

УДК 903-034.4

А.-М. Влад¹, Г. Никулеску², И. Вилья³, Г.У. Каспер⁴, К. Кирьяк⁵, Й. Сырге⁶¹*Реставрационно-консервационный центр Национального музейного комплекса «Молдова», Яссы, Румыния
Restoration-Conservation Centre, National Museum Complex «Moldova», Stefan cel Mare 1, Iasi, Romania
E-mail: amvlad@gmail.com*²*Национальная исследовательская лаборатория культурного наследия, Бухарест, Румыния
Calea Victoriei 12, Bucharest, Romania
E-mail: niculescu.geo@gmail.com*³*Институт геологии Университета Берна, Швейцария
Universität Bern, Institut für Geologie, Baltzerstrasse 3, Bern, 3012, Schweiz
E-mail: igor@geo.unibe.ch*⁴*Кёльнский университет, Германия
Universität Köln, Zuelpicher Str., 49A, Köln, Germany
E-mail: hu.kasper@uni-koeln.de*⁵*Институт археологии, Яссы, Румыния
Institute of Archaeology, Lascar Catargi 18, Iasi, Romania
E-mail: chiriaccostel@yahoo.com*⁶*Технический университет Г. Асачи, Яссы, Румыния
Gh. Asachi Technical University, Dimitrie Mangeron 73, Iasi, 700050, Romania*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ (по археологическим материалам)

Проведен анализ свинца, из которого изготовлены метательные снаряды для пращи преимущественно из случайных сборов в Добрудже (Румыния). Такие снаряды использовались предположительно в македонской и римской армиях. Для определения следовых элементов применяли масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой, для определения соотношения изотопов – тот же анализ с мультиколлектором. Сопоставление результатов с литературными данными об известных свинцовых копях на территории Балкан и Греции позволяет установить источники свинцового сырья.

Ключевые слова: свинец, метательные снаряды, эпоха Римской империи, Добруджа, масс-спектрометрия.

Введение

В статье излагаются результаты анализа свинца, из которого были сделаны метательные снаряды для пращи, случайно обнаруженные на территории Добруджи (Румыния). Данная территория с I в. до н.э. являлась частью провинции Внутренняя Мёзия Римской империи.

На разных этапах истории Добруджа, расположенная между Дунаем и Черным морем, была ареной столкновения разных цивилизаций. Сюда проникали племена с Востока, эта область попадала в сферу контроля и влияния великих цивилизаций древности –

греческой, македонской и римской. Материальные остатки этих цивилизаций хранят свидетельства бурного исторического прошлого. Определение источников сырья, из которого изготавливались металлические изделия, представляет интерес для реконструкции истории данного стратегически важного района.

Поставленную задачу позволяют решить композиционный и изотопный анализы свинцовых изделий. В настоящее время принято анализировать однотипные артефакты, происхождение которых устанавливается с достаточной вероятностью, и сопоставлять результаты с литературными данными о возможных источниках сырья.

Анализ следовых элементов, хотя и не дает определенных указаний на источник сырья (в ходе выплавки металла из руды и последующей его очистки химический состав может несколько измениться [Tylecote, Ghaznavi, Boydell, 1977, p. 305]), однако он важен для отбора и группировки находок для изотопного анализа. Изотопный анализ свинца – надежный метод, который помогает установить происхождение сырья [Gale, 1989]; он основан на различиях изотопного состава в зависимости от геологического возраста и особенностей условий формирования рудной залежи. Изотопный состав практически постоянен для определенного рудника и не меняется в ходе металлургической обработки или выветривания [Barnes et al., 1978; Pollard, Heron, 1996].

Цель данного исследования – определить географическую принадлежность источника свинцовой руды, использованной при производстве изучаемых метательных снарядов для пращи.

