

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ
В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 543.427.34

МИКРОЗОНДОВЫЙ АНАЛИЗ (SEM-EDX) АРТЕФАКТОВ
ИЗ ПАМЯТНИКОВ БРОНЗОВОГО–РАННЕГО ЖЕЛЕЗНОГО ВЕКА
СЕВЕРНОГО ПРИЧЕРНОМОРЬЯ

© 2023 г. М. А. Кулькова^{1,*}, М. Т. Кашуба^{1,2}, А. М. Кульков^{1,3},
М. Н. Ветрова^{1,3}, М. А. Стрельцов¹

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

²Институт истории материальной культуры РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kulkova@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принята к публикации 18.04.2023 г.

Рассмотрено применение метода микронзондового анализа (SEM-EDX) для определения минералогического состава различных артефактов, таких как изделия из металла, керамика, белая паста для инкрустации, шлаки, из памятников Сахарна Маре, Глинжень II-Ла Шанц, Хаджиллар, Тарасова Балка позднего бронзового–раннего железного века, расположенных в Северном Причерноморье. На основе химического состава и ассоциации минералов исследования позволили выявить возможные источники сырья, температуру и условия плавки для некоторых изделий из железа и шлаков, а также технологические особенности изготовления глиняной посуды и белой пасты.

DOI: 10.56304/S1992722323050102

ВВЕДЕНИЕ

Основная проблема, стоящая перед исследователями, заключается в сохранности и целостности археологических находок при их изучении естественно-научными методами. Многие аналитические методы, которые могут быть использованы для определения химического состава артефактов, являются разрушающими и могут испортить внешний облик предмета материальной культуры, произведения искусства или даже уничтожить его. В связи с этим применение современных прецизионных неразрушающих методов решает эту проблему. Эти методы, так же как и все остальные, имеют свои особенности, ограничения и области применения. Один из таких методов, который начинает широко использоваться в археологии, – микронзондовый анализ (SEM-EDX), или метод сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Этот метод позволяет решать ряд вопросов, касающихся химического и минерального составов материалов в точке, на уровне микротекстуры образца. Например, с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDX) был изучен химический состав настенного покрытия комплекса Альгамбра периода Насридов XIV в. (1238–1492 гг.) в Гранаде, Испания [1]. В ходе исследования была получена важная информация о распределении

второстепенных минеральных фаз, размере и форме минеральных зерен, а также микротекстурных и структурных характеристиках покрытия. Было установлено, что связующий раствор и наполнитель содержат кальцит, а также встречаются включения зерен кварца (~10–100 мкм) и более мелкие частицы, представленные доломитом (<10–50 мкм). В виде редких игольчатых кристаллов присутствуют иллит, гематит и рутил. Эта поверхность штукатурки была покрыта тонкими слоями свинцового сурика белого цвета, на который был нанесен слой на основе киновари ярко-красного цвета с включениями зерен кварца. Определение такой микронзондовой слоистости возможно только благодаря SEM-EDX-анализу.

Другой пример использования метода SEM-EDX – установление технологии железопроизводства в XVI–XVIII веках на острове Ибика, Испания [2]. При исследованиях шлаков количественным спектральным анализом не было выявлено различий между шлаками, полученными в процессе выплавки и в результатековки. Методом SEM-EDX была установлена разница между содержанием железа в шлаках, которая дала возможность отличить шлак, образовавшийся на дне кузнечного горна, от шлака, который подвергсяковке.

Исследование глазури на поверхности керамических изделий методом SEM-EDX [3] показа-

ло, что основным компонентом образца глиняного сосуда является кремнезем, а покрытие состоит из свинцовой глазури. Мельчайшие пузырьки внутри глазури изменяют ее прозрачность. Зеленая глазурь толщиной ~70 мкм характеризуется наличием CuO , придающего ей зеленую окраску, а также высоким содержанием SiO_2 , PbO и Al_2O_3 . Кристаллы в форме иголок, обнаруженные в этом образце, представляют собой кристаллиты, состоящие из силикатов ряда $(\text{Pb}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$. Они являются новообразованиями свинцово-калиевых полевых шпатов, которые расположены в переходном слое и сформировались при взаимодействии глиняной матрицы и глазури на поверхности раздела в результате диффузии элементов при обжиге. Оксид свинца реагирует с кварцем, образуя силикат свинца, плавящийся при температуре около 700°C , после чего начинается диффузия атомов элементов из глазури в глиняное тело и наоборот. Толщина этого кристаллического слоя может увеличиваться с повышением температуры обжига, а также в зависимости от количества и размера кристаллитов, кристаллизация которых зависит от временных и температурных параметров процесса обжига, от скорости охлаждения и от первоначального состава глазури и матрицы. Поверхность раздела кристаллитов в образцах очень тонкая (5–15 мкм), а граница раздела $\text{K}-\text{Pb}$ имеет игольчатые включения. Желтый цвет придают ионы Fe^{3+} оксида железа (Fe_2O_3), образующиеся в окислительной атмосфере. Синяя глазурь состоит из SiO_2 , Al_2O_3 , PbO , K_2O и CaO . Кристаллиты, присутствующие в межслоевой поверхности, представлены алюмосиликатами натрия и свинца (полевых $\text{Na}-\text{Pb}$ -шпатов), вместо калия в зеленой глазури. Кроме того, результаты SEM-EDX показывают более высокое содержание CoO и ZnO . CoO дает интенсивную синюю окраску, в то время как ZnO может быть добавлен для замутнения глазури.

В Северном Причерноморье из раскопок археологических памятников позднего бронзового–раннего железного века и из музейных коллекций были отобраны различные артефакты: чернолощенная керамика с инкрустацией белой пастой, одни из ранних для этой территории изделия из железа, металлургические шлаки. Все они были проанализированы методом SEM-EDX.

МЕТОДЫ

Применение метода SEM-EDX для изучения изделий из железа и металлургических шлаков дало наиболее важные и значимые результаты. Изделий из железа, относящихся к раннему периоду железного века, сохранилось не много. Один из факторов отсутствия материалов и плохой сохранности предметов из железа – это сильная коррозия, которой подвержены артефакты в про-

цессе нахождения в почве. Многие изделия разрушены в результате этих процессов. Большинство изделий представляют сейчас ценные музейные экспонаты, поэтому для исследований можно было отобрать только кусочки железа маленьких размеров. Для изучения с помощью SEM-EDX-анализа можно использовать фрагменты размером 1–5 мм. Для музейных коллекций это является важным фактором, так как небольшое количество откалываемого образца не приводит к видимому разрушению экспоната. В некоторых случаях была возможность анализировать только коррозионное, измененное железо с поверхности предмета.

