

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

УДК 7.032, 54.027, 550.43, 550.4.08, 551.7

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СВИНЦА В СОСТАВЕ АНТИЧНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ  
СКУЛЬПТУРЫ ИЗ КЕРЧЕНСКОЙ БУХТЫ

© 2021 г. П. К. Кашкаров<sup>1,2,3</sup>, М. В. Ковальчук<sup>1</sup>, Н. А. Макаров<sup>4</sup>, Е. Б. Яцишина<sup>1</sup>,  
Э. А. Грешников<sup>1,\*</sup>, А. А. Анциферова<sup>1,2</sup>, П. А. Волков<sup>1</sup>, Л. И. Говор<sup>1</sup>, С. В. Ольховский<sup>4</sup>,  
Н. Н. Преснякова<sup>1</sup>, Р. Д. Светогоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт археологии РАН, Москва, Россия

\*E-mail: levkon1963@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

При исследовании керамической скульптуры в виде головы бородатого мужчины, найденной в ходе подводных археологических раскопок Института археологии РАН в Керченской бухте, изучен элементный и изотопный состав свинцового напыла, сохранившегося на внутренней стороне объекта. В качестве наиболее вероятного источника происхождения свинца идентифицировано рудное месторождение Лаврион (Аттика). Впервые в результате исследований аналитическими методами подтверждено поступление в V веке до н.э. на Боспор (Крым) свинца из этого региона.

DOI: 10.31857/S0023476121010094

ВВЕДЕНИЕ

Представленная работа продолжает публикацию результатов аналитических исследований крупного фрагмента полый античной керамической скульптуры из материалов подводных археологических работ ИА РАН в Керченской бухте. Первоначально были реконструированы раскраска и технология лепки, получена радиоуглеродная калиброванная дата (V век до н.э.) смоляного покрытия изделия [1–3]. При осмотре находки были обнаружены металлические напылы на внутренней части терракоты, которые, по всей видимости, представляли собой следы заливки крепежа скульптуры (рис. 1). Перед передачей в музей археологами были отобраны образцы металла и переданы на исследование в НИЦ “Курчатовский институт”. При изучении скульптуры методом нейтронной томографии было предположено, что эти напылы состоят из свинца [2]. Позже это было подтверждено данными их элементного анализа. Для идентификации рудного источника был проведен анализ соотношений стабильных изотопов этого свинца и более подробно изучен элементный состав.

Значения изотопных соотношений зависят от геологического возраста породы и являются геомакерами региональных месторождений [4–6].

Совокупность этих данных и данных элементного состава материала позволила надежно установить регион происхождения материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для установления региона происхождения найденной терракоты провели элементный анализ примесей в свинце, а также изотопный анализ самого свинца. Кроме того, для учета взаимодействия с окружающей средой исследовали состав сопутствующих (находке) донных отложений и проб воды.

Отбор проб и предварительный осмотр напыла проводили в НИЦ “Курчатовский институт” с помощью оптического микроскопа Olympus SZX7 с камерой Leica DFC420C с увеличением в диапазоне  $\times 8$ – $56$  и рабочим расстоянием до 90 мм. Элементный состав примесей в свинце определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) на двухлучевом растровом электронном микроскопе Versa 3D Thermo Fisher Scientific, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (энергетическое разрешение 128 эВ), а также более подробно изучали методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с ин-



**Рис. 1.** Фотография керамической скульптуры в виде мужской бородатой головы в анфас (а) и профиль (б). Стрелка указывает на остатки свинцового напльва.

дуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) на приборах: АЭС-ИСП: iCAP6300 duo, Thermo и МС-ИСП: ELAND RC-e (II) Perkin Elmer. Чувствительность масс-спектрометрического метода позволяла проводить измерения с пределами обнаружения 1 ppb и ниже.

Образец (35 мг) растворяли в очищенной методом перегонки без кипения азотной кислоте в соотношении 1:3, в закрытой полипропиленовой пробирке при температуре 105°C. Далее материал разбавляли деионизованной водой до 50 г. Параллельно готовили контрольную пробу. Для градуировки использовали многоэлементные стандарты фирмы High purity standards ICP-AM-6 и ICP-MS-68. Для определения концентраций лития, бора, натрия, кремния, калия, кальция и титана применяли АЭС-ИСП, для остальных элементов – МС-ИСП.

Сопутствующие донные отложения (грунт двух типов: 1 – илистый, 2 – с чешуйчатой структурой) и морская вода изучены методом АЭС-ИСП на атомно-эмиссионном спектрометре Ultima-2. Морскую воду исследовали согласно методике [7]. Концентрации хлоридов определяли методом титриметрии [8], водородный показатель (рН) морской воды определяли методом потенциометрии на (рН)-метре HI 98127 [9].

Соотношение стабильных изотопов  $^{206/204}\text{Pb}$ ,  $^{207/204}\text{Pb}$ ,  $^{208/204}\text{Pb}$ ,  $^{207/206}\text{Pb}$ ,  $^{208/206}\text{Pb}$  определяли методом МС-ИСП. Исследования выполняли на приборе: ELAND RC-e (II) Perkin Elmer. Пробу в количестве 245 мг растворяли в азотной кислоте и разбавляли до оптимального диапазона. Для ка-

либровки и контроля качества анализа использовали стандарт изотопного состава свинца: NIST Standard Reference Material 981 с содержанием изотопов:  $^{204}\text{Pb}$  – 1.4255,  $^{205}\text{Pb}$  – 24.1442,  $^{207}\text{Pb}$  – 22.0833,  $^{208}\text{Pb}$  – 52.3470%. Стандарт измеряли до и после каждого анализа исследуемой пробы с последующей нормализацией полученных значений на отклонение стандарта от сертифицированного значения.

