

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПОВОЛЖСКАЯ
АРХЕОЛОГИЯ

№ 4 (26)

2018

Главный редактор

член-корреспондент АН РТ, доктор исторических наук **А.Г. Ситдиков**

Заместители главного редактора:

член-корреспондент АН РТ, доктор исторических наук **Ф.Ш. Хузин**

доктор исторических наук **Ю.А. Зеленев**

Ответственный секретарь – кандидат ветеринарных наук **Г.Ш. Асылгараева**

Редакционный совет:

Р.С. Хакимов – вице-президент АН РТ (Казань, Россия) (председатель)

Х.А. Амирханов – член-корреспондент РАН, доктор исторических наук, профессор (Москва, Россия)

И. Бальдауф – доктор наук, профессор (Берлин, Германия)

С.Г. Бочаров – кандидат исторических наук (Казань, Россия)

П. Георгиев – доктор наук, доцент (Шумен, Болгария)

Е.П. Казаков – доктор исторических наук (Казань, Россия)

Н.Н. Крадин – член-корреспондент РАН, доктор исторических наук, профессор (Владивосток, Россия)

А. Тюрк – PhD (Будапешт, Венгрия)

И. Фодор – доктор исторических наук, профессор (Будапешт, Венгрия)

В.Л. Янин – академик РАН, доктор исторических наук профессор (Москва, Россия)

Редакционная коллегия:

А.А. Выборнов – доктор исторических наук, профессор (Самара, Россия)

М.Ш. Галимова – кандидат исторических наук (Казань, Россия)

Р.Д. Голдина – доктор исторических наук, профессор (Ижевск, Россия)

И.Л. Измайлов – доктор исторических наук (Казань, Россия)

С.В. Кузьминых – кандидат исторических наук (Москва, Россия)

А.Е. Леонтьев – доктор исторических наук (Москва, Россия)

Т.Б. Никитина – доктор исторических наук (Йошкар-Ола, Россия)

Ответственный за выпуск:

И.Л. Измайлов – доктор исторических наук (Казань, Россия)

Адрес редакции:

420012 г. Казань, ул. Бутлерова, 30

Телефон: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

<http://archaeologie.pro>

Индекс 80425, каталог «ПОЧТА РОССИИ»

Выходит 4 раза в год

© Академия наук Республики Татарстан, 2018

© ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет», 2018

© Журнал «Поволжская археология», 2018

Editor-in-Chief:

Corresponding Member of the Tatarstan Academy of Sciences,
Doctor of Historical Sciences **A. G. Sitdikov**

Deputy Chief Editors:

Corresponding Member of the Tatarstan Academy of Sciences, Doctor of Historical Sciences **F. Sh. Khuzin**
Doctor of Historical Sciences **Yu. A. Zelenev**
Executive Secretary – Candidate of Veterinary Sciences **G. Sh. Asylgaraeva**

Executive Editors:

- R. S. Khakimov** – Vice-Chairman of the Tatarstan Academy of Sciences (Institute of History named after Shigabuddin Mardzhani, Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation) (chairman)
Kh. A. Amirkhanov – Doctor of Historical Sciences, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
I. Baldauf – Doctor Habilitat, Professor (Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany)
S. G. Bocharov – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
P. Georgiev – Doctor of Historical Sciences (National Archeological Institute with Museum, Bulgarian Academy of Sciences, Shumen Branch, Shumen, Bulgaria)
E. P. Kazakov – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
N. N. Kradin – Doctor of Historical Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Institute of History, Archaeology and Ethnology, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation)
A. Türk – PhD (Institute of History, Research Centre for the Humanities, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary)
I. Fodor – Doctor of Historical Sciences, Professor (Hungarian National Museum, Budapest, Hungary)
V. L. Yanin – Doctor of Historical Sciences, Professor (Academician of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)

Editorial Board:

- A. A. Vybornov** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Samara State Academy of Social Sciences and Humanities, Samara, Russian Federation)
M. Sh. Galimova – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
R. D. Goldina – Doctor of Historical Sciences, Professor (Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation)
I. L. Izmaylov – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
S. V. Kuzminykh – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
A. E. Leont'ev – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
T. B. Nikitina – Doctor of Historical Sciences (Mari Research Institute of Language, Literature and History named after V. M. Vasilyev, Yoshkar-Ola, Russian Federation)

Responsible for Issue – Doctor of Historical Sciences **I. L. Izmaylov**

Editorial Office Address:

Butlerov St., 30, Kazan, 420012, Republic of Tatarstan, Russian Federation

Telephone: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

http://archaeologie.pro

© Tatarstan Academy of Sciences (TAS), 2018

© Mari State University, 2018

© “Povolzhskaya Arkheologiya” Journal, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

**Ранняя археология эпохи великого переселения
и раннего средневековья в археологии Евразии**

Горбунов В.В. (Барнаул, Россия).

Пластинчато-кольчатые панцири Западной Сибири и Приуралья
эпохи Великого переселения народов 8

Давыдов Р.В., Половников И.С. (Новосибирск, Россия).

Серебряные серьги из могильника Дялян (Горный Алтай):
технологический и сравнительно-морфологический анализ 24

Никитина А.В. (Самара, Россия).

Керамический комплекс Жигулевского I селища именьковской культуры 41

Леонтьева А.С. (Москва, Россия).

Кашинные изделия в погребениях Змейского катакомбного могильника 56

Археология позднего средневековья и раннего нового времени

Бочаров С.Г. (Казань, Россия).

Нововыявленное селение XIII–XV вв. Керченского полуострова
(предварительное сообщение по материалам исследований 2018 г.) 71

Базаров Б.А., Миягашев Д.А., Именохоев Н.В. (Улан-Удэ, Россия),

Клементьев А.М. (Иркутск, Россия).

Раскопки жилища монгольского времени
на Нур-Тухумском археологическом комплексе 84

Колесник А.В. (Донецк, Украина), Гусач И.Р. (г. Азов, Россия).

Ружейные и кресальные кремни из крепости Лютик (XVII–XVIII вв.)
на Нижнем Дону 98

Жуковский М.О. (Москва, Россия).

Средневековые весовые гирьки с подражаниями арабским надписям 117

Междисциплинарные исследования в археологии

Газимзянов И.Р. (Казань, Россия).

Новые данные по краниологии населения Горного Алтая
гунно-сарматского времени 137

Васильев С.В. (Москва, Россия), Новиков А.В. (Кострома, Россия),

Боруцкая С.Б. (Москва, Россия).

Население г. Костромы в XVI–XVIII вв. (антропологическое исследование) 163

Гольева А.А., Коваль В.Ю., Свирида Н.М. (Москва, Россия).

Реконструкция хозяйственной деятельности средневекового Болгара
на основе изучения погребенных почв 175

Вафина Г.Х., Овечкина Л.В., Садриев Н.Р., Старков А.С. (Казань, Россия).

О некоторых подходах к построению трехмерных моделей сооружения 193

<i>Лобода А.Ю., Терещенко Е.Ю. (Москва, Россия),</i>	
<i>Антипенко А.В. (Симферополь, Россия), Ретивов В.М., Пресняков М.Ю.,</i>	
<i>Колобылина Н.Н., Кондратьев О.А., Шишина Н.И.,</i>	
<i>Яцишина Е.Б., Кашкаров П.К. (Москва, Россия).</i>	
Методы определения элементного состава металла археологических объектов при коррозионных наслоениях и в ограниченных условиях пробоотбора материала.....	203
<i>АлАсаад Ш. (Дамаск, Сирия).</i>	
Историко-археологическое наследие Пальмиры и его сохранение в условиях военного конфликта.....	222
История археологической науки	
<i>Зеленев Ю.А., Пигарев Е.М. (Йошкар-Ола, Россия).</i>	
Работы археологической экспедиции на Селитренном городище в XXI в.	235
<i>Руев В.Л. (Симферополь, Россия).</i>	
К.С. Мережковский – исследователь археологических памятников в Крыму (1879–1880).	248
<i>Герцен А.Г., Могаричев Ю.М. (Симферополь, Россия).</i>	
Чуфут-Кале в описании А.С. Уварова.....	264
<i>Байтанаев Б.А. (Алматы, Казахстан).</i>	
Из истории общества археологии, истории и этнографии при Казанском Императорском Университете.	284
Критика и библиография	
<i>Пузанов Д.В. (Ижевск, Россия).</i>	
Рецензия на монографию: Хайдаров Т.Ф. «Эпоха «черной смерти» в Золотой Орде и прилегающих регионах». Казань: Институт истории им. Ш. Марджани АН РТ. 2018. 304 С.	295
Хроника	
<i>Амиров Ш.Н. (Москва, Россия).</i>	
Рауфу Магомедовичу Мунчаеву – 90 лет!	308
<i>Валеев Р.М. (Казань, Россия).</i>	
Константин Александрович Руденко.	317
<i>Ситдииков А.Г. (Казань, Россия), Боталов С.Г. (Челябинск, Россия),</i>	
<i>Измайлов И.Л., Красильников П.В. (Казань, Россия).</i>	
Научная конференция «IV Международный Мадьярский Симпозиум».	324
<i>Ситдииков А.Г., Шакиров З.Г. (Казань, Россия).</i>	
О работе VIII Международной научной конференции «Диалог городской и степной культур на Евразийском пространстве», посвящённой памяти Г.А. Фёдорова-Давыдова.	334
Список сокращений.....	344
Авторский указатель.....	347
Правила для авторов.....	363

CONTENTS

**Early Archaeology of the Great Migration period
and the Early Middle Ages in the Archaeology of Eurasia**

Gorbunov V.V. (Barnaul, Russian Federation).