Комплексные исследования были проведены для разных категорий изделий. Изучены железные предметы карпато-дунайской (галыштаттской) железоделательной традиции – на памятнике Сахарна Маре (XI–X века до н.э.), расположенном в среднем течении Днестра [4]. Проанализированы фрагменты от трех железных ножей. Отметим, что это одни из самых ранних экземпляров железных предметов, найденных на территории Северного Причерноморья, и редкие образцы железных артефактов, сохранившихся на памятнике.

Фрагменты шлаков анализа SEM-EDX-методом взяты из памятника Тарасова Балка, расположенного в Закубанье. Памятник относится к восточноевропейской железоделательной традиции и датируется раннескифским временем (VII–VI века до н.э.). На памятнике был обнаружен богатый комплекс медных и железных изделий, а также образцы железных шлаков [5].

Проанализирован SEM-EDX-методом небольшой фрагмент бронзовой накладки деревянной чаши из могилы белозерской культуры. В погребении 3 кургана 1 Хаджиллар в Нижнем Поднестровье помимо этого изделия обнаружены биметаллический (бронза/железо) черешковый кинжал с параллельными лезвиями, золотое височное кольцо, глиняная лошенная чаша и костяной трехлопастный наконечник стрелы [6].

Также были исследованы разнообразные глиняные чернолощенные сосуды, инкрустированные белой пастой. Они найдены на лесостепных поселениях и в погребениях, а также в степных раннекочевнических погребениях Северного Причерноморья. Все сосуды принадлежат разным археологическим культурам и относятся к X–первой половине VII века до н.э. [7]. Исследования химического и минералогического составов керамического теста, а также белой пасты, которой инкрустированы сосуды, из поселений в бассейне Среднего Днестра (Сахарна Маре, Глинжень II-Ла Шанц, Шолдэнешть I) и в бассейне Среднего Поднепровья (Жаботин) были проведены методом SEM-EDX [8].

Принцип микронзондового анализа основан на вторичном рентгеновском излучении, образующемся в результате электронных переходов в атомах элементов при попадании на образец пучка электронов (электронный зонд). Метод требует ровной поверхности образца, которая должна быть отполирована и очищена, неровности приводят к нетипичному рассеиванию рентгеновских лучей и значительным ошибкам в определении концентрации элементов. Для того чтобы на поверхности образца не накапливался заряд, на него напыляют тонкую токопроводящую пленку, обычно углерод или золото.

Небольшие кусочки образцов из железа (2–3 мм) запрессовали в эпоксидную смолу и заполировали, после чего протравили 10%-ным раствором азотной кислоты в этаноле. Белую пасту соскоблили из канавок на поверхности сосуда и также запрессовали в эпоксидную шайбу. Это дает возможность лучше определить микроморфологию поверхности [9]. Поверхности образцов шлака заполировали, сверху нанесли углеродное напыление. Для образцов керамики были изготовлены ППШ (шлифы без покровного стекла, залитые специальной смолой). Для анализа использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N в сочетании с микроанализатором EDX (AzTecEnergy 350) (РЦ “Геомодель” Научного парка СПбГУ), позволяющим проводить качественный/количественный химический анализ элементов с использованием энергии пучка 20 кэВ, тока пучка 500 пА и 10 эВ для получения энергии спектра для точного анализа. Для построения геохимических карт использовался ток пучка 1 нА.

Для идентификации минералов в керамике и белой пасте использовали расчетную формулу “SEM Petrology Atlas”. Формулы минералов рассчитывали с помощью кислородного и катионного методов [10]. Индекс кристалличности (CI) [11] гидроксиапатита рассчитывали по отношению $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, для того чтобы отличить апатит из литологических отложений от включений биогенного костного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [12]. Для сравнения использовали костный образец, для гидроксилапатита которого был рассчитан индекс кристалличности $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.405$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Железные ножи из памятника Сахарна Марс

В образце 44-4 (рис. 1а) по данным SEM-EDX-исследования установлено, что матрица светло-серого цвета состоит из чистого железа (Fe) без примесей других элементов. В ней наблюдаются отдельные включения минеральных образований темно-серого цвета. По составу были определены включения зерен минералов: Fe-оливин – фая-

лит $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$, перистые включения светло-серого цвета, представленные оксидами железа – гетитом и магнетитом с примесями Mn и Ti. Состав фаялита является близким к стехиометрическому с характерными примесями Mn и Mg.

Общая структура и минералогия сплава образца 144-1 (рис. 1б) по показателям близка к образцу 44-4. По данным SEM-EDX основная матрица образца представлена чистым железом, также встречаются зерна силикатов (плагиоклаза) и оксидов железа – гетита, магнетита.

Образец 65-1 (рис. 1в) представляет собой железо более коррозионное и менее хорошего качества. Матрица образца состоит из оксидов железа, представленных в основном гематитом Fe_2O_3 с примесями Si, P, Ca, K.

Фрагменты железных шлаков

Исследованы фрагменты шлаков различного цвета (рис. 2), найденные на памятнике Тарасова Балка раннескифского времени (VII–VI века до н.э.).

Фрагмент шлака черного цвета с включениями серого – образец БД-31 (рис. 2а), сложен вытянутыми скелетными кристаллами фаялита-кирштейнита CaFeSiO_4 , дендритами железа (вюститом), отдельными зернами чистого железа, в подчиненном количестве присутствует лейцит, минерал группы пироксенов – эссенейит $\text{CaFe}^{3+}(\text{AlSiO}_6)$, кальцит. Кристаллы оливина-форстерита содержат MgO от 0.85 до 3.9 мас. %, вытянутые, длина индивидов 250–500 мкм. Оксиды железа образуют скелетные кристаллы 100–250 мкм в длину с примесью SiO_2 0.48–8.96 мас. %. Эссенейит представлен игольчатыми кристалликами, расположенными между зерен оливина. Лейцит заполняет полости и формирует прожилки в образце.