Изотопный состав измеряли в аналоговом режиме работы детектора. Определяли оптимальные времена накопления сигнала для каждого изотопа. Условия проведения эксперимента: было выполнено три цикла измерений по 200 регистраций всего спектра масс изотопов свинца при трех точках измерений на каждый пик.

Время накопления сигнала изотопов:  $^{204}\text{Pb}$ –100,  $^{206}\text{Pb}$ –20,  $^{207}\text{Pb}$ –20,  $^{208}\text{Pb}$ –10 мс. Таким образом, накопление составило 1800 точек на каждый изотоп внутри измерения изотопных соотношений свинца одной пробы. Выбранные условия съемки позволили нивелировать влияние как случайной погрешности единичного чтения, так и дрейфы прибора во время измерения и добиться величин стандартного отклонения для отношений Pb–Pb не выше 0.044 (2SD). Проведение измерений с высокой точностью является необходимым условием для различения изотопных соотношений, близких по хронологии и условиям формирования, но географически отдаленных рудных источников (при общепринятой в тематических ис-

**Таблица 1.** Элементный состав донных отложений (содержание металлов)

Грунт 1 (илистый)													
Химические элементы и их концентрация (мг/кг)													
Ca	Fe	K	Mg	Al	Na	Ba	Mn	Ti	Sr	Si	B	Cr	Zn
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	220*
120000	3500	10000	13000	3600	5850	205	690	270	500	185	59	54	77
V	As	Co	Cu	Ni	Pb	Li	Sn	Cd	Sb	Se	Mo	Be	–
–	10*	–	130*	80*	130*	–	–	2*	–	–	–	–	–
54	10	9.3	31	43	26	30	46	1.5	0.63	2	0.15	0.47	–
Грунт 2 (с чешуйчатой структурой)													
Химические элементы и их концентрация (мг/кг)													
Ca	Fe	K	Mg	Al	Na	Ba	Mn	Ti	Sr	Si	B	Cr	Zn
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	220*
36000	34000	12000	14000	34000	8900	340	640	490	120	980	28	91	69
V	As	Co	Cu	Ni	Pb	Li	Sn	Cd	Sb	Se	Mo	Be	–
–	10*	–	130*	80*	130*	–	–	2*	–	–	–	–	–
65	72	15	29	91	12	25	48.5	1.35	1.25	0.021	<0.25	0.89	–

Примечание. Погрешность определения для металлов составляет 30%.

\* Норматив нейтральных почв при pH KCl > 5.5 [10].

**Таблица 2.** Элементный состав (содержание металлов и хлорид-ионов) морской воды из района находки терракоты

Химические элементы и их концентрация (мг/дм <sup>3</sup> )									
Хлорид ион	Ca	K	Mg	Na	As	Ba	Cd	Co	–
12000*	610*	390*	940*	7100*	0.01*	2*	0.01*	0.005*	–
11 500	200	250	390	89	<0.005	0.019	<0.0001	<0.001	–
(9)	(16)	(16)	(15)	(15)	(42)	(26)	(36)	(26)	–
Химические элементы и их концентрация (мг/дм <sup>3</sup> )									
Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	–	–
–	0.005*	0.05*	0.05*	0.01*	0.01*	–	0.05*	–	–
<0.001	0.001	0.067	0.003	<0.001	0.001	<0.005	0.017	–	–
(26)	(42)	(24)	(32)	(42)	(42)	(26)	(34)	–	–

Примечание. Цифры в скобках означают погрешность измерения в процентах от полученных значений.

\* Норматив качества морской воды согласно ПДК (предельно допустимые концентрации) (Приказ Минсельхоза России № 552 от 13.12.2016, морская вода). pH морской воды при отборе составляла 7.2 ед. при погрешности измерения 0.2 ед. pH.

следованиях средней аналитической погрешности <0.1%).

ниже нормативов, принятых для нейтральных почв и незагрязненных вод.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные измерений элементного состава сопутствующих донных отложений и проб морской воды представлены в табл. 1, 2. Концентрации свинца в донных отложениях (табл. 1) и пробах морской воды (табл. 2) оказались значительно

При элементном анализе не было обнаружено признаков техногенного загрязнения свинцом места находки античной скульптуры (табл. 1, 2). Ранее опубликованные данные фазового состава донных отложений из слоя залегания терракоты не содержали свинец [1]. Обобщая результаты этих анализов, можно утверждать, что вероят-

**Таблица 3.** Элементный состав образца по данным ЭРМ

Химические элементы	Неочищенная поверхность, мас. %
O	5.3
Na	0.9
Al	0.5
Si	2.0
Cl	11.5
Ca	0.9
Fe	0.8
Pb	78

Примечание. На срезе пробы примесей не обнаружено; 100 мас. % Pb.

ность обмена свинцом между материалом образца и окружающей средой была невелика.

Очагов коррозии на свинце выявлено не было. Металл не крошился и сохранил пластичность. На срезе пробы при осмотре на электронном микроскопе наблюдалась однородная, не видоизмененная структура. Данные предварительного элементного анализа указывали на поверхностный характер загрязнения и окисления (табл. 3).

Присутствие хлора на неочищенной поверхности образца (табл. 3) объясняется высокой концентрацией хлорид-ионов в морской воде (табл. 2). На срезе пробы хлор не выявлен.

Итак, образец состоит из свинца, который не был разрушен коррозией. Результаты измерений и наблюдений определяют фактор внешних воздействий как невысокий. Это позволяет изучать элементный и изотопный состав образца, не опасаясь искажения результатов из-за влияния внешних условий.

Для определения возможного типа исходной руды был дополнительно определен элементный состав микропримесей в образце методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Результаты анализа

представлены в табл. 4. При анализе полученных данных учитывали особенности металлургии свинца в античную эпоху.

