такую хронологическую схему появления бронзы.

Египет. Первые металлические предметы появились здесь в «средний додинастический период», т. е. за

4000 лет до н. э. Это были предметы из меди, содержащие малые примеси мышьяка и никеля (до 0,5%).

В «протодинастическом» периоде, за 3000 лет до н. э., медь содержала повышенную примесь никеля и мало прочих. Единичные предметы из медно-оловянных сплавов появились в Египте за 2700 лет до н. э., а наряду с медно-оловянными бронзами в древнем Египте бытовали другие медные сплавы.

Ирак. Появление в быту у племен обработанного металла с учетом новейших поправок в хронологии относится к VI тысячелетию до н. э. Изделия из оловянной бронзы относятся к середине III тысячелетия до н. э. Бронзовая металлургия Южной Месопотамии, несмотря на отсутствие местного олова, была тем не менее обеспечена им, что доказывается множеством находок изделий из оловянной бронзы.

Турция. Древнейшие металлические изделия появились в начале VII тысячелетия до н. э. В середине VII тысячелетия до н. э. наряду с медными изделиями встречались и свинцовые. Медно-оловянные изделия появляются с середины III тысячелетия до н. э.

В знаменитой Трое единичные медно-оловянные предметы отмечены в период 2500—2200 гг. до н. э.

Иран. Первые металлические предметы появились в Иране в VI тысячелетии до н. э., а оловянная бронза входит здесь в быт с конца III тысячелетия до н. э.

Индия. Первые металлические изделия находят в Индии с конца IV тысячелетия до н. э. Богатые оловом бронзы начала III тысячелетия до н. э. служат доказательством того, что олова в то время здесь было достаточно.

В Средней Европе оловянная бронза бытует в первой половине II тысячелетия до н. э.

Рис. 17.

Кинжал с набалдашником II—I тыс. до н. э. из сел. Варданлы Азербайджанской ССР (оловянистая бронза)

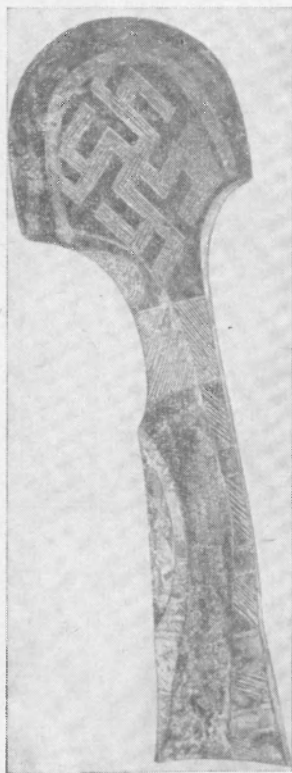


О некоторых свойствах оловянистой бронзы

Одной из причин, побуждавших древнего плавильщика к добавлению олова в медь, по распространенному мнению, было понижение точки плавления сплава. Чистая медь плавится при 1083°C , медь с 8% олова — при 1020° , медь с 13% олова — при 980° , медь с 25% олова — при 800° .

Но, как видно, понижение точки плавления не очень существенно. В составе древней оловянистой бронзы обычно наряду с оловом присутствуют, например, мышьяк, сурьма, цинк, свинец, серебро и др. Поэтому точка плавления древней бронзы могла быть еще ниже.

Главным же побуждением плавильщика в древности, очевидно, было не столько понижение температуры плавления сплава, сколько улучшение других свойств, как, например, текучести сплава, дававшей возможность получить хорошие отливки изделий при заполнении сложных литейных форм. Опыты показали, что даже малых примесей олова достаточно, чтобы резко повысить литейные качества меди. Литейные свойства оловянистой бронзы постоянно улучшаются с увеличением процентного содержания олова, но при этом ухудшаются механические свойства. Сплав становится все более хрупким. Максимальная же твердость бронзы достигается при содержании в ней до 27% олова. Хрупкость



Р и с. 18.

Топорик VIII—VII вв. до н. э. из села Тли Юго-Осетинской АО (оловянистая бронза)

такой бронзы настолько велика, что она крошится под ударами молотка. Иначе говоря, большая присадка олова к меди вызывает потерю пластических свойств последней. Лишь бронзу, содержащую до 4—6% олова, можно ковать. Это свойство было хорошо известно древним литейщикам, которые, например, оружие изготавливали из бронзы, содержащей обычно не более 6% олова.