Представление объекта исследования

В статье исследуются свинцовые артефакты, многие из которых были обнаружены случайно в прибрежной зоне Добруджи, вблизи античных греческих городов Истрия, Томис, Каллатитис и Аргамум на побережье Понта Эвксинского (Черного моря). Несколько свинцовых метательных снарядов найдено в районе Северной Добруджи (область Тульчии между Дунаем и Понтом Эвксинским). Находки могут быть отнесены к интервалу между IV в. до н.э. и поздним периодом Римской империи (I–III вв. н.э.). Сегодня эти предметы хранятся в Музее национальной истории и археологии (Румыния, Констанца).

Согласно современным данным, свинцовые метательные снаряды делали во время военных кампаний и даже непосредственно на поле боя путем отливки в двустворчатой глиняной литейной форме, подобной образцам, обнаруженным в г. Фанагории к северу от Понта Эвксинского или в районе греческого г. Олинтос [Völling, 1990]. Свинец, вероятнее всего, доставляли с месторождений в виде слитков. Исследуемые артефакты изготавливались и использовались на территории Добруджи солдатами македонской и римской армий со времен Александра Македонского, о чем свидетельствуют имеющиеся на некоторых образцах (335 г. до н.э.) надписи с его именем, а также полководца Зопириона, руководившего походом против Ольбии к северу от Дуная [Suceveanu, 1993].

Надписям на свинцовых метательных снарядах посвящено несколько исследований [Guarducci, 1987; Tuck, 1999–2001]. Метательные снаряды, относящиеся, вероятно, к эпохе Римской империи, не имеют надписей, они веретенообразной формы, в отличие от изделий яйцевидной формы греческого периода [Völling, 1990].

Таблица 1. Состав следовых элементов в метательных снарядах, мкг/кг

Элемент	Образец										
	A2	A3	A4	A5	A6	B9	B10	B11			
Mg	4 281 ± 205	53 461 ± 2 138	8 386 ± 436	10 519 ± 431	306 34 ± 1 531	4 564 ± 273	952 ± 53	20 710 ± 807			
Ca	78 998 ± 3 159	749 047 ± 19 475	150 304 ± 5 260	91 779 ± 3 671	8 405 ± 403	82 418 ± 3 708	0	119 732 ± 3 711			
Mn	15 765 ± 1 261	1 529 ± 122	541 ± 43	190 ± 15	297 ± 24	296 ± 22	0	133 ± 10			
Co	246 ± 21	427 ± 36	26 ± 2	16 ± 1	67 ± 6	0	79 ± 7	78 ± 7			
Ni	8 981 ± 987	381 ± 39	6 605 ± 726	5 347 ± 588	26 738 ± 2 941	1 087 ± 119	2 127 ± 233	99 ± 12			
Cu	844 610 ± 42 230	293 381 ± 14 669	271 928 ± 13 243	532 560 ± 23 965	1 179 657 ± 47 186	498 103 ± 19 924	441 491 ± 17 659	480 992 ± 19 239			
Zn	92 585 ± 2 777	89 858 ± 3 594	9 994 ± 419	77 434 ± 317	80 886 ± 3 235	98 857 ± 3 954	81 969 ± 3 278	125 640 ± 5 276			
As	20 277 ± 1 419	446 980 ± 33 532	710 388 ± 51 147	20 144 ± 1 410	166 ± 14	48 875 ± 3 421	373 488 ± 26 144	44 060 ± 3 260			
Ag	155 981 ± 18 717	114 597 ± 13 751	121 995 ± 18 299	77 662 ± 9 872	97 221 ± 11 666	136 386 ± 17 730	61 362 ± 8 590	113 435 ± 14 746			
Sb	209 576 ± 12 574	1 434 699 ± 71 734	160 721 ± 8 036	491 560 ± 2 4578	15 887 ± 794	379 745 ± 17 088	391 011 ± 18 768	556 544 ± 27 827			
Au	747 ± 29	1 232 ± 49	881 ± 35	2 744 ± 109	1940 ± 78	208 ± 8	1 380 ± 55	2 622 ± 102			
Tl	9 ± 1	124 ± 5	327 ± 13	147 ± 6	21 ± 2	129 ± 6	131 ± 6	240 ± 9			
Bi	28 018 ± 1 120	276 898 ± 11 075	3 920 ± 231	178 222 ± 7 128	4 205 ± 189	36 042 ± 1 441	74 175 ± 2 967	119 532 ± 4 542			