Часть античного свинца добывали при выплавке серебра. По свидетельству писателя I века н.э. Плиния – свинец – это “то, что остается в печах после выплавки из руды серебра” [11]. При купеляции серебра [12] образовывался литаргит (“каменное серебро” – греч.), неочищенный оксид свинца, который при отделении от серебра сохранял в микропримесях его остатки, а также часть олова (Sn), меди (Cu), железа (Fe), сурьмы (Sb), мышьяка (As), цинка (Zn) [13], меньшую часть висмута (Bi) [14] и загрязнители (Si, Ca, Mg, Al) из абсорбирующей купели. Литаргитовые спеки были найдены в древнегреческих металлургических центрах [15] и на местах древних кораблекрушений вместе со свинцовыми и свинцово-серебряными слитками [13], и очевидно, что он использовался для вторичной переработки. Было установлено, что свинец, полученный из продукта купеляции – литаргита, сохраняет в своем составе Cu, Sb и Sn среди прочих микропримесей [16]. Присутствие Ni (табл. 4) указывает на температуру нагрева руды выше 950°C [17].

В материале пробы присутствует медь (Cu) в высокой концентрации (табл. 4), что свидетельствует о ее содержании в исходной руде.

Малое содержание (<0.1 мг/кг) олова (Sn) (табл. 4) в металле образца можно интерпретировать как фактор отсутствия частых переработок. Повышенную концентрацию этого химического элемента (особенно выше 1000 мг/кг) в античном свинце принято считать диагностическим признаком переплавов [18–20].

Образец содержит мышьяк (As), сурьму (Sb) и цинк (Zn) (табл. 4). Исследователям древней металлургии известно, что Zn частично испарялся при первичной выплавке [21], а содержание As и Sb также существенно сокращалось при каждом литье, что предполагает более значительные кон-

**Таблица 4.** Элементный состав микропримесей образца свинца, определенный методами АЭС-ИСП и МС-ИСП

Химические элементы с концентрацией от 0.1 до 1000 мг/кг																
Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Y	Rh
400	260	77	180	95	670	5	11	280	1.2	27	650	2.3	4.5	12	1.2	15
Химические элементы с концентрацией от 0.1 до 1000 мг/кг																
Ag	Sb	Ba	Bi	Mo	Ce	B	Li	Sc	Zr	Te	V	Cr	La	Nd	Se	Hg
13	67	6.4	0.6	0.8	0.8	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
Микроэлементы с концентрацией <0.1 мг/кг: Be, Ga, Ge, Rb, Nb, Ru, Pd, Cd, In, Sn, Cs, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Th, U																

Примечание. Погрешность определения содержания элементов в материале пробы составляет 15%.

**Таблица 5.** Соотношения изотопов Pb–Pb образца (с учетом погрешностей)

Изотопы Pb образца		SD <sub>1</sub> , %	2SD <sub>1</sub> , %	Нижняя граница	Верхняя граница
204	1.3432	0.0004	0.0009	1.3423	1.3441
206	25.350	0.013	0.026	25.324	25.376
207	21.092	0.025	0.050	21.042	21.142
208	52.214	0.025	0.050	52.164	52.264
Отношения изотопов Pb–Pb образца		SD <sub>2</sub> , ед.	2SD <sub>2</sub> , ед	Нижняя граница	Верхняя граница
206/204	18.874	0.011	0.022	18.852	18.896
207/204	15.703	0.019	0.038	15.665	15.741
208/204	38.874	0.022	0.044	38.830	38.918
204/206	0.052984	0.000032	0.000064	0.052920	0.053048
207/206	0.83202	0.00110	0.00220	0.82982	0.83422
208/206	2.0597	0.0015	0.0030	2.0567	2.0627

Примечание. SD<sub>1</sub> – стандартное отклонение величины относительного содержания изотопа в образце (общее содержание изотопов свинца нормировано на 100%), SD<sub>2</sub> – стандартное отклонение величины изотопного соотношения Pb–Pb (рассчитано из SD<sub>1</sub> для отдельных изотопов); нижняя и верхняя границы – диапазон попадания истинного значения шириной 2SD<sub>1</sub>, рассчитанный по 2σ критерию, для отдельных изотопов и 2SD<sub>2</sub> для отношения изотопов. В этом случае истинные значения попадают в указанный интервал с вероятностью >90%.

центрации этих химических элементов в исходной руде.

В составе образца отмечаются низкие концентрации серебра (Ag) и висмута (Bi) и почти отсутствует (<0.1 мг/кг) золото (Au) (табл. 4). Известно, что микроэлементы Ag, Bi могут переходить в выплавленный металл из галенита и сульфосолей [22], при этом Au и большая часть Bi оставались преимущественно с серебром, отделяясь от свинца и шлаков [14]. Это могло быть причиной их низких концентраций в исследуемом образце.

Специалистами по античному металлу низкий уровень серебра (меньше 50 мг/кг) в древнем свинце интерпретируется либо как результат выплавки первичных бедных (серебром) руд [23], либо как итог переработки шлаков [24] или купельного “литаргита” [15, 25]. Известны свинецсодержащие “бедные” руды Лавриона с концентрациями серебра – 140 мг/кг, шлаки – 50 мг/кг и антропогенный литаргит – 66 мг/кг [26]. Переработка шлаков в Аттике упоминается античным географом I века до н.э.–I века н.э. Страбоном [27]. Потери серебра при переплавке указанных видов сырья могли привести к значениям, близким к его установленным концентрациям в образце.

Заметные концентрации Sr и Ba в сочетании с высоким содержанием Ca и Mg (табл. 4) позволяют предположить участие перемолотых раковин (абсорбентов купели) в формировании микропримесей образца [28, 29], что допускает выплавку свинца образца из неочищенного литаргита.

