Археологические вести

— 31 —

Издание основано в 1992 году

Редакционная коллегия:

О. И. Богуславский, В. С. Бочкарёв, С. А. Васильев, М. Ю. Вахтина, Ю. А. Виноградов, член-корреспондент РАН П. Г. Гайдуков, Т. С. Дорофеева (отв. секретарь), М. Т. Кашуба, А. В. Курбатов, В. А. Лапшин (главный редактор), академик РАН Н. А. Макаров, академик РАН В. И. Молодин, Н. И. Платонова, Н. Ю. Смирнов

Издательская группа:

А. В. Гилевич, Т. С. Дорофеева, В. Н. Кузнецова, Е. В. Новгородских, Е. Е. Носова, Т. А. Тарабардина

Археологические вести, Ин-т истории материальной культуры РАН. — **Вып. 31** / [Гл. ред. В. А. Лапшин]. — СПб., 2021. — 381 с.: ил.

Очередной номер журнала «Археологические вести» посвящен юбилею Наталии Вадимовны Хвощинской. В разделе «Наш юбилей» собраны воспоминания друзей и коллег, библиография работ, а также фотографии разных лет. Часть «Городище и Новгород» содержит статьи, посвященные изучению Рюрикова городища и древнего Новгорода. В следующих разделах представлены работы по археологическим исследованиям древностей Восточной Европы и истории науки. Среди авторов журнала — исследователи из Новгорода, Пскова, Санкт-Петербурга, Москвы, Петрозаводска.

The current issue of the Yearbook “Archaeological News” is dedicated to the jubilee of Natalya Vadimovna Khvoshchinskaya. The section “The hero of the jubilee” unites reminiscences of her friends and colleagues, a bibliography of her published works and photographs of different years. The section “Gorodishche and Novgorod” comprises articles dealing with investigations of Ryurikovo Gorodishche (Rurik’s Hillfort) and ancient Novgorod. The next sections present archaeological studies of antiquities of East Europe and the history of science. Among the authors of the Yearbook there are researchers from Novgorod, Pskov, Saint Petersburg, Moscow and Petrozavodsk.

ISSN 1817-6976

Первая страница обложки — Рюриково городище. Большая круглая фибула IX–X вв. в стиле Борре (раскопки 1998 г.)

First page of cover — Ryurik Gorodishche. Large circular brooch of the 9th–10th century in Borre style (excavations in 1998)

Четвертая страница обложки — Наталия Хвощинская в Новгороде (2019 г.)

Fourth page of cover — Nataliya Khvoshchinskaya in Novgorod (2019)

© Институт истории материальной культуры РАН, 2021

© Коллектив авторов, 2021

© Российская академия наук, продолжающееся издание «Археологические вести», 1992 (год основания), 2021

Медь Волховских берегов

Н. В. Григорьева, В. А. Крупеник, З. В. Крупеник^{1,2}

Аннотация. В статье приводятся результаты эксперимента по выплавке меди из руды, обнаруженной в известняковых береговых отложениях р. Волхов. Проведенный эксперимент свидетельствует о легкости обработки волховской руды, а исследования химического состава (микрозонд, ICP-MS) показывают высокую чистоту выплавленного металла. Исследования проводились с целью обнаружить следы употребления местной руды в металлообработке эпохи средневековья. Для сравнения использовались медные слитки, обнаруженные при раскопках на Земляном городище в Старой Ладоге.

Annotation. This paper presents the results of an experiment for smelting of copper from the ore revealed in the riverside limestone deposits on the Volkhov River. This experiment has demonstrated the ease of processing the Volkhov ore, while investigations of the chemical composition (microprobing, ICP-MS) showed the high purity of the smelted metal. These investigations were carried out in order to identify the traces of the use of local ore in mediaeval metalworking. Copper ingots found during excavations at Zemlyanoye Gorodishche in Staraya Ladoga were used for comparison.

Ключевые слова: Северо-Запад, Старая Ладога, Земляное городище, медь, Древняя Русь, ICP-MS, изотопы Pb (MC-ICP-MS).

