

### 3. Неорганические компоненты в составе археологического текстиля из «замерзших» могил Горного Алтая (IV—III вв. до н.э.)

В.В. Малахов, А.А. Власов,  
И.Л. Краевская, Л.С. Довлитова

Определение типов красящих веществ и способов крашения тканей, применявшихся пазырыкцами в древние времена, является достаточно сложной задачей. Среди веществ, использовавшихся для протравы, крашения и закрепления окраски тканей, могли быть и химические соединения неорганической природы, в т.ч. природные минералы. Поэтому более точную информацию о природе неорганических компонентов и их принадлежности к перечисленным выше группам можно получить только с помощью методов фазового анализа, позволяющих определять присутствие в тканях не только химических элементов, но и их соединений неорганической природы.

Среди неорганических веществ, присутствующих в составе образцов археологического текстиля, целесообразно выделить три основные группы:

1. Минеральные вещества — использовавшиеся в древних технологиях при изготовлении и крашении тканей (неорганические пигменты, компоненты протравы и др.).

2. Специфические компоненты — следы загрязнения тканей различными лекарственными формами (соединения ртути, минеральные присыпки), косметическими средствами (минеральные красители), следы присутствия на тканях металлических накладок, украшений, пуговиц и т.п. (золото, серебро, медь, цинк, свинец), а также остатки моющих средств (калий) и т.п.

3. Тривиальные загрязнители: пыль, песок, глина, зола и т.п.

Данные о природе неорганических компонентов могут служить основанием для более аргументированных выводов об источниках сырья, используемого для производства текстиля пазырыкцами, о происхождении импортных тканей, о красителях и пигментах, способах крашения и т.п. Такие данные могут пролить дополнительный свет на мифологические и мировоззренческие представления пазырыкцев, связанные с ткачеством, окраской тканей и шитьем одежды.

#### Методы определения химического состава древнего текстиля

##### Элементный анализ

Присутствие неорганических компонентов в образцах древних археологических тканей устанавливали, в первую очередь, методами элементного химического анализа. Определение элементного состава тканей проводили методами качественного и количественного химического элементного анализа, а также методами атом-

но-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС). Были использованы АЭС ИСП спектрометр фирмы BAIRD и РФС спектрометры VRA-20 и «Спрут-001».

Применяли способы и методики пробоподготовки и анализа тканей, обеспечивающие выявление состава и структуры их различных частей и характерных деталей и в то же время — максимальную сохранность и возможность относительно быстрого получения результатов с необходимой точностью и чувствительностью. Использовали технику полумикро- и микроанализа, поскольку в большинстве случаев имелись ограничения в количестве анализируемого материала.

##### Фазовый (минеральный) анализ

Минеральные объекты — сложные многоэлементные многофазовые твердые природные вещества — относятся к числу наиболее трудно поддающихся фазовому анализу. Применение для фазового анализа древних тканей наиболее распространенного метода рентгенофазового анализа оказалось практически невозможным из-за сложного многоэлементного состава неорганического вещества тканей, его низкого содержания (доли процента) и малой массы анализируемого материала (мг). Следует заметить, что аналитические свойства минеральных объектов характеризуются рядом существенных особенностей. Во-первых, смесь твердых фаз невозможно диспергировать и гомогенизировать до уровня формульных единиц (исключение — молекулярные кристаллы). Поэтому все известные способы разделения таких смесей на индивидуальные составляющие характеризуются низкой селективностью и эффективностью. Во-вторых, осложнения при анализе связаны с существованием твердых фаз переменного состава, в т.ч. пространственно неоднородных, которые невозможно описать единой формулой. В-третьих, твердые вещества характеризуются вариацией своей реальной структуры. Твердые вещества состоят из аморфных и кристаллических фаз с различными дефектами кристаллической структуры, дисперсностью и т.д. Поэтому такие вещества отличаются непостоянством удельных характеристик физических и химических свойств соответствующих фаз. По этой причине принципиально невозможно приготовить эталонные образцы таких твердых фаз.

