

УДК 543.423.1

ОПТИКО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БРОНЗОВЫХ АРТЕФАКТОВ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Р. П. Колмыков

OPTICAL EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF BRONZE ARTIFACTS FOUND IN KEMEROVO REGION

R. P. Kolmykov

Публикация подготовлена в рамках поддержанного РФФИ научного проекта № 15-06-02325 А.

В работе исследован элементный состав десяти артефактов одного из археологических памятников Кемеровской области с помощью метода оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Сведения об элементном составе археологических находок позволят археологам определить временной интервал истории, в котором были созданы эти артефакты, технологию их производства, сырьевой источник.

The paper discusses the element composition of 10 artifacts, discovered at an archaeological site in Kemerovo Region, investigated by the method of inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The information about the element composition of archaeological finds allows archaeologists to determine the time interval of the history in which the artifacts were created, the technology and the raw material source.

Ключевые слова: ОЭС ИСП, археология, бронза.

Keywords: ICP-OES, archaeology, bronze.

Введение

Методы аналитической химии применяются для изучения археологических находок с целью получения информации об укладе древнего общества (быта, ремесла, военного дела). Публикации, посвященные данной тематике, немногочисленны. В работе [1] изучается химический состав древних румынских монет. Римским оружейным изделиям посвящена работа [2]. Работа [3] является обзором по исследованию римских бронзовых артефактов различными физико-химическими методами. В работах [4 – 6] исследуются медносплавные артефакты. В работе [7] с целью получения дополнительной информации, позволяющей пролить свет на некоторые исторические нюансы, используют методы математической статистики аналитических данных по определению химического состава бронзы. В работе [8] исследуются бронзовые скульптуры нового времени, изготовленные в период от «Матисса до Пикассо».

В Кемеровской области также ведутся исследования, посвященные поселениям ее древних жителей. Сотрудники ИЭЧ СО РАН проводят исследования по проблемам древней металлообработки и металлургического производства. При выполнении этих исследований был создан банк данных элементного состава сплавов на медной основе, состоящий более чем из 270-ти результатов анализа бронз (разными методами) [9].

В работе [10] исследована бронзолитейная площадка Медынино-1 в Кузнецкой котловине, в работе [11] исследовано поселение Исток, в работе [12] исследованы могильники Журавлево-1 и Ваганово-2, в работе [13] исследованы бронзовые изделия Северного Приангарья.

Работа в области исследования элементного состава бронзовых находок актуальна по двум причинам: исторической и аналитико-методической. Последняя заключается в исследовании бронзовых составов, отличающихся от современных бронз. Это означает, что

нельзя в полной мере использовать современные методические разработки и ГОСТы по анализу медных сплавов [14 – 15]. Необходимо создать методику для анализа древних бронзовых изделий.

Методика эксперимента

Для элементного состава бронз была выбрана оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП), т. к. метод экспрессен и универсален в широком диапазоне концентраций определяемых элементов. Пределы обнаружения метода доходят до 10^{-7} вес. % для некоторых элементов. Такие незначительные концентрации примесей возможно определить с основными компонентами одновременно. Особенности регистрации полных спектров исследуемых растворов позволяют одновременно определять десятки элементов без сложной процедуры пробоподготовки.

Элементный анализ проводили на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 DUO производства корпорации Thermo Fisher Scientific.

Для выполнения анализа применялись пластиковые пробирки с завинчивающимися крышками; ГСО 7238-96 ионов олова (IV) 1,0 мг/мл; ГСО 7976-2001 ионов мышьяка (III) 0,1 мг/мл; ГСО 7252-96 ионов свинца (II) 1,0 мг/мл; ГСО 7203-95/7204-95 ионов сурьмы (III) 1,0 мг/мл; особо чистая азотная кислота (ГОСТ 11125-84), особо чистая соляная кислота (ГОСТ 14261-77), многоэлементные смеси производства ООО «НПП Скат» (МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3), катодная медь с аттестованным содержанием основного компонента 99,997 %, которую растворяли в ОСЧ концентрированной азотной кислоте для получения рабочего раствора заданной концентрации.

Использование в работе ГСО 8210-2002 ионов меди (II) 10,0 мг/мл затрудняет анализ, т. к. стандарт содержит анионы сульфата, примеси железа и никеля.

Стандартные растворы, необходимые для калибровки спектрометра,готавливали, смешивая указанные реактивы в разных пропорциях,готавливались растворы, отвечающие различным соотношением основных и примесных компонентов объектов исследования, которые использовались для калибровки спектрометра.