Plate-Ring Armors of Western Siberia and the Urals of the Epoch
of the Great Migration of Peoples. 8

Davydov R.V., Polovnikov I.S. (Novosibirsk, Russian Federation).

Silver Earrings from the Dyalyan Burial Ground (Altai Mountains):
technological and comparative-morphological analyses..... 24

Nikitina A.V. (Samara, Russian Federation).

Ceramic Complex of Zhigulevsk I Settlement of Imenkovo Culture 41

Leontyeva A.S. (Moscow, Russian Federation).

The Kashi Artefacts in the Burials of the Zmeisky Catacomb Cemetery. 56

Archaeology of the Late Middle Ages and the Early Modern period

Bocharov S.G. (Kazan, Russian Federation).

Newly Discovered Settlement of the 14th – 15th Centuries On Kerch Peninsula
(preliminary report on 2018 research materials). 71

*Bazarov B.A., Miyagashev D.A., Imenokhiov N.V. (Ulan-Ude,
Russian Federation), Klementiev A.M. (Irkutsk, Russian Federation).*

Excavations of Dwelling of Mongolian Period
on the Nur-Tukhum Archaeological Complex 84

Kolesnik A.V. (Donetsk, Ukraine), Gusach I.R. (Azov, Russian Federation).

Gunflints and Fire-Steel Flints from the Fortress of Liutic (XVII–XVIII centuries)
on the Lower Don Region. 98

Zhukovsky M.O. (Moscow, Russian Federation).

Medieval Weights with Pseudo-Arabic Inscriptions..... 117

Interdisciplinary research in archaeology

Gazimzyanov I.R. (Kazan, Russian Federation).

New Information on the Craniology of the Altai Mountains Population
of the Hun-Sarmatian Period..... 137

*Vasilyev S.V. (Moscow, Russian Federation), Novikov A.V. (Kostroma,
Russian Federation), Borutskaya S.B. (Moscow, Russian Federation).*

The Population of Kostroma in XVI–XVIII Centuries (anthropological research). 163

Golyeva A.A., Koval' V.Yu., Svirida N.M. (Moscow, Russian Federation).

Land Use Reconstruction in the Medieval Bolgar Based on the Study of Buried Soils..... 175

Vafina G.Kh., Ovechkina L.V., Sadriev N.R., Starkov A.S. (Kazan, Russian Federation).

Approaches to the Generation of Three-Dimensional Building Models. 193

Loboda A.Yu., Tereshchenko E.Yu. (Moscow, Russian Federation),

Antipenko A.V. (Simferopol, Russian Federation), Retivov V.M., Presniakov M.Yu.,

*Kolobylna N.N., Kondratiev O.A., Shishlina N.I., Yatsishina E.B.,
Kashkarov P.K. (Moscow, Russian Federation).*
Local and Integral Techniques in Metal Compositional Analysis of Archaeological
Objects with Surface Corrosion Layers and Small Sample Quantities..... 203

AlAsaad S. (Damascus, Syria).
Historical and Archaeological Heritage of Palmyra and its Preservation
in the Conditions of a Military Conflict. 222

History of archaeological science

Zeleneev Yu.A., Pigarev E.M. (Yoshkar-Ola, Russian Federation).
The Work of the Archaeological Expedition at Selitrennoe Residential
Settlement in the Twenty-First Century..... 235

Ruev V.L. (Simferopol, Russian Federation).
Konstantin Merezhkovsky as an Investigator of the
Archaeological Monuments of the Crimea (1879–1880)..... 248

Gerzen A.G., Mogarichev Yu.M. (Simferopol, Russian Federation).
Chufut-Kale in the Description of A.S. Uvarov. 264

Baitanayev B.A. (Almaty, Kazakhstan).
From the History of Society for Archeology, History
and Ethnography Affiliated with Kazan Imperial University..... 284

Critics and Bibliography

Puzanov D.V. (Izhevsk, Russian Federation).
Review of the Monograph T.F. Khaidarov
“Age of ‘Black Death’ in Golden Horde and Adjacent Regions”
Kazan: Marjani Institute of History of Academy of Sciences, 2018. 304 P. 295

Chronicle

Amirov Sh.N. (Moscow, Russian Federation).
90th Anniversary of Rauf Magomedovich Munchaev. 308

Valeev R.M. (Kazan, Russian Federation).
Konstantin Aleksandrovich Rudenko. 317

*Sitdikov A.G. (Kazan, Russian Federation),
Botalov S.G. (Chelyabinsk, Russian Federation),
Izmailov I.L., Krasilnikov P.V. (Kazan, Russian Federation).*
Scientific Conference “4th International Magyar Symposium” 324

Sitdikov A.G., Shakirov Z.G. (Kazan, Russian Federation).
Proceedings of the 8th International Scientific Conference
“Dialogue of Urban And Steppe Cultures in the Eurasian Space”
Dedicated to the Memory of G.A. Fedorov-Davydov..... 334

List of Abbreviations. 344

Index of the Authors..... 347

Submissions. 363

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ПРИ КОРРОЗИОННЫХ НАСЛОЕНИЯХ И В ОГРАНИЧЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПРОБООТБОРА МАТЕРИАЛА¹

© 2018 г. А.Ю. Лобода, Е.Ю. Терещенко, А.В. Антипенко,
В.М. Ретивов, М.Ю. Пресняков, Н.Н. Колобылина,
О.А. Кондратьев, Н.И. Шишлина, Е.Б. Яцишина, П.К. Кашкаров

В статье рассматриваются особенности трех методов определения элементного состава металла: рентгенофлуоресцентного анализа (рентгеновский лабораторный спектрометр), энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (электронная микроскопия) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. На примере локальных и интегральных исследований двух фрагментов серпов из клада у села Сосновая Маза и трех блях конской упряжи из клада с территории Республики Крым показана важность разработки индивидуальной методологии анализа и процесса пробоподготовки для каждого изучаемого объекта.

Ключевые слова: археология, клад у села Сосновая Маза, детали конского снаряжения, рентгенофлуоресцентный анализ, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, растровая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Использование естественно-научных методов открывает перед учеными новые возможности в изучении музейных коллекций и получает все большее распространение в междисциплинарных работах (Васильев и др., 2016, Ковальчук и др., 2016, Рындина и др., 2015). Так, изучение химического состава материала археологических находок позволяет ввести элементный состав сплава в качестве еще одного параметра, характеризующего изделия из цветных и драгоценных металлов (Черных, 1966, Сапрыкина, Пельгунова, 2013).

Основа методологической базы для работы с археологическим ме-

таллом в отечественной науке была заложена, прежде всего, в работах Е.Н. Черных. Им был определен круг первостепенных задач для исследований, касающихся вопросов древней металлургии, а кроме того, проведен анализ ряда металлургических центров на территории Евразии (Черных, 1966). Ранние работы опирались на доступную базу методов, включавшую оптическую металлографию, порошковую рентгеновскую дифракцию и спектроскопию, которые, чаще всего, предполагали частичное разрушение образцов (Gettens, 1951).

Для изучения сплавов археологических предметов преимуще-

¹ Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ офи-м 17-29- 04176 и частичной поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

ственно используется метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). А.А. Тишкиным и С.В. Хавриным были рассмотрены практические аспекты применения РФА при исследовании металлических находок, указаны преимущества и недостатки метода, а также особенности интерпретации полученных данных (Тишкин, Хаврин, 2006), в том числе, с использованием портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров (Тишкин, 2015). Однако применение маломощных рентгенофлуоресцентных систем позволяет решать весьма ограниченный круг задач (например, для категоризации объекта по классу металла). Наличие на поверхности объекта коррозионных наслоений может значительно исказить данные РФА о составе металла (Pollard, Bray, 2014, p. 219, Черных, Луньков, 2009, с. 81). Защитные консервационные покрытия, которыми покрываются отреставрированные предметы, также могут вносить заметные искажения в данные о составе предмета. Эти проблемы преодолеваются тем, что исследования артефактов проводятся в преддверии реставрационных работ над объектом или параллельно с ними (Шемаханская, 2015, с. 85), позволяя использовать полученные данные, в том числе, и для составления плана реставрационных работ. Надо отметить, что изучение образующихся на археологических предметах коррозионных наслоений в некоторых случаях может способствовать решению поставленных задач исследования (Шашкина Т.Б., Горский, 1984, Лобода и др., 2018, Youngetal, 2010).