Впервые для идентификации и количественного определения фазового (минерального) состава неорганических веществ из состава древних тканей был использован новый химический метод дифференцирующего растворения (ДР). Этот метод является



безталонным и отличается высокой чувствительностью, что позволяет непосредственно определять фазовый (минеральный) состав неизвестных веществ. Химический метод ДР — это высокопроизводительный инструментальный метод, а соответствующий прибор — стехиограф — полностью компьютеризированная экспериментальная установка, в которой в качестве детектора-анализатора используется АЭС ИСП. Метод ДР позволяет в значительной мере преодолевать трудности, связанные с перечисленными выше особенностями свойств минеральных объектов. Объектами метода ДР могут быть фазы постоянного и переменного состава, кристаллические и аморфные, с различной морфологией, дисперсностью, пористостью и т.д. [Малахов, 1994, с. 349–360]. Возможности и ограничения метода ДР в применении к объектам геохимии и минералогии были изучены ранее при определении фазового состава ряда мономинеральных фракций и стандартных образцов горных пород, природных аэрозолей и минералов. Метод ДР с успехом использовали для исследования неорганических пигментов: твердого раствора сульфида церия,  $[\text{Na}_2\text{S}]\text{-Ce}_2\text{S}_3$ , — красного пигмента нового поколения неорганических красителей [Vasilyeva E. A., 1998, p. 72–77] и археологической находки — вивианита, фосфата железа II (обозначение степени окисления железа), — синего минерала-красителя из предметов косметики «ледяной леди» [Феномен алтайских мумий, 2000, с. 175].

Фазовый анализ проб археологических тканей проводили в проточном динамическом режиме растворения, последовательно изменяя состав растворителя от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{HCl}$  ( $\text{pH}=2$ ), далее — к раствору  $\text{HCl}$  (1,2 М) и затем — к раствору  $\text{HF}$  (1:5). Температура растворителя при этом возрастала от 20 до 80°C. Навеску каждой исследуемой ткани (около 10 мг) помещали в проточный реактор стехиографа. Предварительно были разработаны методики АЭС ИСП определения элементного состава растворов, образующихся при дифференцирующем растворении проб аэрозолей. В образцах определяли содержание 15 элементов: Na, K, Mg, Cu, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Si, S, Fe, Co и Ni. Были учтены эффекты взаимного влияния определяемых элементов, а также эффекты, связанные с изменением состава и температуры растворов. К сожалению, в ряде случаев данные ДР о переходе в раствор кремния были искажены (по объективным причинам), что не позволило точно определить соответствующий стехиометрический коэффициент для фрагментарных формул силикатов. В этих формулах кремний представлен как  $\text{Si}_x$ .

## Химический состав древнего текстиля

### Элементный состав

В первую очередь был определен элементный состав образцов древнего текстиля (III в. до н.э.) из фондов музея ИАЭТ СО РАН. Для повышения уровня достоверности результатов исследования число объектов исследования было расширено за счет материалов пазырыкской культуры из «царских» курганов, хранящихся в Эрмитаже и ГИМе. В общей сложности был проведен элементный анализ более 100 различных фрагментов древнего текстиля из 49 образцов, среди которых были предметы одежды и быта пазырыкцев: рубахи, штаны, юбки, шубы, пояса, войлок, ковры, тесьма, шнурки, веревки, колчаны, предметы конской упряжи.

Результаты элементного анализа древнего текстиля являются полуколичественными — интервал, в котором находилось содержание того или иного элемента, определяли обычным образом: по положению аналитических линий в спектре каждого элемента и их интенсивности. Целесообразность выполнения элементного анализа на полуколичественном уровне была обусловлена рядом обстоятельств. Во-первых, отсутствовала возможность приготовления представительных средних проб анализируемых объектов, состав разных частей которых мог значительно различаться. Во-вторых, существенно ускорился процесс анализа, что позволяло проводить определение до 25 элементов в каждой пробе. В-третьих, полуколичественные данные позволяли получить достаточно четкое представление об элементном составе анализируемых объектов. В то же время при необходимости могли быть получены и количественные данные о содержании в этих объектах тех или иных элементов.

