

МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 903:549:669

Археоминералогия изделий древней цветной металлургии Пермского Прикамья: опыт использования электронно-микронного анализа**И.И. Чайковский^а, П.С. Ширинкин^б**^аГорный институт УрО РАН, 614007, Пермь, ул. Сибирская 78а

E-mail: ilya@mi-perm.ru

^бПермский государственный институт культуры, Пермь, ул. Газеты «Звезда», 18. E-mail: ethnic1@yandex.ru*(Статья поступила в редакцию 17 июня 2016 г.)*

Изучение серии археологических находок с помощью сканирующей электронной микроскопии позволило показать, что в процессе окисления поверхностный слой обогащается некоторыми элементами, присутствующими в неизменном металле (Ag, Pb), а также элементами, отсутствующими в нем (As, Zn, Pb), что накладывает существенное ограничение на использование рентгенфлуоресцентного и спектрального анализа, позволяющих получать лишь валовой (пatina + металл) состав. В составе патины установлены 16 минералов, относящихся к оксидам, карбонатам, сульфатам, хлоридам, фосфатам, сульфидам и самородным фазам. Показано, что в составе оловянистых бронз присутствуют примеси, которые могут свидетельствовать об импорте в Прикамье олова и серебра (вероятно, Алтай), олова и свинца (вероятно, Карелия) во время «харинской» и «родановской» культур соответственно. Показано различие состава сплавов, использованных для литья и филигрании, что говорит о знании древними металлургами технологических свойств сплавов. Установлено присутствие бария и фтора, что может отражать состав используемой шихты. Полученные данные могут быть положены в основу химико-металлургической типизации изделий из цветных (и благородных) металлов.

Ключевые слова: *бронза, медь, металлургические технологии, археологические культуры Прикамья.*

DOI: 10.17072/psu.geol.33.6

Введение

История археологических исследований на территории Прикамья насчитывает более 300 лет. Среди известных специалистов, изучавших изделия древней металлургии, А.Е. и Ф.А. Теплоуховы, С.Г. Строганов, М.Н. Зеликман, П.И.

Щукин, А.А. Спицын, И.И. Толстой, Н.П. Кондаков, А.В. Шмидт, В.А. Оборин, К.И. Корепанов, Ю.В. Балакин, Г.Н. Чагин, Л.С. Грибова О.Н. Бадер, В.В. Данилевский, Л.И. Каштанов, А.П. Смирнов, В.Ф. Генинг, Р.Д. Голдина и др.

К настоящему времени в археологии Прикамья сложились следующие пред-

ставления об истории развития [12]. Предполагается, что впервые металл начал извлекаться из медистых песчаников раннепермского возраста еще в энеолите (конец 4-го – начало 2-го тыс. до н.э.) гаринско-борской культуры. В раннем бронзовом веке (17–14 вв. до н.э.) в регион проникают племена воинов-металлургов с Алтая, которые не только ввозят бронзу, серебро, золото, нефрит, но и технологии (сейминско-турбинский феномен). До конца бронзового века в регионе производились бронзовые изделия, для получения которых кроме имеющейся в Прикамье меди необходимо было олово. Наличие такового на Алтае дает основание предполагать продолжительные торговые отношения с этим азиатским регионом.

Начало раннего железного века (примерно X в. до н.э.) на пермской земле связывается с ввозом железа и технологии его переработки во время Великого переселения народов, когда в регион проникают представители культур Кавказа (колхидо-кобанской) и кочевников Евразии (киммерийцы, скифы, саки, сарматы). Существовавшие в раннем железном веке ананьинская (VIII–III в. до н.э.) и гляденовская (III в. до н.э. – V в. н.э.) культуры активно добывали и использовали железо, бронзу и стекло. Ограничений для регионального развития черной металлургии практически не было, поскольку болотные руды развиты практически повсеместно. Поступавшие в регион изделия из бронзы, серебра, медные и серебряные монеты древних государств Средней Азии, Ханьского Китая, сапфирина, халцедона, янтаря, бус из античного стекла дают основание предполагать и импорт сырья для местного производства бронзы.

В позднем железном веке в Прикамье на базе различных этносов развивались неволинская, ломоватовская (VII–IX вв.) и родановская (IX–XIV вв.) культуры. Появление сарматских традиций захоронения в курганах (харинский тип, V–VII вв.), большое количество появившихся по

Волго-Камскому пути серебряных изделий и монет иранского, византийского и среднеазиатского происхождения позволяют говорить об импорте культур, технологий и сырья, необходимого для местной цветной промышленности. С VIII–XIII вв. в регионе устанавливаются тесные связи с Волжской Булгарией, а в X–XII вв. стал действовать торговый путь к землям прибалтов и западных финнов [4].

В целом считается, что бронзолитейное производство в Прикамье в постананьинский период развивается как вполне самостоятельное явление, базирующееся на активном использовании местной сырьевой базы в сочетании с привозными полуфабрикатами, пути поступления которых проследить сложно. Недостающий для сплавов металл привозился в виде сырьевых полуфабрикатов – слитков, а возможно, в связи с нехваткой олова – серебряных монет и изделий [4].