Среди современных, частично разрушающих методов, наиболее широкое распространение получи-

ла масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП, в англоязычной литературе ICP-MS), с отбором микропроб или использованием лазерной абляции (LA-ICP-MS). Начиная с 1990-х гг. данный метод используется российскими исследователями для определения элементного состава археологических изделий (Hallandal, 1998). Как правило, к нему прибегают для изучения драгоценных металлов (Зайков и др., 2016), реже с его помощью определяют состав изделий из цветных металлов (Вертман, 2015) и изучают шлаки (Анкушев и др., 2017).

Объективная оценка элементного состава сплавов вызывает затруднения также из-за значительной неоднородности археологического металла как вследствие условий и методов производства и обработки сплавов, так и по причине различных коррозионных процессов, поражающих металл. Возникает вопрос, насколько данные, полученные с поверхности археологических объектов, соответствуют оригинальному общему составу металла изделия? Ведь большинство малоинвазивных методов, так или иначе, собирают данные с поверхности образца – глубина сбора информации варьируется в зависимости от метода исследования. А пробоотбор подразумевает оценку всего состава объекта по небольшому его участку, как например, в случае использования метода МС-ИСП.

В ходе изучения коллекции серпов из клада, найденного у с. Сосновая Маза, мы столкнулись с активными коррозионными наслоениями на поверхности предметов. Кроме того, большие вопросы вызвало определение степени неоднородности метал-

ла. Следует отметить, что в случае масштабных изменений структуры и состава металла в результате коррозионных процессов локальная зачистка поверхности от продуктов коррозии перед отбором проб не была бы достаточной. Таким образом, возникла необходимость проведения методической работы по изучению степени изменения поверхностного и приповерхностного слоев медных сплавов археологических находок и разработке алгоритма подготовки и исследований образцов с подбором метода анализа элементного состава металла в зависимости от индивидуальных характеристик изучаемых артефактов.

Для составления целостной картины влияния коррозионных наслоений и неоднородности сплава на получаемые данные об элементном составе металла, исследования проводились по двум направлениям: 1) оценка чувствительности неразрушающего (рентгенофлуоресцентного анализа) и разрушающего (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) методов к поверхностным загрязнениям и коррозии металла и 2) определение влияния объемной неоднородности элементного состава сплава предметов на результаты измерений локальным методом (энергодисперсионный рентгеновский микроанализ – ЭРМ) и интегральным (РФА).

Особенности применявшихся методов

Перед описанием проведенных экспериментов остановимся подробнее на методах, используемых в данной работе. Каждый из них имеет свои особенности, обусловленные физическими основами метода, приборными возможностями и ограничениями. Эти аспекты не всегда принимаются

во внимание исследователями, предоставляющими образцы, но крайне важны для постановки задачи исследований и оценки их результатов (все данные указаны в массовых %).

Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод элементного анализа на основе рентгеновской флуоресценции заключается в получении и обработке спектров выхода флуоресцентного излучения, которые дают информацию об элементах, составляющих образец. Для возбуждения флуоресценции исследуемые объекты облучаются рентгеновским излучением или пучком электронов высокой энергии. Глубина области сбора информации о составе материала определяется электронной плотностью изучаемого образца и параметрами возбуждающего пучка. В качестве источников излучения, возбуждающих флуоресценцию, могут использоваться лабораторные рентгеновские источники, источники синхротронного излучения, а также электронные пушки (электронные микроскопы). Рентгенофлуоресцентные энерго- или волно-дисперсионные детекторы позволяют качественно и количественно определять элементный состав образцов от бериллия до трансурановых элементов в концентрациях от единиц ppm ($10^{-4}\%$) до 100%, а также получать карты распределения элементов в приповерхностном слое объекта. Однако результаты эксперимента на корродированной поверхности напрямую зависят от условий эксперимента: используемого излучения (электроны, рентгеновское или синхротронное), его параметров (энергия и мощность источника) и пр.

РФА – рентгеновский спектрометр

При измерениях на рентгенофлуоресцентных лабораторных спектроме-

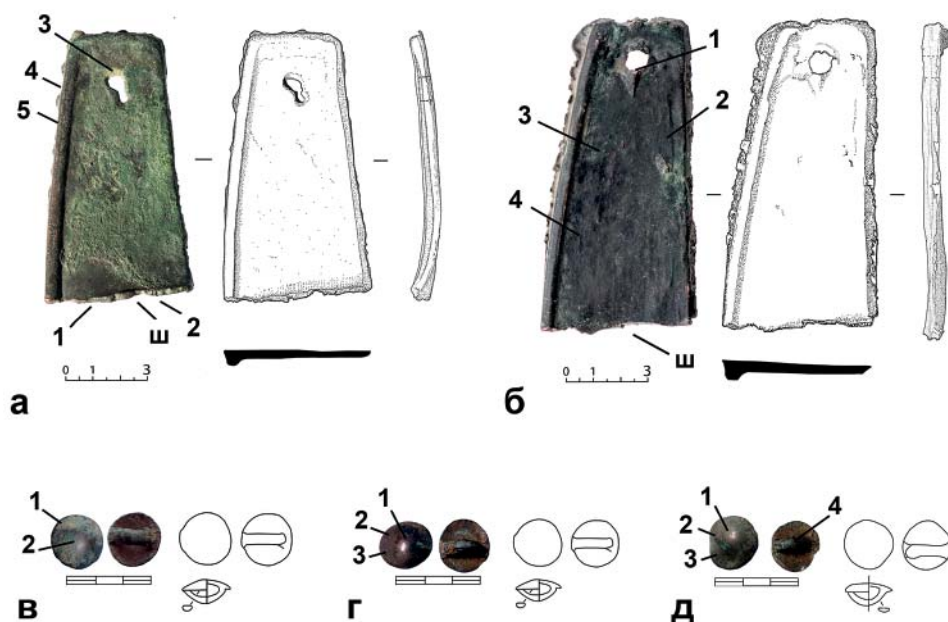


Рис. 1. а – SM-1: 1 – ЭРМ 1; 2 – ЭРМ 2; 3 – ЭРМ 3; 4 – ЭРМ 4; 5 – ЭРМ 5; ш – шлиф; б – SM-2: 1 – ЭРМ 1; 2 – ЭРМ 2; 3 – ЭРМ 3; 4 – ЭРМ 4; ш – шлиф; в – бляха № 7: 1 – ЭРМ 1; 2 – ЭРМ 2; г – бляха № 8: 1 – ЭРМ 1; 2 – ЭРМ 2; 3 – ЭРМ 3; д – бляха № 34: 1 – ЭРМ 1; 2 – ЭРМ 2; 3 – ЭРМ 3; 4 – ЭРМ 4.

Fig. 1. – a – SM-1: 1 – EDX 1; 2 – EDX 2; 3 – EDX 3; 4 – EDX 4; 5 – EDX 5; sch – polished section; b – SM-2: 1 – EDX 1; 2 – EDX 2; 3 – EDX 3; 4 – EDX 4; 5 – EDX 5; sch – polished section; v – plate № 7: 1 – EDX 1; 2 – EDX 2; g – plate № 8: 1 – EDX 1; 2 – EDX 2; 3 – EDX 3; d – plate № 34: 1 – EDX 1; 2 – EDX 2; 3 – EDX 3; 4 – EDX 4.

трах в качестве источника излучения используется рентгеновский пучок. Глубина и площадь сбора спектральной информации зависит от состава и плотности исследуемого объекта, а также, размера пучка, следовательно, области засветки образца. В среднем, для металлических образцов глубина выхода флуоресценции составляет 0,2–0,5 мм и может достигать миллиметра при загрязнении поверхности легкими элементами. Точность получаемых данных при этом варьируется от 0,001% до 0,01%. При обработке спектров процентное содержание элементов обычно приводится к 100%.

РФА в электронной микроскопии – ЭРМ

Измерения элементного состава в электронном микроскопе (энергодисперсионный рентгеновский микроанализ – ЭРМ) носят локальный характер и, как правило, выполняются многократно для одного объекта с перемещением области анализа. Особенности измерения характеристической рентгеновской флуоресценции в электронном микроскопе позволяют проводить анализ элементного состава металла путем сбора спектральных данных характеристического рентгеновского излучения, как с выделен-

ных точек, так и с выбранных областей на поверхности. При обработке данных результаты об элементном составе образца приводятся к 100%. Следует отметить, что метод ЭРМ ограничен пределом детектирования элементов ~0,5 масс%.