Почти полное отсутствие золота и низкое содержание серебра можно объяснить происхождением свинца из обедненной этими примесями,

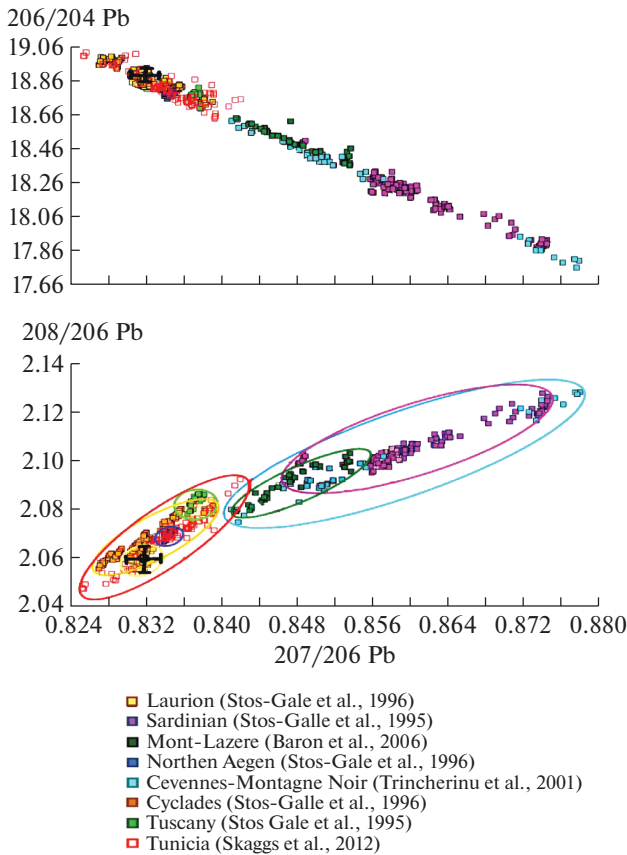
но насыщенной медью и цинком, сурьмой и никелем, а также мышьяком (табл. 4) смешанной полиметаллической руды, возможно, сросшейся с карбонатами или минералами типа окерманита (CaMgSi<sub>2</sub>O). Не исключена выплавка из шлаков или полуфабриката – литаргита.

Данные элементного анализа образца хорошо соотносятся с составами свинца, выплавленного из руд и шлаков Лавриона (Греция). Аттические сереброносные руды определены как преимущественно бедные золотом, связанные пластинами карбонатзамещающих Pb–Zn–Ag-залежей. В минералогии месторождений преобладают сульфиды неблагородных металлов (галенит, сфалерит и т.д.) и сульфосоли Ag, Bi, Sn, Sb, As и Pb. Карбонаты срastaются с ранее образовавшимися сульфидами и сульфосолями. Содержание серебра в рудах колеблется в широких пределах [30].

Результаты измерений изотопных соотношений свинца в образце, которые использовались для сравнительного анализа, представлены в табл. 5. Идентификацию рудного источника для образца проводили по результатам рассмотрения тематических публикаций и специализированных электронных изотопных библиотек. На основании результатов элементного анализа образца рассматривали галенитовые и полиметаллические (свинецсодержащие) руды региональных горнодобывающих центров.

Результаты измерений образца свинцового напыления терракоты были сверены с данными тематических публикаций по регионам [31–57].

После анализа упомянутых работ изотопные соотношения образца были нанесены на двумер-

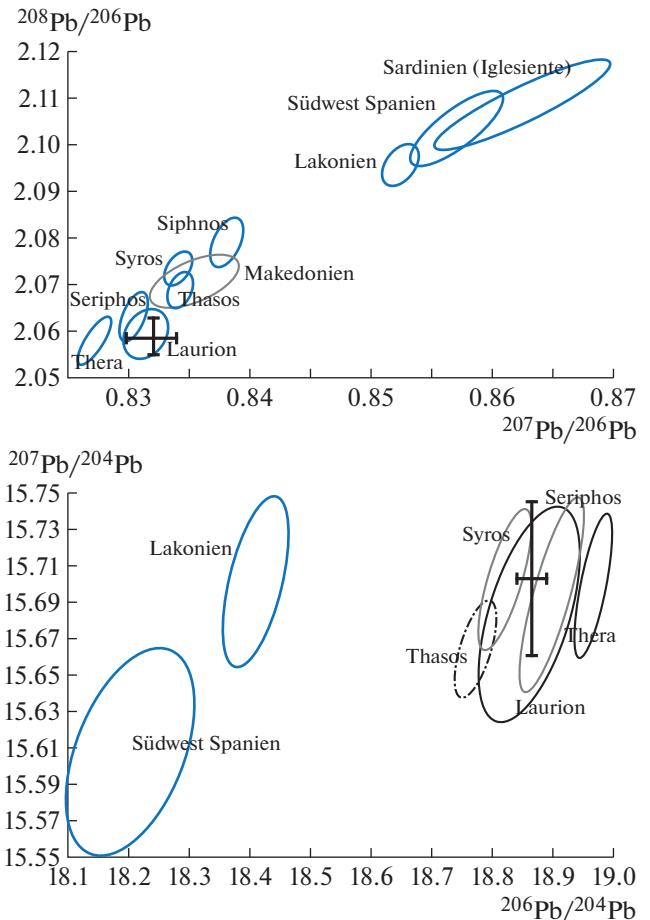


**Рис. 2.** Двумерные диаграммы изотопных полей рудных месторождений Средиземноморья по [59]. Изотопные соотношения Pb–Pb руд представлены в точечном виде. Изотопная метка образца нанесена (здесь и далее) перекрестьем с ограничительными линиями на торцах (обозначают величину стандартного отклонения –  $2SD_2$ ). В нижней диаграмме используется метод “охватывающих эллипсов” (кластеров, объединяющих наиболее близкие руды).

