

М.В.Нефёдова, Е.В.Торопова

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ВЫДЕЛКИ КОЖЕВЕННОГО СЫРЬЯ: ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РФА (ПО МАТЕРИАЛАМ РАСКОПОК В СТАРОЙ РУССЕ)

На основе российских, зарубежных исследований и личного опыта для решения проблем, связанных с изучением средневековой технологии выделки кож, предлагается применение неразрушающего рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Источником исследования являются находки из кожи второй половины XIV — начала XV в., обнаруженные в ходе раскопок в Старой Руссе в 2015 г. на Пятницком-II раскопе. Анализы проведены на приборе EDX-720 фирмы “Shimadzu” (Япония). Представлен РФА образцов не только археологической кожи, но и современных образцов, подготовленных для эксперимента: шкуры без обработки; кожи, прошедшие различные стадии выделки по древнерусской технологии; кожи растительного и хромового дубления. Для археологической кожи проведены эксперименты по выявлению влияния процесса консервации на результаты химического анализа.

Ключевые слова: Старая Русса, XIV—XV вв., археологическая кожа, кожевенное ремесло, РФА

Узкоспециализированное описание коллекций археологической кожи начинается с 50-х гг. XX в. В первых публикациях авторами — Л.И.Якуниной [1] и С.А.Изьумовой [2], закладываются основы изучения находок из кожи и кожевенного ремесла средневековой Руси. С увеличением исследовательского интереса появляются работы Е.И.Оятевой по систематизации кожаных изделий, разрабатываются системы вербального и графического описания данной категории находок [3, 4]. Параллельно с исследователями, анализировавшими кожаные предметы с помощью визуальных методов, появляются работы, основанные на привлечении методов естественных наук, в частности, Ю.П.Зыбиным [5] и Г.В.Штыховым [6] опубликованы результаты химических и физико-механических испытаний археологической кожи.

На современном этапе изучения находок из кожи одним из направлений научных изысканий А.В.Курбатовым указано повышение информативности показателей сырья, т.е. определение видовой принадлежности и особенностей технологии выделки шкур [7, с. 169]. Работа в данном направлении ведётся в основном с помощью естественнонаучных методов: при определении видовой принадлежности сырья хорошо зарекомендовал себя метод оптической микроскопии [8]; при выявлении красителей — методы жидкостной хроматографии [9, с. 236-240], рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), электронная микроскопия; определение способа дубления возможно при помощи РФА, хромато-масс-спектрометрии [10], хроматографии [9, с. 235] и химических анализов [11, с. 37].

Необходимо отметить, что в зарубежной науке для исследования археологической кожи также распространены методы естественных наук: электронная [12] и оптическая [13] микроскопия, РФА [14, с. 7].

Опыт исследователей показывает, что методика визуального анализа находок из кожи позволяет провести атрибуцию, датировку, типологию и статистику. Напротив, при изучении технологического процесса выделки сырья большими информативными возможностями обладают естественнонаучные методы.

Достаточно часто РФА применяется в археологии, в особенности при исследовании находок из металла (по данной теме имеется большое количество научных работ, основные из которых перечислены в работе М.С.Шемаханской [15, с. 92-94]). Напротив, метод редко применяют при изучении находок из археологической кожи, тем более с привлечением представительной в количественном отношении выборки образцов.

Методика. Проведённые ранее собственные исследования показывают, что метод эффективен при изучении кожевенного ремесла. На наш взгляд применение РФА в изучении археологической кожи и средневекового кожевенного ремесла можно обосновать тем, что каждая стадия обработки сырья ведёт к изменению химического состава кожи. Фиксация происходящих изменений в элементном составе с помощью методов спектрометрии приведёт к выявлению технологических операций, происходивших с сырьем.

Исследование проведено на базе лабораторий Института химии и экологии ВятГУ (г. Киров) на приборе EDX-720 фирмы “Shimadzu” (Япония). В качестве эталонных образцов (с которыми сравнивалась археологическая кожа) отобраны: необработанные шкуры МРС; кожи, прошедшие разные стадии выделки по древнерусской технологии; фабричные кожи растительного и хромового дубления.