При общем обзоре данных можно сделать следующие выводы. Основными элементами в составе образцов являются кремний, алюминий, железо, медь, сера. Свинец, золото, серебро и ртуть содержатся в основном на уровне предела их обнаружения, т.е. около 0,001 % масс. и менее. Присутствие следов серебра обнаружено в 27 образцах, золота — в 20, ртути — в 26 из всех 49 образцов.

### Фазовый (минеральный) состав

Прежде всего, методом ДР был исследован состав семи стандартных образцов тканей, приготовленных в Эрмитаже, которые представляли собой современные ткани, окрашенные по древним рецептам. Анализ стандартных образцов позволил сделать обоснованные выводы о правильности результатов фазового анализа тканей. Кинетические кривые растворения неорганических компонентов подтверждают присутствие в стандартных образцах тканей основных компонентов использованных при крашении протрав — соединений алюминия, железа, хрома, а также кальция и калия. Формулы соответствующих соединений представлены как  $\text{Al}_x$ ,  $\text{Ca}_x$ ,  $\text{K}_x$ ,  $\text{Cr}_x$ . К сожалению, в настоящее время отсутствуют методы определения ряда элементов, адекватные задачам ДР, прежде всего водорода, кислорода, углерода, азота. В этом случае соответствующие формулы фаз оказываются «фрагментарными», отражающими стехиометрию только в отношении определяемых элементов. Индекс «1» в фрагментарной формуле простого или сложного соединения отличает эти формулы от традиционных. Таким образом, формулы  $\text{Al}_x$ ,  $\text{Ca}_x$ ,  $\text{K}_x$ ,  $\text{Cr}_x$  говорят о присутствии в тканях индивидуальных соединений этих элементов, наиболее вероятно, что это их оксиды, сульфаты или карбонаты. Методом ДР также определяли фазовый состав белой высокодисперсной твердой взвеси воды реки Ак-Алаха. Эта взвесь образуется в результате эрозии минералов из ложа реки Ак-Алаха и также является смесью алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия. Это определяет и белый цвет взвеси, и само название реки. Можно предполагать, что вода из реки Ак-Алаха использовалась древними пазырыкцами как для стирки, так и в процессах окраски тканей. При этом алюмосиликатная взвесь могла играть роль естественной протравы.

Среди результатов проведенных исследований наибольший интерес представляют данные ДР, которые позволяют сделать выводы о присутствии неорганических веществ, применявшихся для протравы, крашения и закрепления окраски древних тканей. Известно, что протравное крашение использовали с незапамятных

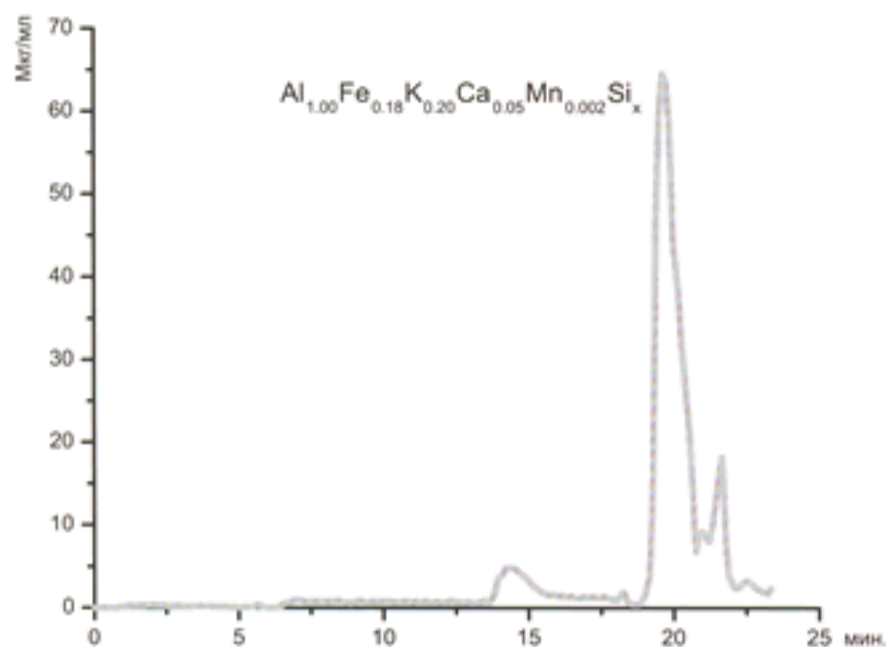


Рис. 3.1. Кинетические ДР-зависимости образца осадка реки Ак-Алаха

времен, а вещество протрав составляли оксидные и гидроксидные соединения алюминия, кальция, олова и некоторых других элементов [Малахов, 1994, с. 349–360].