Кусочек шлака коричневатого-красного цвета – образец БД-37 (рис. 2б), сложен сростками карбонатных минералов, кварца и кали-натровыми полевыми шпатами. Зерна полевого шпата представлены остроугольными обломками размером от 10 до 100 мкм. Кали-натровые полевые шпаты представлены чистым альбитом, калиевым полевым шпатом и изоморфной смесью ортоклаза KAlSi_3O_8 и альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Акцессорная минерализация включает в себя циркон (с изоморфной примесью гафния), минералы группы оливина (кирштейнит), вюстит, апатит, рутил, оксиды железа и монацит.

Кусочек шлака красновато-серого цвета с темными включениями – образец БД-35 (рис. 2в), имеет зональное строение. Центральная часть сложена сростками оксидов железа с силикатами, далее идет оторочка из минералов группы оливина (фаялита и кирштейнита), полости которой заполнены алюмосиликатом калия, скорее всего лейци-

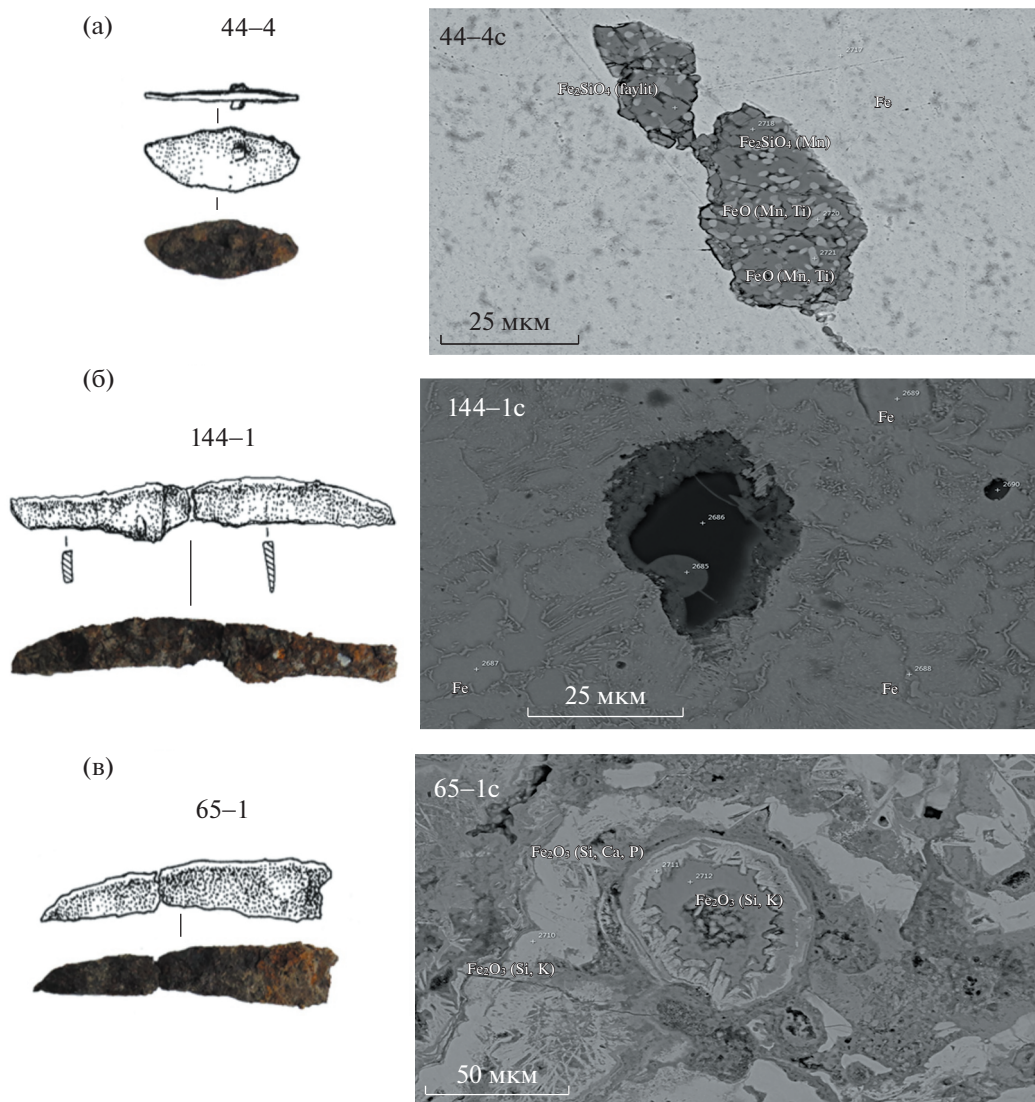


Рис. 1. Образцы железных ножей из памятника Сахарна Маре и SEM-EDX-анализ поверхности образцов 44-4 (а), 144-1 (б), 65-1 (в) [4].

том. Полости имеют размер от 10 до 500 мкм. В краевой части образца находится зона со структурой древесного угля, нацело замещенная оксидами железа. Центральная часть сложена срастаниями оксидов железа с оливинами. Оливин-форстерит содержат MgO от 1.24 до 3.74 мас. %. Акцессорные минералы представлены самородной медью и касситеритом. Оксиды железа содержат включения оксидов хрома.

Бронзовая накладка на деревянной чаше

SEM-EDX-методом установлен точный химический состав бронзовой накладки (образец FA11248) на деревянной чаше из погребения Хаджиллар (рис. 3, 4).

Химический состав образца в пяти точках поверхности (%) (рис. 4): 1 – O (45.98), Cu (44.87), Sn (7.68); 2 – O (37.33), Cu (47.44), Sn (3.29), Bi (5.98%), Cl (5.96); 3 – Cu (66.64), S (31.28), Ag (1.26); 4 – Ag (66.86), Cl (26.95), Al (5.28); 5 – Ag (99.67).