По расчетам рассеяния электронов методом Монте-Карло, сбор информации на медных сплавах при энергии электронного пучка 30 кВ производится с глубины 3 мкм (0,003 мм). Из-за столь малой глубины проникновения, наличие коррозионных наслоений или консервационного покрытия на поверхности исследуемого объекта может стать значительной помехой в измерениях. Кроме того, обращаясь к данному методу необходимо учитывать особенности растрового электронного микроскопа, обуславливающие требования к образцам, а именно ограниченные размеры герметичной камеры микроскопа, в которую помещают предмет. ЭРМ измерения всегда проводятся в вакууме, что исключает влияние окружающей среды и позволяет, среди прочего, оценивать содержание легких элементов, упускаемых при анализе на воздухе, что особенно важно при изучении состава и структуры слоя патины/коррозии.

Многие электронные микроскопы, оснащенные энергодисперсионными спектрометрами для ЭРМ, позволяют проводить так называемое картирование – построение карт распределения химических элементов на выбранной области объекта путем последовательного элементного анализа в каждой точке образца со сдвигом на заданный шаг. Это крайне эффективный способ исследования, к примеру, обеднения или обогащения приповерхностного слоя сплава одним из компонентов

(Гоулдстейн и др., 1984, Практическая электронная..., 1978).

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП)

МС-ИСП позволяет проводить элементный и изотопный анализ с определением абсолютного количества элементов в материалах и веществах с пределами определения до 10^{-9} масс%. Данным методом детектируются элементы от лития до урана, за исключением углерода, азота, кислорода, фтора, хлора и благородных газов. Для исследования образец должен быть преобразован в плазму, что может быть достигнуто двумя разными способами: отобранные пробы полностью растворяются и после этого в виде суспензии наносятся на зону облучения, или на образец воздействуют интенсивным лазерным пучком, испаряя его. Основным достоинством масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой является высокая чувствительность к большинству элементов, особенно тяжелым металлам.

Масс-спектрометрия выполняется на микропробе объемом порядка $0,3\text{мм}^3$. Поскольку микропроба для измерений должна быть преобразована в раствор, необходимо предварительно знать основной состав образца (медь, золото, серебро или др.), чтобы выбрать такую композицию растворителей для его разведения, которая не вызовет выпадения в осадок некоторых компонентов сплава. Чаще всего, перед началом работ МС-ИСП проводят предварительный анализ основного состава микропробы любым доступным методом – РФА или ЭРМ. Перед разведением в кислоте и измерениями изучаемая проба взвешивается с высокой точностью. После проведения анализа производится об-

работка полученных данных с учетом веса пробы, зафиксированной перед растворением.

Объекты и алгоритм исследования

Для исследования чувствительности и эффективности применения локальных и интегральных методов анализа элементного состава металла к археологическим предметам нами был проведен ряд анализов с использованием различного оборудования и нескольких видов пробоотбора и пробоподготовки.

Измерения производились для двух групп изделий:

Фрагменты серпов из клада у села Сосновая Маза кон. II тыс. до н. э. из собрания Государственного Исторического музея:

- СМ-1. Оп. А307/59 (пробы 1.1, 1.2, 1.3) (рис. 1, а)
- СМ-2. Оп. А307/60 (пробы 2.1, 2.2, 2.3) (рис. 1, б)

2. Конская упряжь из клада на территории Белогорского р-на Республики Крым IX–VIII в до н. э. из собрания ГБУ РК Историко-археологический музей-заповедник Неаполь скифский²:

- Бляхи № 7 (рис. 1, в), № 8 (рис. 1, г), №34 (рис. 1, д).

Серпы из клада у с. Сосновая Маза

Исследование элементного состава фрагментов серпов СМ-1 и СМ-2 осуществлялось в несколько этапов: 1) ЭРМ измерения выполнялись в электронном микроскопе на предметах без предварительной очистки; 2) ЭРМ измерения проводились в

зонах расчистки сколов, где механической полировкой была выполнена очистка поверхности в области размером $\sim 1 \times 1$ мм²; 3) масс-спектрометрические исследования основного и примесного состава сплавов выполнялись на пробах, отобранных из металлической основы (в зоне сколов).

ЭРМ измерения проводились на растровом электронно-ионном микроскопе Versa 3D при 30 кВ ускорении электронного пучка.

Измерения масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой производили на приборе Elan DRC-e с ПО Elan Version 3.4 Hotfix 1. Для калибровки измерений использовались стандартные образцы ICP-MS-68B-A-100 (highpuritystandards.com/SolA), ICP-MS-68B-B-100 (highpuritystandards.com/SolB) и стандартный раствор элементов MS-3 (highpuritystandards.com/3_A), которые суммарно содержат все стабильные металлические элементы, содержание которых интересовало исследователей. Общие описание процедур калибровки масс-спектрометра и обработки результатов приведены в статье (Ретивов и др., 2013, с. 67–73).

Отбор проб для МС-ИСП производился при помощи штихеля. Необходимое минимальное количество металла для приготовления анализируемого раствора – 2 мг. Подготовка проб к исследованиям МС-ИСП включала в себя их растворение в 3 мл азотной концентрированной кислоты. После полного растворения образца масса раствора доводилась до 25 г разведением в той же кислоте. Присутствие в образце растворимых соединений (загрязнений, покрытий и пр.) искажает реальную массу изучаемого

² Авторы выражают благодарность директору ГБУ РК Историко-археологический музей-заповедник «Неаполь скифский» Ю.П. Зайцеву за возможность работать с материалами.

мой металлической пробы, что может оказывать существенное влияние на итоговые данные МС-ИСП. Для исследования степени этого влияния отобранные образцы от СМ-1 и СМ-2 перед растворением проходили три варианта пробоподготовки:

1. Пробы 1.1 и 2.1 – не очищались.

2. Пробы 1.2 и 2.2 очищались по схеме 1: образцы очищались от коррозии выдержкой в растворе 10% трилона-Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), после которой остатки трилона-Б смывались промывкой образцов этаноловым спиртом. Трилон-Б, при постоянном контроле процесса очистки, растворяет практически все нерастворимые в воде продукты коррозии медных сплавов и не наносит вреда медному сплаву (Шемаханская, 2015, с. 176).

3. Пробы 1.3 и 2.3 очищались по схеме 2: образцы предварительно очищали скальпелем в среде высокочистого этанола, затем промывали этанолом. Надо отметить, что при такой схеме подготовки масса пробы могла уменьшаться из-за механической очистки.

Конская упряжь из клада с территории Белогорского р-на Республики Крым

Для оценки неоднородности распределения примесей в составе сплава и определения ее влияния на результаты измерений нами была проведена серия анализов блях из комплекта конской упряжи с применением интегральных и локальных методов. Подробный анализ элементного состава предметов из данного клада опубликован в отдельной работе (Лобода и др., 2018). С объектов не отбирались пробы, но их измерение

происходило параллельно с реставрационными работами, что позволило нам проанализировать как загрязненную, так и очищенную поверхность и сопоставить результаты. Очистка производилась в 10% растворе сульфаминовой кислоты с последующей интенсивной промывкой предметов в дистиллированной воде. После проведения измерений каждое изделие повторно очищалось от поверхностных загрязнений и консервировалось соединением Paraloid B72.

Интегральные рентгенофлуоресцентные измерения состава металла до очистки объектов выполнялись на лабораторном рентгеновском спектрометре Bruker S4 Pioneer. В данном приборе регистрация спектров осуществляется волно-дисперсионным детектором, источником излучения служит трубка с Rh анодом. При использовании спектрометра Bruker S4 Pioneer максимальный размер исследуемого объекта может составлять до 45 мм в диаметре, и ограничен размерами держателя образцов. Пучок засвечивает практически всю площадь держателя.

Точечный микроанализ (ЭРМ) состава металла различных изделий на очищенных изделиях производился на растровом электронном микроскопе Helios NanoLab 600i при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Результаты и обсуждение

Серпы из клада у с. Сосновая Маза. Локальные данные о составе СМ-1, полученные методом ЭРМ от разных областей предмета, представлены в таблице 1 и показывают наличие в измеряемом материале ряда химических элементов: Cu, Fe, Al, Si, S, K, Ca, C, O. Изученные области образца (рис.1: а-1, 2, 3, 4, 5) различа-

ются и по составу, и по содержанию элементов. Основной обнаруженный компонент сплава – медь, однако ее содержание в разных областях предмета изменяется от 43,0% до 99,5%. Количество железа в измерениях также колеблется от 0,5% до 3,5%. Мышьяк данным методом не обнаружен.

Результаты исследования состава СМ-1 методом МС-ИСП, также представленные в таблице 1, показывают наличие во всех пробах одних и тех же химических элементов (Cu, Fe, Ag, As, Ni, Co, Al, Zn, Rh, Sb, Pb), однако их содержание в пробах отличается. К примеру, содержание меди в пробе 1.1 – 88,59%; в 1.2 – 99,54%; в 1.3 – 95,10%. Вариативность содержания следовых примесей: количество железа в пробе 1.1 – 0,14%; в 1.2 – 0,16%; в 1.3 – 0,13%. Содержание мышьяка в пробе 1.1 – 0,16%; в 1.2 – 0,14%; в 1.3 – 0,15%. Существенная разница наблюдается и в общем содержании металла в изученных пробах: 1.1 – 89,03%, 1.2 – 99,97%, 1.3 – 95,54%.

