

Сокровища сарматских вождей (Материалы раскопок Филипповских курганов) / под. ред. Л.Т.Яблонского. Оренбург: Димур, 2008. 143 с.

Яблонский Л.Т. Золото сарматских вождей. Элитный некрополь Филипповка 1 (по материалам раскопок 2004–2009 гг.). Каталог коллекции. Книга 1. М.: ИА РАН, 2013. 231 с.

Шемаханская М.С., Яблонский Л.Т. Парадный меч из царского кургана в Филипповке I // Труды III (XIX) Всероссийского археологического съезда. Великий Новгород – Старая Русса. Т. I. СПб-М-Великий Новгород, 2011. С. 404–405.

Яблонский Л.Т. Золото ранних кочевников Южного Приуралья как исторический источник (по материалам могильника Филипповка 1) // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Мисс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 81–84.

Блинов И.А.¹, Таиров А.Д.², Юминов А.М.¹

¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

² – Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, blinov@mineralogy.ru

Влияние способа чистки бронзовых изделий на результаты анализа РФА (на примере поясных обоев из кургана 5 могильника Кичигино I в Южном Зауралье)

Медные сплавы имеют изменчивый состав, в качестве легирующих компонентов добавляют Sn, As, Pb, Zn, реже Sb, Bi, Ag. На протяжении различных эпох на территории Южного Урала происходила смена легирующих компонентов [Виноградов и др., 2013]. Легирующие компоненты – важный ключ в понимании знаний древних металлургов касательно свойств металлов. Однако, многие археологические артефакты имеют высокую культурную и музейную ценность и их можно анализировать только неразрушающими методами, среди которых наибольшую популярность в последнее время приобретает рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [Таиров и др., 2014; Блинов и др., 2015 и др.]. Преимуществом данного метода является его портативность и возможность определения широкого спектра элементов (тяжелее Ti). Особенностью метода является то, что анализируется лишь поверхность предметов, из-за чего технологическое покрытие (лужение), оксидная пленка или же патина мешают проведению анализа и(или) оказывают большее влияние на его результат, искажая данные о составе металла. Кроме того, изделие должно полностью закрывать окно анализатора прибора и ровно располагаться перед ним, т.е. иметь слабый рельеф.

Немаловажно то, что часто в коллекциях представлены артефакты как патинированные, так и измененные различными методами реставрации. Известно, что при окислении бронз, происходит изменение приповерхностных частей металла. С одной стороны, может наблюдаться накопление некоторых элементов в виде оксидов Sn. С другой стороны, возможен переход в растворимое состояние и вынос из изделия Cu [Перельман, 1989; Зайков, 2011]. Нередко бывает, что при толстом слое патины проводить количественный анализ изделий из бронзы невозможно. Для выявления истинного состава металла необходима очистка их от патины, которую не всегда возможно провести. Кроме того, часто в археологических коллекциях встречаются предметы уже отреставрированные различными методами. Помимо всего, возникает вопрос и о сопоставимости результатов анализа патинированных и реставрированных предметов.

Для выявления влияния различных методов реставрации на результаты анализа состава металла была проведена данная работа. Нам представилась возможность анализа бронзовых поясных обоев из погребения 1 кургана 5 могильника Кичигино I [Таиров, Бо-

талов, 2010]. В поясном наборе были представлены следующие предметы: пряжка ременная и две обоймы патинированные, остальные предметы на момент исследований уже были отреставрированы – 3 обоймы, очищенные механически и 4 – очищенные с помощью 10 % раствора трилона Б.

Внешне характер патины на всех предметах был одинаков она образовывала тонкий блестящий слой от темно-серого до черного цвета. При механической чистке металлической щеткой по всей поверхности предметов металл приобрел более светлый оттенок, но первичный металл не был вскрыт. Реставрация трилоном Б привела к тому, что изделия приобрели красноватый цвет с белесыми разводами. Со всех фрагментов сделано по 12 анализов. Исследования проводились на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе Innov X α 400, режим Process Analytical, время экспозиции 30 с, чувствительность составляет 0.10.3 %.

По химическому составу все фрагменты имеют сходный состав. Средний состав патинированных изделий (мас. %) (и их стандартное отклонение) Cu 37.2 (11.1), Sn 42.4 (7.3), Pb 8.1 (3.6), Fe 4.6 (1.2). В одной поясной обойме отмечаются примеси As 1.0 мас. % и Bi 0.4 мас. % (табл.).