Глиняные чернолощенные сосуды, инкрустированные белой пастой

Методом SEM-EDX исследован фрагмент глиняного чернолощенного сосуда 3 из коллекции Глинжень II-Ла Шанц, относящийся к культуре Басарабь-Шолдэнешть (VIII–первая половина VII века до н.э.) [13]. Минералого-геохимический состав включает в себя смектитовые глины, глауконит, титаномагнетит, рутил, кварц, хромит, цельзиан-барит, кальцит. Геохимические карты

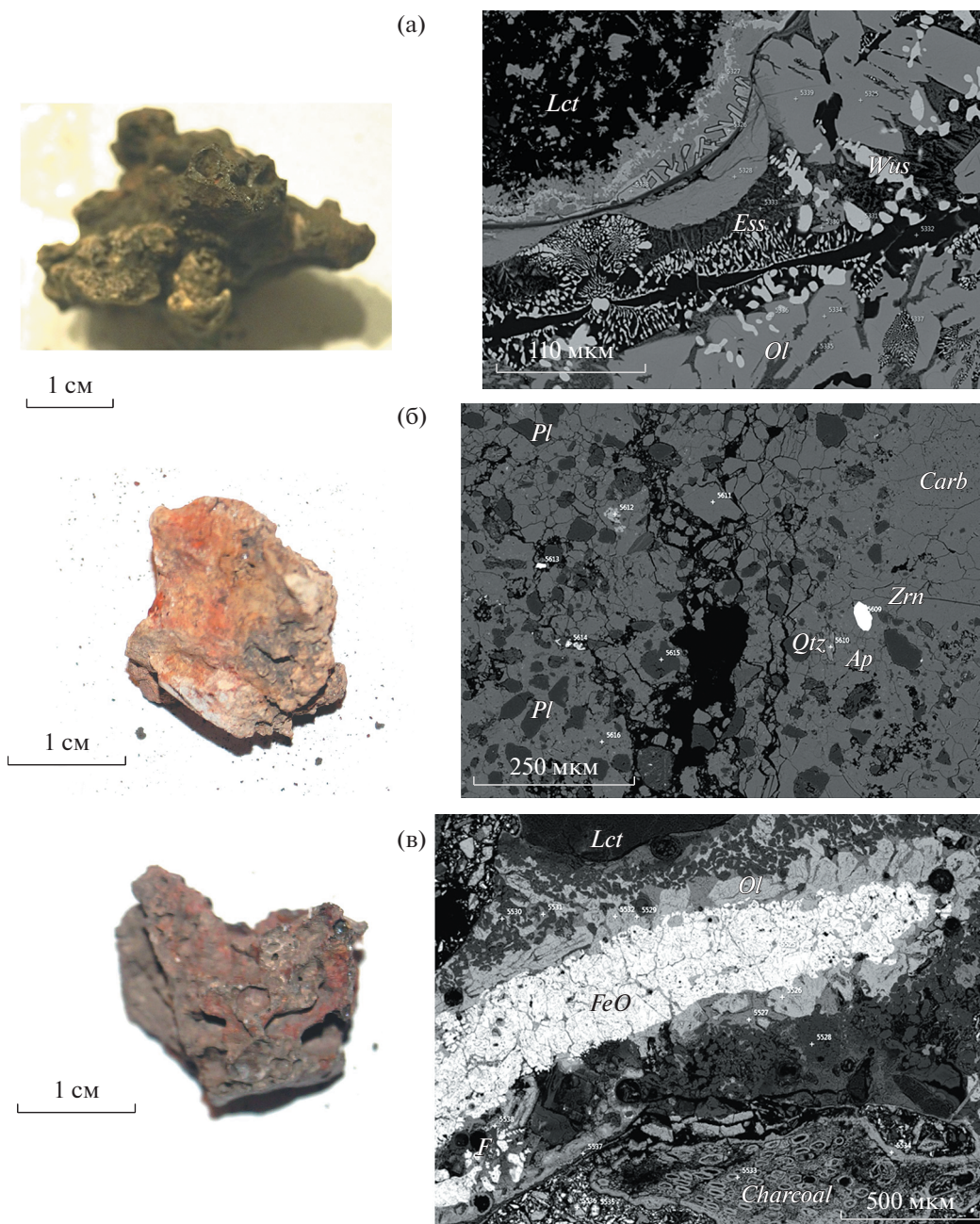


Рис. 2. Образцы шлаков из памятника Тарасова Балка и SEM-EDX-анализ образцов БД-31 (а), БД-37 (б), БД-35 (в) [4]. Минералы: лейцит (Lct), эссенейт (Ess), вустит (Wus), оливин (Ol), плагиоклаз (Pl), карбонаты (Carb), циркон (Zrn), апатит (Ap), кварц (Qtz). Уголь (Charcoal).

были построены по поверхности аншлифа керамического фрагмента. Карты распределения отдельных элементов и многослойная геохимическая карта показывают распределение разных минеральных фаз, из которых состоит глиняное тесто (рис. 5).

Исследования белой пасты методом SEM-EDX, которой инкрустированы сосуды, обнаруженные на поселении Сахарна Маре культуры

Козия-Сахарна (X–IX века до н.э.), позволили определить ее минеральный состав. Белая паста наносилась на прочерченную поверхность глиняного сосуда, так что она заполняла углубления, образующие орнамент. Паста на поверхности сосудов культуры Козия-Сахарна состоит из хлорит-сметитовой глины с примесью кварца и апатита. Кроме кварца и апатита в других рецептурах, изученных на других сосудах этой группы, могли использоваться кальцит и апатит или смек-

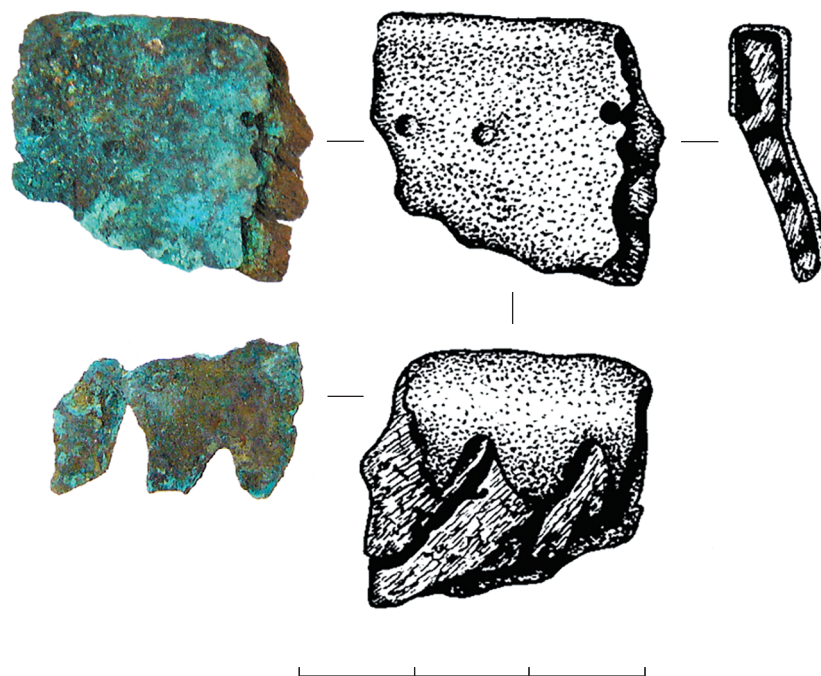


Рис. 3. Бронзовая накладка на деревянной чаше из погребения Хаджиллар (образец FA11248).