Оловянистая бронза обладает еще одним удивительным свойством, не присущим другим сплавам. Оно заключается в способности твердеть при медленном охлаждении. Если, к примеру, откованную бронзу накалил до красного цвета и затем быстро охладить, опустив в воду, то она ведет себя прямо противоположно стали, сплав теряет свою твердость и хрупкость. А вот закалка ее происходит не при быстром, а наоборот при медленном охлаждении. При литье бронза ведет себя несколько иначе. Если бронзовая отливка в металлической форме быстро охладится, то она будет тверже отливки из каменной или глиняной формы, где она охлаждается медленнее.

Древняя оловянистая бронза по твердости может быть сопоставлена со сталью. Например, обыкновенная ножевая сталь имеет твердость 400 кг/мм², откованная мягкая сталь — 246 кг/мм². Бронза с 5% олова при холодной ковке приобретает твердость — 230 кг/мм², т. е. почти равную ковanej мягкой стали. Если учесть, что древняя бронза, как правило, кроме олова, содержит и другие примеси металлов, то она могла быть еще тверже.

Примечательно, что в древних металлических изделиях содержание олова доходит до 10%, а нередко и выше. Это объясняется тем, что часть из них является предметами украшений, а большие примеси олова придавали сплаву привлекательный золотистый цвет. При содержании в ней олова до 16% сплав приобретает красновато-золотисто-желтоватые тона. При содержании в бронзе от 16 и до 25% олова она приобретает желтовато-белые тона, а при еще большем содержании она имеет светло-серый цвет. Белой бронза становится при содержании 33% примеси олова и выше.

Первое знакомство человека с металлическим оловом

До сих пор не решен вопрос, было ли сначала человеком открыто олово или же он вначале выплавлял оловянную бронзу. В Турции на острове Лесбос во время раскопок древнего поселения Терми в нижнем IV слое было найдено оловянное ножное кольцо. Это пока единственный столь древний оловянный предмет, обнаруженный в этом районе с датой 2400—2300 лет до н. э., по определению археологов.

На острове Крит якобы оловянные пуговицы найдены в памятниках рубежа III—II тысячелетия до н. э.

В Египте археологи нашли несколько оловянных предметов, в погребениях XVIII династии, т. е. 1580—1314 лет до н. э. Среди них было обнаружено колечко из сплава олова с золотом.

В Закавказье оловянные предметы найдены в большом количестве. Самые ранние из них находились в памятниках II тысячелетия до н. э.

На Северном Кавказе единственная находка оловянных изделий относится к памятникам Кубанской культуры в Осетии.

Еще в 1895 г. в Азербайджане немецкий археолог-химик Вольдемар Бельк в селении Калакенд Кедабекского района в погребении эпохи бронзы обнаружил массивное ножное оловянное кольцо. По его химическому анализу, это кольцо изготовлено почти из чистого олова лишь с незначительными примесями цинка и железа.

Несколько мелких украшений из олова было найдено около города Кировабада.

После Великой Отечественной войны археологической экспедицией на могильнике в древнем Мпингечауре при раскопках были найдены два предмета, якобы оловянных. Один из них в погребении конца II тысячелетия до н. э. был изготовлен из олова с приплавом 5,5% свинца. Другой предмет относится к несколько более позднему времени. В нем оказалось больше свинца, чем олова.

В Армении, особенно богатой оловом, имеются находки в могильнике, расположенном на осушенном недавно берегу высокогорного озера Севан. Раскопки этого могильника, датированного XIV—XIII вв. до н. э., выявили также

большое количество других предметов, свидетельствующих о высокой культуре древнего населения территории Армении в эпоху бронзы.

Среди найденных в комплексах оловянных изделий оказались большие пуговицы, пряжки, колесикообразные украшения и другие предметы, общим числом до 20.

Особенно следует отметить находку сдвоенного оловянного браслета из Мухана (Армянская ССР) весом в 300 г. Все исследованные нами оловянные предметы содержали примеси свинца.

Очень мало оловянных предметов найдено в Грузии, только 5 бусин обнаружены в могильнике Сагурамо близ Мцхета.