В таблице 2 приведены результаты исследования элементного состава фрагмента серпа СМ-2. Общий ряд обнаруженных методом ЭРМ химических элементов составляют Cu, Fe, As, Ni, Al, Zn, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, O. Все измеренные области различаются наличием и содержанием данных элементов (рис. 1: б–1, 2, 3, 4). Процентное содержание основы сплава – меди в измеренных областях колеблется от 58,0% до 90,5%. Количество железа варьируется от 0,5% до 4,5%. Мышьяк обнаружен только в одной области измерений (1%).

Определенный методом МС-ИСП элементный состав показал для проб от СМ-2 более значимую вариативность, по сравнению с СМ-1, и пред-

ставлен в таблице 2. В пробе 2.1 обнаружено присутствие Cu, Fe, As, Ni, Co, Al, Zn, Sn, Rh, Sb, Pb, Na, Mg, V, Se, Ca. В пробе 2.2 к вышеперечисленным элементам добавился Cr. А в пробе 2.3 отсутствуют Mg, V, Se, Ca и Cr. Колебания содержания основного компонента сплава – меди в пробах меньше, чем в исследованиях ЭРМ: 2.1 – 93,52%; 2.2 – 98,62%; 2.3 – 96,00%. Количество обнаруженного железа в пробе 2.1 – 0,57%; в 2.2 – 0,65%; в 2.3 – 0,70%. Содержание мышьяка во всех пробах практически одинаковое: 0,099% ± 0,003%.

Таким образом, при сканировании поверхности неочищенных фрагментов СМ-1 и СМ-2 был обнаружен существенный разброс в концентрации железа: в СМ-1 – от 0,5 до 3,5%, а в СМ-2 – от 0,5 до 4,5%. Для более подробного изучения неоднородности сплавов этих изделий, нами были дополнительно исследованы распределение элементов в полированных областях (1 мм²) на сколе полотна каждого фрагмента серпа – (рис. 1: а–ш, б–ш; рис. 2: а–г). На РЭМ – изображении в основной массе металла (рис. 2: а–1) выделяются зоны более глубокого рельефа, пораженные коррозией (рис. 2: а–2). Представленные карты распределения химических элементов от заданной области показывают, что концентрация железа довольно равномерна в самом сплаве (основной металл – рис. 2: г–1), однако значительно возрастает в составе коррозионного слоя (корродированные участки – рис. 2: г–2). В свою очередь, между продуктами коррозии и основным металлом мы наблюдаем зону, обедненную железом, в которой возрастает концентрация кислорода (рис. 2: в–1). Вероятнее всего, это

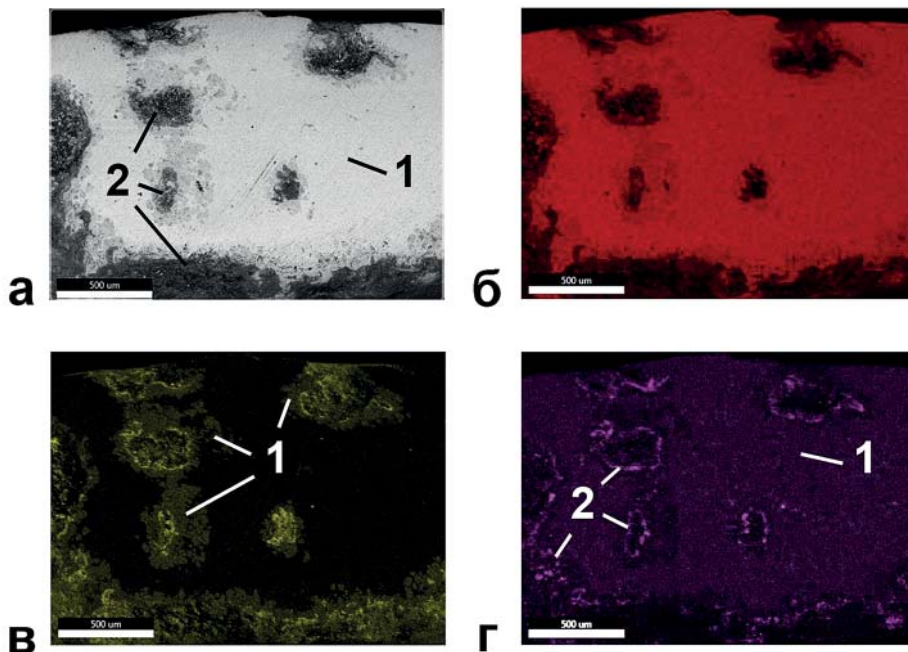


Рис. 2. а – РЭМ – изображение заполированной области на сколе СМ-2, полученное в обратно рассеянных электронах; а-1 – основной металл; а-2 – зоны коррозии; б-г – карты распределения элементов от выбранной области: б – меди; в – кислорода; в-1 – увеличение концентрации оксидов; г-1 – основной металл; г-2 – зоны коррозии.

Fig. 2. а – SEM – the image of a polished section on the cleaved SM-2, obtained in backscattered electrons; а-1 – the base metal; а-2 – corrosion zones; б-г – maps of the allocation of elements from the selected area: б – copper; в – oxygen; в-1 – increase in the concentration of oxides; г – iron; г-1 – the base metal; г-2 – corrosion zones.

слой оксидов – окись и закись меди (куприт).

Сравнение полученных результатов МС-ИСП исследований показывает, что в этом виде анализа крайне важна процедура пробоподготовки, выбранная исследователями. Образцы 1.1 и 2.1, очистка которых перед измерениями не производилась, имеют заметно более низкое содержание металла (суммарное содержание элементов составляло 89,03 и 94,52%, соответственно), чем очищенные пробы. Как уже было сказано выше, МС-ИСП дает абсолютные значения содержания элементов, приведенные к массе образца, а не к условным

100%. Сравнение общего содержания элементов в остальных пробах позволило заключить, что химико-механическая очистка скальпелем в среде высокочистого этанола (пробы 1.3 и 2.3) не удаляет полностью растворимые загрязнения (95,54 и 97,02%, соответственно). Наилучший результат показали пробы 1.2 и 2.2, которые очищались Трилоном-Б (99,97 и 99,72%, соответственно). При этом нужно отметить, что процентное содержание примесных элементов в составе проб, очищенных по разным схемам, остается сопоставимым. В первую очередь изменяется концентрация основного металла сплава, так как он составляет

определяющую часть массы образца и в большей степени уменьшается в процентном соотношении.

Таким образом, столь значительные колебания содержания железа в составе серпов, наблюдаемые электронной микроскопией, связаны с состоянием поверхности и приповерхностного слоя артефактов. При попадании в область измерения продуктов коррозии с повышенным содержанием соединений железа его общий процент этого элемента значительно возрастал (0,5 до 4,5% в СМ-2). В свою очередь, результаты МС-ИСП не показали повышения железа в составе неочищенной пробы, относительно очищенных образцов. Это связано с тем, что МС-ИСП – более интегральный метод по сравнению с ЭРМ. При измерении общей массы образца МС-ИСП слой коррозии составляет лишь незначительный общий процент, влияя, как уже было сказано, в основном на итоговое содержание металла (суммарное количество процентов) и, в первую очередь, на концентрацию основного металла сплава – меди.

Конская упряжь из клада на территории Белогорского р-на Республики Крым.

В таблице 3 приведены результаты анализов элементного состава трех блях из комплекта конской упряжи.

РФА-анализ двух блях – № 7 и № 8 показал наличие в спектре таких элементов, как Cu, Sn, As, Al, Si, P, Ca, Na, Cl, K, S. При этом обнаруженное количество меди в сплаве составило: № 7 – 66,5%; № 8 – 60,3%. Содержание олова: № 7 – 24,4%; № 8 – 27,6%. РФА-анализ бляхи № 34, в свою очередь, определил наличие не только Cu, Sn, P, Ca, Cl, K и S, но и

присутствие Pb, Ti и Sr. Основной состав сплава бляхи № 34 существенно отличался от двух других (№ 7 и № 8): меди – 24,9%, олова – 43,2%, свинца – 5,3%, кальция – 18%.

Измерения состава этих блях, выполненные методом ЭРМ в электронном микроскопе, также представлены в таблице 3. Измерения бляхи № 7 показали наличие Cu, Sn, As и Mg (рис. 1: в-1,2). При этом содержание основных элементов в двух соседних областях колебалось следующим образом: медь – 80,0% и 89,7%; олово – 11,7% и 7,8%; мышьяк – 7,3% и 2,5%. ЭРМ бляхи № 8 обнаружил Cu, Sn, As. помимо того, в одной области был обнаружен Ca, а в другой – Si (рис. 1: г-1, 2, 3). Колебания содержания основных компонентов сплава в измененных областях составили: медь – от 59,9% до 85,5%; олово – от 10,4% до 31,8%; мышьяк – 3,3% до 8,0%. Измерения данным методом бляхи № 34 в четырех зонах показали наличие во всех проанализированных областях следующих химических элементов – основных элементов сплава (Cu, Sn, As) и примесей (Pb, Si, P) (рис. 1: д-1, 2, 3, 4). Содержание компонентов колебалось в следующих пределах: медь – от 32,7% до 59,3%; олово – от 26,6% до 48,6%; мышьяк – от 1,2% до 9,4%; свинец – от 0,6% до 11,5%.

