
МЕДНЫЙ КОТЕЛ С ПОСЕЛЕНИЯ КРИВИНКА 1. КОМПОЗИЦИОННЫЙ И МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ¹

Салтанат Амирова
Мильяна Радивоевич

Ключевые слова: медь, металлография, металлообработка, химический состав, скифы, Казахстан, железный век.

Введение

Сосуд с поселения Кривинка 1 был обнаружен поисковиком монет и передан в числе других артефактов археологу Павлодарского государственного университета им. Торайгырова к.и.н. Мерц В.К. Сосуд находится в коллекции Центра археологических исследований Университета, где в марте 2019 г. с поврежденного части изделия был взят образец металла для его дальнейшего композиционного и металлографического анализа (фото 1).

Методы анализа

Фрагмент сосуда был помещен в эпоксидную смолу, отшлифован и отполирован с помощью алмазной пасты до 0.25 μm . Затем образец был покрыт слоем углерода для проведения SEM-EDS анализа. Подготовленный таким образом образец был проанализирован на Zeiss Scanning Electron Microscope (SEM) EVO 25, оборудованном Oxford Instruments Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) X-Max^N, работающем на EPH 20kV с током пучка

1200-2000 pA, на рабочем расстоянии (WD) 8.5мм.

Четыре сертифицированных стандартных образца бронзы (CRMs), выпущенных компанией Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), были использованы для определения относительной погрешности результатов SEM-EDS анализа (Таблица 1).

Таблица 1

Список CRMs, использованных для определения относительной точности результатов SEM-EDS анализа

Удостоверитель	Материал (CRM)	Код
Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS)	Leaded Bronze	CURM 50.01-4
Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS)	Leaded Bronze	CURM 50.04-4
Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS)	Admiralty Brass	CURM 42.23-2
Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS)	Leaded Gunmetal	CURM 71.32-4

Источник: www.basrid.co.uk

Относительная погрешность результатов SEM-EDS анализа равна 6% для Cu, 9% для Sn, 7% для S, 8% для Sb, 22% для Sn, 26% для Zn и более 40% для Pb для значений выше предела обнаружения. Относительная погрешность для Fe составляет не более 14% для значений, превышающих 0,2%. Предел обнаружения равен 0,1% (масс.). Только элементы с 3-х кратным превышением σ были включены в анализ.

В связи с отсутствием в рамках проведенного анализа сертифицированных стандартов для таких элементов как теллурий и селен определение относительной погрешности полученных результатов по данным элементам не предоставлено в рамках данной статьи.

¹ Авторы выражают глубокую признательность Институту археологии Университетского колледжа Лондона (UCL) за возможность использования лабораторного инструментария Археологических научных лабораторий Вулфсона (Wolfson Archaeological Science Laboratories) в рамках курса на соискание степени «Магистра естественных наук в области археологии: Технологии и Материалы», проходимым основным автором данной статьи.

Авторы также выражают глубокую признательность Институту Архео-металлургических Исследований (Institute of Archaeo-Metallurgical Studies, www.ucl.ac.uk/iams) за финансирование поездки авторов в Казахстан с целью сбора археометаллургических материалов, включая образец сосуда с поселения Кривинка 1.



Фото 1. Отобранный образец сосуда.

Образец также был изучен с помощью микроскопа в поляризованном свете (оптический микроскоп) для определения наличия и форм включений, а также для анализа цвета и гомогенности образца. После проведенного анализа отполированный образец был протравлен Алкогольным раствором хлорного железа (120 мл этанола, C_2H_5OH ; 30 мл соляной кислоты, HCl; 10 гр. хлорного железа, $FeCl_3$) для выявления металлографической структуры металла (Scott 1991, 72).

Результаты

Результаты SEM-EDS анализа показали, что сосуд был изготовлен из меди высокой чистоты (в среднем 98.3 ат.%) (Таблица 2). Композиционный состав металла гомогенен по всей поверхности исследованного образца (стандартное отклонение составляет 0.2%). Были зафиксированы включения серы (S), олова (Sn), селена (Se), железа (Fe), свинца (Pb), теллурия (Te), цинка (Zn) и сурымы (Sb) (Таблица 3, фото 5).

Металлографический анализ показал равносовную гексагональную металлографическую структуру металла с деформированными кристаллами, прямыми и изогнутыми двойниками отжига, линиями деформации и продолговатыми сернистыми включениями (фото 2-4). Полученные результаты предполагают, что объект подвергался неоднократной механической обработке и последующему отжигу. Завершающей стадией обработки была проковка объекта в холодном состоянии, что подтверждается наличием линий деформации и изогнутых двойников отжига (фото 3).