Изделия, подвергнутые механической чистке, характеризуются следующим средним составом (мас. %) (с соответствующими стандартными отклонениями): Cu 27.5 (7.3), Sn 50.1 (4.1), Pb 11.5 (3.5), Fe 4.3 (1.0). В 2 изделиях отмечаются примеси As 1.11.2 мас. % и Bi 0.4 мас. %.

Предметы, реставрированные трилоном Б, отвечают следующему среднему составу (мас. %) (со стандартными отклонениями) Cu 37.4 (6.3), Sn 49.4 (7.2), Pb 4.0 (1.0), Fe 1.2 (0.4). В 3 изделиях из четырех обнаружена примесь As с содержаниями 0.41.2 мас. %, среднее 0.7 мас. %, стандартное отклонение 0.3. Bi не выявлен.

Таким образом, различные методы чистки по-разному влияют на результаты исследования состава бронзовых изделий методом РФА. Вместе с тем, механическая чистка и чистка трилоном Б может влиять на результаты анализа Pb и Bi в сторону завышения (ме-

Таблица

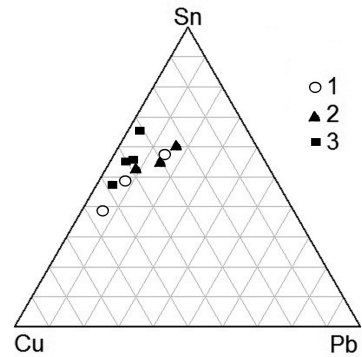
Результаты исследования состава фрагментов пояса (мас. %)

№ п.п.	Fe	Cu	As	Sn	Pb	Bi	Сумма	n	Номер изделия	Тип изделия/тип чистки
1	3.2	49.0	-	34.3	5.2	-	91.8	2	НТУ-ГИК 29/03	пряжка ременная/п
2	5.7	24.4	1.0	50.4	12.7	0.4	94.2	2	НТУ-ГИК 29/02	обойма поясная/п
3	5.0	38.1	-	42.3	6.4	-	91.8	2	НТУ-ГИК 29/01	обойма поясная/п
4	5.4	26.5	1.2	47.4	12.5	0.4	92.9	1	НТУ-ГИК 21	обойма поясная/м
5	3.3	34.9	-	47.7	7.9	-	93.8	2	НТУ-ГИК 20	обойма поясная одинарная/м
6	4.7	20.7	1.1	53.8	14.7	0.4	94.9	2	НТУ-ГИК 19	обойма однорядная/м
7	1.3	34.5	-	49.8	5.2	-	90.9	1	НТУ-ГИК 24(?)	обойма поясная двойная/т-Б
8	1.4	38.6	0.4	52.9	4.3	-	97.6	1	НТУ-ГИК 23	обойма поясная одинарная/т-Б
9	1.4	42.9	1.0	42.6	3.7	-	91.5	2	НТУ-ГИК 22	обойма поясная одинарная/т-Б
10	0.5	28.4	0.5	59.1	3.0	-	91.6	1	НТУ-ГИК 48	обойма поясная одинарная/т-Б

Примечания: прочерки ниже предела обнаружения; n количество анализов; реставрация: п – патинированная, м – механическая чистка, т-Б – обработка трилоном Б.

Рис. Соотношение основных компонентов во фрагментах поясной обоймы.

1 – патинированные изделия; 2 – изделия с механической чисткой; 3 – чистка с трилоном Б.



ханическая чистка) или занижения (чистка трилоном Б), что может быть связано с разным характером удаления верхнего слоя. При окислении некоторые элементы (Cu, отчасти As) могут образовывать растворимые соединения и в этом виде частично выноситься. Для других элементов (Sn, в меньшей степени, Pb) образование водорастворимых соединений при приповерхностном окислении не характерно. Таким образом, при окислении (патинировании) происходит уменьшение концентраций одних элементов (Cu) и накопление других (Sn). При механической чистке верхний, наиболее дифференцированный, слой снимается, и результаты анализа приближаются к первичному металлу. трилон Б не является окислителем и не взаимодействует с металлами, находящимися в нулевой степени окисления, поэтому при чистке трилоном Б происходит растворение окисленных соединений металлов. Таким образом, растворяется патина, состоящая как из кислотных соединений Cu, Pb, а также оксидов Sn.

Соотношения основных компонентов близки и образуют одну область (рис.). По результатам измерений, в патинированных предметах содержания олова 42 мас. %, а в очищенных 49,50 %. В предметах, очищенных трилоном Б, содержания Pb и Fe ниже, чем в патинированных или очищенных механически. Также замечено, что в патинированных и механически очищенных предметах наблюдается совместное присутствие As и Vi. В то же самое время в предметах, очищенных трилоном Б, выявляется только As без Vi.