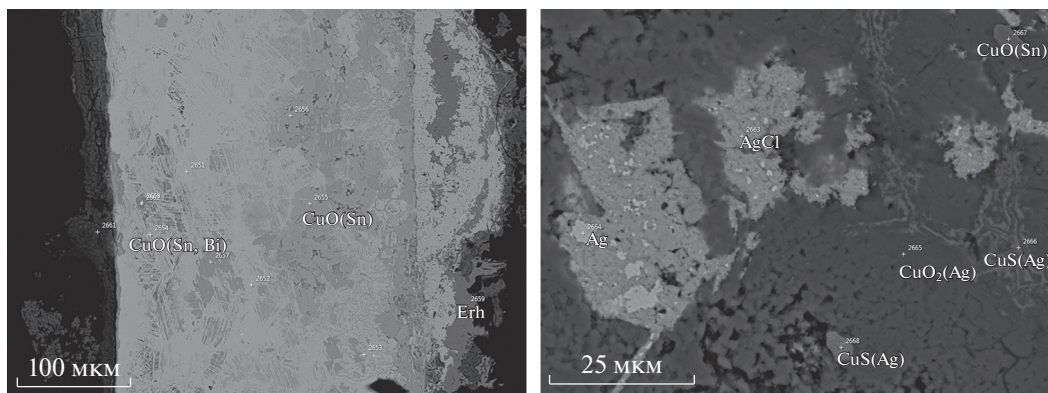


Рис. 4. SEM-EDX-анализ поверхности бронзовой накладки.

тит и хлоритовая глина без примесей. Апатит входит в состав костной муки, которая перемешивалась с глиной, и представляет собой очень однородный композит [8]. Из глиняного теста сосуда в пасту попадают тяжелые акцессорные минералы, такие как хромит-магнетит и титанит, а также встречаются отдельные зерна ортоклаза и плагиоклаза.

На фрагменте керамики 10, найденном на памятнике Глинжень II-Ла Шанц, относящемся к культуре Басарабь-Шолдэнешть (VIII—первая половина VII века до н.э.) [13], зафиксирована белая паста, в состав которой входят хлоритовая, смектитовая/бейделлитовая глина с включениями акцессорных минералов, таких как кварц, оксиды железа, циркон, алмадин, мусковит, мо-

нацит и гадолинит (рис. 6а). Часть этих минералов могла попасть в пасту из глиняного теста сосуда, а такие минералы, как кварц, кальцит и измельченная кость (гидроксилапатит), были добавлены как компоненты пасты. Образец также содержал высокотемпературные силикатные минералы кальция, такие как волластонит, андезин и актинолит. Интересно, что вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и волластонит зафиксированы на границе между пастой и поверхностью сосуда. Вивианит в этом случае может возникнуть в результате реакции между апатитом и Fe-оксидами. В углублениях на сосудах, заполненных белой пастой, в потоке обратных электронов четко прослеживаются нанокристаллы гидроксилапатита (рис. 6а).