ные диаграммы наиболее близких (по изотопным соотношениям Pb–Pb) рудных месторождений (рис. 2–5). Для представления результатов использовали методы “охватывающих эллипсов” и “двумерных диаграмм” [58].

После предварительной локализации<sup>1</sup> (рис. 2) вероятные рудные источники происхождения свинцового наплыва на терракоте определили в районе месторождений Аттики (материковая Греция), островов Эгейского моря и Киклад. На рис. 3 указанные горнодобывающие районы (в виде “охватывающих эллипсов”) представлены более подробно.

<sup>1</sup> Рудные источники Туниса были исключены из рассмотрения как маловероятные, поскольку опубликованные изотопные характеристики руд [61, 62] при ближайшем рассмотрении не показали необходимых трех совпадений с изотопными соотношениями Pb–Pb образца.

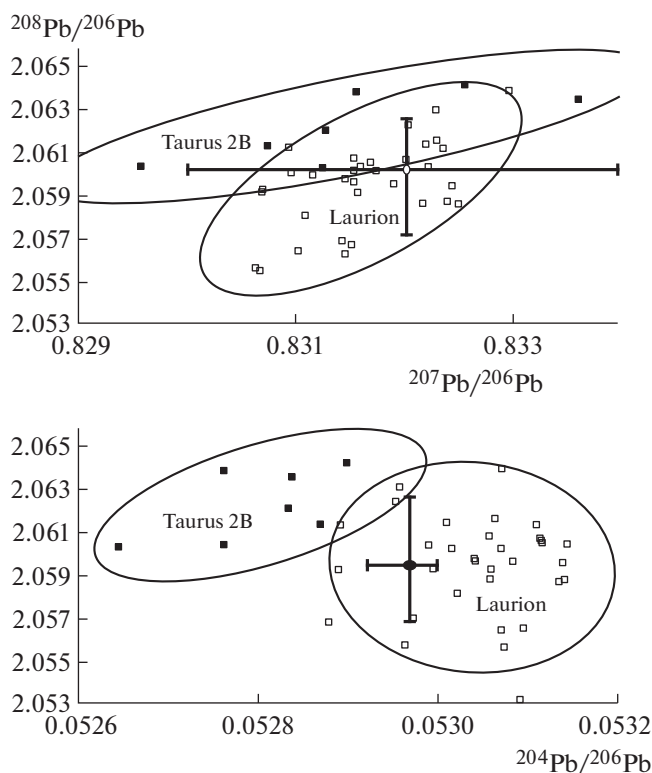


**Рис. 3.** Изотопные диаграммы Pb–Pb свинецсодержащих руд Эгеиды и Западного Средиземноморья эпохи железного века по [60] и образца.

На рис. 3 наблюдается частичное наложение “охватывающих эллипсов” месторождений островов Серифос, Фасос, Сирос (Киклады) и шахт Лавриона (Аттика, Греция). Однако изотопные метки образца свинца попадают в зону перекрытий (“эллипсов” месторождений островов Серифоса и Сироса) только один раз (рис. 3, нижняя диаграмма), во всех случаях оставаясь в центре рудного поля Лавриона.

Следующее горное месторождение, известное по публикациям как “Taurus 2B” [57], которое могло бы претендовать на роль источника свинца терракоты, располагалось в Центральной Турции<sup>2</sup>. Однако при ближайшем рассмотрении только значения соотношений  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  образца попадают в область наложения “охватывающего эллипса” “Taurus 2B”, оста-

<sup>2</sup> Все остальные рудные источники Южного Причерноморья и Центральной Турции (29 месторождений см. [53]) заметно отличались по изотопным соотношениям Pb–Pb от данных образца.



**Рис. 4.** “Охватывающие эллипсы” изотопных соотношений Pb–Pb руд “Taurus 2B” (Центральная Турция), Лавриона (Греция) и изотопная метка образца. Диаграммы приведены по [57].

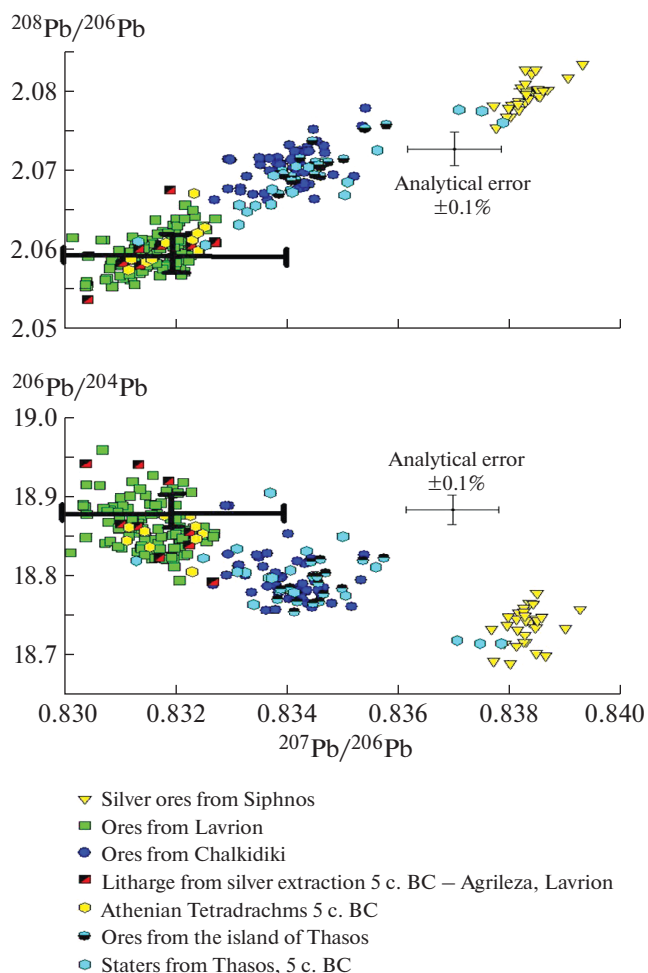
ваясь по-прежнему в центре изотопного поля Лавриона (рис. 4, верхняя диаграмма). Изотопные соотношения  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  фиксируют изотопные метки свинца терракоты только в пределах поля аттических рудников (рис. 4, нижняя диаграмма).