Возвращаясь к вопросу о происхождении оловянной бронзы, упомянем о попытках сравнить олово с цинком. В связи с этим отметим, что бронзы с большой примесью цинка на Кавказе и на Ближнем Востоке появились уже в первой половине I тысячелетия до н. э. Впервые же о металлическом цинке писал в XIII в. Эль-Димаски, отмечая, что его вывозят из Китая, и секрет выплавки сохраняют в тайне. Однако в Индии получали металлический цинк еще в XII в. Поэтому некоторые думали, что оловянистую бронзу подобно медно-цинковому сплаву должны были открыть раньше, чем научились получать металлическое олово. В то же время этому предположению противоречат находки оловянных предметов в III тысячелетии до н. э.

Получить металлическое олово из оловянного камня или из его природной окиси касситерита не представляет особых трудностей. Для этого оловянный камень нагревают с древесным углем. При этом начинается восстановление металлического олова, которое в расплавленном состоянии стекает в нижнюю часть печи. Самородное же олово встречается в природе редко, и вряд ли его использование могло привести к открытию бронзы.

Олово — металл мягкий, и изготавливать из него какие-либо предметы, орудия труда и быта, за исключением мелких украшений, не имело смысла. В древности металлическое олово не могло играть самостоятельную роль еще из-за своей чувствительности к низкой температуре, при которой оно «заболевает». Эта «болезнь» была прозвана «оловянной чумой», а проявляется она в том, что при низких температурах вместо серебристо-белого ме-

талла с удельным весом 7,3 он постепенно становится серым, увеличивается в объеме и начинает крошиться. Иногда при этом олово даже превращалось в порошок, имеющий удельный вес 5,8. Металлическое олово устойчиво лишь при температуре до $+13^{\circ}\text{C}$. Это может объяснить, почему находки древних оловянных предметов, как правило, представляют собой сплавы олова со свинцом, роль которого могла заключаться в поддержании стабильности сплава. Но, с другой стороны, свинец мог добавляться в олово с целью его частичной замены или просто фальсификации. Если примеси свинца и спасали в какой-то мере от «чумы», то никак не могли устранить процессы химического разрушения олова, которые зависели и от окружающей среды. Поэтому нередко оловянно-свинцовые изделия доходят до нас также в разрушенном состоянии.

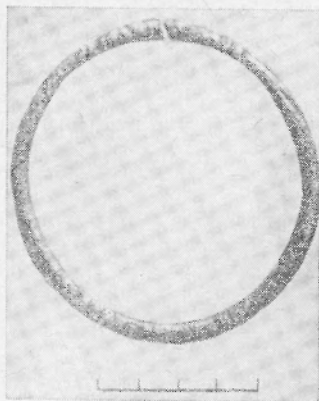
О способах выплавки оловянистой бронзы

В пользу мнения, что при выплавке бронзы олово добавлялось не в виде слитков, а в составе оловянного камня, говорит и то, что восстановление олова облегчается, если во время плавки присутствует восстанавливаемая из руд медь. Оловянистую бронзу можно также приготовить и непосредственным добавлением касситерита, содержащего 71,4% олова к расплавленной меди. Например, опытами, произведенными Ж. Р. Марешалем во Франции, выяснено, что если касситерит смешать с тонко размолотым древесным углем и внести его затем в расплавленную чистую медь, то на ее поверхности образуется слой жидкого шлака. После остывания был получен слиток бронзы, в котором содержалось 36% олова. Могли ли древние плавильщики таким способом получать бронзу? Разумеется, этого исключать нельзя, но ее могли выплавить из смеси обеих руд — медной и оловянной.

Еще в XIX в. была высказана точка зрения, что оловянистую бронзу впервые открыли в тех областях, где находятся смешанные медно-оловянные месторождения. В других же случаях добыча медных и оловянных руд могла производиться отдельно, в месторождениях, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга.

А затем из общей смеси руд путем ее плавки получался готовый медно-оловянный сплав, т. е. оловянистая бронза. Подобные рудопроявления находятся, например, в Фотгланде в Тюрингии, почему и утверждалось, что именно там впервые самостоятельно изобрели оловянистую бронзу.

Однако такая бронза бытовала в других областях гораздо раньше и особенно там, где руд вовсе не было. Отметим



Р и с. 19.

Ручной браслет из Мингечаура I тыс. до н. э. (сурьмянистая бронза)

еще одно обстоятельство: эти комплексные, т. е. медно-оловянные руды, являются сульфидными и залегают на глубине, а не на поверхности месторождений. Познакомился же человек с обжигом сульфидных руд, необходимым для удаления серы, в сравнительно поздние периоды развития древней медной металлургии.