Оба представленных в таблице метода являются вариантами рентгенофлуоресцентного анализа, однако измерения, выполненные на рентгеновском спектрометре Bruker S4 Pioneer (РФА), дают информацию о составе сплава с большей поверхности и глубины объекта, чем электронная микроскопия (ЭРМ), которая, в свою очередь, показывает результаты локальных измерений в приповерх-

ностной области и позволяет проследить вариативность состава металла на разных участках изделия.

Сравнивая результаты, полученные разными методами, на бляхах № 7 и № 8, мы наблюдаем одинаковый набор элементов в составе образцов и, в тоже время, значительную разницу в содержании основных компонентов сплава – меди, олова и мышьяка. Эта разница столь велика, что эти результаты могли бы быть отнесены к разным подгруппам по типу сплава. В свою очередь, сопоставление РФА и ЭРМ результатов измерения бляхи № 34 показало не только разброс содержания компонентов сплава, но и разницу в самом составе – методом РФА в изделии не был обнаружен мышьяк, найденный ЭРМ.

Безусловно, такая разница в определяемых составах обусловлена как особенностями использованных методов, так полным отказом от очистки поверхности перед проведением РФА, т.е. некорректной пробоподготовкой. Вероятно, в случае бляхи № 34 флуоресцентное излучение мышьяка отсутствовало из-за достаточно мощного коррозионного слоя, свидетельством которого служит высокое содержание кальция (до 18,5%). Локальные измерения состава блях (ЭРМ), проведенные на очищенной поверхности, демонстрируют нам крайне высокую неоднородность сплава археологических объектов. Разброс содержания элементов в разных областях предметов доходит до ~20%: в бляхе № 8 (Sn от 10,4% до 31,8%), а в бляхе № 34 (Pb от 0,6% до 11,5%). Следовательно, при точечном измерении ЭРМ можно детектировать зоны высокой концен-

трации элементов или вовсе их не обнаружить.

Проведенные в данной работе исследования позволили сделать следующие выводы, относительно примененных в работе методов.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ в электронном микроскопе в силу локальности анализируемой области и сбора информации о составе с поверхностного и приповерхностного слоя предмета не подходит для проведения общего анализа элементного состава изделий, особенно покрытых коррозионными наслоениями. В то же время, изучение методами электронной микроскопии шлифов или очищенных областей на предмете позволяет получать информацию о структуре и строении определенных участков пробы, с помощью карт распределения химических элементов исследовать послойность приповерхностных образований на металле и многое другое. Помимо этого, к ЭРМ прибегают при наличии у исследователя образцов крайне малого размера, так как данный метод позволяет анализировать пробы, практически невидимые глазу.

Рентгенофлуоресцентный анализ с применением лабораторных рентгеновских спектрометров или синхротронных станций является одним из основных неразрушающих методов определения элементного состава металла. В данном случае акцент в измерениях делается именно на определение основных компонентов сплава и примесей. Качество и точность определения примесей зависит от индивидуальных характеристик используемого прибора. Наличие на поверхности продуктов коррозии и

Таблица 1

Элементный состав фрагмента серпа СМ-1.

СМ-1. Фрагмент серпа из кладя у с.Сосновая маза (Оп. А 307/59)																		
Масс-спектрометрия (вес.%)																		
	Cu	Fe	Ag	As	Ni	Co	Al	Zn	Rh	Sb	Pb	Si	S	Cl	K	Ca	C	Общее
1.1	88,590	0,139	0,001	0,159	0,126	0,012	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	-	-	-	-	-	-	89,034
1.2	99,540	0,157	0,001	0,142	0,112	0,013	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	-	-	-	-	-	-	99,973
1.3	95,100	0,132	0,001	0,145	0,139	0,017	0,001	0,004	0,001	0,002	0,002	-	-	-	-	-	-	95,544
Электронная микроскопия (вес.%)																		
	Cu	Fe	Ag	As	Ni	Co	Al	Zn	Rh	Sb	Pb	Si	S	Cl	K	Ca	C	O
ЭРМ 1	99,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ЭРМ 2	84,0	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	0,5	-	-	1,0	-	12,5
ЭРМ 3	55,5	1,0	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	8,0	1,0	-	-	4,5	-	26,5
ЭРМ 4	56,5	0,5	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	5,0	1,0	-	-	1,5	-	32,0
ЭРМ 5	43,0	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	1,0	31,5	19,0

Таблица 2

Элементный состав фрагмента серпа СМ-2

СМ-2. Фрагмент серпа из кладя у с.Сосновая маза (Оп. А 307/60)																							
Масс-спектрометрия (вес.%)																							
	Cu	Fe	As	Ni	Co	Al	Zn	Sn	Rh	Sb	Pb	Na	Mg	Cr	V	Se	Si	S	Cl	K	Ca	Общее	
2.1	93,524	0,575	0,096	0,176	0,032	0,003	0,004	0,003	0,001	0,002	0,002	0,016	0,002	-	0,032	0,023	-	-	-	-	-	0,025	94,516
2.2	98,623	0,652	0,102	0,185	0,037	0,004	0,003	0,003	0,001	0,002	0,002	0,000	0,001	0,001	0,043	0,024	-	-	-	-	-	0,037	99,720
2.3	96,000	0,697	0,101	0,168	0,039	0,001	0,005	0,003	0,001	0,003	0,002	0,004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97,024
Электронная микроскопия (вес.%)																							
	Cu	Fe	As	Ni	Co	Al	Zn	Sn	Rh	Sb	Pb	Na	Mg	Cr	V	Se	Si	S	Cl	K	Ca	O	
ЭРМ 1	90,5	1,0	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,5	0,5	-	1,0	5,0
ЭРМ 2	58,0	4,5	1,0	0,5	-	2,5	1,5	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	7,5	3,0	1,0	0,5	6,5	12,5
ЭРМ 3	84,5	0,5	-	-	-	0,5	1,0	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	1,0	-	0,5	-	0,5	10,5
ЭРМ 4	78,5	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	1,5	0,5	0,5	-	2,0	13,0

Таблица 3

Элементный состав блях из комплекта конской упряжки.

Бляха №7 (вес.%)																
Метод исследования	Cu	Sn	As	Pb	Al	Fe	Mg	Ni	Sr	Si	P	Ca	Na	Cl	K	S
Неочищенный																
РФА Bruker	66,5	24,4	2,1	-	0,1	-	-	-	-	0,9	1,0	0,8	2,1	0,9	0,8	0,2
Очищенный																
ЭРМ, тчк.1	80,0	11,7	7,3	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ЭРМ, тчк.2	89,7	7,8	2,5	-	-	-	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бляха №8 (вес.%)																
Метод исследования	Cu	Sn	As	Pb	Al	Fe	Mg	Ni	Sr	Si	P	Ca	Na	Cl	K	S
Неочищенный																
РФА Bruker	60,3	27,6	2,6	-	0,5	-	-	-	-	1,8	1,7	0,7	1,4	0,9	0,7	0,3
Очищенный																
ЭРМ, тчк.1	85,5	10,4	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-
ЭРМ, тчк.2	59,9	30,7	7,9	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-
ЭРМ, тчк.3	60,2	31,8	8,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бляха №34 (вес.%)																
Метод исследования	Cu	Sn	As	Pb	Al	Fe	Mg	Ti	Sr	Si	P	Ca	Na	Cl	K	S
Неочищенный																
РФА Bruker	24,9	43,2	-	5,3	-	-	-	0,5	0,3	-	1,6	18,5	-	0,3	2,9	0,5
Очищенный																
ЭРМ, тчк.1	59,3	26,6	1,2	11,5	-	-	-	-	-	0,9	0,5	-	-	-	-	-
ЭРМ, тчк.2	57,8	30,2	9,0	1,3	-	-	-	-	-	0,9	0,7	-	-	-	-	-
ЭРМ, тчк.3	32,7	42,9	1,2	0,6	-	-	-	-	-	1,3	0,6	-	-	-	-	-
ЭРМ, тчк.4	35,5	48,6	9,4	3,6	-	-	-	-	-	2,0	0,9	-	-	-	-	-

других загрязнений также может повлиять на качество результатов. Помимо того, нужно принимать во внимание, что этот метод чувствителен к существенным изменениям рельефа в исследуемой области.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой обладает крайне высокой чувствительностью к микро- и следовым примесям в металле. Несмотря на то, что с помощью МС-ИСП можно получить общие сведения об основных компонентах сплава, в первую очередь к ней следует обращаться для выявления мельчайших концентраций химических элементов в образце (10^{-3} – 10^{-9} масс. %). Подобная точность необходима, к примеру, для сопоставления изучаемых артефактов с рудными залежами или металлическими изделиями различных регионов, для которых известно содержание сопутствующих основному металлу следовых примесей. В данном методе крайне важен как процесс пробоотбора, так и вид пробоподготовки – присутствие на образце растворимых соединений в момент его взвешивания сильно влияет на получаемые результаты: в большинстве случаев, в процессе пробоподготовки

загрязнения полностью растворяются, но, в связи с тем, что они были включены в массу образца, их присутствие учитывается при обработке первичных данных о составе сплава, тем самым искажая общее детектируемое содержание металла в пробе. Помимо этого, в растворяемых загрязнениях на поверхности пробы могут содержаться тяжелые элементы, которые при разведении образца останутся в растворе и будут учтены в составе сплава.

