



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 549:902

DOI: 10.19110/geov.2022.3.4

Шлаки из раскопок археологического памятника – городище Кобылиха (Ненецкий автономный округ)

А. М. Мурыгин¹, И. С. Астахова²

¹Институт языка, литературы и истории Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; alek-murygin@yandex.ru

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; astakhova@geo.komisc.ru

Приводятся результаты исследований шлаков из раскопок археологического памятника – городище Кобылиха (Ненецкий автономный округ). Аналитические исследования проводились с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов и спектроскопическими методами.

В результате проведения детального минералого-химического исследования был установлен кремнисто-железистый состав шлаков с примесями алюминия, кальция, фосфора и калия. Концентрации элементов-примесей – Cu, Pb, Mg, Ni, Ti, Cr, V – не велики. По химическому составу проведены оценки вязкости и основности расплава. Показатель вязкости указывает на жидкотекучесть расплава. Коэффициент основности шлаков позволяет отнести их к группе кислых. Микроразондовые исследования установили преобладание фаялита, вюстита, железо-кремнистого стекла и восстановленного железа. Проведенные исследования позволяют сделать выводы об использовании руды из одного источника. Можно предположить использование окисных легкодобываемых железных руд. Плавка осуществлялась в печи при довольно высоких температурах (в пределах 1200–1400 °С) и с использованием флюсов. Шлак остывал достаточно медленно непосредственно в печи. Вероятно, плавка продолжалась длительное время. На городище Кобылиха металлургическое производство имело средние масштабы с использованием простых технологических схем.

Ключевые слова: археометаллургия, шлак, производство железа, средние века, Большеземельская тундра.

Slags from excavations of the archaeological monument – of the settlement of Kobylkha (Nenets Autonomous District)

A. M. Murygin¹, I. S. Astakhova²

¹Institute of Language, Literature and History of Komi SC UB RAS, Syktyvkar,

²Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The results of studies of slag from excavations of the archaeological monument of the settlement of Kobylkha (Nenets Autonomous District) are presented. The analytical studies were based on optical and scanning electron microscopy and spectroscopic methods.

Our detailed mineralogical and geochemical studies resulted in determining siliceous-ferruginous composition of slags with impurities of aluminum, calcium, phosphorus, and potassium. Concentrations of Cu, Pb, Mg, Ni, Ti, Cr, V impurity elements are not large. According to the chemical composition, the viscosity and basicity of the melt were evaluated. The viscosity index indicates the fluidity of the melt. The basicity coefficient in the studied slags can be attributed to the group of acidic slags. Microprobe studies revealed the predominance of fayalite, wustite, iron-siliceous glass and reduced iron. The conducted studies allowed concluding on the use of a single ore from a single source. It is possible to assume the use of oxide easy-to-mine iron ores. Melting was carried out in a furnace at fairly high temperatures in the range of 1200–1400 °C and using fluxes. The slag cooled down rather slowly and directly in the furnace. Probably, the melting lasted for a long time. In the settlement of Kobylkha, metallurgical production had an average scale using simple technological schemes.

Keywords: archaeometallurgy, slag, iron production, Middle Ages, Bolshezemelskaya tundra.

Вопрос развития металлургии на северо-востоке Европейской части России остается слабо изученным. Впервые к проблеме происхождения источников черных металлов в Печорском крае обратились в процессе изучения археологических находок из Уньинского

и Канинского пещерных святилищ [9, 10]. В 2001–2005 гг. В. И. Завьяловым и А. В. Бирюковым продолжены археометаллографические исследования средневекового кузнечного производства на северо-востоке Европейской части России [3, 8].

Для цитирования: Мурыгин А. М., Астахова И. С. Шлаки из раскопок археологического памятника – городище Кобылиха (Ненецкий автономный округ) // Вестник геонаук. 2022. 3(327). С. 31–41. DOI: 10.19110/geov.2022.3.4.

For citation: Murygin A. M., Astakhova I. S. Slags from excavations of the archaeological monument – of the settlement of Kobylkha (Nenets Autonomous District), 2022, 3 (327), pp. 31–41, doi: 10.19110/geov.2022.3.4.

Археологические и археометаллургические исследования способствуют выяснению исторических взаимосвязей между такими этапами производства как поиски и добыча руды, получение и обработка металла и изготовление из него предметов. Материальным свидетельством древней металлургии железа являются исходное сырье, остатки железоделательных печей, отходы производства [4, 5]. Несмотря на то, что шлак является ценнейшим источником для реконструкции железоделательных технологий, вопрос использования естественных методов их изучения остается малораспространенным.

Общая характеристика городище Кобылиха (раскопки 2019 г.)

Городище Кобылиха расположено на западе Большеземельской тундры, на правом берегу долины р. Печоры, в пределах Заполярного района Ненецкого автономного округа. Оно было устроено в южной части оз. Городецкого, в 400 м к востоку от залива Кобылиха, на мысовидном выступе первой террасы высотой около 4–5 м от уреза воды озера (рис. 1). Открыто И. Б. Барышевым в 2001 г. [1, 2], исследовано им же в 2004, 2006, 2008 гг. В 2019 г. раскопки проведены А. М. Мурыгиным.

Поверхность памятника и обрыв к озеру задернованы, видимых разрушений не имеют. Площадка городища (50 × 17 м) частично снесена береговой эрозией. Вал и ров упираются концами в береговой склон и ограничивают площадку городища полукружьем. Высота валов от уровня площадки — до 0.5 м; глубина рва — до 0.5 м, ширина — до 1.5 м. Культуросодержащий слой, включающий все прослеженные до уровня погребенного подзола и подстилающих желтых песков почвенные горизонты, имел мощность до 105 см. Представлен гумифицированными супесчаными отложениями коричневатого и сероватого цвета.

Культуросодержащие отложения вскрывались условными горизонтами по 20 см. Первый горизонт был вскрыт на площади 48 м². Из-за резкого ухудшения погодных условий, сопровождавшихся дождями и падением температуры, после вскрытия первого горизонта

участок Б раскопа (24 м²) был законсервирован, и раскопки до уровня подстилающих отложений были сосредоточены на участке А (24 м²). На всю толщину культуросодержащие почвенные слои были насыщены продуктами горения, существенно перемешаны, размыты и мозаичны из-за чрезвычайно сильной турбированности корнями растений и норами землероев, по которым в культуросодержащие почвенные отложения проникли погребенный подзол, мелкозернистый светложелтый и рыжий (ожелезнённый) материковый песок.