В качестве образцов археологической кожи стали обрезки второй половины XIV — начала XV в., обнаруженные в ходе археологических работ в 2015 г. на Пятницком-II раскопе [16, с. 98]. Образцы не прошли стадию консервации (подвергнуты только внешней очистке с помощью водно-спиртового раствора). Образцы изделий из кожи происходили из тех же напластований, что и обрезки. Изделия были законсервированы ранее, поэтому взяты для испытаний на выявление влияния консерванта (глицерин / полиэтиленгликоль) на химический состав образца.

Результаты исследования (таблицы 1—5). Необработанная шкура имеет повышенное содержание серы и малый процент железа, меди, фосфора. Полученные данные соотносятся с теоретическими сведениями о химическом составе кожи животных: органические соединения шкуры — белки, жиры и углеводы, построены

из кислорода, углерода, водорода, азота и серы. Из минеральных веществ в шкуре содержатся соли калия и натрия, медь, фосфор, железо, кальций, алюминий.

Элементный состав значительно изменяется после промывки, известкования и золениа шкуры, т.е. на начальных этапах выделки по древнерусской технологии [2, с. 192]. Доминирующим элементом становится кальций, процент серы резко уменьшается. При этом насыщение кожи кальцием происходит в процессе выдерживания кож в щелочной среде и последующего погружения в кислотную для нейтрализации щелочи.

Использование минеральных способов дубления также чётко фиксируется в элементном составе: при хромовом дублении хром становится доминирующим элементом.

Согласно результатам РФА, во всех пробах археологической кожи отсутствует хром, а доминирующим элементом в образцах является кальций. Отсутствие окисей хрома указывает на то, что при выделке не использовались химические способы дубления. Элементный состав археологической кожи отличается от современной присутствием марганца, пониженным содержанием калия, повышенным содержанием кальция и железа. Экспериментально установлено, что процент кальция повышается при выделке шкуры способами растительного дубления. Следовательно, изучаемая кожа из раскопок Старой Руссы прошла обработку с помощью данного метода.

Необходимо отметить, что при определении источника того или иного элемента в археологической коже важно учитывать влияние почв и грунтовых вод. Определение элементного состава культурных слоёв проведено только для Пятницкого-I раскопа [17]. При исследовании образцов из Пятницкого-II раскопа опора производилась на вышеуказанную публикацию.

Исходя из представленной интерпретации источников химических элементов в культурном слое, в образцах кожи из раскопок Старой Руссы несвязанными элементами можно назвать марганец, источником которого является древесина; серу — источник которой минерализованные грунтовые воды. В научной литературе появление в археологической коже окиси железа относили к продуктам, с помощью которых могло производиться крашение кож (железо окрашивает кожу в черный цвет) или к результатам влияния влажных слоёв, в которых содержатся данные окиси [5, с. 38; 6, с. 244]. Сравнение археологических образцов с результатами исследования почв и с РФА современной кожи показали, что процентное соотношение железа в большинстве случаев не настолько велико (оно не является доминирующим элементом), чтобы считать его продуктом крашения, поэтому стоит признать, что источником железа является влажный культурный слой.

Повышенное содержание кальция (более 50%) в некоторых образцах свидетельствует о том, что при изготовлении сырья промывка была произведена не полностью: известь из кожи не вымылась. Следовательно, такое сырьё имело более плотную структуру. Интерпретировать данное явление можно с противоположных позиций: насыщение кож известью и золой производилось специально для повышения жёсткости сырья (метод использовался кожевниками с рубежа XV—XVI вв. при выделке подошвенных кож [18, с. 496]); либо явление можно объяснить недостаточной развитостью технологического процесса.

Сравнительный анализ образцов, не подвергшихся процедуре консервации и кожаных изделий, реставрируемых с помощью глицерина и ПЭГ, показал, что РФА не фиксирует изменения, происходящие в коже под влиянием консерванта.