На финальных двухмерных диаграммах (рис. 5) при добавлении рудного поля полуострова Халкидики хорошо заметно, что изотопные соотношения Pb–Pb образца размещены преимущественно в центре изотопного поля Лавриона.

Помимо тематических публикаций для уточнения результатов использовали данные изотопной электронной Оксфордской библиотеки OXALID и электронной базы Brettscaife.net [63].

По результатам анализа электронных баз данных (OXALID, Brettscaife.net. [63]) возможная локализация источника свинца терракоты ограничена греческими месторождениями, включая острова Киклады и Эгеиды. Отобранный материал распределили по трем группам.

В группу 1 руд, совпадающих по трем изотопным соотношениям Pb–Pb с пределами стандартного отклонения измерений образца ( $2SD_2$ ), попали по одному галениту с островов Полигос и Фасос, семь галенитовых фрагментов из шахт



**Рис. 5.** Двумерные диаграммы изотопных соотношений Pb–Pb образца, руд из шахт Лавриона, п-ва Халкидики, островов Сифноса и Фасоса, а также афинских и фасосских серебряных монет и фрагментов продукта купелиции – литаргита V века до н.э. Представлены по публикациям [37, 39].

Халкидики, два минерала с острова Самос и около двух десятков фрагментов руды с островов Кеос и Серифос. Наиболее массовая выборка (около полусотни рудных минералов) этой группы принадлежит месторождению Лаврион.

В группу 2 по совпадением четырех изотопных соотношений с данными свинца терракоты были отобраны лишь два галенита с острова Кеос и один с острова Фасос, не считая многочисленных лаврионских образцов.

Группа 3 содержала только образцы из шахт Лавриона, показавшие совпадение по пяти изотопным соотношениям Pb–Pb с данными образца (табл. 6). Материалы группы 3 следует считать ближайшими к исходной руде образца.

Часть исследователей [16, 21, 38] и древние авторы отрицают наличие на Кеосе эксплуатируемых месторождений серебра и свинца. Таким об-

**Таблица 6.** Изотопные соотношения Pb–Pb образца свинца из галенитовых и полиметаллических руд Аттики, располагающиеся в пределах стандартного отклонения измерений образца (2SD<sub>2</sub>)

Образец, место находки, тип руды	Соотношения свинцовых изотопов				
	Pb 207/206	Pb 206/204	Pb 207/204	Pb 208/204	Pb 208/206
Фрагмент свинцового напыла терракоты Лаврион, Аттика (материковая Греция)	0.83202	18.874	15.703	38.874	2.0597
К19, Лаврион, шахта Камареса, малахит, азурит	0.83196	18.868	15.697	38.848	2.05891
L4, Лаврион, шахта Камареса, кабрерит	0.83134	18.875	15.692	38.886	2.06020
TG60A-1, Лаврион, шахта Камареса, галенит	0.83127	18.865	15.682	38.837	2.05867
TG60A-2, Лаврион, шахта Камареса, церуссит	0.83104	18.895	15.703	38.899	2.05871
B5, Лаврион, шахта Плака, галенит	0.83127	18.882	15.696	38.888	2.05951
60-I-2, Лаврион, шахта Торикос, галенит	0.8314	18.86	15.68	38.85	2.060
60-I-3, Лаврион, шахта Торикос, галенит	0.8314	18.86	15.68	38.85	2.060

Примечание. Данные по рудам отобраны согласно публикации [63].

разом, на основании исследования опубликованных изотопных диаграмм (рис. 2–5), результатов анализа электронных библиотек (табл. 6) и тематических публикаций наибольшую корреляцию с изотопными соотношениями Pb–Pb образца и его элементным составом демонстрируют руды и шлаки Лавриона. Менее вероятно участие свинца, выплавленного из греческих руд Серифоса или Фасоса и Халкидики.

Лаврионские рудники на юге Аттики (одно из крупнейших известных месторождений свинцово-цинково-серебряных руд античного времени [26]) древние авторы, начиная с V в. до н. э., указывали как важнейшую статью доходов Афин [64–66].

По крайней мере, с эпохи бронзы свинец стал предметом торговли, что подтверждает его обнаружение среди груза затонувших судов [13].

Изотопный анализ свинцовых слитков, найденных в грузе судна 400–385 г. до н.э., затонувшего в Мессинском проливе вблизи Портичелло [67], показал, что они выплавлены из руды Лавриона [68].

Значение торговли свинцом для экономики Афин отметил Псевдо-Аристотель: в 318 г. до н.э. афинский гражданин Пифокл внес в народное собрание предложение о введении государственной монополии на продажу свинца [69].

Таким образом, несомненно, что лаврионский свинец в V–IV веках до н.э. экспортировали за пределы Аттики. Помимо самых разнообразных задач свинец широко применяли для закрепления мраморных статуй на постаментах (заливка крепежного паза), балансировки полых бронзовых и терракотовых статуй (утяжеление ног) [70], соединения деталей глиняных скульптур [70, 71], починки разбитых глиняных скульптур [72].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идентификация происхождения свинца, сохранившегося на внутренней поверхности терракотовой головы, с рудниками Лавриона косвенно подтверждает аутентичность изделия, поддержанную методом AMS-анализа древней смолы с его поверхности [3]. Исследование свинца из терракоты предлагается считать первым примером документирования афинского “немонетного” свинца на раннеантичном Боспоре, зафиксированным с помощью аналитических методов.