В раскопе частично расчищены остатки постройки в виде обугленных досок или плах (часть складывалась в конструкцию прямоугольной формы), столбовая ямка, а также две неясные по функциональному назначению и происхождению впадины. Находки представлены преимущественно сырыми костями животных (часть со следами надрезов или застругов), кремневым инвентарем (отщепы и осколки, редко — орудия со скребковым краем), шлаками, в том числе с вкраплениями восстановленного железа, имевшими форму основания какой-то емкости. Керамика немногочисленна, типологически однородна и может быть охарактеризована как ямочно-гребенчатая с включением в орнамент фигурных штампов. Выделяется фрагмент стенки сосуда с горизонтально-линейным узором, предположительно от древнерусской керамики XII–XIII вв. (?). Также в числе находок — оселки из некремневой породы, железные изделия неустановленного назначения и железные обломки, ушко от котла и пластинки из цветного металла, височное кольцо из проволоки ромбического сечения, концы круглого сечения (белый металл), железные мездрыки, фрагмент небольшого тигелька с приставшей каплей цветного металла. Кроме этого в коллекции представлены костяные изделия: ножи, деталь упряжи, «пестик». Независимо от категории вещевого инвентаря залегал на всю мощность почвенных отложений — от основания дернового слоя и вплоть до подстилающих песков. Явной закономерности в размещении по глубине залегания и плану не прослеживается.

Городище Кобылиха входит в состав недавно выделенной локальной группы археологических памятников новоборского (нижнепечорского) культурного ти-



Рис. 1. Местоположение городища Кобылиха

Fig. 1. Geographical location of the settlement of Kobylikha



на, локализованных в облесенной долине Заполярной Печоры [13]. По традициям керамического производства эти объекты резко отличаются от существовавших в одно время с ними и расположенных в континентальной тундре. Наблюдается сходство с нижнеобско-ямальским и печорским (угорским или самодийским по этнокультурной принадлежности) кругами археологических культур.

На этом этапе исследования, до получения радиоуглеродных датировок и дальнейших раскопок памятник может датироваться эпохой средневековья в достаточно широком временном диапазоне (вторая пол. I — первая пол. II тыс. н. э.).

Методы исследования

Исследования отходов металлургии (шлаков) из раскопок 2019 г. проводилось в Центре коллективного пользования «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Фазовый состав 5 образцов из разных горизонтов определялся по дифрактограммам неориентированных образцов. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000. излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, 30kV, 20 mA, область сканирования 2θ 2—65° (аналитик Ю. Симакова). Химический состав (21 образец) изучался с помощью приближенно-количественного рентгенофлуоресцентного анализа методом фундаментальных параметров (аналитик С. Неверов). Результаты приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа по 21 образцам стандартизированы по альбитизированному граниту (СГ-1А) (аналитик Л. Антонова). Минеральный состав изучался по 8 образцам с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 LMN, оборудованного EDS-системой микроанализа INCA-MAX 50 mm фирмы «Oxford Instruments» (напряжение — 20 кВ, сила тока — 15 нА, вакуум — 0.05 Па, диаметр пучка 2 мкм). Химический элемент (эталон), погрешность в мас. %: Fe (Fe), 0.37; Bi (Bi), 1.04; Cu (Cu), 0.36; Si, O (SiO₂), 0.14; Pb (PbTe), 0.27; As (InAs), 0.41; Sb (Sb), 0.25; Ni (Ni), 0.24; Ag (Ag), 0.69 (аналитик Е. Тропников).

Характеристика шлаков

Современный эмпирический опыт позволяет говорить, что минимальная выборка шлаков с одного поселения должна быть не менее 20 образцов [6]. Был отобран 21 шлак с различных глубин раскопа (табл. 1).

Цвет шлаков — от темно-коричневого с участками ржавчины до черного. Относительная пористость устанавливалась визуально. Большая часть (45 %) исследуемых шлаков отнесена к группе со средней пористостью, в которой установлено присутствие до 10 % пор с размером 0.1—0.3 см на 1 см². Чуть меньше (40 %) шлаков имеют низкую пористость, где установлено до 5 % пор с размером менее 0.3 см на 1 см². В пяти образцах пористость высокая, с размером пор до 0.5 см. Подавляющее большинство образцов представлено легкими уплощенными кусками шлака лепешковидной формы. Несколько образцов шлаков являются отдельными фрагментами или имеют неправильную, аморфную форму (рис. 2). Форма шлаков, имеющих оплавленные поверхности, позволяет говорить о жидкотекучести. Некоторые образцы (I/13, II/57, I/22, I/23,

II/20, II/48, II/62, III/9, III/10, III/12) имеют вогнутую ровную округлую нижнюю поверхность с гладкими участками и металлическим блеском. Верхняя поверхность на шлаках чаще всего бугристая, мелкозернистая с шарообразными или червеобразными образованиями шлака. На единичных образцах установлены металлические корольки металла размером менее 1 мм. На верхней поверхности образцов (I/38, IV/3) обнаружены песчинки, окатанные зерна кварца (грунт или обмазка печи) и кости. Края большей части шлаков коллекции оплавлены, иногда неровные. Лишь у пяти образцов (I/13, II/48, II/62, IV/4, IV/6) прослежены кавернозные края.

Минералого-химический состав шлаков

Для выявления особенностей минерального состава шлаков были изучены 8 аншлифов из разных горизонтов под микроскопом в отраженном свете, что позволило диагностировать основные фазы. Визуально установлено, что минеральный состав исследуемых шлаков однообразен, но содержание того или иного минерала варьируется. Преимущественно шлаки сложены кварцевым стеклом (10—60 %), оливином (10—40 %), вюститом (10—30 %) и хромшпинелидами (0—1 %).

Рентгенодифракционные исследования уточнили состав. Во всех образцах присутствуют как рентгеноаморфные соединения железа, так и различные модификации оксидов железа (гематит, магнетит), а также обнаружены фаялит (форстерит), полевые шпаты и кварц. В одном образце (IV/4 178) установлен пироксен (до 20 %) и рутил (до первых процентов). Особый интерес представляет кварц и выявленные модификации кремнезема — кристобалит и тридимит. Они встречаются во всех шлаках, где содержание кристобалита от 3 до 29 %, тридимита — 8—10 %. Обнаружение кристобалита указывает, что плавка достигала высоких температур. Также, данным методом во всех образцах установлен муллит от 3 до 13 %. Наличие муллита связывают с температурным режимом, который характеризует температуру кристаллизации, приближающуюся к области эвтектики анортит — муллит — тридимит (1345 °C) [14].