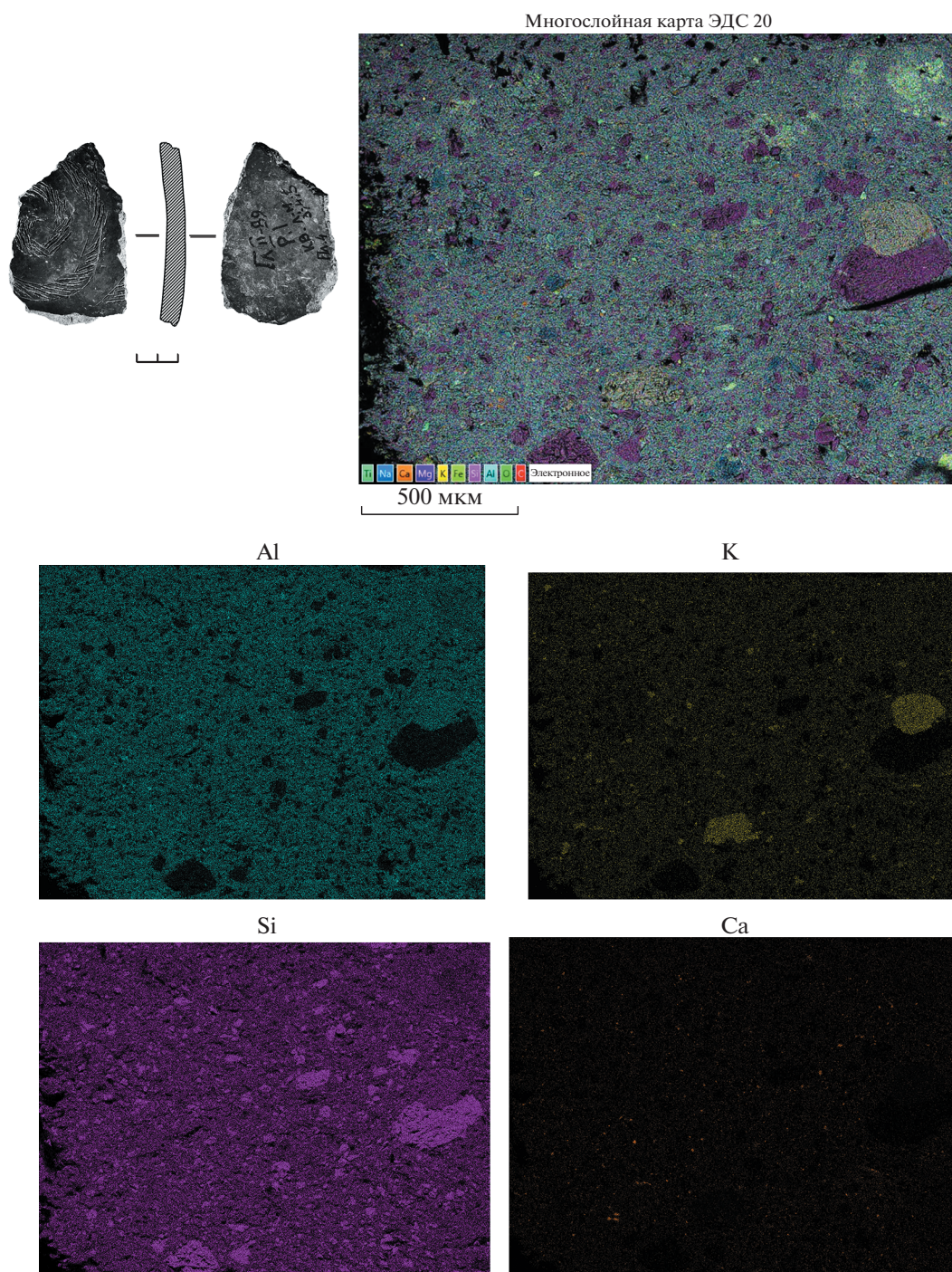


Рис. 5. Геохимические карты распределения отдельных элементов и многослойная геохимическая карта, построенные по поверхности среза керамического черепка 3 из памятника Глинжень II-Ла Шанц.

Белая паста, обнаруженная на фрагменте сосуда (образец 440) из поселения Жаботин (первая половина VIII века до н.э.), также содержит высокотемпературные силикаты кальция. В состав пасты входит смесь кальцита, волластонита и смектита, встречаются акцессорные минералы: хромит, магнетит, циркон, оксиды титана и алла-

нит-ортит $(Ca, Ce)_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$ с преобладанием Ce (34.15%). SEM-изображение показывает, что основная масса состоит из нанокристаллов волластонита длиной ~10 мкм, расположенных в гомогенной матрице пасты (рис. 6б).

Другая рецептура пасты определена для образца 451 фрагмента чернолощенной керамики, най-

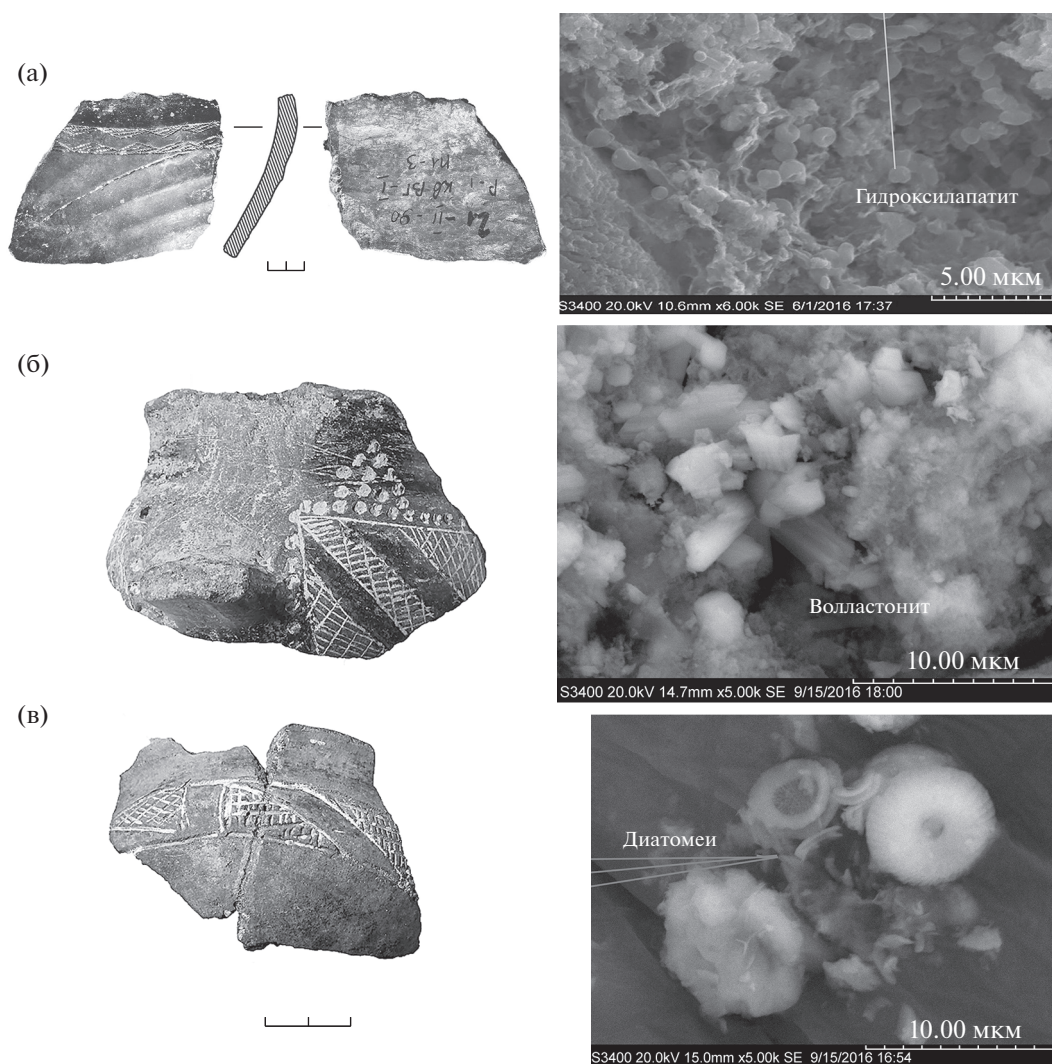


Рис. 6. SEM-изображения включений в составе белой пасты для инкрустации: а – нанокристаллы гидроксилатапата в образце белой пасты (№ 10) из поселения Глинжень II-Ла Шанц; б – кристаллы волластонита в образце белой пасты (№ 440) из поселения Жаботин; в – диатомей в образце белой пасты (№ 451) из поселения Жаботин [8].

денного на поселении Жаботин. Основным минералом, входящим в состав этой пасты, является эпидот, не характерный для глиняной матрицы сосуда. В пасте также присутствуют хлорит, смектит и пироксен. Внутри белой пасты обнаружены остатки панцирей диатомовых водорослей, рассеянных в матрице кристаллов эпидота (рис. 6в).