В исследованиях за границу искусственного введения элемента считали 1%. Присутствие элементов с малым процентным содержанием — Ti, Ta, Tm, Sc — на данном этапе исследования не получило интерпретацию. Мы предполагаем, что продолжение анализов с увеличением количественной выборки образцов как современной кожи, выделанной с помощью различных рецептов, так и с увеличением образцов археологической кожи (изготовленной сыромятным способом, с помощью восточных или западных технологий), приведет к тому, что удастся установить источники максимально возможного количества элементов.

Таким образом, применение РФА при исследовании археологической кожи направлено на выявление элементного состава, который помогает в воссоздании технологического процесса выделки сырья и последующих операций. Данные результаты, в свою очередь, косвенно отображают уровень развития кожевенного ремесла (в исследуемом регионе). Также информация о технологии выделки свидетельствует о локализации кожевенных мастерских либо о существовавших торговых контактах: было ли собственное производство кож в исследуемом регионе или имели место закупки сырьевой базы.

Таблица 1

Элементный состав современной кожи растительного дубления по данным РФА (в %)

№ п/п	Комментарии	Ca	K	S	Fe	Zn	Si	Mn
1	Кожа растительного дубления по технологии: промывка — известкование — золение — промывка — дубление в ивовой коре — промывка — жирование	39	20,5	17	6,1			

3	Фабричная кожа растительного дубления			22,6	57,6	12,8		6,4
5	Фабричная кожа растительного дубления	33,7	8	4,8	25,5		21	1,6

Таблица 2

Элементный состав экспериментальных образцов кожи по данным РФА (в %)

№ п/п	Комментарии	Ca	K	P	S	Fe	Zn	Mn	Cu
9	Шкура козы без обработки	16,7		35,1	36,5	1,3			
7	Шкура овцы без обработки	9,2		3,3	84,5	1			
11	Шкура козы; погружение в раствор таннина и дистиллированной воды (1:1)				91,5	5,3			3,2
6	Шкура овцы; погружение в раствор таннина и дистиллированной воды (1:1)				85,4	4,8			
10	Кожа козы; прошедшая промывку- известкование-зеление- промывку	90,2	4,8		1	1,7		1,9	
8	Кожа козы; прошедшая промывку — известкование — зеление- промывку — погружение в раствор таннина и дистиллированной воды (1:1)	85	2,6		5,9		4	2,5	

Таблица 3

Элементный состав фабричной кожи хромового дубления по данным РФА (в %)

№ п/п	Cr	S	Ca	K	Mn	V
2	55,3	33,6	8,8	2,2		
4	79,3	20,2				
12	76,6	18,6			2,8	1,9
13	84,9	13			-	2
14	82,3	17,7			-	-

Таблица 4

Элементный состав обрезков от раскроя второй половины XIV — начала XV в. по данным РФА (в %)

№ п/п	Ca	S	Fe	Mn	K	P	Si	Ti	Ta	Cu	Tm
2	56	17	19,8	3,3	2,7						
3	54	15,3	18	2,6	3	6,7					
4	45,9	12,6	16,7	2,2	2,3	8	8,2				
12	45,5	14	15,9	2	3,6		17	1			
29	51	15,6	22,2	1,8	2,2						
31	57	13,2	16,4	2,2	2						
34	47,8	15,7	32	2,5	1,9						
35	58,6	14,3	21,3	3,3	2,5						
43	55,7	11	15,8	2,5	6,5						
66	60	14,7	6	1,8	11,5				1,9		

84	57	17,6	16,6	2,7	2,6			1,4		1	
186	56	13,5	10,8	2,5	2,8	5,5		1			
221	62,3	19	11,4	2,8	3,7						
246	53,2	16,4	18,8	2,3	2,2						
317	56	10,4	14,5	2,7	4	6,3		1,3			
334	60,4	13,3	13,5	4,8	2,9						
384	53,4	14,3	21,7	1,2	2,8	5,6					
400	62	11	19,2	3	2,4			1,2			1,6
429	61,4	12,6	12,7	4,2	3,5			1,3			
430	60	13,6	13,6	3,7	3,2						
431	48	15,4	19,3	2,3	3,7	4,8		1,1			
432	63,8	14,6	6,9	4,2	2,2	6,2					
435	48,3	15,8	30,4	2,7	2,7						
438	58,2	14,8	12,8	2,7	2,1	5					
441	52,2	12,1	19,6	3	3,1						
443	57,5	15,8	13,3	3,6	1,6	5,2					
444	56	16,5	21,7	3,3	2,4						
446	28,6	16,2	42	1,6	1,7	4,4					
447	57,1	17	14,3	1,9	2,7	6					
460	55,7	12,4	20,9	2,9	1,8	6,3					
496	60,5	13,8	19,2	2,9	3						
656	59	16	18,2	2,4	3,4						
599	44,3	13,8	24	2,8	2,4	4,7					1,4
642	35,6	18,5	27,5	2	4,9			1,1			