Микрозондовые исследования выявили схожесть минерального состава шлаков из различных горизонтов, однако некоторые минералы, установленные рентгенофазовым анализом, не были обнаружены. Во всех шлаках преобладает фаялит разных морфологических форм. Так, в шлаках I/38, IV/7 фаялит представлен хорошо ограниченными зернами состава $(\text{Fe}_{1.89} \times \text{Mg}_{0.08})_{1.97}\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$ и образует общую массу (рис. 3, а). В них присутствуют незначительные примеси фосфора (до 0.25 мас. %), кальция (0.68 мас. %) и марганца (0.38 мас. %). В составе шлака II/48 фаялит представлен удлиненными призматическими кристаллами размером до 5 мм. При этом игольчатые и более мелкие выделения по границам фаялитовых зерен создают дендритовые и решетчатые структуры (рис. 3, с). Пространство между фаялитовыми зернами или часть шлака на 30 % сложены железно-кремнистым стеклом. Во всех шлаках стекло неоднородно по структуре. Состав основной массы соответствует содержаниям (мас. %): SiO₂ (38.24); FeO (23.95); CaO (12.77); Al₂O₃ (9.18); K₂O (8.67); P₂O₅ (5.13); Na₂O (2.28). В стекле зафиксировано присутствие алюминия, калия, кальция, наличие

Таблица 1. Характеристики коллекции шлаков
Table 1. Characteristics of the slag collection

Номер образца Sample No.*	Глубина от усл. «0», см Depth from conditional 0, cm	Цвет Color	Пористость Porosity	Толщина Thickness	Форма Shape
1	2	3	4	5	6
I/1	151	Темно-коричневый, участки ржавчина Dark brown, patches of rust	Средняя, поры до 0.3 см Medium pores up to 0.3 cm	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, аморфная с оплавленными краями; поверхность с одной стороны бугристая ровная с червеобразными образованиями Amorphous, irregular shape with melted edges; the surface is uneven on one side, smooth with worm-like formations on one side
I/13	140	Темно-коричневый Dark brown	Выше средней, поры до 0.5 см Above medium, pores up to 0.5 cm	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с кавернозными краями, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая ровная Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with cavernous edges, slightly concave; the surface is uneven on one side
I/22	120	Темно-коричневый до черного	Средняя, поры до 0.3 см Medium pores up to 0.3 cm	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с кавернозными краями, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая ровная Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with cavernous edges, slightly concave; the surface is uneven on one side
I/23	118	Темно-коричневый до черного Dark brown to black	Ниже средней, поры до 0.2 см Below medium pore up to 0.2 cm	До 0.6 см Up to 0.6 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с кавернозными краями, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая ровная Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with cavernous edges, slightly concave; the surface is uneven on one side
I/38	160	Темно-коричневый Dark brown	Ниже средней, поры до 0.2 см Below medium pore up to 0.2 cm	От 2 см в центре до 1 см по краям From 2 cm in the center to 1 cm at the edges	Скорее всего, обломок лепешковидной формы, края оплавлены с отдельными неровными участками, выделения кварцевой окатанной гальки размером до 0.5 см Most likely, a fragment of a flat-shaped form, the edges are melted with separate uneven areas, the surface on one side is bumpy and even, on the other side there are sticky rounded precipitates of rounded quartz pebbles up to 0.5 cm in size
II/20	174	Темно-коричневый Dark brown	Средняя, поры до 0.3 см Medium pores up to 0.3 cm	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными участками, края неровные, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая ровная Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with cavernous edges, slightly concave; the surface is uneven on one side

* Здесь и далее римская цифра — номер условного горизонта, арабская — номер образца.

* Here and below, Roman numeral — number of the conditional horizon, Arabic numeral — number of the sample.

1	2	3	4	5	6
II/48	180	Темно-коричневый до черного металлического Dark brown to black metallic	Ниже средней, поры до 0.2 см Below medium pore up to 0.2 cm	От 2 см в центре до 0.5 см по краям From 2 cm in the center to 0.5 cm at the edges	Неправильная, уплощенная, лепешковидная, чуть вогнутая, с кавернозными краями; поверхность с одной стороны бугристая ровная с единичными округлыми выделениями шлака Flattened, flat-shaped, irregularly shaped, slightly concave with cavernous edges; the surface is uneven on one side with single rounded slag deposits
II/53	190	Темно-коричневый до черного металлического Dark brown to black metallic	Выше средней, поры до 0.5 см Above medium, pores up to 0.5 cm	От 2 см в центре до 1 см по краям From 2 cm in the center to 1 cm at the edges	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными и местами неровными краями; поверхность с одной стороны бугристая ровная Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with cavernous edges, slightly concave; the surface is uneven on one side
II/57	177	Темно-коричневый до черного Dark brown to black	Средняя, поры до 0.3 см Medium pores up to 0.3 cm	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными и местами неровными краями, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая, с другой — округлые выделения шлака Flattened, flat-shaped, irregularly shaped, slightly concave with cavernous edges; the surface is uneven on one side with rounded slag deposits
II/62	180	Темно-коричневый Dark brown	Ниже средней, поры до 0.2 см Below medium pore up to 0.2 cm	От 2 см в центре до 0.5 см по краям From 2 cm in the center to 0.5 cm at the edges	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с кавернозными краями, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая ровная Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with cavernous edges, slightly concave; the surface is uneven on one side
III/9	182	Темно-коричневый до черного Dark brown to black	Ниже средней, поры до 0.2 см Below medium pore up to 0.2 cm	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, лепешковидная с незначительной кавернозностью по краям, чуть вогнутая, поверхность с одной стороны бугристая Flattened irregularly shaped with slight cavernousness along the edges, slightly concave; the surface is bumpy on one side
III/10	187	Темно-коричневый, участками до черного Dark brown to black	Средняя, поры до 0.3 см Medium pores up to 0.3 cm	До 0.5 см Up to 0.5 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными краями, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая ровная, с другой — налипшие шарики Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with melted edges, slightly concave; the surface is bumpy on one side, smooth on the other, sticky balls
III/12	156	Темно-коричневый, участками ржавчина Dark brown, patches of rust	Выше средней, поры до 0.5 см Above medium, pores up to 0.5 cm	До 0.7 см Up to 0.7 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными краями, чуть вогнутая; поверхность с одной стороны бугристая, с другой — налипшие шарики Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with melted edges, slightly concave; the surface is bumpy on one side, smooth on the other, sticky balls