Таблица 2

Результаты композиционного анализа (SEM-EDS) в ат.% (металл)

Металл	(ат.%)	
Тип анализа	Cu	O
точечный	98.1	1.9
точечный	98.5	1.5
точечный	98.2	1.8
точечный	98.3	1.7
точечный	98.4	1.6
точечный	98.3	1.7
точечный	98.4	1.6
точечный	98.1	1.9
точечный	98.0	2.0
Среднее зн.	98.3	1.7
Медианное зн.	98.3	1.7
Стандартное отклонение	0.2	0.2
Минимальное зн.	98.0	1.5
Максимальное зн.	98.5	2.0

Обсуждение

Сосуд был изготовлен из меди высокой чистоты, которая возможно была выплавлена из сульфидных руд. Наличие S (среднее зн. 5,5 ат.%), Se (среднее зн. 7,7 ат.%), Fe (среднее зн. 0,6 ат.%), Te (среднее зн. 0,5 ат.%) вероятно является признаком использования сульфидных медных руд при выплавке данного металла (например, халькопирит). Присутствие Sn (среднее зн. 2,1 ат.%) в числе выявленных включений может указывать на наличие оруденений олова в рамках основного медного месторождения. Однако, это также может означать использование оловянно-колчеданных минералов (Cu_2FeSnS_4).

Металлографический анализ показал, что металл был отлит, после чего прошел через неоднократный цикл, включавший в себя проковку в холодном состоянии с последующим отжигом. Присутствие линий деформации, изогнутых двойников отжига и продолговатых сернистых включений указывает, что металл подвергся значительной механической обработке (фото 3 и 4). Завершающей стадией обработки металла была его проковка в холодном состоянии, что подтверждается наличием линий деформации и изогнутых двойников отжига (фото 3).

Заключение

Сосуд был изготовлен из меди высокой чистоты (в среднем 98 ат.%). Были зафиксированы включения серы (S), олова (Sn), селена (Se), железа (Fe), свинца (Pb), теллурия (Te), цинка (Z) и сурьмы (Sb).

Металл был отлит, после чего прошел через неоднократный цикл, включавший в себя проковку в холодном состоянии с последующим отжигом. Металл, возможно, был выплавлен из сульфидных медных руд (например, халькопирит).

Таблица 3

Результаты композиционного анализа (SEM-EDS) в ат.-% (включения)

Включения	ат.%									
	Cu	Sn	S	Se	Zn	Fe	Te	Sb	Pb	O
точечный	88.7	nd	1.1	3.9	nd	0.1	nd	nd	nd	6.2
точечный	83.5	0.2	1.3	4.4	0.5	0.9	nd	nd	nd	9.2
точечный	79.9	2.0	0.3	1.6	0.4	1.0	nd	0.2	0.6	14.1
точечный	81.5	5.7	3.1	3.4	nd	nd	0.2	nd	nd	6.2
точечный	92.0	0.6	2.4	2.6	nd	nd	nd	nd	nd	2.5
точечный	68.1	nd	12.8	15.6	nd	nd	0.7	nd	nd	2.8
точечный	67.0	nd	13.7	15.6	nd	nd	0.7	nd	nd	3.0
точечный	71.5	nd	10.5	13.8	nd	0.2	0.6	nd	nd	3.5
точечный	80.7	nd	4.5	8.1	nd	nd	0.2	nd	nd	6.6
<hr/>										
<i>Среднее зн.</i>	79.2	2.1	5.5	7.7	0.5	0.6	0.5	0.2	0.6	6.0
<i>Медианное зн.</i>	80.7	1.3	3.1	4.4	0.5	0.5	0.6	0.2	0.6	6.2
<i>Стандартное отклонение</i>	8.7	2.5	5.3	5.8	0.0	0.5	0.3	-	-	3.8
<i>Минимальное зн.</i>	67.0	0.2	0.3	1.6	0.4	0.1	0.2	0.2	0.6	2.5
<i>Максимальное зн.</i>	92.0	5.7	13.7	15.6	0.5	1.0	0.7	0.2	0.6	14.1

nd: ниже предела обнаружения

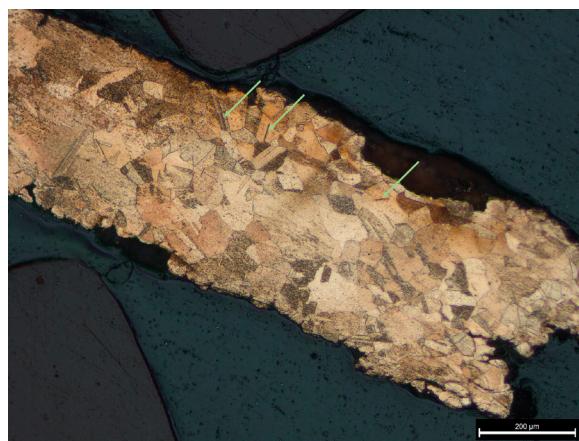


Фото 2. Микрофотоснимок края образца в поляризованном свете, демонстрирующий прямые двойники отжига (обозначены зелеными указателями) и равно-осную гексагональную металлографическую структуру с деформированными кристаллами. Образец протравлен Алкогольным раствором хлорного железа. Увеличение 10х.