Что касается касситерита, то по поводу его открытия имеется также немало предположений, одно из которых нам кажется более правдоподобным. Касситерит часто содержится, как и золото, в речных песках и отложениях. Нередко касситерит и золото встречаются вместе. Можно полагать, что человек в поисках золота натолкнулся на касситерит. Подобно золоту, касситерит отмывался в примитивных деревянных корытах. Благодаря высокому удельному весу золото и касситерит оставались на дне корыта, а все легкие минералы при этом вымывались. Попутно заметим, что рассыпной касситерит встречается





Р и с. 20. Предметы из оловянистой бронзы (1—13)

в более доступных местах, чем «жильное» олово, а, значит, он вполне мог быть первой оловянной рудой, которую человек использовал как для выплавки олова, так и самой бронзы.

О месторождениях олова

Вопросы рудных месторождений олова с древности до настоящего времени остаются одними из самых неясных в истории материальной культуры вообще и истории медно-бронзовой металлургии в частности.

Месторождения олова очень редки по сравнению с месторождениями меди, свинца, цинка и других металлов. Из этого, казалось бы, вытекает, что центры добычи олова очень легко установить. Но на самом деле они до настоящего времени не выяснены во многих местах Старого Света.

Вместе с тем многие писали и продолжают писать о существовании добычи олова в древности в тех местах, где его месторождений никогда не было. Эти высказывания довольно часто основываются на путаных сведениях в трудах древних авторов или просто ошибочных сообщениях некоторых путешественников.

Так, очень долго утверждалось, что оловянные руды в древности добывались в Иране и на Кавказе. Публиковалось немало научных исследований, в которых выражалась твердая уверенность, что в древности на Кавказе разработки на олово существовали, и из местного олова древними плавильщиками выплавлялись бронзы.

Но оловянные месторождения на Кавказе никогда не разрабатывались. Дело в том, что на Кавказе горные массивы в геологическом отношении слишком молоды, поэтому оловоносные граниты возможны лишь на больших глубинах, например на глубине в 10 км и более. Олова на Кавказе нет, и его промышленных разработок там никогда не было. К тому же современными исследованиями геологи, геохимики и другие ученые показали, что для образования месторождений оловянных руд на Кавказе отсутствовали необходимые условия.

Но откуда же шло олово в таком большом количестве в те районы, где не было его месторождений, и в первую очередь на Кавказ?

Для выяснения источников олова его часто искали в тех районах, где обычно находили много древних предметов из оловянистой бронзы, в том числе в Месопотамии и в Египте. Отсюда заключили, что оно было там местным или же ввозилось из районов, расположенных где-то поблизости, например из Ирана. Но, судя по современным геологическим исследованиям, в Иране каких-либо месторождений олова также нет. Тем не менее многие авторы и теперь упорно утверждают, что чуть ли не до недавнего времени в Иране существовали оловянные разрабатки.

Эти высказывания опираются опять-таки на те же сомнительные сведения древнего географа Страбона, который говорит о месторождениях олова в Дрангиане — области на стыке современного Афганистана и Ирана.

В клинописных документах XVIII в. до н. э. из Мари, древнего города на среднем течении Евфрата, говорится, что он являлся местом поступления из Улама значительного количества «анаку». О больших количествах «анаку» упоминается также в документах, найденных вблизи иракского Курдистана. Неизвестно, однако, действительно ли название «анаку» относится к олову? Эти различные названия иногда неправильно ориентировали в решении вопросов установления центров древнейшей добычи олова.

Месторождения оловянных руд известны на юге Британских островов, возможно называвшихся ранее «Касситеридами». Однако трудно сказать, минерал ли касситерит получил название островов или же острова были названы от греческого слова «касситерос». Это слово действительно встречается еще в «Илиаде» Гомера, видимо, для обозначения олова. Но вывоз оловянного камня с Британских островов в страны Ближнего Востока в III—II тысячелетиях был невероятен.

Откуда же шло олово на Кавказ и Ближний Восток? Пока что можно сказать, что оно, видимо, шло из стран юго-восточной Азии, оттуда, где простирается «оловянный пояс», — от Бирмы и Таиланда через Малайю и далее. Эти места в настоящее время дают главную долю добычи оловянной руды во всем мире. Однако многие ученые считают это предположение чуть ли не нелепым, другие же его поддерживают. Древность разработки олова в странах юго-восточной Азии пока не доказана. Но в

IX в. н. э. в арабских источниках упоминается о малайских оловянных месторождениях. Поэтому мы предполагаем, что эти разработки могли существовать и в еще более древние времена.