Спектральный анализ более трех сотен изделий из различных местонахождений, принадлежащих к различным культурам [9], позволил выявить девять групп металлов и сплавов: медь, олово, латунь и многокомпонентные сплавы (Cu-Sn-Zn, Cu-Sn-Pb-Zn, Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-Ni-Zn, Cu-Sn-Ni, Cu-Sn-As). Анализируя свои и опубликованные данные, П.М. Орехов [9] проследил изменение состава использованных металлов в железном веке. В последние годы появилась серия работ, в которых состав металла [3, 5, 8] исследовался с помощью рентгенфлуоресцентного анализа.

Методика работ

В качестве объектов настоящего исследования были использованы археологически непривязанные предметы металлопластики Прикамья, часть которых с определенной долей условности может быть синхронизирована с археологическими культурами Прикамья (табл. 1).

Для устранения влияния на состав исследуемого металла оксидного слоя проводилась предварительная очистка поверхности абразивным материалом, а для

выявления структуры изделия и химического состава фаз использовался сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford In-

struments INCA Energy 250/X-max 20. Исследования проводились в Горном институте УрО РАН (аналитики О.В. Коротченкова, Е.П. Чиркова).

Таблица 1. Характеристика исследованных изделий с территории Пермского края

Основные характеристики	Фрагмент котла (?)	Плоская отливка	Пронизка «медведь»	Пронизка «утка»	Нож с рукоятью	Шумящая застежка
Общий вид						
Возрастная синхронизация с прикамскими культурами	Ананьинская (?), VIII-III вв. до н.э.	Гляденовская (?), III в. до н.э. – V н.э.	Харинская (?), V–VII вв. н.э.			Родановская (?), IX–XI вв.
Район находки	Чердынский	Чердынский	Кочевский	Чусовской	Чердынский	Кочевский

1. Фрагмент котла (?). Исследованный фрагмент размером 5×8 см является обломком полый конструкции. С одной стороны, он покрыт орнаментом в виде опоясывающих полос, лесенок и кругов (рис. 1), характерных для скифских мотивов ананьинского времени [2].



Рис. 1. Фрагмент медного изделия, Чердынский район, Пермский край

Химический анализ показал (табл. 2), что металл изделия представлен медью с незначительной примесью железа (1,68–2,15 мас.%). Пatina внутренней стороны (рис. 2) сложена оксидом меди – купритом с примесью железа (0,75–0,76 мас.%), а верхней – малахитом с

примесью Fe (7,86–8,98), Si (0,8–0,94), P (0,8–0,95), S (0,2–0,27) Cl (0–0,17 мас.%).

Морфология внутренней и внешней сторон изделия позволяет предполагать, что литейная форма формировалась поэтапно: глиняная модель обмазывалась воском, на который наносился узор, а затем внешний слой глины. После вытапливания воска и обжига глины форма была готова для заливки расплавленного металла. После его застывания глину обкалывали с изделия.

Таблица 2. Химический состав обломка котла (1) и отливки (2), мас.%

Элемент	1	1	1	2	2
Cu	98,24	97,85	98,32	99,26	100
Fe	1,76	2,15	1,68	0	0
As	0	0	0	0,74	0

Устойчивая примесь железа в изделии (и его оксидной оторочке) может говорить о химической специфике состава. В современной металлургии железо в расплав меди добавляют для уменьшения размера

зерен, повышения прочности и коррозионной стойкости. Таким образом, можно предполагать использование древними специалистами добавки железа в качестве легирующей.

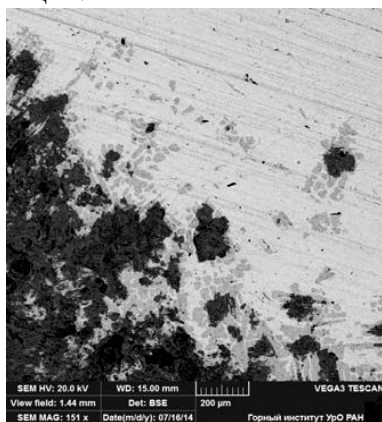


Рис. 2. Медь с коррозионными вростками оксида (светло-серое) и карбоната (темное) меди

2. Плоская отливка. Отливка (размер 2,0×1,7×0,2 см) найдена в Чердынском районе в древней плавильне вместе с другим ломом (обломки и брак) одностороннего плоского литья, характерного для гляденовского периода (рис. 3).



Рис. 3. Общий вид отливки (с окисленной и зачищенной поверхностью), Чердынский район, Пермский край

Анализ показал, что отливка сложена чистой медью (табл. 2). Только в одном анализе из шести выполненных на различных участках отмечена незначительная примесь мышьяка (0,74 мас.%). Оксидная корочка имеет скорлуповатое строение (рис. 4) и состоит из оксида – куприта (Cu_2O) изнутри и карбоната – малахита ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) снаружи. В патине отмечены также локальные скопления игольчатых кристаллов карбоната бария – витерита (рис. 5).