Keywords: North-West of Russia, Staraya Ladoga, Zemlyanoye Gorodishche, copper, Old Rus', ICP-MS, isotopes of Pb (MC-ICP-MS).

DOI: 10.31600/1817-6976-2021-31-277-285

Среди материалов последних лет из раскопок средневекового поселения на территории Земляного городища Старой Ладоги по результатам микрорентгеноспектральных исследований целого ряда металлических находок были выделены некрупные по размеру бесформенные предметы, металл которых представляет собой «чистую» медь (образец № 1³ Cu-99,98-100 %;

образец № 2⁴ Cu-99,67-100 %; образец № 3⁵ Cu-79,89-100 %⁶) (рис. 1). С учетом чувствительности использованного метода и порога обнаружения

¹ Григорьева Н. В. — Отдел славяно-финской археологии, ИИМК РАН; Дворцовая наб., д. 18, г. Санкт-Петербург, 191186, Россия. Крупеник В. А., Крупеник З. В. — Отдел региональной геологии и полезных ископаемых Западных районов, Сектор геологии докембрия, ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского; Средний пр., д. 74, Санкт-Петербург, 199106, Россия.

² Григорьевой Н. В. исследование проведено в рамках выполнения программы ФНИ ГАН по теме государственной работы № 0184-2019-0006 «Ремесло, торговля, международные связи Северной Руси и ее соседей».

³ Происходит из раскопок Староладожской археологической экспедиции ИИМК РАН под руководством

А. Н. Кирпичникова на Земляном городище Старой Ладоги в 2012 г. По полевой описи — № 258, обозначен как «Предмет бронзовый. Оплавлен.», был найден в кв. Т-ХІХ на глубине -6 в слое темно-коричневого гумуса. Размер 22,5 × 17 × 11 мм. Вес 3,6 г.

⁴ По полевой описи — № 398, обозначен как «Выплеск бронзовый», был найден в кв. Р-ХVІІ на глубине +22 в слое темно-коричневого гумуса. Размер 25 × 15 мм. Вес 6 г.

⁵ По полевой описи — № 416, обозначен как «Предмета бронзового фр-т», был найден в кв. Т-ХVІІІ на глубине -11 в слое темно-коричневого гумуса рядом с фрагментом глиняного тигля. Размер 23 × 8 мм. Вес 3,6 г.

⁶ Микрорентгеноспектральный анализ всех образцов был выполнен аналитиком Е. Л. Грузовой в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ на установке Cam Scan MV 2300 системы микроанализа INK Energy.

Рис. 1. Слитки меди, обнаруженные при раскопках Староладожской археологической экспедиции на Земляном городище: 1 — образец № 1; 2 — образец № 3; 3 — образец № 2

Fig. 1. Copper ingots revealed during excavations by the Staraya Ladoga Archaeological Expedition at Zemlyanoye Gorodishche: 1 — sample no. 1; 2 — sample no. 3; 3 — sample no. 2

химических элементов примеси иных металлов в образце могут составлять не более 0,5 %.

Находки происходят из культурного слоя XII–XIII вв., содержащего только гончарную керамику. Две находки (образцы № 1 и 3) были найдены в пределах постройки № 6, расположенной в юго-восточном углу раскопа 5 (Кирпичников, 2013). В отчете упоминается, что одно из бревен постройки частично обуглено, однако других признаков пожара в культурно-хронологическом горизонте синхронной застройки в пределах раскопов в южной части Земляного городища нет. Еще одна находка (образец № 2) располагалась в 2–3 м к северо-западу от остатков сруба.

По внешнему виду эти находки невозможно связать с какими-либо предметами материальной культуры. Их поверхность имеет признаки воздействия высокой температуры (расплавления), отличается ноздреватостью и сглаженностью формы. Образцы покрыты патиной изумрудно-зеленого цвета, под которой металл сохранил коричнево-желтый цвет, что обнаружилось при отборе проб и расчистке поверхности при подготовке к проведению анализов. Совокупность указанных особенностей позволяет

интерпретировать эти находки в качестве первичного металлического сырья (меди), подготовленного (переплавленного) мастером-ювелиром для дальнейшего использования.