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования артефактов из памятников позднего бронзового–раннего железного века Северного Причерноморья методом SEM-EDX дают новую информацию, при помощи которой можно выявить некоторые минералогические-геохимические характеристики образцов, позволяющие установить технологию изготовле-

ния, температуру и условия плавки/обжига, возможные источники сырья.

При изучении одних из самых ранних железных изделий – ножей из поселения Сахарна Маре раннего железного века (X–IX века до н.э.) – установлено, что два из них (44-4 и 144-1) изготовлены по одинаковой технологии. Матрица кричного железа состоит из чистого без примесей металлического железа, в котором встречаются зерна фаялита, оксидов железа (гетит, магнетит) с примесью титана, марганца. Включения Fe-оливина – фаялита $Fe_2(SiO_4)$ образуются при плавлении окисленных железных руд при температуре 1100–1200°C. В данном образце оксиды железа с примесями Mn и Ti могут являться индикаторами определения типа железорудных месторождений. Такая геохимическая ассоциация, а также ново-

образование оливина при плавке могут свидетельствовать об использовании магнетит-ильменитовых руд, которые выплавлялись при высоких температурах, ~1100–1200°C [14]. Присутствие магнетита также является индикатором нестабильной атмосферы внутри печи и указывает на доступ кислорода и неполный процесс восстановления железа [15], что отражает еще несовершенную технологию выплавки железа. Третий образец железного ножа (65-1) отличается по технологии изготовления от первых двух. В основном матрица этого образца состоит из гематита с примесями фосфора, кремния, кальция и калия. Возможным источником сырья для этого изделия были озерно-болотные или пойменные лимонитовые (оолитовые) руды. Их использование для изготовления кричного железа не требует такой высокой температуры плавления, как в первом случае, и может проходить при $T = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$. Таким образом, найденные на памятнике Сахарна-Маре железные ножи изготавливались по двум разным технологиям с использованием разных типов рудного вещества и, вероятно, с использованием разных конструкций горнов.

Металлургические шлаки, образованные в процессе железопроизводства, обнаруженные на памятнике Тарасова Балка, относятся к более позднему, раннескифскому времени (VII–VI века до н.э.). В этот период технология производства железа была более разработанной по сравнению с ранним периодом. Например, были обнаружены шлаки, в минеральный состав которых входят скелетные кристаллы фаялита-кирштейнита с прорастающими дендритами вюстита. В образце также присутствуют высокотемпературные силикаты, такие как эсейнит, в виде игольчатых кристаллов, формирующихся между зернами оливина, и лейцит, который заполняет полости. На основании минералогического состава шлака можно заключить, что выплавка происходила при температурах около 1100–1200°C. В качестве флюса использовалась добавка карбоната, что привело к появлению Са-пироксена, оливина-кирштейнита, который образуется в результате высокотемпературного синтеза. Кирштейнит обычно встречается в металлургических шлаках, формирование которых происходило в восстановительных условиях с высокими концентрациями СаО при высоких температурах [15]. Другой тип шлака представляет собой сростки минералов калий-натровых полевых шпатов, карбонатных минералов, кварца и аксессуарных минералов: циркона, апатита, рутила, оксидов железа, монацита. Также встречаются дендриты вюстита. Представленная минерализация характерна для кислых магматических пород (гранит-риолитового, гранодиоритового составов). Основным рудным минералом в данном случае являлся магнетит. Выплавка проходила в восстановительных условиях в печи при высоких

температурах (1100–1200°C) в присутствии флюса (карбонатов). Охлаждение быстрое, о чем свидетельствует наличие дендритовых кристаллов вюстита. Третий тип шлака имеет зональное строение, представленное в центральной части оксидами железа, вокруг которого формируются минералы группы оливина (фаялит и кирштейнит), полости заполнены лейцитом. Встречаются аксессуарные минералы самородной меди и касситерита. В краевой части выделяется участок структуры древесного угля, замещенного оксидами железа с примесью оксидов хрома. Представленная минерализация наиболее характерна для контактово-метасоматических пород. Обжиг проходил в восстановительных условиях при высокой температуре (1200–1300°C) во внутренней части печи, об этом свидетельствуют серый цвет образца и остатки древесного угля, замещенные оксидами железа [16, 17]. Отмечается медленный характер охлаждения. В качестве руды, вероятно, использовались магнетитовые руды. Кирштейнит, возможно, образовался при избыточном содержании кальцита, который использовался как флюс.

Исследование бронзовой накладки на деревянной чаше из погребения Хаджиллар (XIV–XII век до н.э.) белозерской культуры показало, что она состоит из оловянной бронзы, содержащей висмут в качестве примеси. Вероятно, для бронзового сплава использовались сульфид меди (ковеллин) и оксид олова (касситерит). На поверхности бронзового изделия была нанесена инкрустация 100%-ным серебром. После захоронения и длительного нахождения чаши в могиле серебро частично подверглось изменениям с образованием хлорида серебра – кераргирита (AgCl), обычно формирующегося в почвах жаркого и сухого климата [18], встречаются также вторичные хлориды меди. Источниками сырья для изготовления бронз могли быть медно-сульфидные месторождения, связанные с гидротермальными проявлениями, ближайшие выходы которых отмечаются в Чивчинских горах юго-восточной части Карпат [19].

Исследование чернолощеного глиняного сосуда из городища Глинжень II-Ла Шанц культуры Басарабь-Шолдэнешть (VIII–первая половина VII века до н.э.) дало возможность определить минеральный состав глиняного теста, из которого изготовлен сосуд. Сосуд изготовлен из смектитовых глин, в которые в качестве аксессуарных минералов входят глауконит, титаномагнетит, рутил, кварц, хромит, цельзиан-барит, кальцит. С помощью изучения аксессуарных минералов, присутствующих в составе керамики, можно определить источники сырья, использовавшиеся для изготовления керамики. Сравнение этих данных с минеральным составом глиняных выходов отложений позволило предположить, что сосуд был изготовлен в другом месте и принесен на городище [8, 13].