Заменители олова

Если из-за каких-либо причин происходили перебои в снабжении оловом, то местные плавильщики искали возможности для замены его другими легирующими металлами, как, например, свинцом, цинком или же мышьяком и сурьмой. О мышьяковистых бронзах мы уже писали. Их выплавка на начальных ступенях развития древней металлургии обуславливалась не отсутствием олова, а лишь тем, что оно еще тогда не было человеку известно. В эпоху развитой бронзы появились и другие сложные типы бронз, в которых обычно присутствовали наряду с оловом и примеси других металлов, а также мышьяк и сурьма — обычно в различных сочетаниях: как вместе, так и порознь. Анализы металла эпохи развитой бронзы на Кавказе дали следующие типы медных сплавов, кроме медно-оловянных:

1. Медно-мышьяковые.
2. Медно-мышьяково-свинцовые.
3. Медно-мышьяково-никелевые.
4. Медно-мышьяково-сурьмяные.
5. Медно-сурьмяные.
6. Медно-мышьяково-сурьяно-свинцовые.
7. Медно-свинцовые.
8. Медно-цинковые.

В свою очередь каждый из этих типов по характеру в них примесей-элементов может быть подразделен на подтипы.

А в других местах, как, например, в Чехословакии, найдены бронзы, содержащие, кроме олова и перечисленных выше элементов, еще и никель, кобальт, серебро и даже золото. При этом содержание каждого из них нередко больше 1%. Весьма разнообразный характер медных сплавов объясняется как намеренными приплавками отдельных элементов, так и использованием комплексных медных

руд, а, кроме того, переплавкой металлического лома. Среди перечисленных выше типов бронз на Кавказе изделий из сурьмянистой бронзы без приплавов других металлов встречается мало. Например, в меди ручного браслета из погребения эпохи развитой бронзы в некрополе древнего Мингечаура оказалось 14,05 % сурьмы при очень малой примеси олова (всего 0,01 %) и некоторых других элементов. В этом погребении на руках костяка находились шесть браслетов, из которых пять оказались медно-оловянными и лишь упомянутый браслет — из сурьмянистой бронзы.

Что давала прибавка к бронзе сурьмы? Она понижала точку плавления сплава и повышала его твердость. Эти свойства сурьмы, без сомнения, тогда были хорошо известны древнему плавильщику. Он не мог не знать, что большая прибавка сурьмы увеличивала также и хрупкость сплава. Поэтому он и добавлял ее в медь, главным образом при изготовлении украшений. Кавказ богат сурьмой. Месторождения сурьмяной руды — антимонита — имеются в Азербайджане и в Грузии, на них обнаружены древнейшие разработки. По-видимому, Кавказ снабжал Месопотамию изделиями из сурьмянистой бронзы, так как на территории последней сурьмяные месторождения отсутствуют.

Мы уже говорили о свинце, который добавлялся к меди для замены дефицитного олова, а главное для легкотекучести. Однако механические свойства медно-свинцовых сплавов были невысокими.

Свинец известен с глубокой древности. Получение его тогда не представляло для плавильщиков трудностей. Самые ранние изделия из него найдены в неолитическом поселении Чатал Уйюк (Турция). Месторождения свинца на Кавказе имеют также большое распространение, а его получение плавкой руд производилось весьма примитивными приемами.

Спектральный анализ кавказских бронз показал, что свинцовистая бронза без приплова других металлов встречается очень редко. Эти сплавы исчисляются единицами вещей, видимо, потому, что сплавы меди с одним лишь свинцом не обладают необходимой прочностью, а присутствие в меди даже незначительных содержаний свинца иногда делает невозможным горячую ковку сплава.

Поэтому не случайно изделия из свинцовистой бронзы

на Кавказе и на Ближнем Востоке в древности имели ограниченное распространение. Однако большие примеси свинца встречаются в медных сплавах, легированных мышьяком, сурьмой, оловом порознь или одновременно, в различных количественных сочетаниях.