В месте пробоотбора с поверхности артефактов удалялись загрязнения, проводилось обезжиривание. С помощью бормашины снимался темный слой патины, а затем слой, используемый для исследования элементного состава. Пробы представляют собой порошкообразную металлическую стружку розовато-желтого цвета.

Пробы шифровались, а аналитик не знал об их принадлежности.

Аналитические линии определяемых элементов подбирались по принципу свободы от спектральных и матричных помех.

Результаты и их обсуждение

Некоторые из полученных градуировочных зависимостей для определяемых элементов представлены на рис. 1. Следует отметить, что коэффициент корреляции для прямолинейных зависимостей составляет 0,999 и более. Такая характеристика полученных калибровок позволяет использовать их для количественного анализа.

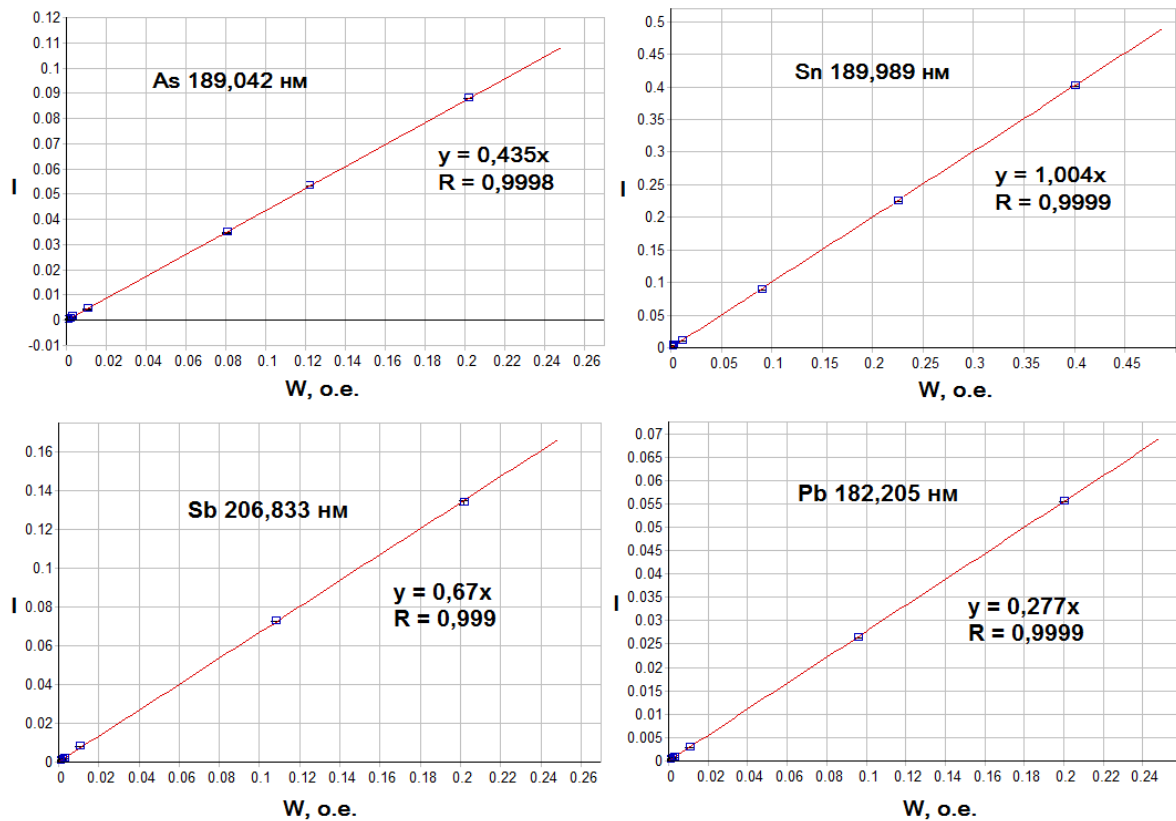


Рис. 1. Некоторые градуировочные зависимости, полученные в результате калибровки спектрометра

Результаты анализов десяти археологических образцов приведены в таблице.