Таблица 5

Элементный состав изделий из кожи второй половины XIV — начала XV в. по данным РФА (в %)

Таблица 5.1. Консервант — глицерин

№ п/п	Комментарии	Ca	S	Fe	Mn	K	Sc	Ti	Cu	Tm	Zn
16	Поршень	41,7	6,7	33,7	3,5				2,4		2,5
18	Поднаряд	41	13	28,6	4,3	2,2	8			2,7	
19	Поршень	36,5	9	43,4	3,8	1,5		1	4,7		

Таблица 5.2. Консервант — ПЭГ

№ п/п	Комментарии	Ca	S	Fe	Mn	K	P	Tm
11	Рукавица	33,5	9,5	42	1,5	1,4	4,9	6,6
14	Задник	36,9	7,1	43,3	2,1	1,4		
17	Подошва	33	11,8	51	1,9	1,6		

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-09-00375 «Городская усадьба средневековой Руси: стратиграфия, топография и материальная культура (по материалам новейших археологических исследований)».

1. Якунина Л.И. Новгородская обувь XII—XIV веков // КСИИМК. М.; Л., 1947. Вып. XVII. С. 38-48.
2. Изюмова С.А. К истории кожевенного и сапожного ремесел Новгорода Великого // МИА СССР. Труды Новгородской археологической экспедиции. Т. 2. М., 1959. Вып. 65. С. 191-222.
3. Оятева Е.И. Систематизация древней кожаной обуви // АСГЭ. Л., 1980. Вып. 21. С. 85-90.
4. Оятева Е.И. К методике изучения древней кожаной обуви // АСГЭ. Л., 1973. Вып. 15. С. 105-111.
5. Зыбин Ю.П. Древнерусская обувь XII—XVI вв. Сообщение 2. Технология производства и материалы древнерусской обуви // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. Киев, 1958. № 6. С. 38-40.
6. Штыхов Г.В. Опыт исследования древнеполоцкой кожи // Советская археология. М., 1963. № 4. С. 240-246.
7. Курбатов А.В. Спорные вопросы в изучении кожевенного ремесла средневековой России // Археологические вести. СПб., 2012. № 18. С. 162-173.
8. Жилина М.В. Применение оптической микроскопии при анализе находок их кожи (по материалам раскопок в Старой Руссе) // Новые материалы и методы археологического исследования: От критики источника к обобщению и интерпретации данных: материалы V Междунар. конф. молодых ученых. М., 2019. С. 239-241.
9. Осипов Д.О. и др. Коллекция кожаных изделий из раскопок на ул. Скороходова в Липецке // Археологическое наследие. Воронеж, 2018. № 1(1). С. 227-241.
10. Жилина М.В., Бурков А.А. Опыт применения естественнонаучных методов в исследовании кожаной обуви XV—XVI вв.: по материалам раскопок в Хлыновском кремле (1956—1958 гг.) // Актуальная археология 4. Комплексные исследования в археологии: Материалы междунар. науч. конф. СПб., 2018. С. 278-281.