1	2	3	4	5	6
III/13	165	Темно-коричневый, участками до черного Dark brown to black	Средняя, поры до 0.5 см Medium pores up to 0.5 cm	До 0.9 см Up to 0.9 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными краями; поверхность с одной стороны бугристая ровная, с другой — металлургические червеобразные образования (натёки) Flattened, flattened irregularly shaped with melted edges; the surface is uneven on one side, smooth, on the other, metal worm-like formations (sagging)
III/14	182	Темно-коричневый, участками ржавчина Dark brown, patches of rust	Выше средней, поры до 0.5 см Above medium, pores up to 0.5 cm	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными краями; поверхность бугристая Flattened, flat-shaped irregularly shaped with fused edges; bumpy surface
IV/3	225	Темно-коричневый, участками ржавчина Dark brown, patches of rust	Ниже средней, поры до 0.2 см Below medium pore up to 0.2 cm	До 1.2 см Up to 1.2 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с отбитыми краями; поверхность с одной стороны ровная, с другой — бугристая с налипшими песчинками Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with broken edges; the surface is even, on the other hand it is bumpy with adhering grains of sand
IV/4	178	Темно-коричневый Dark brown	Выше средней, поры до 0.5 см Above medium, pores up to 0.5 cm	До 1.2 см Up to 1.2 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с кавернозными краями; поверхность с одной стороны ровная, с другой — бугристая с налипшими шлаком и костями Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with cavernous edges; the surface is even, on the other side it is bumpy with adhering slag and bones
IV/6	222	Темно-коричневый Dark brown	Ниже средней, поры до 0.2 см Below medium pore up to 0.2 cm	2×2 см 2×2 cm	Кусочки шлака с кавернозными краями; поверхность с обеих сторон ровная Pieces of slag with cavernous edges; the surface is even on both sides
IV/7	227	Темно-коричневый Dark brown	Средняя, поры до 0.2 см Medium pores up to 0.2 cm	До 1.2 см Up to 1.2 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с оплавленными краями; поверхность с одной стороны ровная, с другой — бугристая Flattened, flat-shaped, irregularly shaped with melted edges; the surface is even, on the other side is bump
IV/8	229	Темно-коричневый, участками ржавчина Dark brown, patches of rust	Средняя, поры до 0.2 см Medium pores up to 0.2 cm	До 1.4 см Up to 1.4 cm	Кусочки шлака с отбитыми краями; поверхность с обеих сторон ровная Pieces of slag with broken edges; the surface is even on both sides
объект № 5 Object No. 5	210-240	Темно-коричневый Dark brown	Средняя Medium	До 1 см Up to 1 cm	Неправильная, уплощенная, лепешковидная с загнутыми краями; с одной стороны гладкая поверхность с мелкими металлургическими выделениями до 1 мм Flattened, flat-shaped irregularly shaped with curved edges; on one side smooth surface with small metallic precipitates up to 1 mm

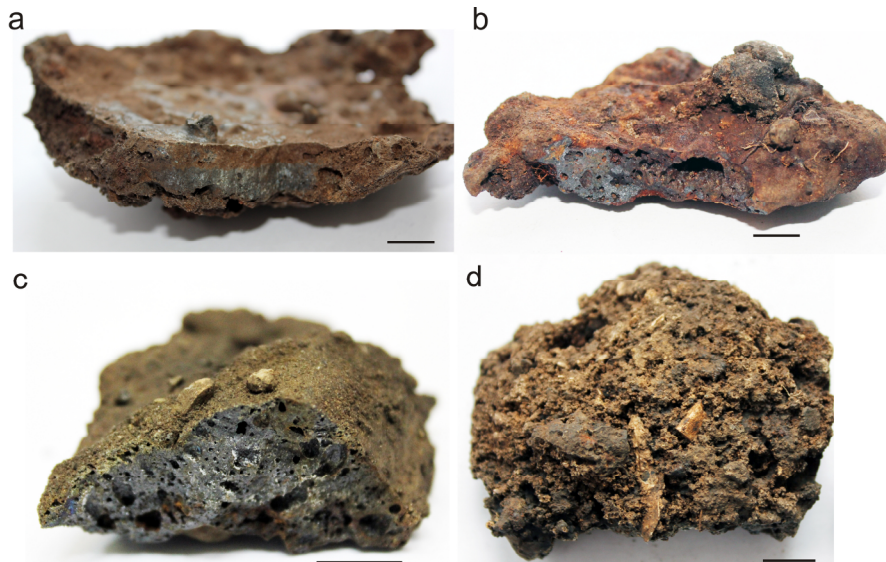


Рис. 2. Особенности шлаков из раскопа городища Кобылиха: а — с низкой пористостью, вогнутой лепешковидной формы с неровными краями, II/48; б — с высокой степенью пористости, аморфной лепешковидной формы с оплавленными краями, III/14; в — обломок средней пористости с оплавленными участками, неровными краями с налипшей кварцевой окатанной галькой, I/38; д — уплощенный неправильной лепешковидной формы с кавернозными краями, на поверхности червеобразные фрагменты и остатки костей

Fig. 2. Features of slag from the excavation of the settlement of Kobylikha: a — slag with low porosity of a concave flat-shaped shape with uneven edges, II/48; b — slag with a high degree of porosity of an amorphous flat-shaped shape with melted edges, III/14; c — a fragment of slag of medium porosity with melted, uneven edges with stuck quartz rounded pebbles, I/38; d — flattened flat-shaped irregular shape with cavernous edges, on the surface fragments of worm-like slag and the remains of bones

которых связывают с использованием костей животных в виде флюса [6]. Состав более светлоокрашенных участков отличается содержанием железа (до 40 %), наличием серы (0.7 %) и снижением содержания остальных элементов (рис. 3, а).

В шлаке II/48 стекло, слагающее основную массу, имеет более железистый состав с содержанием Fe (до 42 %) с примесями магния и кальция (до 7 %), алюминия (до 2 %), калия (1 %), фосфора и марганца (1 %). В стекле неравномерно распределены поры округлой формы размером до 1 мм и присутствуют кварцевые зерна округлой формы до 0.5 мм, в одном из которых обнаружено включение округлого зерна циркона ($Zr_{0.99}Hf_{0.01}Si_{0.99}O_4$). В составе этого же шлака темно-серое стекло с содержанием железа (до 14 %) и заметным увеличением примесей (до 10 %) образует округлые выделения размером от 1 до 10 мкм или скопления, цепочки в кристаллах фаялита. К этим скоплениям приурочены выделения гематита Fe_2O_3 угловатой формы размером до 10 мкм с примесями титана и хрома до 1 %. Также в стекле шлака I/38 обнаружено оплавленное зерно апатита $Ca_{4.57}P_{2.98}O_{12}(F, Cl)$ размером около 50 мкм (рис. 3, d). В составе апатита присутствуют примеси (мас. %): Fe (1.10); Sr (0.94); Na (0.50); Mg (0.21).

В шлаках из I, III и IV горизонтов обнаружен вюстит с содержанием железа (до 76 %) и примесями алюминия и кремния (до 1 %). Он образует скопления размером от 2 до 4 мм, но при более детальном исследовании скопления представляют собой оплавленные выделения вюстита размером до 100 мкм, которые создают решетчатую и дендритовую структуру. В самой фаялитовой матрице шлака первого горизонта обнаружены угловатые неправильной формы зерна вюстита с микропримесями кремнезема (0.59 %), серы (0.65 %) и мышьяка (0.68 %).