Анализ белой пасты, использовавшейся для инкрустации чернолощеной керамики культур Козия-Сахарна (X–IX век до н.э.) и Басарабь-Шолданешть (VIII–первой половины VII века до н.э.), показал, что для инкрустации сосудов культуры Козия-Сахарна использовалась более простая рецептура белой пасты, в состав которой входит хлорит-смектитовая глина с добавками кальция, кварца, апатита. На более позднем этапе, в VIII–первой половине VII века до н.э., отмечается более сложная рецептура приготовления пасты. В качестве сырья для приготовления белой пасты использовались кварц, кальцит и измельченная кость. Скорее всего пасту обжигали при 900–1000°C в течение некоторого времени, после чего измельчали в порошок и смешивали с органикой (например, жиром). В другой рецептуре использовались глины, богатые аморфным гидратированным кремнеземом в виде диатомовых водорослей. Термическая обработка при температуре около 900°C в течение длительного времени приводит к повреждению и разрушению скелетных структур диатомовых водорослей. Одним из процессов синтеза эпидота могла быть реакция взаимодействия глин, обогащенных диатомеями, с хлоритом при высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании исследований неразрушающим методом SEM-EDX можно решить различные задачи по изучению разных типов артефактов:

– установить технологию изготовления железных и бронзовых предметов и возможные источники сырья, использовавшегося для их изготовления;

– минералого-геохимические характеристики шлаков позволяют определить разные типы шлаков, сформировавшихся при разных условиях выплавки. Например, можно отличить шлаки, которые сформировались во внутренней части горна в восстановительных условиях при высоких температурах (1200–1300°C) и при быстром охлаждении, от шлаков, которые сформировались при более низких температурах (1100–1200°C) в поддоне печи или за пределами печи. Применение флюса, в качестве которого использовались карбонаты, приводило к уменьшению температуры плавления. Минералого-геохимический состав шлаков также позволяет предположить источники железной руды для выплавки железа;

– анализ состава глиняного текста и белой пасты, использовавшейся для инкрустации поверхности сосуда, позволяет определить технологические особенности их изготовления и рецептуру. На основании проведенных исследований выявлены процесс усложнения рецептуры пасты и применение более совершенных технологиче-

ских приемов, связанных с прогрессом в развитии железопроизводства с применением закрытых горнов и высоких температур.

Достоинствами метода SEM-EDX является возможность использования очень небольших по размеру образцов, что является ценным при исследованиях археологических предметов. Ограничением метода является то, что для реконструкции таких параметров образцов, как пористость, внутренняя структура, распределение минеральных и органических макропримесей, необходимы другие методы исследования. Комплексные исследования в сочетании с такими методами, как металлография, петрография, микротомография, рентгенофазовый анализ, позволяют выйти на новый уровень изучения археологических древностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-18-00065, <https://rscf.ru/project/22-18-00065/>) “Культурно-исторические процессы и палеосреда в позднем бронзовом–раннем железном веке Северо-Западного Причерноморья: междисциплинарный подход” в РГПУ им. А.И. Герцена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cardell C., Guerra I., Sánchez-Navas A.* // *Microscopy Today*. 2009. V. 17 (04). P. 28. <https://doi.org/10.1017/S1551929509000042>
2. *Gimeno Adelantado J.V., Ferrer Eres M.A., Valle Algarra F.M. et al.* // *Anal Bioanal Chem*. 2003. V. 375. P. 1161. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1781-9>
3. *Ricci G.* // *Archaeometric Studies of Historical Ceramic / Tesi di Dottorato di Giulia Ricci, matricola 956083*. 2016. P. 203.
4. *Kulkova M.A., Kashuba M.T., Kulkov A.M. et al.* // *Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences / Eds. Ankusheva N. et al. Springer, Cham, 2022*. P. 11. https://doi.org/10.1007/978-3-030-86040-0_2
5. *Рябкова Т.В.* // *Археология без границ: коллекции, проблемы, решения. Труды Государственного Эрмитажа. Т. LXXVII. СПб.: Изд-во Гос. Эрмитажа, 2015. С. 359.*
6. *Каушуба М.Т., Агульников С.М., Кулькова М.А.* // *Радиоуглерод в археологии и палеоэкологии: прошлое, настоящее, будущее. Матер. междунар. конф., посвященной 80-летию с. н. с. ИИМК РАН, канд. хим. наук Ганны Ивановны Зайцевой / Отв. ред. Бузова Н.Д. и др. СПб.: ИИМК РАН, РГПУ, Самара: СГСПУ/ООО Порто-принт, 2020. С. 40. <https://doi.org/10.31600/978-5-91867-213-6-40-41>*
7. *Kaiser E., Kashuba M., Gavrylyuk N. et al.* // *Dataset of the Volkswagen Fond Project № 90 216 “Early mounted nomads and their vessels. Ceramic analysis project aimed at supporting the reconstruction of socio-economic conditions in mobile populations north of the*

- Black Sea between 1100 and 600 BC". 2019. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3521608>
8. *Kulkova M., Kashuba M., Gavrylyuk N. et al.* // *Archaeometry*. 2020. V. 62. P. 917. <https://doi.org/10.1111/arcm.12567>
 9. *Маликов Ю.И.* Подготовка препаратов для анализов на микрозонде. Методические рекомендации. Новосибирск: Изд. ИГИГ СОАН СССР, 1983. 36 с.
 10. *Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г.* Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2014. 132 с.
 11. *Person A., Bocherens H., Mariotti A. et al.* // *Palaeogeography. Palaeoclimate. Palaeoecology*. 1996. V. 126. P. 135.
 12. *Mkukuma L.D., Skakle J.M.S., Gibson I.R. et al.* // *Calcified Tissue Int.* 2004. V. 75. P. 32.
 13. *Kulkova M.A., Kashuba M.T., Kulkov A.M. et al.* // *Heritage*. 2021. V. 4. P. 2853. <https://doi.org/10.3390/heritage4040160>
 14. *Török B., Kovács Á.* // *Mater. Sci. Forum*. 2010. V. 649. P. 455.
 15. *Di Bella M., Nero C., Aleo Chiovaro M.* // *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*. 2018. V. 18 (2). P. 127.
 16. *de Barros Ph.L., Ples L., Frame L.D. et al.* // *Archaeological Research in Africa*. 2020. V. 55 (1). P. 3.
 17. *Veldhuijzen H.A., Rehren T.* // *Metals and mines: studies in archaeometallurgy* / Eds. Susan La Niece et al. London: Archetype Publications in association with the British Museum, 2007. P. 189.
 18. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2007. С. 720.
 19. Очерки по геологии Советских Карпат... Вып. 1, Труды Карпатской экспедиции МГУ и Закарпатской экспедиции Киевского геологического треста / Отв. редактор Славин В.И. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 227.