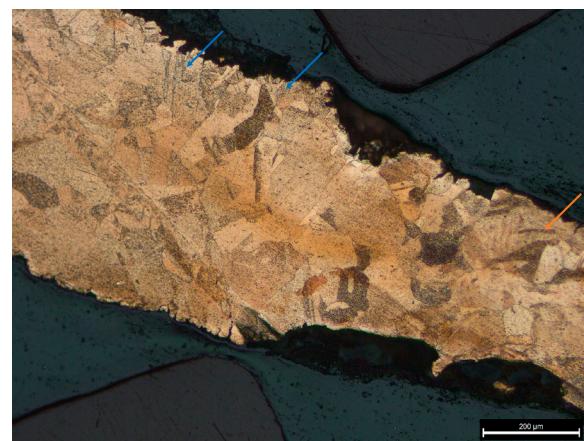


Фото 3. Микрофотоснимок центральной части образца в поляризованном свете, демонстрирующий линии деформации (обозначены синими указателями) и изогнутый двойник отжига (обозначен оранжевым указателем). Образец протравлен Алкогольным раствором хлорного железа. Увеличение 10х.

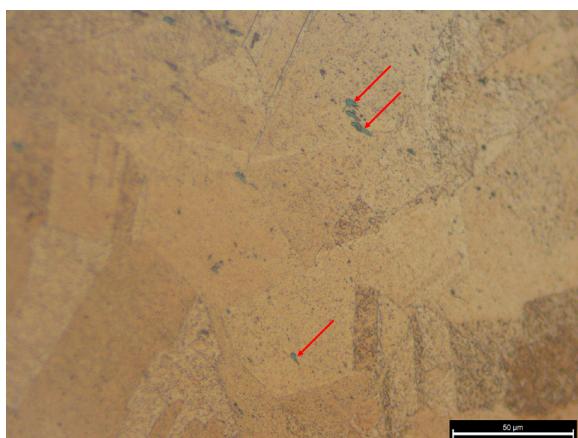


Фото 4. Микрофотоснимок в поляризованном свете с продолговатыми сернистыми включениями (обозначены красным указателем). Образец протравлен Алкогольным раствором хлорного железа. Увеличение 50х.

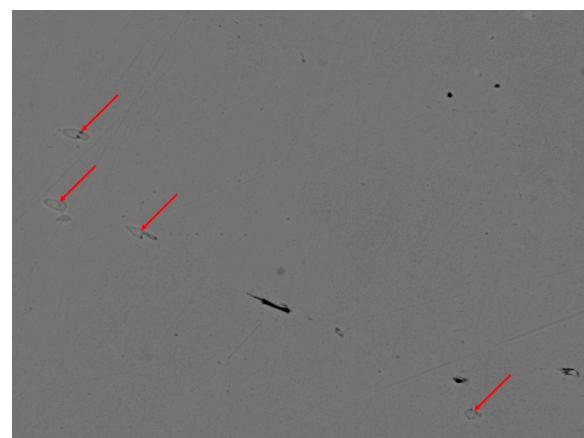


Фото 5. SEM-EDS изображение включений Cu, Se, Te, S и S (обозначены красными указателями) в обратно-рассеянных электронах. Увеличение 1000х.

Библиография

- Scott 1991:** D.A. Scott, Microstructure of Ancient and Historic Metals. The Getty Conservation Institute, The J. Paul Getty Trust, in Association with Archetype Books (Library of Congress Cataloguing-in-Publication Data 1991).
- Scott 2013:** D.A. Scott, The use of metallographic and metallurgical investigation methods in the preservation of metallic heritage artefacts. In: (Eds. P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens) Corrosion and conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts (European Federation of Corrosion Publications, Number 65). Woodhead Publishing Limited, USA, 2013.
- Tylecote, Ghaznavi, Boydell 1977:** R.F. Tylecote, H.A. Ghaznavi, P.J. Boydell, Partitioning of Trace Elements Between Ores, Fluxes, Slags and Metal during the smelting of copper. Journal of Archaeological Science 4, 1977, 305-333.