Проблема установления источника свинца, использованного для производства метательных снарядов, занимает особое место в историко-археологических исследованиях, особенно при определении географического расположения свинцового месторождения. Решение этой проблемы помогло бы прояснить некоторые вопросы, касающиеся передвижения македонской и римской армий во время военных конфликтов на территории между Дунаем и Черным морем на протяжении нескольких столетий.

Для анализа были взяты 11 образцов: шесть из снарядов, которые по яйцевидной форме и соответствующей надписи отнесены к македонской армии, (группа А) и пять из артефактов вытянутой формы с заостренными концами, датированных римской эпохой, (группа Б).

Химический анализ

Анализ следовых элементов осуществлялся с помощью метода квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, Perkin Elmer/Sciex Elan 6000). Образцы (70–110 мг) обрабатывались 1 мл концентрированной азотной кислоты (65 %) и нагревались в течение 1 ч. при 60 °С. Полученный раствор был осторожно упарен почти досуха, остаток помещен в 5 мл 2%-го раствора HNO₃ и нагрет в течение нескольких минут при 100–120 °С. Охлажденный раствор поместили в 50-миллилитровую вольюметрическую колбу и довели до необходимого объема 2%-м раствором HNO₃. Полученный раствор был совершенно прозрачным и не содержал никакого осадка.

Для ИСП-МС анализа 0,5–5,0 мл аликвота исследуемого раствора была разбавлена до 10 мл 2%-м рас-

твором HNO₃. Для минимизации эффектов смещения показаний прибора к раствору добавляли внутренний стандарт 10 нг/мл Rh. Конечный фактор разбавления составлял 5 000–14 000 раз в зависимости от концентрации элемента.

Для калибровки использовался многоэлементный стандартный раствор (Merck), разбавленный в соответствии с концентрацией образца. Каждая серия из двух-трех образцов дважды прокалибрована. Все использованные реагенты, в т.ч. вода, были высокой степени чистоты. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Изотопный анализ свинца

Определение источника сырья производилось методом изотопного анализа свинца; он позволяет исследовать мельчайшие образцы и не требует их очистки. При проведении анализов использовался прибор Nu Instruments МК-ИСП-МС (мультиколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой).

В качестве стандартов служили эталонные материалы NIST SRM 981. Получены следующие величины (во всех случаях ошибка составляет 2 σ):

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,937 \pm 0,002$$

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,493 \pm 0,002$$

$$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,708 \pm 0,004.$$

Образцы (примерно 1 мг) растворялись в концентрированной HNO₃. Полученные растворы разбавлены до концентрации 100-миллиардных долей.

Результаты изотопного анализа были обработаны методом двумерного дискриминантного анализа (табл. 2, рис. 1, 2). На этих же графиках, с целью

Таблица 2. Соотношение изотопов свинца в метательных снарядах

Образец	Pb 207/206	Pb 206/204	Pb 207/204	Pb 208/204	Pb 208/206
A1	0,83299	18,841	15,694	38,878	2,0635
A2	0,83312	18,813	15,673	38,899	2,0677
A3	0,83334	18,806	15,672	38,910	2,0690
A4	0,83323	18,813	15,675	38,897	2,0676
A5	0,83840	18,692	15,672	38,843	2,0680
A6	0,83321	18,806	15,670	38,895	2,0681
B7	0,83462	18,786	15,680	38,862	2,0686
B8	0,83393	18,800	15,678	38,916	2,0700
B9	0,83846	18,696	15,671	38,836	2,0779
B10	0,83555	18,766	15,680	38,844	2,0698
B11	0,83294	18,832	15,684	38,850	2,0638