Так как терракотовая голова найдена в поврежденном культурном слое, происходящем из порта Пантикапея, сложно определить: была ли она разбита еще при перевозке на Боспор и сброшена в море при разгрузке корабля или она оказалась в Керченской бухте позднее, после полученных на суше повреждений.

Также остается неясным, был ли лаврионский свинец использован для прикрепления терракотовой головы к опоре еще в регионе ее производства или уже после ее доставки на Боспор.

Авторы выражают благодарность руководству Восточно-Крымского историко-культурного музея-заповедника за предоставленную возможность работы с музейным объектом и Т.И. Кузнецовой, начальнику лаборатории радиационного контроля и химических исследований (ЛРКиХИ) НИЦ “Курчатовский институт” за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-0001094 КОМФИ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грешников Э.А., Анциферова А.А., Дороватовский П.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 999.



2. Ковальчук М.В., Яцишина Е.Б., Макаров Н.А. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 832.
3. Внуков С.Ю., Ильина Т.А., Муратова М.Б. и др. // КСИА. 2020. Вып. 258. С. 7.
4. Faure G. Principles of isotope geology. New York: Wiley, 1986. 587 p.
5. Brill R.H., Wampler J.M. // Am. J. Archaeology. 1965. V. 69. P. 165.
6. Грешиников Э.А. // Проблемы истории, филологии, культуры. 2016. № 4. С. 379.
7. Количественный химический анализ вод // Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом Атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, ПНД Ф 14.1:2:4.135-98, Москва. 1998. 27 с.
8. Количественный химический анализ вод // Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод аргентометрическим методом, ПНД Ф 14.1:2:3.96-97. Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, Москва, 2016. 22 с.
9. Количественный химический анализ вод // Методика выполнения измерений рН в водах потенциметрическим методом, Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97, Москва, 1997. 12 с.
10. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве // Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09, Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, Москва, 2009. 10 с.
11. Плиний Старший, Естествознание. Об искусстве. Пер. с латинского Тарояна Г.А. М.: Ладомир, Институт Всеобщей истории РАН, 1994. 941 с.
12. Tylecote R.F. History of Metallurgy // Institute of Materials. London: Maney Publishing, 1992. 207 p.
13. Brown H. A study of lead ingot cargoes from ancient Mediterranean shipwrecks // Doctoral dissertation, Texas A & M University, 2011. 328 p.
14. Craddock P.T. Early Metal Mining and Production. Edinburgh University Press, 1995. 363 p.
15. Rehren T., Vanhove D., Mussche H. et al. // L'antiquité classique. 1999. V. 68. P. 299.
16. Gale N.H., Stos-Gale Z. // Sci. American. 1981. V. 244. P. 142.
17. Pollard A.M., Bray P. // Archaeometallurgy in Global Perspective. New York: Springer, 2014. P. 217.
18. Wyttenbach A., Schubiger P. // Archaeometry. 1973. V. 15. P. 199.
19. Montero Ruiz I., Gener M., Hunt M. et al. // Revista d'Arqueologia Ponent. 2008. V. 18. P. 292.
20. Gener M., Montero-Ruiz I., Murillo-Barroso M. et al. // J. Archaeol. Sci. 2014. V. 44. P. 154.
21. Pernicka E. // Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz. 1987. V. 34. № 2. P. 607.
22. Skarpelis N., Argyraki A. // Resource Geology. 2009. V. 59. № 1. P. 1.
23. Rehren T., Prange M. Lead metal and patina: a comparison // Metallurgica antiqua. 1998. P. 183.
24. Tsaimou C., Tsakiridis P.E., Oustadakis P. // Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 2015. V. 15. № 2. P. 113.
25. Stos-Gale Z.A., Gale N. // J. Field Archaeology. 1982. V. 9. № 4. P. 467.
26. Conophagos C.E. Le Laurium antique et la technique Grecque de la production de l'argent. Athens, National Technical University, 1980. 341 p.
27. Страбон. География, пер. и комм. Стратановского Г.А. М.: Олма-Пресс Инвест, 2004. 639 с.
28. Turekian K.K., Armstrong R.L. // J. Maritime Res. 1960. V. 18. P. 133.
29. Mastandrea W. Cupellation at Kea: Investigating Potential Applications of the Minoan Conical Cup, 2016. P. 1.
30. Skarpelis N. // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen. 2007. V. 183. № 3. P. 227.
31. Чернышев И.В., Викентьев И.В., Чугаев А.В. и др. // Докл. РАН. 2008. Т. 418. № 4. С. 530.
32. Меликсетян Х.Б., Перницца Е., Мелконян Р.Л. и др. Геохимия изотопов свинца главнейших эндогенных месторождений Армении // ՀՀԳԱԱՏԻՆԻԿԱԳԻՒ. Փիտուրյուններ Երկրիմասիւն. 2003. Т. 56. 3. С. 3.
33. Barnes I.L., Shields W.R., Murphy T.J. et al. // Adv. Chem. Am. Chem. Soc. Washington. 1974. V. 138. P. 1.
34. Baron S., Carignan J., Laurent S. et al. // Appl. Geochem. 2006. V. 21. 2. P. 241.
35. Baron S., Tamasö C., Cauuet B. et al. // J. Archeological Sci. 2011. V. 38. № 5. P. 1090.
36. Gale N.H. Some aspects of lead and silver mining in the Aegean / Ed. Dumas C. Thera and the Aegean World II. Thera and the Aegean World, Papers and Proceedings of the Second International Scientific Congress, Santorini, Greece. London, 1980. P. 161.
37. Gale N.H., Gentner W., Wagner G.A. Mineralogical and Geographical Silver Sources of Archaic Greek Coinage / Ed. Metcalf D.M. // Roy. Num. Soc. Special Publication 1980. № 13. Metallurgy in Numismatics I, London, 3-50.
38. Gale N.H., Stos-Gale Z.A., Davis J.L. // Keos Hesperia: The Journal of the American School of Classical Studies at Athens. 1984. V. 53. № 4. P. 389.
39. Gale N.H., Picard O., Barrandon N. The archaic Thasian silver coinage / Eds. Wagner G.A., Weisgerber G. Antike Edel- und Buntmetallgewinnung auf Thasos. Der Anschnitt Beiheft 6, Deutschen Bergbau-Museums, Bochum, 1988. P. 212.
40. Gale N.H., Stos-Gale Z.A. // Advances in Archaeological Science / Ed. Pollard A.M. Proceedings of the British Academy, 1992. V. 77. P. 63.
41. Gale N.H., Stos-Gale Z.A., Maliotis G. et al. Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Database 4, ores from Cyprus. Archaeometry, 1997. V. 39. № 1. P. 237.
42. Gale N.H. // Metals in Antiquity, BAR International Series 792 / Eds. Young S.M.M. et al. Oxford: Archaeopress, 1999. P. 110.
43. Gale N.H. // Instrumentum. 2006. V. 23. P. 29.
44. Durali-Mueller S., Brey G.P., Wigg-Wolf D. et al. // J. Archaeological Sci. 2007. V. 34. № 10. P. 1555.