Такие различия могут быть связаны как с особенностями первичного металла, так и с его вторичными изменениями.

Проведенная работа показала качественный состав бронз, из которых изготовлены предметы обоймы. Металл представлен свинцово-оловянной бронзой. Однако, различия в результатах анализов могут быть обусловлены характером патинообразования с наличием внешней, обогащенной медью каймы, сформировавшейся за счет выноса растворимых солей меди. Для однозначной оценки нужна целенаправленная методическая работа с использованием более крупной выборки и двукратного анализа – до и после реставрации.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (№ 17-31-01086) и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание 33.5494.2017/БЧ).

Литература

Блинов И.А., Анкушев М.Н., Виноградов Н.Б., Юминов А.М. Геохимические особенности металлургических шлаков и руд укрепленного поселения бронзового века Устье (Южное Зауралье) // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 128–136.

Виноградов Н.Б., Дегтярева А.Д., Кузьминых С.В. Металлургия и металлообработка в жизни обитателей укрепленного поселения Устье 1 // Вестник археологии, антропологии и этнографии, 2013. № 3 (22). С. 430.

Зайков В.В., Зайкова Е.В., Таиров А.Д. Значение исследований по поведению олова и меди при окислении древних бронз для технологической археологии // Шестые Берсовские чтения: Сборник статей Всероссийской археологической научно-практической конференции. Екатеринбург: Издательство КВАДРАТ, 2011. С. 125–129.

Перельман А.И. Геохимия: Учеб. для геол. спец вузов. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.

Таиров А.Д., Бейсенов А.З., Блинов И.А. Российско-Казахстанское сотрудничество при изучении древних золотых изделий // Геоархеология и археологическая минералогия 2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 65–69.

Таиров А.Д., Боталов С.Г. Погребение сакского времени могильника Кичигино I в Южном Зауралье // Археология и палеоантропология евразийских степей и сопредельных территорий / Отв. ред. М.М. Герасимова, В.Ю. Малашев, М.Г. Мошкова. М.: ТАУС, 2010. С. 339–354.

В.В. Зайков^{1,2}, И.А. Блинов¹, Е.В. Зайкова¹

¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

² – Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе
zaykov@mineralogy.ru

Минералого-геохимические исследования золотых изделий из элитных курганов Южного Приуралья

Авторы исследовали состав золотых изделий из археологических памятников на территории Оренбуржья и Западного Казахстана. На протяжении 200 км вдоль левобережья Урала в раннем железном веке было возведено несколько элитных курганов (рис. 1). Первым в начале XX в. был исследован Покровский курган И.А. Кастанье. Затем всемирную известность получили золотые изделия элитных могильников Филипповка 1 и Филипповка 2 (Пшеничнюк, 2003, с. 9–12; Яблонский, 2008, с. 17–32). Археологические раскопки на курганном комплексе Кырык-Оба начались в 2001 г. сотрудниками Института археологии НАН РК и с 2002 г. проводятся Западно-Казахстанским областным центром истории и археологии. Этим же центром в 2013 г. был исследован курган Таксай № 6 с богатым золотым инвентарем (Лукпанова, 2014, с. 167–160).

Исследование состава изделий курганов Филипповских и Таксай проведено в Институте минералогии УрО РАН рентгенофлуоресцентным методом (портативный анализатор INNOV-X α-4000, аналитик И.А. Блинов). По особенностям состава артефактов выделены три типа золота, которые в большинстве случаев характеризуются следующими содержаниями (мас. %): самородное (соответствует золоту природных месторождений: Au 96–60, Ag 4–36, Cu менее 2), легированное (Au+Ag менее 96, Cu более 2), рафинированное (Au+Ag+Cu более 97). Состав золота из россыпей получен на рентгеноспектральном микроанализаторе (РЭММА-202М, аналитик В.А. Котляров). Таблицы составов золотых изделий опубликованы в работе [Зайков и др., 2016].

Могильник Филипповка I. В кургане № 1 найдены многочисленные золотые нашивные бляшки. Золото имеет состав (мас. %): Au 93–95, Ag 3, Cu 1–2 [Блинов и др., 2014а, с. 84–92] и содержит микровключения платиноидов, размер которых варьирует от нескольких до 100 мкм. По соотношению атомов Os, Ru, Ir в кристаллохимических формулах выделяются: 1) осмий рутениево-иридиевый и иридиево-рутениевый; 2) рутений иридиево-осмиевый и осмиево-иридиевый; 3) иридий рутениево-осмиевый.