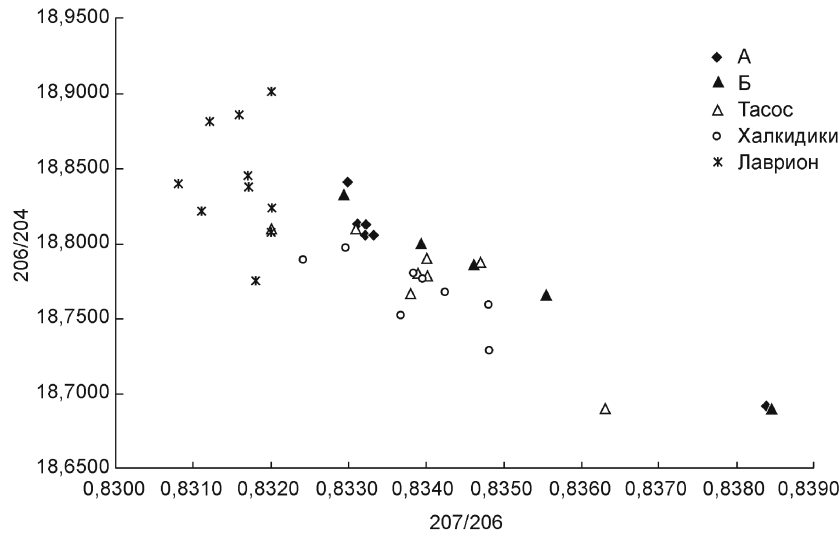


Рис. 1. Соотношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

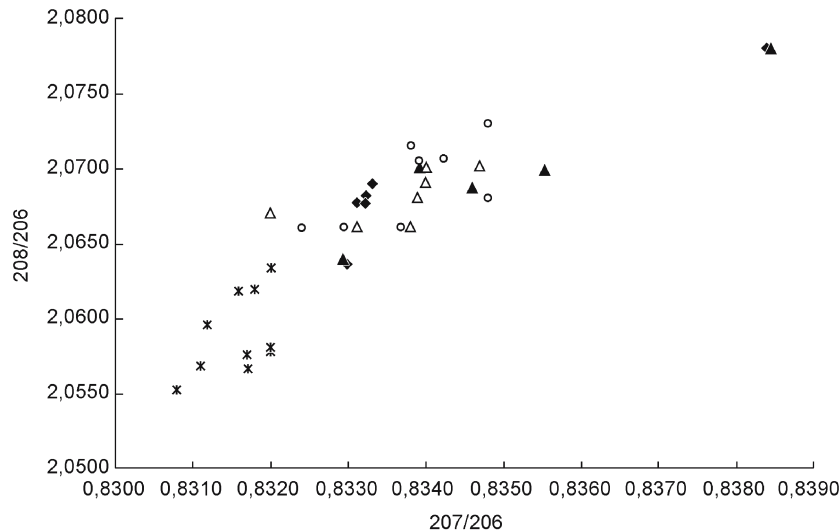


Рис. 2. Соотношение $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Усл. обозн. см. на рис. 1.

определения источников металла, приведены литературные данные свинцовых месторождений на п-ове Халкидики, о-ве Тасос и в районе Лавриона (Греция) [Stos-Gale, Gale, Annetts, 1996]. Полученные нами результаты хорошо совпадают с изотопными величинами месторождений Халкидики и Тасоса.

Результаты и обсуждение

Химический анализ

Среди элементов, обнаруженных в свинцовых изделиях в следовых количествах, наиболее важными являются серебро и висмут, поскольку они, находясь в

металлическом свинце в виде твердого раствора, позволяют характеризовать руду. Другими примесями являются мышьяк, медь и сурьма, причем меди обычно сопутствует никель. Содержание серебра невелико и в среднем составляет 109 мкг/г (незначительно варьируется в образцах). Учитывая, что в те времена использовались в основном сереброносные свинцовые руды, полученные результаты можно рассматривать как свидетельства предварительного процесса отделения серебра или использования окиси свинца – побочного продукта процесса купелирования. Это предположение подтверждается и сравнительно низким содержанием в образцах висмута (среднее содержание 94 мкг/г), на что ранее указывал И. Кулефф [Kuleff et al., 2006]. Металлельные снаряды характеризуются

также содержанием мышьяка, варьирующимся от 0,1 до 700 мкг/г, и концентрацией меди от 0,02 до 1,2 %. Наши результаты сопоставимы с показателями для свинцовых изделий эллинистического периода с территории античной Тракии (ныне Болгария) [Ibid.].