45. Kuleff R., Dlingova A., Alexandrova V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 196. № 1. P. 65.
46. Marcoux E., Grancea L., Lupulescu M. et al. // Mineralium Deposita. 2002. V. 37. P. 173.
47. Marchev P., Moritz R. // Geologica Balcanica. 2006. V. 35. P. 49.
48. Meliksetian K., Pernicka E., Avetissyan P. et al. // Archaeometallurgy in Europe. 2003. V. 2. P. 311.
49. Monna F., Hamer K., Le've^que J. et al. // J. Geochemical Exploration. 2000. V. 68. P. 201.
50. Stos-Gale Z.A., Gale N.H., Annetts N. // Archaeometry. 1996. V. 38. № 2. P. 381.
51. Stos-Gale Z.A., Maliotis G., Gale N.H. et al. // Archaeometry. 1997. V. 39. № 1. P. 83.
52. Stos-Gale Z.A., Gale N.H., Annetts N. et al. // Archaeometry. 1998. V. 40. № 1. P. 217.
53. Sayre E.V., Yener K.A., Joel E.C. et al. // Archaeometry. 1992. V. 34. № 1. P. 73.
54. Sayre E.V., Joel E.C., Blackman M.J. et al. // Archaeometry. 2001. V. 43. № 1. P. 77.
55. Skaggs S., Norman N., Garrison E. et al. // J. Archaeological Science. 2012. V. 39. № 4. P. 970.
56. Trincherini P.R., Barbero P., Quarati P. et al. // Archaeometry. 2001. V. 43. № 3. P. 393.
57. Yener K.A., Sayre E.V., Joel E.C. et al. // J. Archaeological. Sci. 1991. V. 18. № 5. P. 541.
58. Baxter M.J., Buck C.E. // Chemical analysis. New York: Interscience then John Wiley, 2000. P. 681.
59. Gomes Susana Alves de Sousa e Silva *Análise Isotópica do Pb em Metais Arqueológicos por ICP-QMS // Mestrado em Química Dissertação Mestrado em Química Tecnológica Ramo de Química Tecnológica*. Universidade de Lisboa faculdade de ciencias departamento de chimica e bioquimica, 2012. 133 p.
60. Bartelheim M., Horejs B., Krauß R. Von Baden bis Troia; Ressourcennutzung, Metallurgie und Wissenstransfer; eine Jubiläumsschrift für Ernst Pernicka // hrsg. von Martin Bartelheim, Rahden // Westfalen: Leidorf, Oriental and European Archaeology, 2016. B. 3. 536 p.
61. Skaggs S. Lead isotope analysis of Roman Carthage curse tablets. Archaeological Chemistry: Analytical Techniques and Archaeological Interpretation, ASC, Washington DC, 2007. V. 968. P. 311.
62. Skaggs S., Norman N., Garrison E., et al. // J. Archaeological Science. 2012. V. 39. № 4. P. 970.
63. Lead isotope ratios for Mediterranean ores. 2020. Brettscaife.net. <https://brettscaife.net/lead/data/index.html>
64. Геродот. История в 9 книгах. Пер. Стратановского Г.А. Л.: Наука, 1972. 599 с.
65. Фукидид. История. Перевод Мищенко Ф.Г. М.: Академический проект, 2012. 557 с.
66. Павсаний. Описание Эллады. Перевод Кондратьева С.П. М.: Ладомир, 1994. Т. 1. 364 с.
67. Lawall M.L. // Int. J. Nautical Archaeology. 1998. V. 27. P. 16.
68. Eiseman C.J., Ridgway B.S. The Porticello Shipwreck: A Mediterranean Merchant Vessel of 415-385 B.C. // College Station, TX: Texas A&M University Press, 1987. P. 53.
69. Псевдо-Аристотель. Экономика. Пер. Тароняна Г.А. Вестник Древней Истории. 1969. № 3. С. 215.
70. Lulof P.S. The Ridge-Pole Statues from the Late Archaic Temple at Satricum. Amsterdam, 1996. P. 250.
71. Barletta B.A. Archaic and Classical Magna Graecia // Greek Sculpture: Function, Materials, and Techniques in the Archaic and Classical Periods. New York. 2006.
72. Weinberg S.S. // Hesperia. 1957. V. 26. № 4. P. 289.