В составе всех шлаков выявлены восстановленные частицы железа размером от 20 до 100 мкм (рис. 3, b). Так, в шлаке первого горизонта в фаялите обнаружены единичные включения округлой формы с содержанием самородного железа до 97 мас. %, с примесями и мышьяка (2.54 %), и никеля (0.57 %). Оторочка зерен мощностью до 15 мкм представляет собой окисленное железо со снижением содержания до 69.81 %, присутствием кремния до 2 % и кальция до долей процентов.

Ранее установлено, что, несмотря на однообразный минеральный состав, шлак негетогенен, и химический состав может различаться в различных частях. Более того, в разных зонах древней металлургической печи могут формироваться различные температурные условия, влияющие на условия плавки и кристаллизацию минералов. Также на химический состав шлака может оказывать воздействие использование различных флюсов, шихта из различной руды, обмазка печи, металлургические процессы. Однако, археметаллургическими исследованиями установлено, что комплексное использование естественнонаучных методов позволяет получать достаточно адекватные картины древнего металлургического производства [4, 6, 15]. Для всех исследуемых шлаков характерны высокие содержания оксидов железа и кремнезема, а их колебание может быть объяснено отбором пробы, мощностью окисленной корки, минералогическим составом. В связи с этим результаты носят общий характер и были приведены к средним значениям относительно горизонтов отбора (табл. 2).

Соотношение главных компонентов SiO_2/Fe_2O_3 варьируется в пределах 1.00—1.22, что позволяет предположить получение шлаков из одного типа руды. Обращает на себя внимание содержание кальция, фосфора и калия. Содержание кальция в шлаках различ-

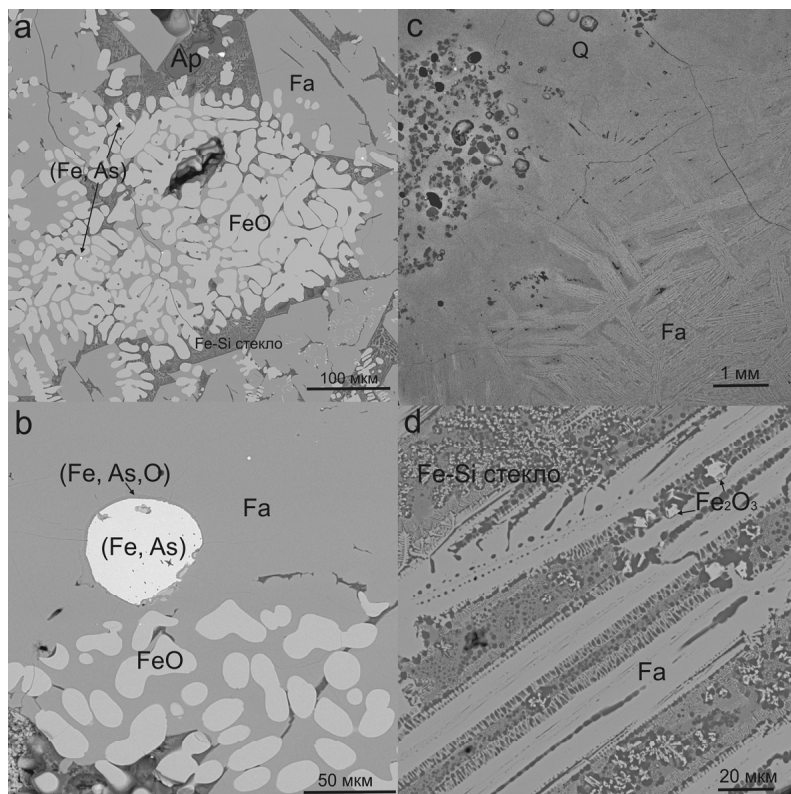


Рис. 3. Минеральный состав шлаков (СЭМ-снимки): FeO — вюстит; Fa — фаялит; Q — кварц; Fe, As, O — оксиды железа с примесью мышьяка; Fe₂O₃ — гематит; Fe-Si стекло — железо-кремнистое стекло; Ap — апатит

Fig. 3. Mineral composition of slags (SEM images): FeO — wustite; Fa — fayalite; Q — quartz; Fe, As, O — iron oxides with an admixture of arsenic; Fe₂O₃ — hematite; Fe-Si glass — iron-siliceous glass; Ap — apatite

ных горизонтов варьируется от 2.3 до 7.9, калия — 2.13—3.99, фосфора — 1.16—3.75 %. Наибольшие значения установлены в шлаках глубоких горизонтов. Содержание данных элементов объясняется переходом их из золы, использованием кальцита или костей в качестве флюса [6]. Содержание глинозема до 4—5 % может быть связано как с исходными рудами, так и с обмазкой печи. Резко отличаются шлаки по наличию меди и цинка. Так, в горизонтах I и III не установлены данные элементы, в одном образце из горизонта II содержание оксида меди 0.06 %, а в IV горизонте в трех образ-

цах содержится 0.04—0.13%, при этом в них же установлены сотые доли процентов цинка.

По химическому составу шлака рассчитывают приблизительную вязкость расплава. Тем не менее, данный показатель используют для общих оценок и сопоставления шлаков. Расчеты произведены по формуле, предложенной Vachmann U. A. (1987), учитывающей соотношение снижающих вязкость окислов к окислам, повышающее ее, при температуре 1400 °C (табл. 2). В исследуемых шлаках данный показатель указывает на жидкотекучесть расплава и объясняется поступлением компонентов, влияющих на снижение вязкости. Соответственно, коэффициент основности в этих шлаках позволяет отнести их к группе кислых шлаков, в которых обнаруживается большое содержание стекла.

В археометаллургии применяется построение термальных диаграмм на основе химических анализов. Подобные диаграммы, сделанные на основе общего химического анализа, чаще указывают как на реальный температурный диапазон, так и на завышенный, поскольку химический анализ учитывает и тугоплавкие компоненты. Используя этот метод, оценен температурный режим металлургического процесса с помощью построения фазовой диаграммы системы FeO—SiO₂—CaO (рис. 4). Из диаграммы видно, что плавка осуществлялась в печи при довольно высоких температурах (в пределах 1200—1400 °C).