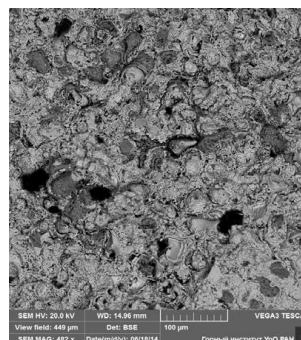


Рис. 4. Скорлуповатое строение оксидно-карбонатной оторочки

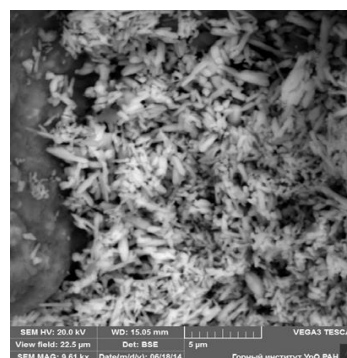


Рис. 5. Скопления кристаллов карбоната бария (витерита) в патине

Отливка получена при заливке расплава металла в плоскую форму. Единичные случаи фиксации примеси мышьяка в отливке и незначительные содержания (0,74 мас. %) дают основание считать его примесь случайной. Наличие в патине скоплений кристаллов карбоната бария может свидетельствовать о понимании древними металлургами процессов, происходящих при выплавлении металла. В современное время карбонат бария добавляют в шихту для восстановления и очистки расплавленного металла от неметаллических включений, получения глазурей, эмалей и стекла.

3. Фигурка медведя. Изделие найдено в Кочевском районе в древнем отвале и представляет собой объемную отливку, на правой стороне которой заметны элементы «бисерного» орнамента (рис. 6). Его размеры 2,0×0,7×1,5 см. Такие фигурки связывают с «харинским» типом. Металл

представлен серебросодержащей бронзой с четко выраженным трехфазным строением (табл. 3, рис. 7). Крупные (30–200 мкм) кристаллы представлены оловянистой медью (Cu – 82,93–83,24; Sn – 15,8–16,15; Ag – 0,92–0,96 мас.%). Цементирующая бронза обогащена оловом (Cu – 60,41–64,37; Sn – 32,31–35,15; Ag – 0–2,93 мас.%). В цементе присутствуют длинные вrostки (ламелли) промежуточного состава (Cu – 67,25; Sn – 27,52 мас.%).



Рис. 6. Пронизка «медведь», Кочевский р-н

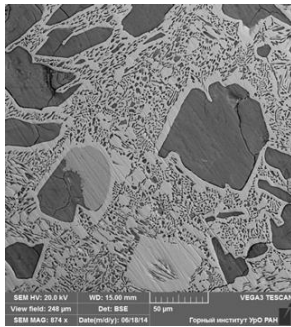


Рис. 7. Общий вид структуры бронзового сплава: крупные кристаллы оловянистой меди в бронзе и ламеллеvidные вrostки промежуточного состава. Большая часть кристаллов и ламелл замещена темным

гидроксидом – мушистонитом

В слое патины зафиксированы семь минеральных фаз. Крупные кристаллы и тонкие ламелли оловянистой меди замещены мушистонитом $(\text{Cu,Zn,Fe}) \times [\text{Sn}(\text{OH})_6]$, причем отмечены как преобладающая существенно медная, так и цинково-железистая разность.

Серебро установлено в четырех минералах. Это широко распространенные глобулы сульфида серебра и меди – штрмейерита AgCuS (рис. 8), аргентоярозит $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, а также неизвестные в минералогии сульфаты серебра и меди $(\text{Ag,Cu})_2\text{SO}_4$ и оксид серебра AgO_2 . Медь зафиксирована и в виде самостоятельных минералов: оксида – тенорита CuO и бромистого хлорида меди.

4. Пронизка «утка». Фигурка птицы (7×3 см) найдена в Чусовском районе. По линии крыла отмечен «бисерный» орнамент и признаки недолива металла (рис. 9). Пронизка является одной из самых часто встречаемых фигурок пермского звериного стиля и предположительно относится к харинскому типу. Многими специалистами она связывается с собакой-птицей, образ которой пришел в Прикамье из Ирана, где крылатый пес или барс Сенмурв являлся мифическим персонажем Сасанидов.

Таблица 3. Химический состав фигурок медведя (1), утки (2), рукояти (3) и подвески (4), мас. %*

Элемент	1а	1а	1б	1а	1б	1б	1в	2б	2б	3б	3б
Cu	82,93	83,24	64,37	64,52	65,29	63,13	70,95	63,92	62,65	61,71	55,38
Sn	16,15	15,80	34,12	35,43	34,74	33,76	29,03	35,11	35,86	35,92	44,62
Ag	0,92	0,96	1,51	0	0	3,06	0	0,95	1,51	1,09	0
Fe	0	0	0	0	0	0	1,24	0	0	0,90	0
As	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0
	3б	3б	3б	3б	3б	4а	4а	4а	4б	4б	4б
Cu	69,53	58,91	56,91	63,62	59,81	92,68	89,78	92,65	74,40	76,34	74,57
Sn	30,52	39,55	43,05	36,40	40,19	7,17	10,20	6,73	25,64	23,41	25,01
Ag	0	1,42	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*а – кристаллы, б – цемент, в – вrostки в цементе.