Появление бронзы с примесью больших долей цинка характеризует более позднюю эпоху развития древней металлургии. Тем не менее даже и среди бронзовых вещей конца II тысячелетия до н. э. можно иногда встретить предметы, содержащие более 1% цинка. Однако это доказывает лишь выплавку меди из цинковистых руд. При высоких содержаниях цинка его примесь объясняется также и намеренной добавкой в шихту для плавки окисленной цинковой руды.

Во всех древних бронзах наряду с приплавками цинка присутствуют значительные примеси мышьяка, сурьмы, олова и других элементов порознь или в различных количественных сочетаниях. В основном по химическому составу медно-цинковые сплавы могут быть подразделены на подтипы: почти безоловянные, т. е. содержащие олова менее 0,5%, и с примесями олова от 0,5% и выше.

Плавка металла и технологические приемы изготовления бронзовых изделий

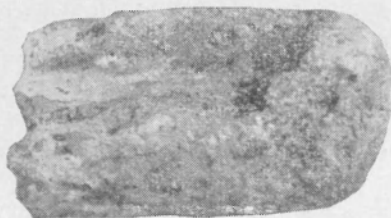
Повсюду при зарождении металлургии, в том числе и на Кавказе, медь выплавляли из так называемых окисленных руд, которые особенно привлекали внимание: например, ярко-зеленый малахит, голубой азурит и красный куприт. Они залегали в поверхностных слоях медных месторождений, и поэтому их легко было добывать. Окисленные медные руды при помощи их плавки с углем легко восстанавливались до металла в очень примитивных печах.

В дальнейшем, в связи с развитием материальной культуры племен, возросли потребности в металлах и особенно меди. Они уже не могли обеспечиваться за счет использования окисленных руд, их не хватало, поэтому плавильщики искали способы использования сульфидных медных. К тому времени развивающиеся технические

приемы добычи позволили древним горнякам добывать эти руды из более глубоких зон медных месторождений, где залегают медный колчедан, блеклые руды — халькозин, борнит, пестрая медная руда, энаргит, панабазит, теннантит и др. В отличие от окисленных медных руд, они содержат много серы и других примесей. Опыт и мастерство древних плавильщиков к этому времени настолько возросли, что они могли уже без особых трудностей получать металл плавкой сульфидных руд.

Р и с. 21.

Фрагмент литейной формы, найденной в пос. Бабадервиш Казахского р-на Азербайджанской ССР



На Кавказе плавильщики даже в III тысячелетии до н. э. применяли совершенные методы плавки металла. Интересные находки металла и остатков медеплавильных горнов были обнаружены археологом И. Г. Наримановым в Казахском районе Азербайджанской ССР. В 1956 г. экспедиция под его руководством производила раскопки одного поселения III тысячелетия до н. э. в местности Баба-Дервиш. Под развалинами медеплавильных печей оказалась зола с мелкими углями. Там же находились кусочки металлургического шлака, а недалеко от печей и готовая продукция — четырехгранные шилья, фрагменты различных предметов, а также формочек для их отливки.

Изучение печей показало, что они были сооружены на твердом грунте, а при плавке древние металлурги применяли принудительное дутье. Оно проводилось через специально встроенные каналы, один из которых входил в печь, а другой, загибаясь вертикально, выходил на поверхность грунта. Следовательно, в III тысячелетии до н. э. в Закавказье существовало довольно развитое металлургическое производство.

Археологические изыскания в различных местах Кавказа показали, что, например, уже в III тысячелетии до н. э. плавильщики производили плавку руд не только в местах их непосредственной добычи, но иногда и на значительном удалении — в поселках. Первичные слитки металла транспортировались и в еще более отдаленные места. Из этих слитков опытные мастера отливали различные предметы.

Широко применялись сложные методы холодной и горячейковки. Дальнейшее развитие получило литейное, кузнечное и ювелирное дело, а также чеканка и кузнечная сварка.

Эпоха развитой бронзы характеризуется также более совершенными и изящными формами изделий. Было установлено, что литейщики-мастера для этой цели стали применять восковые модели.

Изучение большого числа бронзовых предметов изящных форм и сложной конфигурации, как, например, статуэток, рукояток ножей и мечей, различных предметов украшений, показало, что они имеют иногда прекрасную отделку, напоминающую лепку из какой-либо пластической массы. Литейных швов не было видно, тогда как при отливке в разъемных формах швы неизбежны.

Кроме того, встречаются бронзовые изделия, украшенные сложным красивым орнаментом, который не мог быть выполнен с помощью гравировки. Выяснилось, что все эти изделия были получены древними мастерами путем их отливки по восковой модели.