В проанализированных стандартных образцах тканей из Эрмитажа также были обнаружены соединения алюминия и хрома, применявшиеся при протравном крашении. Свободный алюминий  $Al_{1.00}$  и хром  $Cr_{1.00}$  — это, вероятнее всего, гидроксидные и оксидные соединения этих элементов, которые образуются при «алюминиевом» и «хромовом» протравном крашении. В археологических тканях в меньших количествах четко обнаружено присутствие аналогичных соединений алюминия, железа, а также калия и кальция (рис. 3.1). В отличие от стандартных образцов из Эрмитажа в археологических тканях было обнаружено и присутствие силикатов. Примечательно, что элементный состав этих силикатов весьма близок к составу высокодисперсной взвеси воды из реки Ак-Алаха. Не исключено, что такие силикаты также могли быть использованы в древности при протравном крашении, причем естественным образом — будучи осажденными на поверхность тканей при их замачивании в воде реки Ак-Алаха. Следует также констатировать, что данные ДР о веществе протрав хорошо коррелируют с данными инфракрасной спектроскопии о природе красителей древних тканей.

### Специфические компоненты

Результаты элементного и фазового анализа древних тканей методом ДР позволяют сделать предположение о присутствии в тканях специфических загрязнителей.

В некоторых образцах тканей обнаружено присутствие водорастворимых соединений калия. С одной стороны, это может быть следствием загрязнения ткани золой, а с другой — признаком использования щелочной золы при стирке.

В большом числе образцов тканей обнаружены следы ртути, что может служить признаком использования соединений ртути (мазей, присыпок) в лечебных целях.

Присутствие в составе тканей таких элементов, как медь, цинк, олово, свинец, а также серебро и золото, скорее всего является признаком использования украшений, пуговиц, скрепок и т.п. изделий из этих металлов.

Интересный результат был получен при ДР-анализе ткани штанов погребенного мужчины (образец № 14 (10Н) (рис. 3.1). По данным ДР, ткань была загрязнена минералом с фрагментарной формулой  $Al_1Si_2$  (рис. 3.2). Наиболее вероятно предположение, что обнаруженный минерал — это пиррофиллит, формула которого —  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ . По своей структуре и свойствам он является аналогом талька. Как известно, тальк находит применение в медицине [Годовиков, 1975, с. 275]. Если пиррофиллит, как и тальк, древние всадники использовали в качестве присыпок, то вполне объяснимо его присутствие на ткани штанов мужчины. Аргументы в пользу такой гипотезы становятся более весомыми, если обратить внимание на обнаружение минерала с формулой пиррофиллита еще в одной археологической находке. Данные о химическом составе черного «пигмента» из мешочка на поясе погребенного мужчины (образец № 5), полученные методом ДР, показывают, что основная масса силикатов, содержащихся в «пигменте» и ткани штанов, — это силикаты алюминия с переменным содержанием железа и некоторых других элементов. Стехиометрия состава этих силикатов приближается к составу минерала пиррофиллита (рис. 3.3). Высокая степень идентичности «ДР-картинок» этих двух образцов (рис. 3.2, 3.3) позволяет предположить, что пиррофиллит из черного «пигмента» и обнаруженный на ткани штанов мог добываться (и распространяться) из одного и того же месторождения. В то же время результаты фазового анализа другого образца ткани штанов говорят о присутствии в нем силикатных минералов, характерных для природной глины. Присутствия пиррофиллита в этом образце не обнаружено.