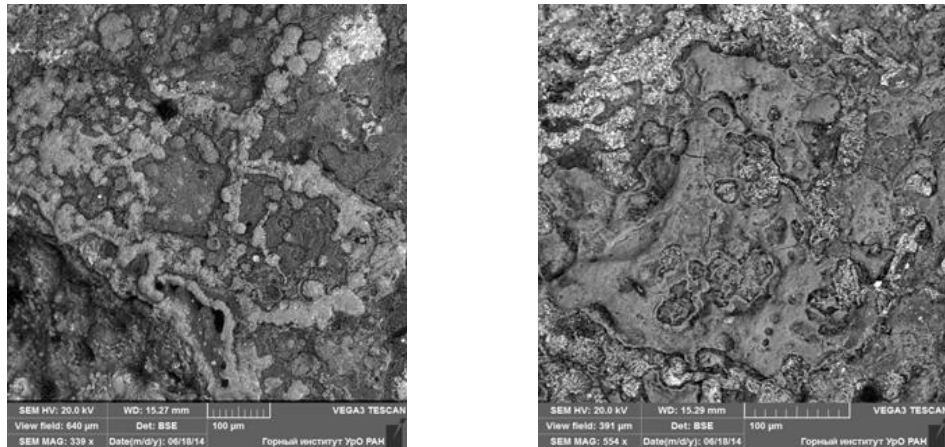


Рис. 8. Глобулы штрмейерита (слева) и пленка бромистого хлорида меди (справа)



Рис. 9. Пронизка «утка», Чусовской район

Наличие на многих клювах «зубов» может представлять собой и соединительный элемент для проливки частей клюва во всю глубину формы.

Исследование под электронным микроскопом показало, что даже после значительной сошлифовки часть металла оказалась окисленной и сохранилась только в виде реликтовых обособлений со структурой распада (рис. 10). По составу она близка «цементу», слагающему фигурку медведя: Cu – 53,75-60,59; Sn – 30,97-33,28; Ag – 0,9-1,3; Fe – 0-0,61; As – 0-0,5 мас. %.

Продукты окисления представлены оксидом – (куприт) и карбонатом меди (малахит), сульфатом (англезит, $PbSO_4$) и фосфатом (пироморфит, $Pb_5(PO_4)_3Cl$) свинца (рис. 11-14). В последнем иногда отмечается существенная примесь Sn – 1,75–30,63; Cu – 1,77–5,54; Fe – 0,41–3,69; As – 0–0,79 мас. %.



Рис. 10. Белые реликтовые выделения бронзы со структурой распада твердого раствора на фоне вторичных минералов – фосфатов и сульфатов свинца

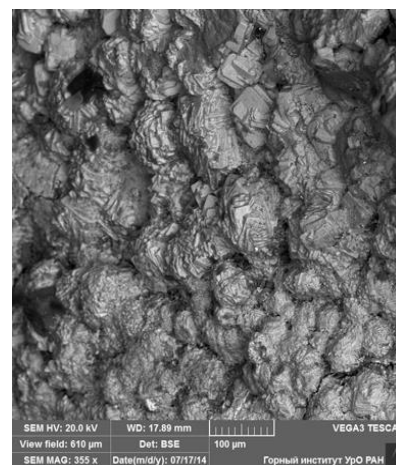


Рис. 11. Кристаллы куприта

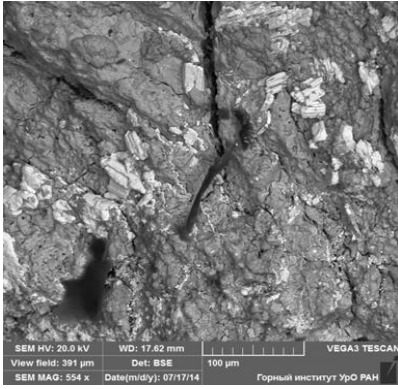


Рис. 12. Кристаллы пироморфита

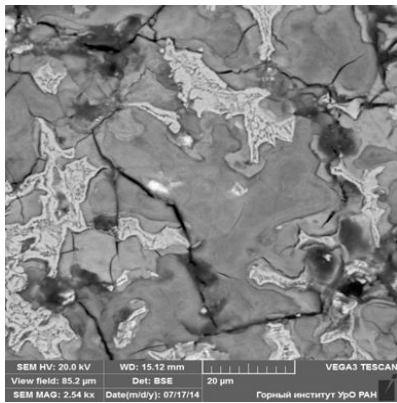


Рис. 13. Включения англезита в патине

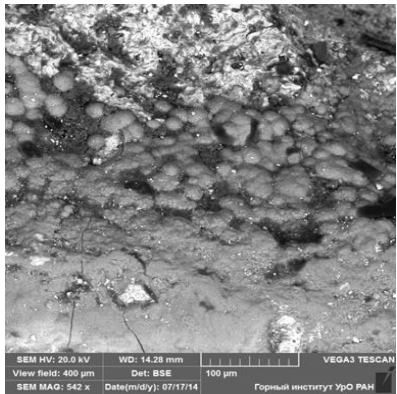


Рис. 14. Почка малахита

5. Нож с рукоятью. На ручке (12×3 см) присутствует симметричный орнамент «бисерного» типа (рис. 15). Наличие