Сущность отливки с помощью восковой модели заключается в том, что сначала из воска лепили модель, которая во всех подробностях передавала форму будущего металлического предмета. Готовую модель заформовывали в огнеупорную глинистую массу, в которой оставляли два отверстия — одно для заливки жидкого металла (литник), а другое для выхода воздуха и газов при литье (выпор). После высушивания форму прогревали, воск расплавлялся и вытекал из формы, частично впитывался в глиняные стенки. Затем в форму заливали расплавленный металл, который и повторял все детали восковой модели.

В период так называемой поздней бронзы древняя металлургия Кавказа продолжала развиваться, а мастерство металлообработки достигло новых высот. В это время происходила интенсивная разработка глубинных слоев медных

месторождений, в которых древние горняки добывали первичные сульфидные медные руды. Древний металлург их обогащал, подвергал предварительному обжигу для удаления серы, производил их плавление.

В начальный этап поздней бронзы началась добыча и переплавка легковосстанавливаемых железных руд и производство железных изделий, которые из-за своей дороговизны пока не могли вытеснить бронзовые изделия. Большой прогресс наблюдается в мастерстве литья и изготовления различных бронзовых предметов, которые делались в гораздо большем количестве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы старались показать, что бытовавшее мнение о том, что древняя бронза — сплав меди с оловом — было слишком упрощенным. Под древней бронзой надо понимать сплав меди с различными легирующими элементами. Для каждой эпохи развития материальной культуры характерно бытование бронз определенного типа. Из этих бронз изготавливались различные орудия труда, быта и оружие. Но для всестороннего изучения истории материальной культуры ученым нужно прежде всего выяснить происхождение металла. С этой целью применяли и продолжают применять методы сравнения химического состава изделий с составом соответствующих руд. Лишь недавно было установлено, что в зависимости от температурного режима плавки медных руд сильно меняется химический состав готовой продукции — металла. Опытные плавки показали, что повышение температуры плавки одной и той же руды меняет количественный химический состав выплавленного металла. Некоторые примеси и в меди при повышении температуры плавки количественно увеличиваются, в частности мышьяк, другие же, наоборот, уменьшаются. Древние металлурги процесс плавки руд для получения металла производили далеко не при строго определенных температурных режимах, контролируемых в наши дни при помощи точных измерительных приборов. В их распоряжении могли быть лишь примитивные устройства, при помощи которых они тем не менее ухитрялись готовить иногда даже отличные медные сплавы — бронзы. Значит, древний мастер обладал большим опытом и тем умением, секреты которого мы в ряде случаев еще не полностью раскрыли. А для этого необходимы дальнейшие опытные плавки, иногда с применением весьма примитивных приемов, чтобы просто и без затруднений получались нужные металлы и их сплавы. Такого рода опытные плавки уже привели к интересным результатам.

Наряду с исследованием древних бронз ученые все больше привлекают для анализа и другие материалы из археологических раскопок, как, например, стекло, керамику, глазурь, минералы.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВМЕСТО ПРЕДИСЛОВИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава первая	
ЧЕЛОВЕК ПОЗНАЕТ МЕТАЛЛЫ	10
Глава вторая	
ЧТО ЭТО ЗА МЕТАЛЛЫ? НА ПОМОЩЬ ПРИХОДИТ ХИМИЯ	20
Глава третья	
РАЗВИТИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДРЕВ- НИХ МЕТАЛЛОВ В СССР	34
Глава четвертая	
ДРЕВНЕЙШИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАХОДКИ НА КАВ- КАЗЕ	40
Глава пятая	
НИКЕЛИСТЫЕ БРОНЗЫ	54
Глава шестая	
ОЛОВЯНИСТАЯ БРОНЗА	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	78

Иса Ризаевич Селимханов

Разгаданные секреты древней бронзы

Редактор *Е. Н. Черных*

Редактор издательства *Л. С. Кручинина*

Технический редактор *И. А. Макогонова*

Сдано в набор 20/I 1970 г. Подписано к печати
6/IV 1970 г. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага № 1.
Усл. печ. л. 4,2. Уч.-изд. л. 3,7.

Тираж 20 000. Т-06168. Тип. зак. 103

Цена 23 коп.

Издательство «Наука»

Москва К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»

Москва Г-99, Шубинский пер., 10