С помощью приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа ре-

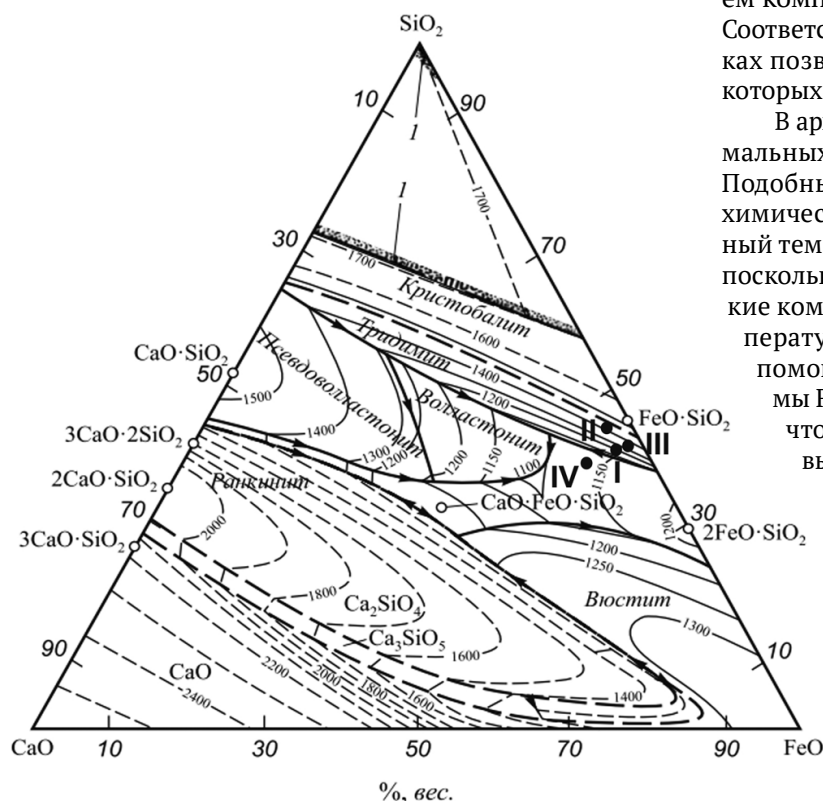


Рис. 4. Фазовая диаграмма FeO — SiO₂ — CaO для шлаков городища Кобылиха [12]

Fig. 4. FeO — SiO₂ — CaO phase diagram for the slags of the Kobylkha settlement [12]



Таблица 2. Химический состав шлаков / Table 2. Chemical composition of slags

	I (n = 5)	II (n = 5)	III (n = 5)	IV (n = 5)	Об. № 5
SiO ₂	46.48	42.30	48.71	40.49	43.60
TiO ₂	0.11	0.17	0.08	0.15	0.12
Al ₂ O ₃	4.81	5.92	3.91	5.89	4.24
Fe ₂ O ₃ общ	39.26	42.10	39.90	34.45	39.45
MnO	0.31	0.31	0.26	0.99	0.58
MgO	0.83	1.11	0.82	2.05	1.46
CaO	3.02	3.07	2.30	7.97	4.46
Na ₂ O	0.68	0.76	0.63	0.72	0.77
K ₂ O	2.40	2.64	2.13	3.32	3.99
P ₂ O ₅	2.00	1.51	1.16	3.75	1.27
SO ₃	0.11	0.11	0.11	0.14	0.10
SrO	0.02	0.03	0.02	0.05	0.03
ZrO ₂	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
ZnO	-	-	-	0.02	-
CuO	-	0.01	-	0.05	-
Сумма	100	100	100	100	100
Коэффициенты / Coefficients					
Kz	0.91	1.04	0.88	1.07	1.06
n 1400 (Pa·s)	4.93	4.25	5.13	4.11	4.15
Основность / Basicity (CaO + MgO + Fe ₂ O ₃ + + MnO)/(SiO ₂ + P ₂ O ₅ + TiO ₂)	0.89	1.06	0.87	1.02	1.02

шают проблему перехода микропримесей из руды в шлак. Однако, установлено, что результаты данного анализа могут давать значительный разброс [6]. Для бронзолитейного производства основными диагностирующими элементами, использованными для отнесения металла к той или иной химико-металлургической группе, являются As, Sb, Sn, Pb, Ni, Ag, Bi [15].

К группе с низким коэффициентом перехода элементов в шлак Е. Н. Черных [15] отнес Ag, Sb, Au, As, Bi. К нейтральной группе — Ni, Pb, Sn, Zn, Co. К группе с повышающим коэффициентом отнесены Mn, Ti, V, Mo. Тем не менее, базируясь на предыдущих исследованиях, можно дать какие-то оценочные суждения. Как и для оценки общего химического состава шлаков, данные спектрального анализа по отдельным элементам суммировались и делились на количество анализов. В результате были получены усредненные значения элементов-примесей по горизонтам обнаружения шлаков. В исследуемых шлаках основными элементами являются Fe, Si, Al и Mg, не обнаружены As, Sb, Sn, Co, Ag, Bi. Концентрация остальных элементов-примесей не велика, и существенных изменений в содержании относительно горизонта отбора нет, поэтому можно сделать выводы об использовании руды из одного источника (рис. 5). Так, концентрация меди варьируется от 27 до 40 г/т с максимумом в шлаке из III горизонта. Содержание свинца изменяется в пределах 25—27 г/т, при этом наибольшая концентрация установлена в IV горизонте. Аналогичное распределение установлено для никеля и хрома. Титан с максимальным содержанием до 800 г/т установлен в шлаках из второго горизонта, концентрации в первом слое чуть ниже. В шлаках второго и третьего горизонтов обнаружено наиболее высокое содержание ванадия (до

35 г/т). Содержание марганца варьируется от 1500 до 3500 г/т с максимумом в четвертом горизонте. Содержание молибдена преимущественно 0.25 г/т во всех горизонтах, но в первом слое концентрация возрастает до 0.28 г/т.

Обсуждение результатов

В силу немногочисленного археологического материала и отсутствия накопленных данных по металлографии Печорского Заполярья сложно говорить об уровне развития технологий плавки железных руд и о рудной базе. К сожалению, у нас нет никаких данных о подготовке руды к плавке. По результатам исследования шлаков городища Кобылиха можно предположить, что использовались окисные легкодобываемые руды. В качестве сырья использовались, скорее всего, кварцевые железосодержащие породы. Подтверждением этого служит обнаружение в кварцевом стекле включений циркона и апатита. Циркон и апатит генетически могут быть связаны как с магматогенными, так и осадочными горными породами. Нельзя исключать присутствие и какого-то количества сульфидных минералов, например, пирита, которые способствуют поддержанию восстановительной атмосферы. Подтверждением служат невысокие концентрации меди и мышьяка в восстановленном железе. При этом зерна кварца нетипичны для шлака, так как обычно он растворяется в расплаве и затем переходит в фаялит. Не исключена возможность использования кварцсодержащих пород в качестве флюса [7], но подтвердить или опровергнуть это без находок исходной руды достаточно сложно. В связи с единичным обнаружением гематита (только в шлаке второго горизонта) в качестве акцессорного минерала, природу по-

явления можно объяснить составом исходной руды или технологией плавки.