Изделия и заготовки из «чистой» меди в археологических материалах эпохи раннего и развитого средневековья известны, но встречаются редко. Использование нелегированного металла влияет на твердость, пластичность, цвет и другие качества сырья, что может усложнить процесс производства и ухудшить качество конечного изделия. Считается, что использовать неразбавленную медь средневековые ювелиры могли лишь в удалении от рынков металла, когда были ограничены в выборе сырья (Коновалов и др., 2008. С. 145). В Старой Ладоге до этого момента была известна только одна находка из чистой меди — кольцо из раскопок Е. А. Рябины на Земляном городище в 1982 г. (Там же. С. 168).

На настоящий момент нет данных, подтверждающих, что Северная Русь до XV в. располагала собственными металлическими месторождениями, поэтому все находки из цветных металлов эпохи раннего и развитого средневековья считаются привозными либо же произведенными с использованием привезенного слиткового металла рудников Востока или Западной Европы или из переработанного металлического лома (Гайдуков, Олейников, 2014б. С. 238; Коновалов и др., 2008. С. 155–162 и сл.). В 2013 г. на Торговой стороне в Новгороде в яме XV в. были найдены слитки черновой меди. Анализ соотношения изотопов Рb в металле слитков показал близость состава с имеющимися данными по рудным месторождениям Центральной и Южной Европы (Гайдуков, Олейников, 2014а). В Новгород слитки поступили при посредничестве ганзейских купцов, для которых еще с XII в. металл являлся одним из самых востребованных предметов торговли.

Не ставя под сомнение широкий импорт металлического сырья, заметим, что некоторые архивные данные и прямые геологические изыскания, выполненные авторами данной статьи, свидетельствуют о наличии меднорудного сырья непосредственно на Волховских берегах в непосредственной близости от Ладоги, о котором не могли не знать жители поселения.

Впервые медную руду в известняковых отложениях Поволжья описал выдающийся геолог, будущий директор Геолкома (ныне ВСЕГЕИ) Г. П. Гельмерсен (Гельмерсен, 1842. С. 210 и сл.).

Им были обследованы медные руды, обнаруженные в ломках известняковой плиты в районе Гостинопольской пристани. Осмотр известняков береговых обнажений Г. П. Гельмерсен проводил в районе дер. Дубовики, входящей в настоящее время в состав Волховского городского поселения, находящегося в 20 км от Старой Ладogi, выше по течению р. Волхов. В результате осмотра были описаны заполненные глиной вертикальные трещины в известняках силурийского возраста, из которых происходили зерна и куски медной руды. Для исследования в Горный институт было доставлено два пуда (≈ 32 кг) медистой глины, которая по результатам анализа содержала 9,37 % меди. По поводу происхождения этих руд Г. П. Гельмерсен пришел к выводу, что «масса, наполняющая трещины, нанесена в них водою» и ее источником являются вышележащие девонские отложения.

Через десять лет после этого, в 1852 г., в Старой Ладогe побывал писатель, основоположник научной российской педагогики К. Д. Ушинский. В своей «Поездке за Волхов» он отмечает «куски медной руды», которые обнаруживают рабочие при плитных ломках около Никольского монастыря, расположенного в южной части современной Старой Ладogi. К. Д. Ушинский пишет: «Работники, начиная ломку, стараются сначала отыскать трещину, которая идет вертикально и перерезывает все пласты. Этот отрез совершенно перпендикулярен и необыкновенно гладок, наполнен глиной, в которой изредка попадаются куски медной руды» (Ушинский, 1852. Отд. VI, 29).

Обнаруженные в середине XIX в. на берегах р. Волхов медные руды в дальнейшем были признаны «неблагонадежными» для использования. Однако руды, которые не соответствовали требованиям промышленности XIX в., вполне могли служить источником металла для кустарного производства средневекового времени.