Заключение

При существующем на сегодняшний день разнообразии методов анализа элементного состава археологических предметов от исследователя требуется тщательная разработка методологии исследования объекта, включающая в себя корректный выбор пробоподготовки и методов элементного анализа с учетом их возможностей и ограничений. Каждый из описанных в данной работе методов прекрасно справляется с кругом задач, находящихся в его компетенции, и может быть максимально эффективен при соответствии поставленным целям и задачам исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А. Элементы-примеси в оливинах медных металлургических шлаков бронзового века по данным LA-ICP-MS // Уральская минералогическая школа № 23 / Отв. ред. В.А. Коротеев. Екатеринбург: Альфа Принт, 2017. С. 29–33.
2. Васильев А.Л., Ковальчук М.В., Яцишина Е.Б. Исследование объектов культурного наследия методами электронной растровой микроскопии // Кристаллография. 2016. № 6, Т. 61. С. 845–857.
3. Вертман Е.Г. Масс-спектрометрический мультиэлементный анализ артефактов древнего бронзолитейного дендра и шаманской атрибутики Таймыра // Теория и практика археологических исследований. 2015. № 1. Т. 11. С. 94–112.
4. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М.: Мир, 1984. 303 с.
5. Зайков В.В., Филиппова К.А., Удачин В.Н., Зайкова Е.В., Рассомахин М.А., Крайнев Ю.Д. Сравнительный анализ состава золотой фольги из археологических па-

мятников Алтая, Урала, Подоныя (по данным ICP-MS и XRF) // Минералогия. 2016. № 2, С. 82–92.

6. Ковальчук М.В., Яцишина Е.Б., Благов А.Е., Терещенко Е.Ю., Просеков П.А., Дьякова Ю.А. Рентгеновские и синхротронные методы в исследовании объектов культурного наследия // Кристаллография. 2016, № 5. Т. 61. С. 686–690.

7. Лобода А.Ю., Антипенко А.В., Колобылина Н.Н., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б. Технология изготовления деталей конского снаряжения в предскифское время // Боспор Киммерийский и варварский мир в период античности и средневековья. Традиции и инновации. Боспорские чтения. Вып. XIX / Ред.-сост.: В.Н. Зинько, Е.А. Зинько. Симферополь, Керчь: Прондо, 2018. С. 268–274.

8. Лобода А.Ю., Колобылина Н.Н., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Терещенко Е.Ю., Шишлина Н.И., Яцишина Е.Б., Кашикаргов П.К. Комплексное исследование слоя «покрытия» наконечника копья из кургана 1 могильника у станции Новосвободная. // Кристаллография. 2018. № 2. Т. 63. С. 320–327.

9. Практическая электронная растровая микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. М.: Мир, 1978. 348 с.

10. Ретивов В.М., Котов Д.В., Волков П.А., Лобанова А.В., Лебедева Л.А., Красильщик В.З., Булатицкий К.К., Санду Р.А. Анализ кислот высокой чистоты методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Научно-технические технологии. 2013. Т. 14. № 3. С. 67–73.

11. Рындина Н.В., Енисосова Н.В., Сингх В.К. Естественнонаучные методы изучения древних металлических изделий в лабораториях кафедры археологии МГУ: достижения и перспективы // Исторические исследования. 2015. № 2. С. 292–315.

12. Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А. Перспективы исследования археологических предметов с помощью РФА-спектрометрии (на примере M4 TORNADO BRUKER, Германия) // Фотография. Изображение. Документ. 2013. Вып. 4. С. 80–87.

13. Тишкин А.А. Использование портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра при изучении древних и средневековых изделий из цветного металла с территории Большого Алтая // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Материалы Всероссийской молодежной научной школы. Миасс: Ин-т минералогии УрО РАН, 2015. С. 34–37

14. Тишкин А.А., Хаврин С.В. Использование рентгенофлуоресцентного анализа в археологических исследованиях // Теория и практика археологических исследований. 2006. Вып. 2. С. 74–85

15. Черных Е.Н. История древнейшей металлургии Восточной Европы / МИА. № 132. М.: Наука, 1966. 144 с.

16. Черных Е.Н., Луньков В.Ю. Методика рентгено-флуоресцентного анализа меди и бронз в лаборатории Института археологии // Аналитические исследования лаборатории естественнонаучных методов. Вып. 1 / Отв. ред. Е.Н. Черных. М.: ИА РАН, 2011. С. 78–83.

17. Шапкина Т.Б., Горский В.В. Состав патины и возможный механизм ее образования на уникальном памятнике - большом звенигородском колоколе // Художественное наследие. Хранение, исследование, реставрация / Ред. Е.С. Штейнер, В.Ф. Заостровцева. № 9 (39). М.: Искусство, 1984. С. 125–129.

18. Шемаханская М.С. Металлы и вещи. История. Свойства. Разрушение. Реставрация. М: Индрик. 2015. 288 с.

19. Gettens, R. J. The corrosion products of an ancient Chinese bronze // Journal of Chemical Education, 28, 1951, P. 67–71.

20. Hall M.E., Brimmer S.P., Li F.-H., Yablonsky L.T. O-ICP-MS and ICP-OES Studies of Gold from a Late Sarmatian Burial // Journal of archaeological science. Vol. 6, No. 25, 1998. P. 545–552.

21. <http://highpuritystandards.com/content/msds/multielement/ICP-MS-68B%20SolA.pdf>
22. <http://highpuritystandards.com/content/msds/multielement/ICP-MS-68B%20SolB.pdf>
23. https://highpuritystandards.com/content/msds/ICP-MS%20Multielement%20Standards/ICP-MSCS-PE3_A.pdf
24. Pillay A.E. Analysis of archaeological artefacts: PIXE, XRF or ICP-MS? // Journal of Radioanalytica and Nuclear Chemistry. 2001. Vol. 247, iss.3, P.593–595
25. Pollard M., Bray P., Chemical and Isotopic Studies of Ancient Metals. Archaeometallurgy in Global Perspective. Methods and Syntheses. New York. 2014. P. 217–238.
26. Young, M. L., Casadio, F., Marvin, J., Chase, W. T. And Dunand, D. C., An Ancient Chinese Bronze Fragment Re-Examined After 50 Years: Contributions From Modern And Traditional Techniques. // Archaeometry, 2010, № 52, P. 1015–1043.

Информация об авторах:

Лобода Анастасия Юрьевна, ведущий специалист, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия); lobodaau@mail.ru

Терещенко Елена Юрьевна, кандидат физико-математических наук, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия); старший научный сотрудник, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва, Россия); elenatereshchenko@yandex.ru

Антипенко Анна Витальевна, младший научный сотрудник. Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского (г. Симферополь, Россия); an.antipenko@yandex.ru

Ретивов Василий Михайлович, кандидат химических наук, заведующий центром, НИЦ «Курчатовский институт»-ИРЕА (г. Москва, Россия); vasilii_retivov@mail.ru

Пресняков Михаил Юрьевич, руководитель центра, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия); mpresniakov@gmail.com

Колобылина Наталья Николаевна, инженер-исследователь, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия); kolobyлина@gmail.com

Кондратьев Олег Алексеевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт», ведущий инженер, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва, Россия); edelier@mail.ru

Шишлина Наталья Ивановна, доктор исторических наук, заведующая отделом, Государственный исторический музей (г. Москва, Россия); nshishlina@mail.ru

Яцишина Екатерина Борисовна, кандидат философских наук, заместитель директора, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт», (г. Москва, Россия); yatsishina_eb@nrcki.ru

Кашкаров Павел Константинович, доктор физико-математических наук, помощник Президента, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия); kashkarov_pk@nrcki.ru

LOCAL AND INTEGRAL TECHNIQUES IN METAL COMPOSITIONAL ANALYSIS OF ARCHAEOLOGICAL OBJECTS WITH SURFACE CORROSION LAYERS AND SMALL SAMPLE QUANTITIES

A.Yu. Loboda, E.Yu. Tereshchenko, A.V. Antipenko, V.M. Retivov,
M.Yu. Presniakov, N.N. Kolobyлина, O.A. Kondratiev,
N.I. Shishlina, E.B. Yatsishina, P.K. Kashkarov

The paper presents the difference of three varied methods which have been used to analyze archaeological metals: X-ray fluorescence analysis – XRF (X-ray spectrometer), energy dispersive X-Ray microanalysis – EDAX (electron microscopy), and inductively coupled plasma mass spectrometry (MS-ICP). Illustrative examples of different measurements are two fragments of sickles from the hoard near the village of Sosnovaya Maza and three plates of horse harness from the treasure from the territory of the Republic of Crimea. The analysis of the results reveals the importance of formulation an individual methodology for analysis and the process of sample preparation for each measured object.