11. Бусова В.С. Диверсификация подходов к изучению археологической кожи // Актуальная археология 4. Комплексные исследования в археологии: Материалы междунар. науч. конф. СПб., 2018. С. 35-38.
12. Yates A.J.W., Durose K., Caple C., Clogg P., Hovmand I. EDX profiling of cross-sectioned archaeological leather // Electron Microscopy and Analysis, Bristol, England, 2001. P. 93-96.
13. Haines B.M. The fibre structure of leather // Kite M., Thomson R. (eds.). Conservation of leather and related materials, Oxford, 2006. P. 11-21.
14. Zimmermann G. Schadensbilder und Konservierungsmethoden archäologischer Lederfunde // "Vom Umgang mit der Menge" — Ledereinbandrestaurierung nach dem Brand der Herzogin Anna Amalia Bibliothek (Kolloquium im Studienzentrum der Herzogin Anna Amalia Bibliothek, 24. September 2011), Weimar, 2013. P. 1-11.
15. Шемаханская М.С. Металлы и вещи: история, свойства, разрушение, реставрация. М., 2015. 288 с.
16. Торопова Е.В. и др. Полевые исследования 2015 г. в г. Старая Русса и Новгородской области // Новгород и Новгородская земля. История и археология. СПб., 2016. С. 90-101.
17. Александровская Е.И. и др. Почвенно-геохимические исследования культурного слоя Старой Руссы // Труды III (XIX) ВАС. Т. II. СПб.; М.; Великий Новгород, 2011. С. 362-363.
18. Курбатов А.В. Псковская школа кожевнного ремесла в средневековой Руси // Российский археологический ежегодник. СПб., 2013. № 3. С. 476-498.

References

1. Yakunina L.I. Novgorodskaya obuv' XII—XIV vekov [Novgorod footwear of 12th—13th centuries]. KSIMK. Moscow, Leningrad, 1947, iss. XVII, pp. 38-48.
2. Izyumova S.A. K istorii kozhevnogo i sapozhnogo remesel Novgoroda Velikogo [History of leather and shoe crafts of Velikiy Novgorod]. MIA SSSR. Trudy Novgorodskoy arkheologicheskoy ekspeditsii, vol. 2. Moscow, 1959, iss. 65, pp. 191-222.
3. Oyateva E.I. Sistematizatsiya drevney kozhanoy obuvi [Systematization of ancient leather footwear]. ASGE. Leningrad, 1980, iss. 21, pp. 85-90.
4. Oyateva E.I. K metodike izucheniya drevney kozhanoy obuvi [Methodology of studying ancient leather footwear]. ASGE. Leningrad, 1973, iss. 15, pp. 105-111.
5. Zybin Yu.P. Drevnerusskaya obuv' XII—XVI vv. Soobshchenie 2. Tekhnologiya proizvodstva i materialy drevnerusskoy obuvi [Old Russian footwear of 12th—13th centuries. Report 2: Production facilities and materials of Old Russian footwear]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tekhnologiya legkoy promyshlennosti. Kiev, 1958, no. 6, pp. 38-40.
6. Shtykhov G.V. Opyt issledovaniya drevnepolotskoy kozhi [Research of ancient Polotsk leather]. Sovetskaya arkheologiya. Moscow, 1963, no. 4, pp. 240-246.
7. Kurbatov A.V. Spornye voprosy v izuchenii kozhevnogo remesla srednevekovoy Rossii [Disputable issues in the study of the leather craft in of medieval Russia]. Arkheologicheskie vesti. St. Petersburg, 2012, no. 18, pp. 162-173.
8. Zhilina M.V. Primenenie opticheskoy mikroskopii pri analize nakhodok ikh kozhi (po materialam raskopok v Staroy Russe) [Use of optical microscopy in the analysis of their leather finds (based on the materials of excavations in Staraya Russa)]. Proc. of "Novye materialy i metody arkheologicheskogo issledovaniya: Ot kritiki istochnika k obobshcheniyu i interpretatsii dannykh-V". Moscow, 2019, pp. 239-241.
9. Osipov D.O. et al. Kolleksiya kozhanykh izdeliy iz raskopok na ul. Skorokhodova v Lipetske [Collection of leather goods from excavations on Skorokhodova Street in Lipetsk]. Arkheologicheskoe nasledie. Voronezh, 2018, no. 1(1), pp. 227-241.
10. Zhilina M.V., Burkov A.A. Opyt primeneniya estestvennonauchnykh metodov v issledovanii kozhanoy obuvi XV—XVI vv.: po materialam raskopok v Khlynovskom kremle (1956—1958 gg.) [Use of scientific techniques in the study of leather footwear of the 15th—16th centuries]. Aktual'naya arkheologiya 4. Kompleksnye issledovaniya v arkheologii: Materialy mezhdunar. nauch. konf. St. Petersburg, 2018, pp. 278-281.
11. Busova V.S. Diversifikatsiya podkhodov k izucheniyu arkheologicheskoy kozhi [Diversification of approaches to the study of archeological leather finds]. Proc. of "Aktual'naya arkheologiya 4. Kompleksnye issledovaniya v arkheologii". St. Petersburg, 2018, pp. 35-38.
12. Yates A.J.W., Durose K., Caple C., Clogg P., Hovmand I. EDX profiling of cross-sectioned archaeological leather. Electron Microscopy and Analysis, Bristol, England, 2001, pp. 93-96.
13. Haines B.M. The fibre structure of leather. In: Kite M., Thomson R. (eds.). Conservation of leather and related materials, Oxford, 2006, pp. 11-21.
14. Zimmermann G. Schadensbilder und Konservierungsmethoden archäologischer Lederfunde. "Vom Umgang mit der Menge" — Ledereinbandrestaurierung nach dem Brand der Herzogin Anna Amalia Bibliothek (Kolloquium im Studienzentrum der Herzogin Anna Amalia Bibliothek, 24. September 2011), Weimar, 2013, pp. 1-11.
15. Shemakhanskaya M.S. Metally i veshchi: istoriya, svoystva, razrushenie. Restavratsiya [Metals and Things: history, features, destruction. Restoration]. Moscow, 2015. 288 p.
16. Toropova E.V. et al. Polevye issledovaniya 2015 g. v g. Staraya Russa i Novgorodskoy oblasti [Field research in 2015 in Staraya Russa and Novgorod region]. Novgorod i Novgorodskaya zemlya. Istoriya i arkheologiya. St. Petersburg, 2016, pp. 90-101.
17. Aleksandrovskaya E.I. et al. Pochvenno-geokhimicheskie issledovaniya kul'turnogo sloya Staroy Russey [Soil and geochemical studies of the cultural layer of Staraya Russa]. Trudy III (XIX) VAS, vol. II. St. Petersburg, Moscow, Velikiy Novgorod, 2011, pp. 362-363.
18. Kurbatov A.V. Pskovskaya shkola kozhevnogo remesla v srednevekovoy Rusi [Pskov school of leather crafts in medieval Russia]. Rossiyskiy arkheologicheskii ezhegodnik. St. Petersburg, 2013, no. 3, pp. 476-498.