По следам архивных письменных источников в 2016 г. авторами данной статьи были предприняты поиски медных руд в районе дер. Дубовики. При предварительном осмотре береговых обнажений в известняках были обнаружены маркизовые конкреции с оторочками медной зелени (рис. 2, 2, 3). При последующем, более детальном, обследовании обнажений в указанном районе были обнаружены вертикальные трещины, описанные Г. П. Гельмерсеном, — заполненные глиной с зернами медной черни (тенорита) в малахитовой рубашке (рис. 2, 1). Содержание меди

в глине по результатам анализов (здесь и далее данные ICP-MS⁷) составляет 5,4 %. Собранный материал был использован в экспериментальных плавках, проведенных с целью проверить возможность получения меди из руд, имеющихся вблизи Старой Ладogi (рис. 2, 4).

Первоначальные опыты были осуществлены с медной зеленью, связанной с конкрециями (рис. 2, 4). Отобранные оруденелые породы (проба весом около 1 кг) были подвергнуты ручному обогащению. От пустой породы отделены куски, содержащие медную минерализацию, которые были раздроблены в ступке до порошкообразного состояния. Всего было получено 40 г концентрата с содержанием меди 1,7 %.

Из полученного порошка были сформированы округлые комки размером 0,8–1,2 см. Для связки порошка при проведении ряда плавов использовалась мука или сахарная пудра с добавлением истертого в порошок древесного угля и воды.

В качестве плавильной печи первоначально был взят керамический цветочный горшок объемом 0,5 л, стенки и дно которого были обмазаны огнеупорной глиной. Для дутья использовались ножные меха для накачивания надувной лодки.

Топливом служил березовый уголь, который закладывался в печь в несколько приемов. После прогрева печи вводилась смесь угля с концентрированной рудой. Плавка проводилась без дополнительного флюса, в качестве которого выступала сама истертая порода, содержащая медную зелень (плавка 1, образец № 4, и плавка 2, образец № 5). В одном случае к руде в качестве плавня был добавлен порошок железной руды (гематита) и кварца (плавка 3, образец № 6). После того как уголь прогорал, его остатки извлекались из печи, на дне которой осаждался шлак, образовавшийся из медесодержащей породы. В ноздреватом веществе шлака были заключены небольшие металлические образования сферической формы (микрослитки), которые отделялись в процессе промывки измельченного шлака.

Микронзондовое исследование выплавленных микрослитков показало высокую чистоту выплавленного металла. Медь в нем составляла более 99 %, из примесей фиксировалось только железо в количестве 0,21–0,99 %, попавшее

⁷ Анализ выполнен на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Элан-6100 DRC» фирмы «Перкин-Элмер» в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ.

Рис. 2. Результаты обследования береговых известняков на р. Волхов в районе дер. Дубовики: 1 — вертикальная трещина в известняке, заполненная глиной и зернами медной черни (тенорита); 2, 3 — марказитовые конкреции с оторочками медной зелени; 4 — оруднелые породы, отобранные для пробных плавков

Fig. 2. Results of the investigation of riverine limestones on the Volkhov River in the vicinity of v. Duboviki: 1 — vertical fissure in limestone filled with clay and grains of copper niello (tenorite); 2, 3 — markasite concretions with edgings of copper green; 4 — ore-impregnated rock species selected for test smelting

в сплав из примеси сульфидов железа (марказита) в рудном концентрате (образец № 4) (рис. 3, А). При добавлении в шихту гематита в микрослитках был получен твердый раствор железистой бронзы (Cu — 96,0 %, Fe — 4,0 %) и медистого железа (Fe — 88,2 %, Cu — 10,9 %, P — 0,9 %) (образец № 6) (рис. 3, Б). Чаще всего железо, обнаруживаемое в результате анализа археологического металла, относится к категории загрязнений, приносимых с грунтом, но, возможно, как и в нашем случае, выявляемое железо отражает состав руды и флюса.