Keywords: archaeology, hoard near the village of Sosnovaya Maza, details of horse equipment, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, mass spectrometry with inductive plasma.

REFERENCES

1. Ankushev, M. N., Artem'ev, D. A., Blinov, I. A. 2017. In Koroteev, V. A. (ed.). *Ural'skaya mineralogicheskaya shkola (Ural Mineralogical School)* 23. Ekaterinburg: "Al'fa Print" Publ., 29–33 (in Russian).
2. Vasil'ev, A. L., Koval'chuk, M. V., Yatsishina, E. B. 2016. In *Kristallografiya (Crystallography Reports)* 6(61). 845–857 (in Russian).
3. Vertman, E. G. 2015. In *Teoriia i praktika arkhelogicheskikh issledovaniy (Theory and Practice of Archaeological Research)* 1(11). 94–112 (in Russian).
4. Gouldsteyn, Dzh., N'yuberi, D., Echlin, P., Dzhoy, D., Fiori, Ch., Lifshin, E. 1984. *Rastrovaya elektronnaya mikroskopiya i rentgenovskiy mikroanaliz (Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis)*. Moscow: "Mir" Publ. (in Russian).
5. Zaykov, V. V., Filippova, K. A., Udachin, V. N., Zaykova, E. V., Rassomakhin, M. A., Kraynev, Yu. D. 2016. In *Mineralogiya (Mineralogy)* 2. 82–92 (in Russian).
6. Koval'chuk, M. V., Yatsishina, E. B., Blagov, A. E., Tereshhenko, E. Yu., Prosekov, P. A., D'yakova, Yu. A. 2016. In *Kristallografiya (Crystallography Reports)* 5(61). 686–690 (in Russian).
7. Loboda, A. Yu., Antipenko, A. V., Kolobyлина, N. N., Tereshhenko, E. Yu., Yatsishina, E. B. 2018. In Zin'ko, V. N., Zin'ko, E. A. (eds.). *Bospor Kimmeriyskiy i varvarskiy mir v period antichnosti i srednevekov'ya. Traditsii i innovatsii. Bosporskie chteniya (Cimmerian Bosporus and the World of Barbarians in Antiquity and the Middle Ages. Traditions and innovations. Bosporan Readings)* XIX. Simferopol, Kerch: "Prondo" Publ, 268–274 (in Russian).
8. Loboda, A. Yu., Kolobyлина, N. N., Veligzhanin, A. A., Zubavichus, Ya. V., Tereshhenko, E. Yu., Shishlina, N. I., Yatsishina, E. B., Kashkarov, P. K. 2018. In *Kristallografiya (Crystallography Reports)* 2(63). 320–327 (in Russian).
9. In Gouldsteyn, Dzh., Yakovits, Kh. (eds.). 1978. *Prakticheskaya elektronnaya rastrovaya mikroskopiya (Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis)*. Moscow: "Mir" Publ. (in Russian).

The study was fulfilled under partial support of RFBR grant OFI-M 17-29- 04176 and the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment FSRC «Crystallography and Photonics» RAS.

10. Retivov, V. M., Kotov, D. V., Volkov, P. A., Lobanova, A. V., Lebedeva, L. A., Krasil'shnik, V. Z., Bulatitskiy, K. K., Sandu, R. A. 2013. In *Naukoemkie tekhnologii (Modern High Technologies)* 14(3). 67–73 (in Russian).
11. Ryndina, N. V., Eniosova, N. V., Singkh, V. K. 2015. In *Istoricheskie issledovaniya (History Studies)* 2. 292–315 (in Russian).
12. Saprykina, I. A., Pel'gunova, L. A. 2013. In *Fotografiya. Izobrazhenie. Dokument (Photography. Imaging. Document)* 4. 80–87 (in Russian).
13. Tishkin, A. A. 2015. In *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya – 2015. Nauchnoe izdanie. Materialy Vserossiiskoi molodezhnoi nauchnoi shkoly (Geoarchaeology and Archaeological mineralogy - 2015. Scientific Publication. Proceedings of the All-Russian Youth Scientific School)*. Miass: Institute of Mineralogy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34–37 (in Russian).
14. Tishkin, A. A., Khavrin, S. V. 2006. In *Teoriya i praktika arkheologicheskikh issledovaniy (Theory and Practice of Archaeological Research)* 2. 74–85 (in Russian).
15. Chernykh, E. N. 1966. *Istoriya drevneishei metallurgii Vostochnoi Evropy (History of the Ancient Metallurgy in Eastern Europe)*. Materialy i issledovaniya po arkheologii SSSR (Materials and Research in the USSR Archaeology) 132. Moscow: "Nauka" Publ. (in Russian).
16. Chernykh, E. N., Lun'kov, V. Yu. 2011. In Chernykh, E. N. (ed.). *Analiticheskie issledovaniya laboratorii estestvennonauchnykh metodov (Analytical Studies of the Laboratory of the Natural Science Methods)* 1. Moscow: Institute of Archaeology, Russian Academy of Sciences, 78–83 (in Russian).
17. Shashkina, T. B., Gorskiy, V. V. 1984. In Shteyner, E. S., Zaostrov'tseva, V. F. (eds.). *Khudozhestvennoe nasledie. Khranenie, issledovanie, restavratsiya (Artistic Heritage. Storage, Research and Restoration)* 9 (39). Moscow: "Iskusstvo" Publ., 125–129 (in Russian).
18. Shemakhanskaya, M. S. 2015. *Metally i veshhi. Istoriya. Svoystva. Razrushenie. Restavratsiya (Metals and Articles. History. Properties. Destruction. Restoration)*. Moscow: "Indrik" Publ. (in Russian).
19. Gettens, R. J. 1951. In *Journal of Chemical Education*, 28, 67–71.
20. Hall, M. E., Brimmer, S. P., Li, F.-H., Yablonsky, L. T. 1998. In *Journal of archaeological science*. Vol. 6, No. 25, 545–552.
21. <http://highpuritystandards.com/content/msds/multielement/ICP-MS-68B%20SolA.pdf>
22. <http://highpuritystandards.com/content/msds/multielement/ICP-MS-68B%20SolB.pdf>
23. https://highpuritystandards.com/content/msds/ICP-MS%20Multielement%20Standards/ICP-MSCS-PE3_A.pdf
24. Pillay A.E. 2001. In *Journal of Radioanalytica and Nuclear Chemistry*. Vol. 247, iss.3, 593–595
25. Pollard, M., Bray, P. 2014. In *Archaeometallurgy in Global Perspective. Methods and Syntheses*. New York. 217–238
26. Young, M. L., Casadio, F., Marvin, J., Chase, W. T. And Dunand, D. C. 2010. In *Archaeometry*, 52, 1015–1043.

About the Authors:

Loboda Anastasiya Yu. National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; lobodaau@mail.ru

Tereshhenko Elena Yu. Candidate of Physical and Mathematical Sciences, National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; Federal Research Center "Crystallography and Photonics". Leninsky Prospect, 59, Moscow, 119333, Russian Federation; elenatereschenko@yandex.ru

Antipenko Anna V. V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Vernadskogo Pr., 4, Simferopol, 295007, Crimea, Russian Federation; an.antipenko@yandex.ru

Retivov Vasilii M. Candidate of Chemical Sciences, National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; vasilii_retivov@mail.ru

Presnyakov Mikhail Yu. National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; mpresniakov@gmail.com

Kolobylna Natal'ya N. National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; kolobylna@gmail.com

Kondrat'ev Oleg A. National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; FNITs «Kristallografiya i fotonika» RAN (g. Moskva, Rossiya); edelier@mail.ru

Shishlina Natal'ya I. Doctor of Historical Sciences, State Historical Museum. Red Sq., 1, Moscow, 109012, Russian Federation; nshishlina@mail.ru

Yatsishina Ekaterina B. Candidate of Philosophy. National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; yatsishina_eb@nrcki.ru

Kashkarov Pavel K. Doctor of Physical and Mathematical Sciences, National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; kashkarov_pk@nrcki.ru

Статья поступила в номер 01.10.2018 г.