Nefyodova M.V., Toropova E.V. XRF study of leather raw materials processing (on the example of archaeological finds in Staraya Russa). On the basis of Russian and European studies and personal experience, the use of non-destructive X-Ray fluorescence analysis (XRF) is proposed for solving issues related to the study of medieval technology of leather tanning. The objects of study are leather finds dated to the second half of the 14th — early 15th centuries recovered during archaeological excavations in Staraya Russa in 2015. XRF analysis conducted on an EDX-720 device manufactured by Shimadzu (Japan) in the laboratories of Vyatka State University (Kirov, Russia) has been used to investigate properties of archaeological leather as well as modern samples: skins without treatment; processed leather according to the old Russian technology; vegetable and chrome tanned leather. For archaeological leather, experiments were conducted to identify the effect of the conservation process on the results of chemical analysis.

Keywords: Staraya Russa, 14th—15th centuries, archaeological leather, leatherworking, XRF.

Сведения об авторах. Маргарита Васильевна Нефёдова — магистрант 1-го курса обучения Гуманитарного института НовГУ, zhilina.margarita@yandex.ru; Елена Владимировна Торопова — кандидат исторических наук, директор Гуманитарного института НовГУ, заведующая кафедрой истории России и археологии НовГУ, toropova_elena@mail.ru.

Статья публикуется впервые. Поступила в редакцию 10.11.2019. Принята к публикации 30.11.2019.