Медистые глины из трещин в известняках и из осыпи под ними также были использованы для

пробной плавки. Выделение рудного концентрата и подготовка к плавке были выполнены по схеме, описанной выше, с той лишь разницей, что концентрат для плавки не измельчался. Всего было выделено 70 г рудного материала — зерен медной черни размером 1–10 мм в малахитовой рубашке. Они представляют собой достаточно богатую медную руду. Содержание меди в концентрате составило 53,4 % (табл. 1). Половина концентрата (35,1 г) была использована в плавке.

Для эксперимента из огнеупорной глины была изготовлена более крупная печь (плавка 4). Она имела форму, близкую к цилиндру внутренним диаметром 9,5 см в нижней части и 11,0 см

А

Элемент	Тип спектра	Элементный %	Атомарный %
Cu	ED	100,00	100,00
Итого		100,00	100,00

0 200 мкм

Б

Элемент	Тип спектра	Элементный %	Атомарный %
Fe	ED	4,04	4,57
Cu	ED	95,96	95,43
Итого		100,00	100,00

0 200 мкм

Рис. 3. Результаты микрозондового исследования микрослитков выплавленной меди: А — образец № 4; Б — образец № 6
 Fig. 3. Results of microprobe investigation of micro-ingots of the smelted copper: А — sample no. 4; Б — sample no. 6

в верхней, высотой 10 см. Для дутья сбоку было сделано круглое отверстие. Для подачи воздуха также использовались ножные меха, но большего объема, чем в первом случае. При плавке для увеличения высоты печи использовалась надставка — труба из тонкого черного листового железа диаметром 12 см и высотой 25 см. Общая высота печи, таким образом, составляла 35 см. Печка с надставкой была поставлена на плоскую известняковую плиту. Дутье производилось через глиняную трубку, вставленную в боковое отверстие печи. Плавка, вместе с первоначальным прогревом печи, продолжалась 17 мин.

После разборки печи и удаления углей на плите осталась лепешка из спекшихся окислов меди (куприта) красного цвета и небольших металлических слитков ярко-желтого цвета. Так как рудный концентрат практически не содержал пустой породы, при плавке почти не образовалось шлаков. Полученные слитки имели уплощенно-овальную форму с небольшими плавными выступами и бугорками. Самый крупный из них достигал 17 мм в длину (образец № 7) (рис. 4).

Всего в результате плавки получено 9,77 г чистой меди (без куприта), что составило 27,8 % от

веса начального рудного концентрата. Учитывая содержание меди в концентрате (53,4 %) и его вес (35,1 г), потенциально могло быть получено 18,7 г металла. Потери составили около 50 %, что объясняется несовершенством метода плавки, недостатками использованного оборудования, но главным образом неопытностью «металлургов».

Рис. 4. Слитки меди, полученные в процессе плавки 4. Образец № 7

Fig. 4. Copper ingots produced during smelting experiment 4. Sample no. 7

Сравнение слитков, полученных в результате экспериментальной плавки, и слитков из раскопок на Земляном городище показывает их сходство по форме или, точнее, ее отсутствию. То есть при раскопках мог обнаружиться (образцы № 1–3) не просто переплавленный слитковый металл, а результат плавки первичного сырья.

Все три слитка, найденные при раскопках (образцы № 1–3), а также два образца из пробных плавов (образцы № 7 и 8) были использованы для проведения количественной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения (ICP-MS) (табл. 1). Слитки из раскопок и экспериментальных плавов показали очень высокие содержания меди — 98,92–99,65 % — и по этому параметру практически совпали. Медь экспериментальных плавов несколько чище (99,64–99,65 %), чем медь из раскопок (98,92–99,51 %). Но по составу сопутствующих компонентов (примесей) они заметно отличаются. Слитки из раскопок содержат значительно более высокие концентрации металлов: цинка, свинца, олова, никеля. Их содержания в слитках из раскопок на 1–2 порядка выше, чем в продуктах экспериментальных плавов. Также в слитках с Земляного городища на 1–2 порядка больше мышьяка, сурьмы, теллура, фосфора и в 2–3 раза больше серебра.