Таблица 4. Химический состав лезвия ножа, мас.%

Элемент	1	2	3	4	5
Fe	93,86	91,51	91,59	90,17	92,25
C	6,14	8,49	8,41	9,83	7,75

брака на рукояти, связанного с недоливом, говорит в пользу литья методом «выплескивания». Лезвие (12×2 см) имеет одностороннюю заточку, а по обеим сторонам проходит желоб (дол). Орнамент на ручке и наличие дола типичны для ножей харинского типа [6]. Данная находка представляет интерес, так как обычно в музейных коллекциях присутствуют только рукояти, а здесь совмещены два металла (сплава), изготовление которых требует различных технологий.



Рис. 15. Нож с рукоятью, Чердынский район, Пермский край

Анализ клинка показал (табл. 4), что он состоит из углеродистого железа (чугуна), в котором примесь углерода составляет 6,14-9,83 мас.% и отвечает карбиду железа – цементиту Fe_3C . В составе чугуна, в двух анализах из пяти, установлено присутствие фтора (до 1,78 мас.%).

Рукоять, несмотря на внешнюю сохранность, практически наполовину замещена вторичными соединениями. Реликтовая фаза представлена бронзой,

близкой по составу с цементом «медведя» и «пронизки»: Cu – 55,38–63,61; Sn – 37,06–44,62; Ag – 0–1,42 мас.%. С поверхности клинок покрыт оксидом и гидроксидом железа, а рукоять (рис. 16, 17) – медистым мушистонитом $\text{Cu}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ с редкими включениями самородного серебра, сульфата серебра и цинка ($\text{Ag}_{0,95}\text{Zn}_{0,6}\text{Cu}_{0,25}\text{Sn}_{0,15}\text{SO}_4$). Отсутствие литейного шва и недолив металла на изделиях говорят об использовании не двусторонней, а неразъемной формы, в которую расплавленный металл заливался, а затем после частичного затвердевания выплескивался. Такой метод литья называется полым. Для приготовления самой формы могли использовать восковую модель.

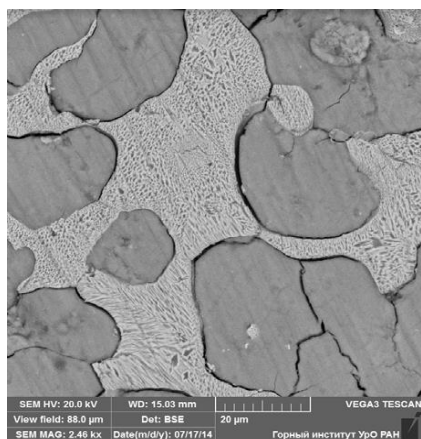


Рис. 16. Крупные выделения вторичного оксида – медистого мушистонита (серое) на фоне реликтовой бронзы (светлое) со структурой распада твердого раствора

В отличие от исследованных медных изделий медведь, пронизка и рукоять сложены многокомпонентным сплавом – оловянистой бронзой. Весьма высокие содержания олова (до 30–40 мас.%), не используемые в современной металлургии, были призваны существенно (на 200–300°C) снизить температуру плавления по сравнению с медью (рис. 18) и лучше заполнять литейные формы. Высокое содержание олова привело вначале к обособлению кристаллов оловянистой меди, а затем раскристаллизации эвтектоидного расплава на две фазы: β (Cu_5Sn) –

ламелли и γ ($\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3 - \text{Cu}_3\text{Sn}$) – цементирующую массу [10].

Устойчивая примесь серебра, не являющаяся легирующей добавкой (как Р, Рb, Zn, Fe) во всех проанализированных изделиях, вероятно, является географической меткой определенного (оловянно-серебряного) типа месторождения, отсутствующего на Урале.

В процессе окисления рассеянное в сплаве серебро обособляется в виде самостоятельных сульфидных и самородных фаз. Присутствие в окисленном слое (патине) почти всех харинских изделий цинка, мышьяка и свинца, отсутствующих в неизменном металле, позволяет предполагать их появление извне в результате электрохимических реакций.

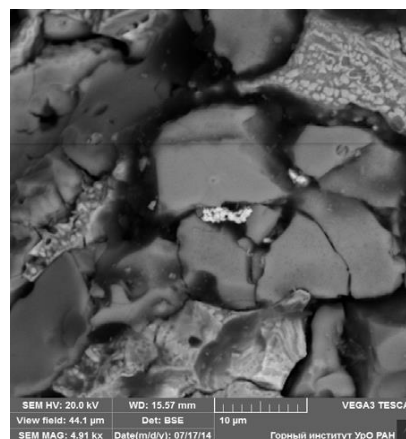


Рис. 17. Микролиты самородного серебра на фоне мушистонита

Наличие желобов на лезвии было призвано уменьшить массу, улучшить прочность на изгиб и кручение, а также выровнять температуру при термообработке. Об этой технологической особенности было известно еще в бронзовом веке. Для выплавления чугуна, слагающего лезвие ножа, необходимо было поднять температуру выше 1250°C, что почти на 300°C меньше, чем в случае чистого железа.