Таблица

Результаты анализа выборки археологических артефактов

Элемент	Содержание элемента в образце, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	0,038	0,036	0,07	0,056	0,07	0,022	0,042	0,02	0,05	0,02
Al	0,005	0,01	0,01	0,005	0,014	0,002	0,044	0,004	0,02	0,004
As	0,45	0,85	0,69	1,00	0,84	0,46	0,38	1,28	0,37	0,36
Au	0,003	0,004	0,007	0,005	0,006	0,002	–	0,001	–	0,002
Bi	0,008	0,021	0,045	0,05	0,041	0,017	–	0,02	0,03	0,01
Co	0,0016	0,005	0,012	0,013	0,004	0,002	0,002	0,012	0,007	0,006
Cr	–	0,003	–	0,002	0,005	0,002	–	0,001	0,001	0,0004
Cu	98,75	97,77	95,03	97,66	97,58	98,23	99,14	97,85	94,7	98,53
Fe	0,025	0,015	0,038	0,12	0,028	0,02	0,01	0,007	0,018	0,16
Mg	0,0013	0,002	0,014	0,001	0,004	0,0008	0,0004	0,0007	0,004	0,002
Mn	–	–	0,0006	0,0003	0,0007	0,0003	0,0002	–	0,0003	–

Продолжение таблицы

Ni	0,075	0,08	0,09	0,34	0,04	0,0515	0,07	0,58	0,09	0,085
	0,15	0,027	0,19	0,03	0,016	0,065	0,006	0,004	0,012	0,021
Pb	0,11	0,28	0,39	0,10	0,42	0,15	0,05	0,046	0,15	0,073
S	0,002	0,002	0,004	0,002	0,0023	0,002	0,0013	0,0015	0,0019	0,0016
Sb	0,12	0,19	0,16	0,09	0,17	0,15	0,12	0,11	0,05	0,10
Se	0,0035	0,005	0,006	0,007	0,009	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Si	0,015	0,027	0,037	0,02	0,12	0,02	0,01	0,006	0,024	0,003
Sn	0,22	0,64	3,21	0,45	0,72	0,78	0,15	0,11	4,4	0,63
Zn	0,0014	0,0007	0,005	0,0008	0,0019	0,001	0,007	0,001	0,0009	0,001

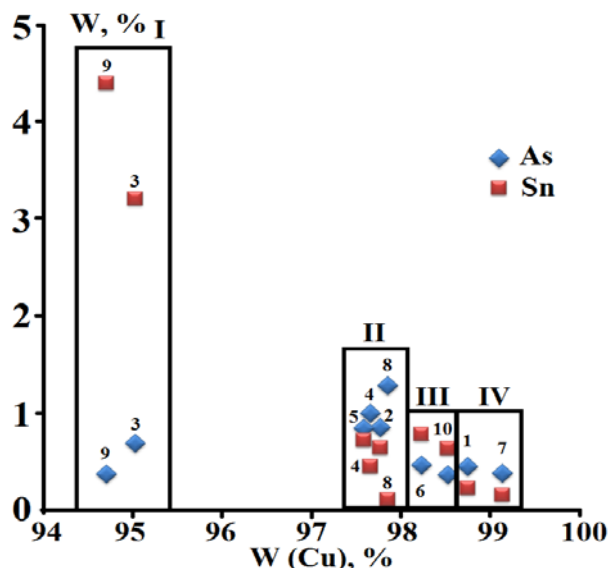


Рис. 2. Диаграмма, отражающая отношение основных легирующих компонентов древних бронз мышьяка и олова к содержанию меди

Анализируя полученные данные, можно говорить о содержании в исследуемых материалах, помимо меди, Ag, Al, As, Au, Bi, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Zn. Причем концентрации более 0,1 % наблюдаются для мышьяка и олова во всех образцах, а

Литература

- Fierascu R. C., Dumitriu I., Ion M. L., Catangiu A., Ion R. M. Surface and Analytical Techniques Study of Romanian Coins. *European Journal of Science and Theology*. 2009. 5 (1). P. 17 – 28.
- Ponting M., Segal I. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analyses of Roman military copper-alloy artefacts from the excavations at Masada, Israel. *Archaeometry*. 1998. 40. P. 109. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1998.tb00827.x
- Ion R. M., Boros D., Ion M. L., Dumitriu I., Fierascu R. C., Radovici C., Florea G., Bercu C. Combined Spectral Analysis (EDXRF, ICP-AES, XRD, FTIR) for Characterization of Bronze Roman Mirror. *Metalurgia International*. 2008. 13(5). P. 61 – 65.
- Giumlia-Mair A., Keall E. J., Shugar A. N., Stock S. Investigation of a Copper-based Hoard from the Megalithic Site of al-Midamman, Yemen. *Interdisciplinary Approach Journal of Archaeological Science*. 2002. 29. P. 195. DOI: 10.1006/jasc.2001.0686
- Bourgarit D., Mille B. The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission spectrometry: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater. *Meas. Sci. Technol*. 2003. V. 14. P. 1538. DOI: 10.1088/0957-0233/14/9/306.
- Lonqvist K. K. A. A Second Investigation into the Chemical Composition of the Roman Provincial (Procuratorial) Coinage of Judaea, AD 6-66*. *Archaeometry*. 2003. 45. P. 45. DOI: 10.1111/1475-4754.00096.
- Klemenc S., Budič B., Zupan J. Statistical evaluation of data obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for archaeological copper ingots. *Analytica Chimica Acta*. 1999. V. 389. P. 141. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00841-1.