### Состав порошкообразных «пигментов»

Методом ДР исследовали также состав ряда порошкообразных археологических находок, первоначально квалифицированных как «пигменты». По цвету «пигменты» можно разделить на угольно-черные и светло-коричневые. Данные о содержании в составе черных «пигментов» углерода, водорода и азота свидетельствуют о присутствии в них больших количеств обуглившегося вещества органического происхождения. При прокаливании на воздухе эта часть «пигментов» выгорает и образует неорганический остаток в основном светло-коричневых тонов. Состав «пигментов», найденных в области головы погребенных, весьма близок к составу обуглившихся остатков головного убора-парика женщины (курган 1, могильник Ак-Алаха-3). При химическом анализе образцов этого головного убора ранее было найдено, что потери при их прокаливании (900°C) также составляют около 70%. Неорганическая часть этих образцов (около 30%), по данным полуколичественного элементного анализа, представлена в основном кальцием, железом и кремнием, в небольших количествах присутствуют калий, сера, медь, стронций, марганец, алюминий, хлор и, возможно, мышьяк.

Количественные данные об элементном составе «пигментов» показывают, что подобный состав характерен для природных глин и кварцевого песка.

По данным рентгенофазового анализа, основным минералом в составе «пигментов» является кварц  $SiO_2$ , вместе с которым обнаружено присутствие силикатов железа, алюминия и др. элементов. По данным метода ДР, основная масса силикатов — это силикаты алюминия с переменным содержанием железа и др. элементов. По этой причине в окраске остатков после прокалывания преобладают светло-коричневые тона.

Заметим, что при визуальном осмотре «пигментов» № 4 и 6 из-за их характерного светло-коричневого цвета первоначально они были идентифицированы как охра — природный железосиликатный пигмент желтого цвета, наполненный алюмосиликатными глинами. Поэтому содержание железа в их различных образцах колеблется от 9 до 55%. Однако при детальном исследовании фазового состава подсыпок № 4 и 6 методами рентгенофазового анализа и ДР установлено, что охра в их составе отсутствует, а соответствующую окраску им придает смешанный силикат алюминия и железа. Этот вывод подтверждают и результаты количественного анализа кислоторастворимой части «пигмента» № 6 (нерастворимый остаток — кварц  $\text{SiO}_2$ ). Как видно, содержание железа в пигменте весьма мало и составляет только 2,0%. Высокое содержание кальция в составе «белой крупки», которая была выделена из остатка после прокаливания «пигмента» № 6, а также ее белый цвет, скорее всего, указывают на то, что «белая крупка» — остатки костей захороненного.

Состав остатка после прокаливания образца пигмента № 2, идентифицированного как «угольный пигмент» из-под головы захороненного, мало отличается от состава пигмента № 6, идентифицированного как возможная охра. Наиболее вероятно то, что оба пигмента в своей неорганической части представляют собой смесь силикатов и алюмосиликатов алюминия, железа и некоторых других элементов, т.е. в основной своей части — глины, а также кварцевого песка. Вещество пигментов, вероятнее всего, образовалось в результате длительного контакта этих неорганических компонентов и истлевающих органических останков захоронения.

### Тривиальные загрязнители

Следует обратить внимание на тот факт, что некоторые образцы тканей из древних погребений содержат довольно большое количество неорганических веществ — до 10–20% от массы этих тканей. Например, упоминавшаяся выше ткань штанов мужчины содержит около 15% таких веществ. Основная масса этих веществ методами химического анализа и рентгенографии идентифицируется как кварцевый песок, силикаты и алюмосиликаты различных элементов, т.е. как природная пыль и грязь.

Таким образом, можно заключить, что загрязняющие древние ткани неорганические и органические вещества могут быть важными материальными свидетельствами, характеризующими те или иные условия жизни древних людей.

### Литература

Малахов В. В. Стехиография и химический анализ веществ неизвестного состава // Журн. аналит. химии. — 1994. — Т. 49. — № 4. — С. 349–360.

Годовиков А. А. Минералогия. — М.: Недра, 1975. — С. 275.

Феномен алтайских мумий / Под ред. А. П. Деревянко, В. И. Молодина. — Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2000. — С. 175.