Примесь в чугуне фтора может свидетельствовать об использовании в качестве флюсовой добавки фторида кальция – минерала флюорита, который при добавлении в шихту не только понижает температуру плавления, но и разжижает

шлаки, облегчая их отделение от расплавленного металла.

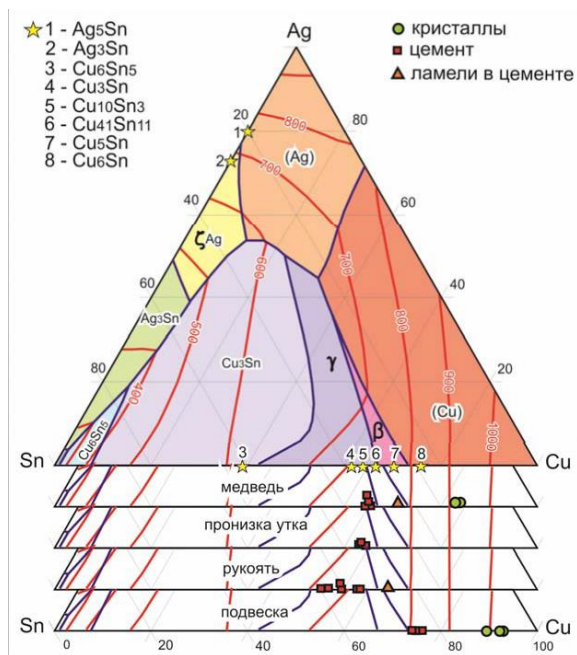


Рис. 18. Диаграмма состояния в системе Sn-Ag-Cu и вариации состава бронзовых изделий (мас.%) [11]. Звездочками показаны известные соединения в системе

6. Шумящая застежка (фибула). Застежка в виде подвески (12×5 см) неполной сохранности найдена в Кочевском районе Пермского края (рис. 19). Она характерна для костюма поволжских финнов IX-XI вв. [1] и может быть синхронизирована с родановской культурой.

Под электронным микроскопом видно, что металл подвески характеризуется структурой распада между низко- (Cu – 89,78-92,68; Sn – 6,73-10,20 мас.%) и высокооловянистой (Cu – 74,40-76,34; Sn – 23,41-25,64) медью (рис. 20). К последней приурочены эмульсионные выделения свинца (Pb-93, Cu-7 мас.%). Пatina представлена медистым мушистонитом с примесями P – 0,44-0,7; Cl – 0,14-0,15; Pb – 1,94-2,15; Si – 2,76-2,87 мас. %.

Строение подвески и наличие стыков свидетельствуют о том, что изделие вначале собиралось по частям в единый узор из гладкой и свитой проволоки различного диаметра, а затем спаивалось паяльной лампой.



Рис. 19. Шумящая подвеска (фибула), Кочевский район, Пермский край

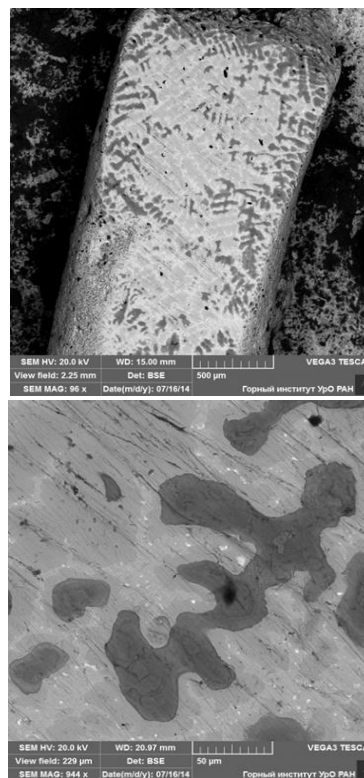


Рис. 20. Структура распада между двумя сплавами: низкооловянистой медью (серое), частично замещенной оксидами (темное), и высокооловянистой медью (светло-серое) с тонкодисперсными выделениями свинца (белое)

Припоем служили положенные параллельно с тыльной стороны пять или более кусочков проволоки, которые в различной степени оплавлены. На подвешенных звеньях не видно стыков, что говорит об использовании паяльной лампы и при сборке всей подвески. Такая ювелирная техника работы с проволокой, называемая в настоящее время сканью

(рус.) или филигранью (англ.), была известна еще в VI-IV вв. до н.э. в Древнем Египте, Греции и Крите.

Анализ показал принципиальное различие «харинской» и «родановской» бронз. Если первая, в связи с высоким содержанием олова, придающим сплаву хрупкость, использовалась исключительно для литья, то вторая низкооловянистая свинецсодержащая и пластичная использовалась для проката проволоки в производстве филигрании. Это коррелируется и с представлениями современной металлургии о разделении бронз на литейные (более 10% Sn) и деформируемые (менее 10% Sn).