Фаялитовый состав шлака является классическим при металлургии железа, и его образование описывается возможными формулами:

1 этап: $2\text{FeS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + 2\text{SO}_2$ — реакция сульфида железа, с кислородом и образование вюстита и сернистого газа или $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{FeO} + \text{CO}_2$ — реакция гематита с монооксидом углерода и образование вюстита и диоксида углерода;

2 этап: $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ — реакция вюстита с силикатным компонентом с образованием фаялитового шлакового расплава.

Обычно температуры образования фаялитовых шлаков колеблются в пределах 1200–1300 °С, хотя в отдельных случаях исследованиями установлены и более высокие температуры [7]. В исследованных шлаках кристаллы оливина имеют разные формы выделения, что может указывать на разные условия кристаллизации. Удлиненно-призматическую форму кристаллов оливина связывают с достаточно высокой скоростью остывания расплава или данного конкретного фрагмента шлака. Такую картину мы наблюдаем в микроструктуре шлака из второго горизонта. В большинстве образцов хорошо оформились таблитчатые кристаллы оливина. Благодаря добавлению флюса, расплав был текучим и кислым. Затвердевание кислых шлаков шло плохо, поэтому образование крупных таблитчатых кристаллов затруднительно. Однако в исследованных шлаках фаялит крупнокристаллический, что позволяет сделать вывод, что шлак остывал достаточно медленно и непосредственно в печи. Вероятно, плавка продолжалась длительное время. Температуры не вполне ясны, но довольно высокие. Основная часть шлаков формировалась за счет восстановления из какого-то железистого минерала. В результате вюстит, образуясь,

расплавлялся. Однако часть его формировалась за счет кристаллизации из расплава, образуя крупные оплавленные дендриты. Судя по всему, в интервале кристаллизации фаялита и вюстита (1205–1360 °С) шлак остывал очень медленно при восстановительной атмосфере плавки. Следовательно, формировались они, когда шлак протек вниз и больше не перемещался. Предложенный температурный предел подтверждается и температурными расчетами, сделанными на основе общего химического анализа шлака. Более высокие температуры установлены для шлаков из второго горизонта, в котором обнаружены единичные зерна гематита. Температура плавления гематита около 1539 °С, расплавляясь, он переходит в вюстит. При температурах выше 700 °С в присутствии углерода вюстит будет восстанавливаться до железа. Однако, эти рассуждения справедливы для случая, когда система находится в стандартных условиях, т. е. при $p_{\text{CO}} = 0.1$ МПа [6]. Возможно поэтому все образцы шлаков содержат восстановленные, часто оплавленные частицы железа.

Заключение

По результатам исследования можно сделать вывод, что на городище Кобылиха металлургическое производство имело, скорее всего, средние масштабы, использовались простые технологические схемы, широко используемые в эпоху средневековья. На сегодняшний день можно только предполагать использование в черной металлургии местных окисных руд из месторождений Большеземельской тундры.

Работа выполнена в рамках тематических планов «Особенности формирования населения севера Европейской части России в древности и средневековье по данным археологии», «Развитие минерально-сырьевого комплекса Тимано-Североуральско-Баренцево-

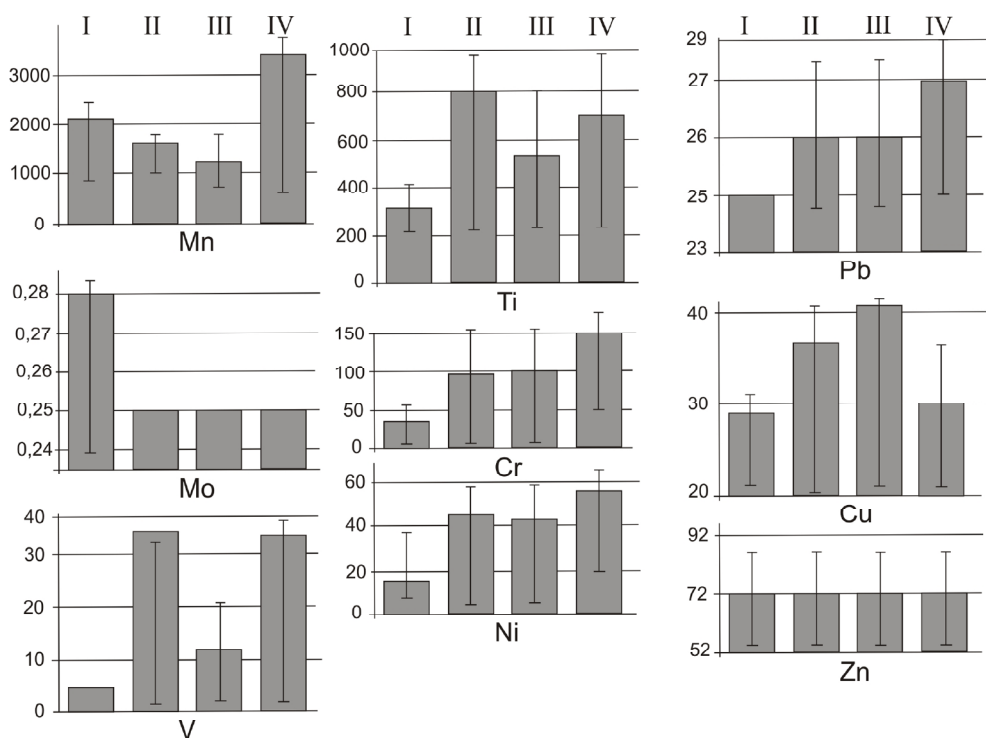


Рис. 5. Средние значения содержания элементов примесей в шлаках городища Кобылиха по горизонтам I, II, III, IV (г/т)
Fig. 5. Average values of the content of impurity elements in the slags of the settlement of Kobylikha on horizons I, II, III, IV (g/t)



ского региона на основе эффективного прогноза, геологического моделирования, геолого-экономической оценки ресурсного потенциала и новых технологий переработки полезных ископаемых».