Vasilyeva I. G., Ayupov B. M., Vlasov A. A., Malakhov V. V., Macaudiere P., Maestro P. Color and chemical heterogeneities of  $[\text{Na}]$ - $\text{Ce}_2\text{S}_3$  solid solutions // J. Alloys and Compounds. — 1998. — V. 268. — P. 72–77.

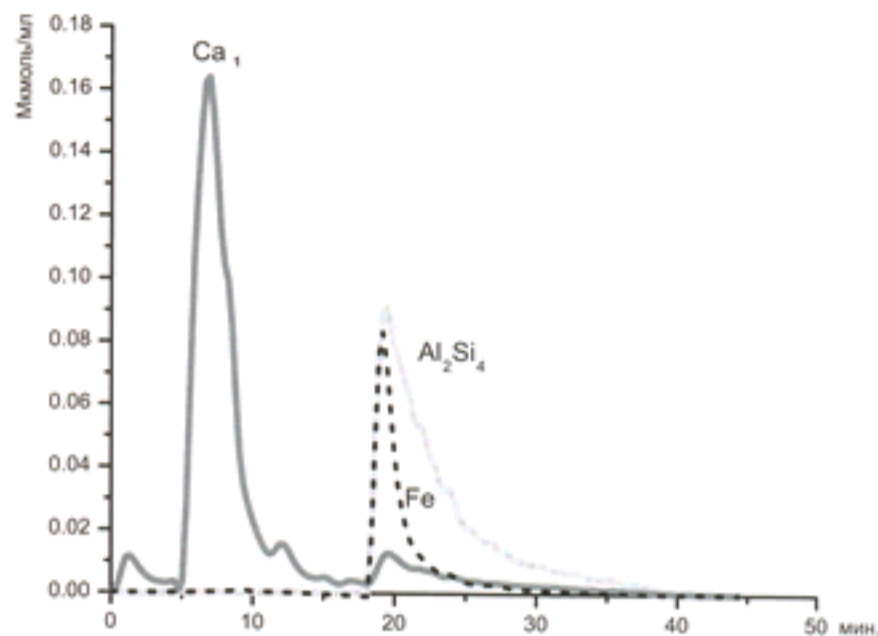


Рис. 3.2. Кинетические ДР-зависимости загрязнения на ткани штанов погребенного

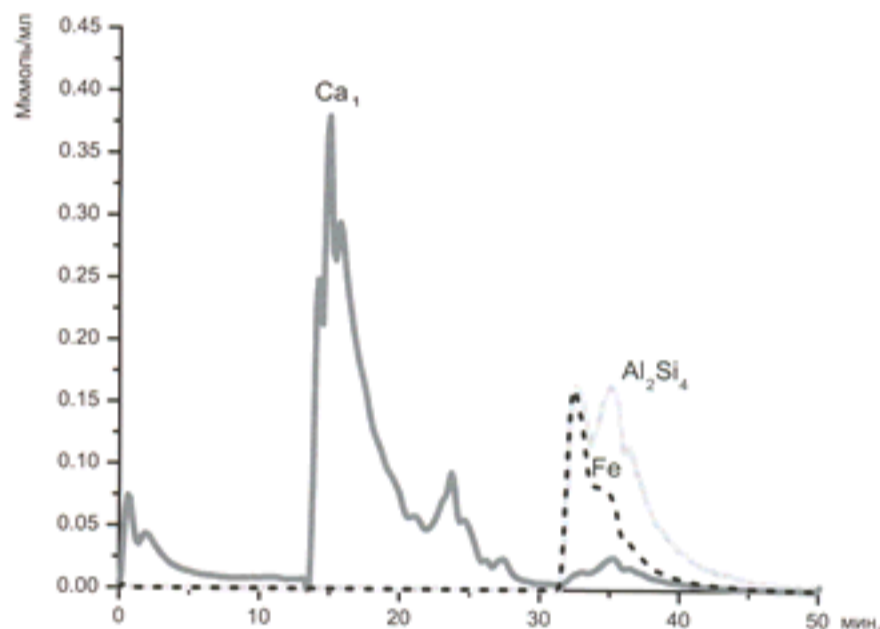


Рис. 3.3. Кинетические ДР-зависимости порошка из мешочка на поясе погребенного