Выводы

1. В процессе окисления изделий, состоящих из цветных металлов, поверхностный слой не только обогащается некоторыми элементами, присутствующими в неизменном металле (серебро, свинец), но и металлами, отсутствующими в нем (мышьяк, цинк, свинец), что накла-

дывает существенное ограничение на использование рентгенфлуоресцентного и спектрального анализа, позволяющего получать лишь валовой (пatina+металл) состав. Для выявления реальной структуры сплавов необходимо снимать слой патины. Такой подход уже успешно используется при металлографическом анализе железных изделий [7].

2. В составе патины диагностировано 16 минералов, относящихся к оксидам (куприт, тенорит, Ag_2O), гидроксидам (гетит, мушистонит), карбонатам (малахит, витерит), хлоридам (бромистый хлорид меди), сульфатам ($(Ag,Cu)_2SO_4$, $Ag,Zn,Cu,Sn)_2SO_4$, аргентоярозит, англезит), фосфатам (пироморфит), сульфидам (акантит, штромейерит) и самородным фазам (серебро). Наименьшее число (2) минералов отмечено на меди и железе, наибольшее – на сплавах.

3. Применение «харинской» и «родановской» культурами легирующих добавок (Sn, Pb) и случайных примесей (Ag),

Таблица 5. Основные технологические особенности производства исследованных изделий

Возрастная синхронизация	Ананьинская (?) культура	Гляденовская (?)	Харинская (?)	Родановская (?)
Техника	Объемное (?) литье	Плоское литье	Объемное литье в формы методом заливки (чугун) и пологого литья (бронза)	Прокат проволоки, филигрань, пайка
Металл	Медь железосодержащая	Медь	Оловянистая бронза, чугун	Оловянистая медь
Легирующие добавки	Fe – для повышения прочности	Нет	Sn – для снижения температуры плавления	Sn – для снижения температуры плавления, Pb – для повышения пластичности
Добавки в шихту		Карбонат бария (витерит)	Флюорит – для производства чугуна	
Температура плавления, °C	1080	1080	Бронза – 800–700 Чугун – 1250	1050–800

месторождения которых отсутствуют на Урале, свидетельствует об использовании как широко распространенной в Прикамье

меди, так и импортируемых составляющих бронзовых сплавов: в первом случае олова и серебра (вероятно, с Алтая), во

втором – олова и свинца (предположительно, Карелия). Серебро могло быть связано и с переплавкой восточных монет и изделий [4]. Барий- и фторсодержащее сырье для изготовления шихты могло добываться на месте, так как его проявления не редки.

4. Выборка исследованных изделий, хотя и не является достаточно репрезентативной, позволяет показать разнообразие использованных древними металлургами технологий, металлов, легирующих присадок, состава добавок в шихту (табл. 5), что может быть положено в основу химико-металлургической типизации изделий из цветных (и благородных) металлов.

Библиографический список

1. Белавин А.М., Крыласова Н.Б. Древняя Афула: археологический комплекс у с. Рождественск / Перм. гос. пед. ун-т. Пермь, 2008. 603 с.
2. Васильев Ст.А. Ананьинский звериный стиль. Истоки, основные компоненты и развитие // Археологические вести. СПб., 2004. Вып. 11. С. 275–297.
3. Доткин К.В. Новые данные о составе металла находок Мокинского могильника по данным рентгенофлуоресцентного анализа // Междунар. полевая школа в Болгаре: сб. матер. итогов. конф. Казань; Болгар, 2015. С. 126–132.
4. Костиков Е.А., Ширинкин П.С. Очерки истории Прикамья эпохи Средневековья в нумизматических артефактах: «Великий серебряный путь», Волжская Булгария и Бьярмалэнд // III Междунар. нумизм. конф. «Эпоха викингов в Вост. Европе в памятниках нумизматики VIII–XI вв.»: матер. докл. и сообщ. СПб.: Изд-во «Знакъ», 2015. С. 34–69.
5. Крыласова Н.Б., Подосенова Ю.А. О развитии товарного производства в Пермском Предуралье // Вестник ПНЦ. 2015. № 4. С. 27–41.
6. Мингалев В.В. Дольные ножи // Вестник музея археологии и этнографии Пермского Предуралья. Пермь, 2006. С. 112–119.
7. Перевоицков С.Е. Железообрабатывающее производство населения Камско-Вятского междуречья в эпоху средневековья / Институт истории и культуры народов Приуралья при Удмурт. гос. ун-те. Ижевск, 2002. 176 с.
8. Подосёнова Ю.А. Рентгенофлуоресцентный анализ изделий из цветного металла Митинского могильника ломоватовской археологической культуры // Труды КАЭЭ ПГГПУ. Пермь, 2015. Вып. 10. С. 64–70.
9. Орехов П.М. Бронзолитейное производство Прикамья в постананьинский период: автореф. дис. ... канд. ист. наук. Ижевск, 2006. 16 с.
10. Смирязин А.П., Смирязина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1974. 588 с.
11. URL: <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcusn.html> (Ag-Cu-Sn System).
12. URL: <http://enc.permculture.ru/showObject>.