Естественно, встает вопрос о причинах этих отличий. Во-первых, это может объясняться различным источником руд и металлов. Во-вторых — различной технологией получения металлов из руд. В химическом составе металла слитка с Земляного городища определяется цинк, свинец и серебро, которые могли непосредственно входить в исходные руды, что характерно для многих месторождений. То же касается мышьяка, висмута, селена. Но появление в сплаве олова, никеля, фосфора свидетельствует о попадании в «чистую» шихту постороннего материала, так как они не характерны для медных (со свинцом и цинком) руд. Олово добавляется к меди для получения бронзы, фосфор также вводится для улучшения ее литейных свойств.

Следует отметить, что несмотря на значительные относительные отличия содержаний названных элементов в проанализированных материалах, в абсолютном выражении разница составляет сотые, реже десятые, доли процента. Появление указанных примесей в образцах № 1–3, по нашему мнению, может быть связано с использованием в ремесленной мастерской при обработке

сырьевого материала многообразной технологической посуды, в которой до этого находились сплавы, содержащие олово, фосфор, свинец и другие элементы, улучшающие литейные свойства металла. Эти элементы неизбежно «загрязняли» плавильные печи, тигли и инструменты. Кроме того, при плавках медных руд к шихте могли добавлять шлаки и отходы предыдущих плавов. В таких условиях даже при плавке стопроцентно чистой меди будет получен состав с примесью названных элементов. Повторим, что суммарное их содержание в слитках Земляного городища очень незначительно (0,49–1,08 %).

Сравнение составов волховской руды и полученных нами из нее слитков указывает на то, что в ходе плавки произошла значительная потеря свинца, мышьяка, цинка. Это достаточно подвижные элементы, и, очевидно, плавка была излишне продолжительной. О том же свидетельствует большая потеря меди. В то же время серебро перешло в сплав полностью. При правильном ведении плавки в полученной меди могло быть более высокое содержание свинца, мышьяка и цинка.

Для углубленной характеристики рассматриваемых материалов были выполнены три определения изотопного состава свинца. Для изотопного анализа свинца был выбран один из обнаруженных при раскопках слитков (образец № 1), один слиток выплавленной меди (образец № 7) и зерно медной черни — тенорита — из вертикальных трещин волховских обнажений.

Анализы выполнены в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ. Состав свинца измерялся на масс-спектрометре Thermo Triton TI (метод TIMS) с использованием стандарта NIST 981. Средняя точность анализов составила 0,05 % (2σ) для отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Измерялись отношения изотопов свинца $^{206}/^{204}$, $^{207}/^{204}$ и $^{208}/^{204}$. Результаты исследования приведены в таблице 2 и двух диаграммах (рис. 5). По изотопному составу свинца слиток Земляного городища значительно отличается от волховской руды и выплавленного из нее металла. В то же время он близок к упомянутому ранее новгородским слиткам (Гайдуков, Олейников, 2014а). Также установлено, что изотопные составы свинца волховской руды и металла, полученного из нее, значительно различаются. Фракционирование при плавке представляется невозможным. По-видимому, имеет место неоднородность состава свинца в рудах.

Таблица 1. Элементный состав найденной и выплавленной меди (ICP-MS)
Table 1. Elemental composition of the found ingots and smelted copper (ICP-MS)

№ п/п	Образец	Cu, %	Доля химического элемента, ppm (1×10 ⁻⁶)															Сумма (без Cu)	
			Zn	Pb	Sn	Ag	As	Sb	Bi	Se	Te	Fe	Co	Ni	Mo	Cd	P	Сумма	
																		ppm	%
1	№ 1	99,51	10,4	1105,3	129,3	344,4	728,7	549,1	11,8	6,0	2,0	174	5,9	986	0,2	< 1	495	4548	0,45
2	№ 2	98,92	30,7	816,1	5965,6	338,3	697,7	192,6	8,7	11,8	3,0	218	38,3	851	1,7	< 1	1023	10196	1,02
3	№ 3	99,10	19,4	1321,7	473,5	416,7	1470,1	773,1	9,1	7,1	2,2	1633	8,8	606	1,7	< 1	1337	8079	0,81
4	№ 7, медь из плавки 4	99,64	1,3	2,2	12,6	135,3	77,1	2,5	1,4	20,4	0,5	1812	8,8	45	0,1	< 1	22	2142	0,21
5	№ 8, медь из плавки 5	99,65	4,7	8,6	0,2	171,9	3,5	< 2	14,9	34,4	0,5	167	< 0,5	12	< 0,5	< 1	57	475	0,05
6	Волховская руда*	53,39	9,9	93,2	н.о.	97,3	57,9	0,13	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.**	258	0,03
Нижний предел обнаружения			1,0	1,0	0,2	0,01	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	10	0,5	1,0	0,5	1	10		