Литература

1. Барышев И. Б., Боярский П. В. Разведка в районе Пустозерского городища (озеро Городецкое) Ненецкого автономного округа Архангельской области // Археологические открытия 2001. М.: ИА РАН, 2002. С. 10.
2. Барышев И. Б. Средневековое городище Кобылиха на нижней Печоре // Материалы по истории и археологии России. Т.1. Рязань: Александрия, 2010. С. 216—230.
3. Бирюков А. В., Завьялов В. И., Савельева Э. А. Технология кузнечного производства перми вычегодской // Российская археология. 2009. № 3. С. 42—49.
4. Водясов Е. В., Гусев А. В. Древнейшие свидетельства освоения человеком железа в нижнем Приобье (по материалам раскопок Усть-Полуя в 2010—2012 гг.) // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2016. № 4 (35). С. 58—68.
5. Водясов Е. В., Зайцева О. В. Что может рассказать археологу железный шлак? // Вестник Томского государственного университета. История. 2017. № 47. С. 107—115.
6. Григорьев С. А. Metallургическое производство в Северной Евразии в эпоху бронзы. Челябинск: Цицеро, 2013. 660 с.
7. Григорьев С. А. Шлаки раннего железного века Башкирского Приуралья // Уфимский археологический вестник. Вып. 16. 2016. С. 72—87.
8. Завьялов В. И., Розанова Л. С., Терехова Н. Н. История кузнечного ремесла финно-угорских народов Поволжья и Предуралья: к проблеме этнокультурных взаимодействий. Москва: Знак, 2009. 262 с.
9. Канивец В. И. Первые результаты раскопок в Уньинской пещере // Материалы по археологии Европейского Северо-Востока. Сыктывкар, 1962. Вып. I. С. 103—144.
10. Канивец В. И. Канинская пещера. М.: Наука, 1964. 135 с.
11. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. М.: Мир, Издательство АСТ, 2003. 528 с.
12. Мальшева Т. Я., Павлов Р. М. Влияние минералогического состава связок на прочностные свойства агломератов различной основности // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2012. № 11. С. 6—10.
13. Мурыгин А. М. Керамическое производство населения Циркумполярной области Северного Приуралья эпохи железа — традиции и новации // Археология Арктики: I Международная конференция. Тезисы докладов, Екатеринбург, 2017. С. 136—137.
14. Санакулов К. С., Хасанов А. С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: ФАН, 2007. 256 с.
15. Черных Е. Н., Кузьминых С. В. Древняя металлургия Северной Евразии (сейминско-турбинский феномен). М.: Наука, 1989. 320 с.

References

1. Baryshev I. B., Boyarskiy P. V. *Razvedka v rajone Pustozerskogo gorodishcha (ozero Gorodeckoe) Neneckogo avtonomnogo okruga Arhangel'skoj oblasti* (Exploration in the area of the Pustozersk settlement (Gorodetsky Lake) of the

Nenets Autonomous District of the Arkhangelsk Region). *Arheologicheskie otkrytiya* 2001, Moscow: IA RAS, 2002, p. 10.

2. Baryshev I. B. *Srednevekovoe gorodishche Kobyl'iha na nizhnej Pechore*. (The medieval settlement of Kobyl'ikha on the lower Pechora). *Materialy po istorii i arheologii Rossii* (Materials on history of Russian archeology). V.1, Ryazan: Aleksandriya, 2010, pp. 216—230.

3. Biryukov A. V., Zav'yalov V. I., Savel'eva E. A. *Tekhnologiya kuznechnogo proizvodstva permi vychegodskoj* (The technology of forging production of Perm Vychegodskaya). *Russian archeology*, 2009, No. 3, pp. 42—49.

4. Vodyasov E. V., Gusev A. V. *Drevnejshie svidetel'stva osvoeniya chelovekom zheleza v nizhnem Priob'e (po materialam raskopok Ust'-Poluya v 2010—2012 gg.)* (The oldest evidence of human development of iron in the lower Ob region). *Vestnik arheologii, antropologii i etnografii*, 2016 No. 4 (35), pp. 58—68.

5. Vodyasov E. V., Zajceva O. V. *Chto mozhet rasskazat' arheologu zheleznyj shlak?* (What can iron slag tell an archaeologist?). *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Istoriya*, 2017, No. 47, pp. 107—115.

6. Grigor'ev S. A. *Metallurgicheskoe proizvodstvo v Severnoj Evrazii v epohu bronzy* (Metallurgical production in Northern Eurasia in the Bronze Age.). Chelyabinsk: Cicero, 2013, 660 p.

7. Grigor'ev S. A. *Shlaki rannego zheleznoogo veka Bashkirskogo Priuralya* (Slags of the early Iron Age of the Bashkir Urals). *Ufimskij arheologicheskij vestnik* (Ufa archeological bulletin), V. 16, 2016, pp. 72—87.

8. Zav'yalov V. I., Rozanova L. S., Terekhova N. N. *Istoriya kuznechnogo remesla finno-ugorskih narodov Povolzh'ya i Predural'ya: k probleme etnokul'turnyh vzaimodejstvij* (The history of the blacksmithing craft of the Finno-Ugric peoples of the Volga region and the Urals: on the problem of ethno-cultural interactions). Moscow: Znack, 2009, 262 p.

9. Kanivec V. I. *Pervye rezul'taty raskopok v Un'inskoj peshchere* (The first results of excavations in the Unin cave). *Materialy po arheologii Evropejskogo Severo-Vostoka* (Materials on archeology of European North-East). Syktyvkar, 1962, V. I, pp. 103—144.

10. Kanivec V. I. *Kaninskaya peshchera* (The Kaninsky Cave). Moscow: Nauka, 1964, 135 p.

11. Kudrin V. A. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva stali: Uchebnik dlya vuzov* (Theory and technology of steel production). Moscow: Mir, Izdatelstvo ACT, 2003, 528 p.

12. Malysheva T. Ya., Pavlov R. M. *Vliyanie mineralogicheskogo sostava svyazok na prochnostnye svoystva aglomeratov razlichnoj osnovnosti* (The influence of the mineralogical composition of bundles on the strength properties of agglomerates of different basicity). *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Chernaya metallurgiya*. Moscow, 2012, No. 11, pp. 6—10.

13. Murygin A. M. *Keramicheskoe proizvodstvo naseleniya Cirkumpolyarnoj oblasti Severnogo Priural'ya epohi zhelezatradicii i novacii* (Ceramic production of the population of the Circumpolar region of the Northern Urals of the Iron Age — traditions and innovations). I international conference «Arctic Archeology»: abstracts (19—22 November, Salekhard). Ekaterinburg, 2017, pp. 136—137.

14. Sanakulov K. S., Hasanov A. S. *Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva* (Processing of copper production slags). Tashkent: FAN, 2007, 256 p.

15. Chernyh E. N., Kuz'minyh S. V. *Drevnyaya metallurgiya Severnoj Evrazii (sejminsko-turbinskij fenomen)* (Ancient metallurgy of Northern Eurasia). Moscow: Nauka, 1989, 320 p.

Received / Поступила в редакцию 31.01.2022