Мы сравнили полученные данные с результатами исследования якорей из дерева и свинца VI в. до н.э. – II в. н.э., найденных на черноморском побережье Болгарии [Kuleff et al., 1995, p. 64]. После обработки изотопных показателей главных компонент якоря с учетом вероятного источника свинца были разделены на четыре группы. Результаты сопоставили со сведениями о свинцовых месторождениях, которые в те эпохи разрабатывались в районе Эгейского моря.

По составу примесей свинец из исследованных нами метательных снарядов сходен с таковым из известных месторождений на п-ове Халкидики (по содержанию Ag и Au), о-ве Фасос (по содержанию As, Bi, Cu и Sb) и около Лавриона (по содержанию As и Bi). Однако непостоянство содержания примесей в свинце в пределах месторождений не позволяет однозначно установить источник руды, тем более что содержание различных элементов сильно меняется при обработке.

Изотопный анализ свинца

Анализируя полученные данные, отметим, что на графиках все образцы группируются в одной узкой области (рис. 1, 2). Образцы группы Б по соотношению изотопов свинца совпадают с таковыми группы А. Если предположить, что обе армии закупали припасы непосредственно на месте военных действий, это совпадение вполне ожидаемо.

Внутри узкой области, которую формируют все образцы, можно выделить еще более близкие друг к другу объекты. Так, внутри группы А четыре образца демонстрируют исключительно близкий изотопный состав, что предполагает единый процесс производства. Очевидной проблемой является существенный разброс данных по следовым элементам этих изделий. Даже если бы был один источник руды, при низком уровне технологии производства неизбежны различия свинцовых метательных снарядов по концентрации примесей.

Близкий изотопный состав образцов групп А и Б указывает на то, что все исследованные изделия изготовлены из свинца, произведенного из руды месторождений одного региона. Высокие значения соотношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – признак геологически молодого «альпийского» типа руды, характерного для Балкано-Греческого региона. Образцы вполне соответствуют изотопному составу руды или одного месторождения, или группы шахт, расположенных в одном районе. Оба графика свидетельствуют в

пользу гипотезы о существовании по меньшей мере двух близких источников металла.

Установить эти месторождения довольно сложно, поскольку большинство опубликованных данных относится к залежам, которые разрабатывались еще с бронзового века. Однако, возможно, некоторые из этих копей использовались и в последние века до нашей эры. Следует также подчеркнуть, что до сих пор в Добрудже в ходе археологических изысканий не обнаружены следы обработки руды и залежей, несмотря на многочисленные находки в виде свинцовых изделий.

Опубликованные данные, относящиеся к месторождениям свинцовой руды на Халкидики и Тасосе, соответствуют большинству наших результатов. Таким образом, эти месторождения являются наиболее вероятными источниками руды для изучаемых нами метательных снарядов. Учитывая низкие значения соотношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в образцах А5 и В9, можно предположить, что источником руды для этих изделий было другое месторождение, расположенное вблизи от Родопского региона, геологически более древнего.

Артефакты группы Б могут быть римскими метательными снарядами, изготовленными из руды Халкидики и Тасоса. Не исключено также, что они были получены путем переработки старых свинцовых метательных снарядов. Относительно прямолинейное расположение значений образцов группы Б указывает, по-видимому, на двухкомпонентную смесь, причем данные чистых компонентов предстают в виде двух экстремумов на правой линии, а промежуточные точки представляют собой смеси разных пропорций [Pinarelli, 2004].