также железа для 4, 10 образцов, свинца – для 1 – 6, 9 образцов, сурьмы – для 1 – 3, 5 – 8 образцов.

Исследуемые образцы можно разделить на четыре группы по содержанию основных легирующих компонентов олова и мышьяка. Схематически это представлено на рис. 2. Первая группа (I) состоит из 3 и 9 образцов. В этой группе определяется явное искусственное введение в сплав олова. Во второй группе (II) наблюдается превышение концентрации мышьяка над оловом, в третьей группе (III) олова больше, чем мышьяка. В четвертой группе мышьяка больше, чем олова, однако их концентрации таковы, что с большой вероятностью указывает на принадлежность 1 и 7 образца к черновой меди (добытой из руды, без легирования).

Заключение

На примере анализа 10 артефактов показаны возможности метода ОЭС ИСП для определения элементного состава медных сплавов. На основании результатов элементного анализа можно разделить исследованные образцы на 4 группы: 1 – явно легирована оловом, 2 – возможно легирована мышьяком, 3 – возможно легирована оловом, 4 – черновая медь.

Автор выражает благодарность зам. директора по элементному анализу компании Intertech кандидату химических наук Г. Л. Бухбиндеру за оказанную методическую помощь, в частности за катодную медь. Образцы для исследования были предоставлены ИЭЧ СО РАН.

8. Young M. L., Schnepf S., Casadio F., Lins A., Meighan M., Lambert J. B., Dunand D. C. Matisse to Picasso: a compositional study of modern bronze sculptures. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. 395. P. 171 – 184. DOI 10.1007/s00216-009-2938-y.

9. Ковтун И. В. Основные научные результаты лаборатории археологии ИЭЧ СО РАН (2004 – 2014 гг.) // Материалы научной сессии ИЭЧ СО РАН 2014 года. Кемерово: Изд-во ИЭЧ СО РАН, 2014. Вып. 6. С. 76 – 82.

10. Соколов П. Г., Савельева А. С., Фрибус А. В. Бронзолитейная площадка на поселении ирменской культуры Медынино-1 в Кузнецкой котловине (предварительное сообщение). Роль естественнонаучных методов в археологических исследованиях. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. С. 321 – 324.

11. Савельева А. С. Металл поселения Исток в Кузнецкой котловине: результаты рентгенофлуоресцентного анализа. Вестник Новосибирского государственного университета. (Серия: История, филология). 2010. Т. 9. Вып. 5: Археология и этнография. С. 56 – 62.

12. Герман П. В., Савельева А. С. Новые данные о бронзах Северного Приангарья. III археологический конгресс. Екатеринбург; Ханты-Мансийск: ИздатНаукаСервис, 2010. С. 81 – 82.

13. Савельева А. С., Герман П. В. Металл ирменской культуры Кузнецкой котловины (по материалам могильников Журавлево-1 и Ваганово-2) // Вестник Кузбасского государственного технического университета. Кемерово, 2014. Вып. 4. С. 133 – 139.

14. ГОСТ 31382–2009. Медь. Методы анализа. М.: Стандартинформ, 2010.

15. Избаш О. А., Байрачная О. В., Кобелевская Т. В. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа бронз и сплавов на основе алюминия. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 95 – 100.

Информация об авторе:

Колмыков Роман Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры химии твердого тела КемГУ, научный сотрудник Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН, kolmykoff.roman@yandex.ru.

Roman P. Kolmykov – Candidate of Chemistry, Head of the Laboratory at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University; Research Associate at the Center of Collaborative Use, Kemerovo Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Статья поступила в редколлегию 28.04.2015 г.