* концентрат рудных минералов, использованный в плавках 4 и 5; ** н. о. — не определялось.

Таблица 2. Соотношение изотопов свинца, измеренное с помощью MC-ICP-MS, в зерне волховской медной черны,
в образце выплавленной меди (образец № 7) и слитке меди из раскопок (образец № 1)
Table 2. Ratio between isotopes of lead identified using MC-ICP-MS in a grain of the Volkhov copper niello,
from a sample of smelted copper (sample no. 7) and in an copper ingot (sample no. 1)

№ анализа	Проба	м, г	I 206Pb, mV	206Pb/204Pb	2σ	207Pb/204Pb	2σ	208Pb/204Pb	2σ
5074	Волховская руда	0,15911	982	25,5235	0,0026	15,8555	0,0018	39,6447	0,0058
5075	Образец № 7	0,26158	843	20,9664	0,0021	15,7760	0,0016	39,1923	0,0040
5076	Образец № 1	0,23030	4572	18,4505	0,0008	15,7105	0,0007	38,8217	0,0024

Рис. 5. Диаграммы изотопного состава Pb слитка из раскопок (образец № 1) и слитка, полученного в процессе экспериментальной плавки (образец № 7), а также зерна медной черни из волховских известняков: 1 — $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; 2 — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Условные обозначения: а — волховская руда; б — образец № 7; в — образец № 1

Fig. 5. Diagrams of the isotope composition of Pb in an ingot from excavations (Sample No. 1) and the ingot produced through experimental smelting (Sample No. 7) and also from a grain of copper green from Volkhov limestones: 1 — $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; 2 — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Keys: а — Volkhov ore; б — Sample No. 7; в — Sample No. 1

Различие изотопного состав свинца слитка Земляного городища и слитков, выплавленных авторами, может свидетельствовать о том, что они получены из руд разных источников. Либо возможно иное объяснение. Волховская медная руда имеет крайне низкие значения содержания свинца — $\text{Pb} < 0,01\%$. Поэтому даже небольшое загрязнение свинцом из постороннего источника

может существенно изменить соотношение компонентов в металле, что вполне вероятно в условиях производства. В данном случае изотопный состав свинца при заметных его содержаниях в медных сплавах ладожских находок нельзя рассматривать как признак их сходства или отличия от волховских медных руд. Полученные результаты носят предварительный характер и требуют дополнительных исследований для получения статистически значимых данных.

В результате проведенного эксперимента были получены важные сведения, открывающие возможности для дальнейшей исследовательской работы.

1. Подтверждено наличие медных руд в известняках нижнего Поволжья.

2. Обнаруженные руды легкодоступны и легкообогатимы.

3. Экспериментально установлена осуществимость выплавки меди из них кустарным способом, что доказывает возможность использования волховских медных руд в качестве металлического сырья. Тем более что местный известняк активно использовался при строительстве каменной крепости и ладожских церквей. Население Ладоги, несомненно, знало о наличии металла в береговых обнажениях. Со значительной долей осторожности можно предположить, что об этой меди было известно и намного раньше. Медная руда встречалась в культурном слое поселения эпохи бронзы Шкурина Горка, которое расположено в 2,5 км южнее дер. Дубовики, на берегу Волхова на тех же известняках. Автор раскопок М. А. Юшкова называет обнаруженные зерна медной черни отходами производства «выплесками» (Юшкова, 2003. С. 17). Могло ли население Приладжья VIII–V вв. до н. э. знать и использовать медь волховских известняков? Или она случайно попала в культурный слой?