Все указанные выше районы находились под влиянием или же были подвластны Македонии и впоследствии Римской империи. Таким образом, простейшая гипотеза заключается в том, что металл для снарядов обеих армий добывался из свинцовой руды непосредственно на месторождениях, а сами метательные снаряды изготавливались, как правило, непосредственно во время военных кампаний; издалека доставлялось лишь оружие, производство которого требовало высокого мастерства (например, мечи или щиты). Тыловое снабжение войск давало возможность делать низко-технологичное оружие прямо на марше. Хотя используемый свинец имел переменный химический состав и много примесей, однородный изотопный состав металла позволяет тем не менее установить его географическое происхождение.

Заключение

ИСП-МС и МК-ИСП-МС-методами установлено происхождение двух групп свинцовых метательных снарядов для пращей македонской и римской армий,

обнаруженных на территории Добруджи. Наиболее вероятными источниками руды являлись копи Халкидики и Тасоса. Это подразумевает использование и македонской, и римской армиями руды из одних месторождений для выплавки свинца, из которого изготавливались метательные снаряды для пращи во время военных кампаний. Применение изотопного анализа свинца при определении его происхождения позволяет получить важную информацию о торговле металлами и товарообороте в эпоху, когда праща была смертоносным оружием.

Список литературы

- Barnes I.L., Gramlic J.W., Diaz M.G., Brill R.H.** The possible change of the lead isotope ratios in the manufacture of pigments; a fractionation experiment // *Archaeological Chemistry II. Advances in Chemistry*. – 1978. – Vol. 171. – P. 273–279.
- Gale N.H.** Lead isotope analyses applied to provenance studies: A brief review // *Archaeometry, Proceedings of the 25th International Symposium*. – Amsterdam, 1989. – P. 469–502.
- Guarducci M.** L'epigrafia greca dalle origini al tardo impero. – Roma: Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, 1987. – 561 p.
- Kuleff I., Djingova R., Alexandrova A., Vakova V., Amov B.** INAA, AAS and lead isotope analysis of ancient lead anchors from the Black Sea // *J. Radioan. Nucl. Ch.* – 1995. – Vol. CXCVI, N 1. – P. 65–76.
- Kuleff I., Iliev I., Pernicka E., Gregova D.** Chemical and lead isotope compositions of lead artefacts from ancient Thracia (Bulgaria) // *J. Cult Herit.* – 2006. – Vol. VII. – P. 244–256.
- Pinarelli L.** Lead Isotope Characterization of Copper Ingots from Sardinia (Italy): Inferences on their Origins // *Bull. of Geological Society of Greece*. – 2004. – Vol. XXXVI. – P. 1173–1180.
- Pollard A.M., Heron C.** Lead isotope geochemistry and the trade in metals // *Archaeological Chemistry*. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry Publication, 1996. – P. 302–336.
- Stos-Gale Z.A., Gale N.H., Annetts N.** Lead isotope data from the Isotracer Laboratory, Oxford: Archaeometry data base 3, ores from the Aegean, part 1, Lead isotope geochemistry and the trade in metals // *Archeometry*. – 1996. – Vol. 38. – P. 381–390.
- Suceveanu A.I.** Alexandru cel Mare. – București : Editura Academiei Române, 1993. – 240 p.
- Tuck S.L.** «Ouch!» Inscribed Greek sling projectiles // *Missouri Annual of the Museum of Art and Archaeology*. – 1999–2001. – Vol. 33/35. – P. 15–31.
- Tylecote R.F., Ghaznavi H.A., Boydell P.J.** Partitioning of trace elements between ores, fluxes, slags and metal during smelting of copper // *J. Archaeological Science*. – 1977. – Vol. 4. – P. 305–333.
- Völling T.** Funditores in römischen Heer // *Saalsburg Jahrbuch*. – 1990. – Vol. 45. – P. 20–58.

Материал поступил в редколлегию 04.02.10 г.