Archaeomineralogy of Ancient Nonferrous Metallurgy Pieces of the Perm Region: Experience of Usage of Electron Microprobe Analysis

I.I. Chaykovsky^a, P.S. Shirinkin^b

^aMining Institute of Ural Branch of Russian Academy of Science, 78a Sibirskaya Str., Perm 614007, Russia. E-mail: ilya@mi-perm.ru

^bPerm State University of Culture, 18 Gazeta Zvezda Str., Perm 614007, Russia. E-mail: ethnic1@yandex.ru

A series of archaeological features has been studied by means of the scanning electronic microscopy. It was shown that due to the oxidation process, the surface layer is enriched with some elements, which were present at unaltered metal (Ag, Pb) and those included later (As, Zn, Pb). It imposes meaningful limitation for use of the X-ray fluorescence and spectral analysis, which allow obtaining only total (patina + metal) composition. Sixteen minerals (oxides, carbonates, sulphates, chlorides, phosphates, sul-

fides and native phases) are established in patina composition. Tin bronze structure contains the impurities, which may be an evidence of import to Perm Region of tin and silver possibly from Altai, tin and lead possibly from Karelia during "harinsky" and "rodanovsky" cultures respectively. Various composition of the alloys used for casting and filigree witnesses that ancient metallurgists had known about alloys handling. The presence of barium and fluorine can tell us about composition of the used furnace-charge. The obtained data may be the basis for chemical-metallurgical typification of pieces from nonferrous (and noble) metals.

Key words: *bronze; copper; metallurgic technology; archeologic cultures of the Perm Region.*

References

1. *Belavin A.M., Krylasova N.B.* 2008. Drevnyaya Afkula: arkheologicheskiy kompleks u s. Rozhdestvensk [Ancient Afkula: archaeological complex near Rozhdestvensk Village]. PGPU, Perm, p. 603. (in Russian)
2. *Vasilyev St.A.* 2004. Ananyinskiy zverinyy stil. Istoki, osnovnye componenty i razvitie [Ananyinsky animal style. The origins, basic components, and development]. Arkheologich. vest. 11:275-297. (in Russian)
3. *Dotkin K.V.* 2015. Novie dannye o soctave metalla nakhodok Mokinskogo mogilnika po dannym rengenfluorestsentnogo analiza [New data on the composition of metal findings in Mokinsky burial according X-ray fluorescence analysis]. Proc. of Mezhdunar. Polevaya shkola v Bolgare. Kazan, pp. 126-132. (in Russian)
4. *Kostikov E.A., Shirinkin P.S.* 2015. Ocherki istorii Prikamya epokhi srednevekoviya v artefaktakh "Velikiy serebryanyy put". Volzhskaya Bulgariya i Byarmalend [Essays on the History of the Middle Ages in the Kama region numismatic artifacts: "The Great Silver Route", Volga Bulgaria and Byarmalend]. Proc. of II Megdunar. Conf. «Epokha vikingov v pamyatnikakh VIII-XI vv». St. Petersburg, pp. 34-69. (in Russian)
5. *Krylasova N.B., Podosenova Yu.A.* 2015. O razvitii tovarnogo proizvodstva v permskom Preduralye [On the development of commodity production in the Perm Urals]. Vestnik PNC. 4:27-41. (in Russian)
6. *Mingalev. V.V.* 2006. Dolnye nozhi [Dolny knives]. Vestnik muzeya arkh. i etn. Permskogo Preduralya, pp. 112-119. (in Russian)
7. *Perevoshchikov S.E.* 2002. Zhelezobrabatyvayushchee proizvodstvo naseleeniya Kamsko-Vyatskogo mezhdurechya v srednevekoviye [Iron-producing population of Vyatka-Kama interfluvium in the Middle Ages]. UdGU, Izevsk, p. 176. (in Russian)
8. *Podosenova Yu.A.* 2015. Rengenofluorestsentnyy analiz izdeliy iz metalla Mitinskogo mogilnika Lomatovskoy arkheologicheskoy kultury [X-ray fluorescence analysis of the metal products from Mitino cemetery of Lomatovskaya archaeological culture]. Trudy KAE PGPU. 10:64-70 (in Russian)
9. *Orekhov P.M.* 2006. Bronzoliteynoe proizvodstvo Prikamya v postananyinskiy period [Bronze casting in the Kama region in postananyinsky period]. Diss. kand. ist. nauk, Izevsk UdmGU. (in Russian)
10. *Smiryagin A.P., Smiryagina N.A. Belova A.V.* 1974. Promyshlennyye zvetnyye metally i splavy [Industrial non-ferrous metals and alloys]. Metallurgiya, Moskva, p. 246. (in Russian)
11. URL: <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcusn.html> (Ag-Cu-Sn System). (Accessed 03.10.2016)
12. URL: <http://enc.permculture.ru/showObject>. (Accessed 05.06.2016) (in Russian)