4. По результатам изотопного анализа по свинцу образец меди, обнаруженный на Земляном городище, оказался близок к составу свинца новгородских слитков, происхождение которых связывают с месторождениями Австрии и Германии (Гайдуков, Олейников, 2014а. Рис. 3). Волховская медь из известняков оказалась в области низких изотопных отношений: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Несмотря на полученные любопытные результаты, остается много вопросов и неоднозначных ответов, прояснить которые поможет дальнейшая работа и накопление статистического материала.

- Гайдуков, Олейников, 2014а — Гайдуков П. Г., Олейников О. М. К вопросу об источниках сырья на новгородском рынке цветных металлов в XV в. // НиНЗИиА. Великий Новгород: НМЗ, 2014. Вып. 28. С. 263–266.
- Гайдуков, Олейников, 2014б — Гайдуков П. Г., Олейников О. М. Новые археологические свидетельства новгородско-ганзейской торговли цветными металлами в XV в. // Тр. IV (XX) Всерос. археологического съезда (Казань, 20–25 октября 2014 г.). Казань: Отечество, 2014. Т. 3. С. 238–241.
- Гельмерсен, 1842 — Гельмерсен Г. П. Отчет об исследовании месторождения медных руд, открытых в 1842 г. на правом берегу реки Волхова между Гостинопольскою пристанью и деревнею Дубовик // Горный журнал. 1842. Ч. IV, книжка XI. С. 210–220.
- Кирпичников, 2013 — Кирпичников А. Н. Отчет о раскопках Староладожской археологической экспедиции Института истории материальной культуры РАН в с. Старая Ладога Волховского района Ленинградской области в 2012 г. // НА ИИМК РАН. РО. Ф. 35. Оп. 1/2012. Д. 44.
- Коновалов и др., 2008 — Коновалов А. А., Енисова Н. В., Митоян Р. А., Сарачева Т. Г. Цветные и драгоценные металлы и их сплавы на территории Восточной Европы в эпоху средневековья. М.: Восточная литература, 2008. 191 с.
- Ушинский, 1852 — Ушинский К. Д. Поездка за Волхов // Современник. 1852. Т. XXXV, отд. VI. С. 1–38.
- Юшкова, 2003 — Юшкова М. А. Раскопки поселения эпохи раннего металла Шкурина Горка в 2002 г. // Ладога — первая столица Руси. 1250 лет непрерывной жизни. Седьмые чтения памяти Анны Мачинской. (Старая Ладога, 21–23 декабря 2002 г.): Сб. ст. / Ред. Д. А. Мачинский. СПб.: Нестор-История, 2003. С. 12–26.

Copper from banks of the Volkhov River

N. V. Grigoreva, V. A. Krupenik, Z. V. Krupenik

This paper presents the results of an experiment for smelting of copper from the ore revealed in the riverside limestone deposits on the Volkhov River (Fig. 2). The copper ore of the Volkhov limestones at least twice is mentioned in publications of the 19th century particularly in the specialized work of the professional geologist Grigoriy P. Gelmersen (Gregor von Helmersen). The present experiment demonstrates the ease of processing the Volkhov ore and the high purity of the smelted metal (Fig. 3; 4; Table 1.). These investigations were carried out in order to identify the traces of the use of local ore in mediaeval metalworking. Copper ingots found during excavations at Zemlyanoye Gorodishche in Staraya Ladoga were used for comparison (Fig. 1).

The investigations were carried out with a limited quantity of the material and, so far, no traces of the use of Volkhov copper ore have been reliably identified. Definitions (MC-ICP-MS) of the isotope composition of lead in samples from the excavations showed closeness to the ingots found in Novgorod; their provenience has been linked with European ore deposits (Table. 2; Fig. 5). However local residents in the Middle Ages undoubtedly knew about the presence of the metal in the limestones because the latter were actively used in the construction of the stone walls of the fortress and later in the construction of churches.