Cazanul de cupru din așezarea Krivinka. Componența chimică și analiza metalografică

Cuvinte-cheie: cupru, metalografie, prelucrarea metalului, componență chimică, sciți, Kazahstan, epoca fierului.
Rezumat: Vasul de metal din așezarea lui Krivinka 1 a fost descoperit de un căutător de monede și predat arheologilor de la Universitatea de Stat „Toraigârov” din Pavlodar. În martie 2019, a fost prelevat un eșantion de la vas pentru analiza combinată, folosind microanaliza de dispersie a energiei cu un microscop electronic (SEM-EDS) și pentru examinarea metalografică. S-a constatat că vasul a fost fabricat din cupru de înaltă puritate (medie 98.3 at.%) cu elemente de staniu, sulf, fier, seleniu, telur, zinc, antimoni și plumb. Metalul a fost turnat și trecut prin câteva etape de forjare la temperaturi înalte. În faza finală vasul a fost forjat într-o stare rece.

Lista ilustrațiilor:

Tabelul 1. Lista CRMs, utilizate pentru determinarea devierii rezultatelor de analiză SEM-EDS. Sursa: www.basrid.co.uk

Tabelul 2. Rezultatele analizei compoziționale (metal).

Таблица 3. Rezultatele analizei compoziționale (SEM-EDS) în at.% (ingredientе).

Foto 1. Eșantionul de la vas.

Foto 2. Microfotografia marginii eșantionului în lumină polarizată, care prezintă gemeni drepti de călire (indicați prin săgeți verzi) și o structură metalografică hexagonală cu axă egală cu cristale deformate. Proba a fost tratată cu o soluție alcoolică de clorură de fier. Mărire 10x.

Foto 3. Microfotografia părții centrale a eșantionului în lumină polarizată care prezintă linii deforme (indicate cu săgeți albastre) și o dublă curbă de călire (indicată cu săgeți portocalii). Proba a fost tratată cu o soluție alcoolică de clorură de fier. Mărire 10x.

Foto 4. Microfotografia în lumină polarizată cu incluziuni de sulf oblong (indicate cu indicator roșu). Proba a fost tratată cu o soluție alcoolică de clorură de fier. Mărire 50x.

Foto 5. SEM-EDS imaginea incluziunilor Cu, Se, Te, S și S (indicate cu indicatoare roșii). Mărire 1000x.

Copper vessel from Krivinka 1 settlement. Compositional and metallographic analysis

Keywords: copper, compositional analysis, metallography, metal working, Scythians, Kazakhstan, Iron Age.

Abstract: The metal vessel from Krivinka 1 site was detected by a metal detectorist and handed over to archaeologists from the Pavlodar State University. A sample of the vessel was taken for compositional analysis by OM and SEM-EDS and metallographic study in March 2019. The metal was found to be made of copper of high purity (on average 98.3 at%) with relevant contents of tin, sulfur, iron, selenium, tellurium, zinc, antimony and lead. The object was cast and worked in several cycles of hammering and annealing, with final touch of cold working.

List of illustrations:

Table 1. List of CRMs used for identification of relative accuracy of the SEM-EDS analysis results. Source: www.basrid.co.uk

Table 2. SEM-EDS analysis results of chemical composition of metal body represented in atomic percentage.

Table 3. SEM-EDS analysis results of chemical composition of inclusions represented in atomic percentage.

Photo 1. Sampled section of the Krivinka vessel.

Photo 2. Photomicrograph taken under plain polarized light showing the edge of the sample with annealing twins (green arrowed) and equiaxed hexagonal metallic structure. Etched with Alcoholic ferric chloride. Magnification 10x.

Photo 3. Photomicrograph taken under plain polarized light showing the center of the sample with strain lines (blue arrowed), a banded annealing twin (orange arrowed) and equiaxed hexagonal metallic structure. Etched with Alcoholic ferric chloride. Magnification 10x.

Photo 4. Photomicrograph taken under plain polarized light with elongated sulfide inclusions (red arrowed) and annealing twins (light violet arrowed). Etched with Alcoholic ferric chloride. Magnification 50x.

Photo 5. SEM backscattered electron image of the metal body with inclusions reach of Cu, Se, Te, S and S (red arrowed). Magnification 1000x.

07.06.2019

Салтанат Амирова, Университетский колледж Лондона, Институт Археологии, адрес: 31-34, Гордон Скуэр, Лондон, WC1H 0PY, <https://orcid.org/0000-0002-6135-5943>, e-mail: saltanat.amirova.17@ucl.ac.uk

Др. Мильяна Радивоевич, Университетский колледж Лондона, Институт Археологии, адрес: 31-34, Гордон Скуэр, Лондон, WC1H 0PY, <https://orcid.org/0000-0001-7329-305X>, e-mail: m.radivojevic@ucl.ac.uk

