

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ТЮМЕНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**ВЕСТНИК АРХЕОЛОГИИ, АНТРОПОЛОГИИ
И ЭТНОГРАФИИ**

Сетевое издание

**№ 1 (56)
2022**

ISSN 2071-0437 (online)

Выходит 4 раза в год

Главный редактор:

Багашев А.Н., д.и.н., ТюмНЦ СО РАН

Редакционный совет:

Молодин В.И. (председатель), акад. РАН, д.и.н., Ин-т археологии и этнографии СО РАН;
Бужилова А.П., акад. РАН, д.и.н., НИИ и музей антропологии МГУ им М.В. Ломоносова;
Головнев А.В., чл.-кор. РАН, д.и.н., Музей антропологии и этнографии им. Петра Великого РАН (Кунсткамера);
Бороффка Н., PhD, Германский археологический ин-т, Берлин (Германия);
Васильев С.В., д.и.н., Ин-т этнологии и антропологии РАН; Лахельма А., PhD, ун-т Хельсинки (Финляндия);
Рындина О.М., д.и.н., Томский госуниверситет; Томилов Н.А., д.и.н., Омский госуниверситет;
Хлахула И., Dr. hab., университет им. Адама Мицкевича в Познани (Польша);
Хэнкс Б., PhD, ун-т Питтсбурга (США); Чиндина Л.А., д.и.н., Томский госуниверситет;
Чистов Ю.К., д.и.н., Музей антропологии и этнографии им. Петра Великого РАН (Кунсткамера)

Редакционная коллегия:

Агапов М.Г., д.и.н., ТюмНЦ СО РАН; Аношко О.М., к.и.н., ТюмНЦ СО РАН;
Валь Й., PhD, Общ-во охраны памятников Штутгарта (Германия);
Дегтярева А.Д., к.и.н., ТюмНЦ СО РАН; Зах В.А., д.и.н., ТюмНЦ СО РАН;
Зими́на О.Ю. (зам. главного редактора), к.и.н., ТюмНЦ СО РАН; Ключева В.П., к.и.н., ТюмНЦ СО РАН;
Крийска А., PhD, ун-т Тарту (Эстония); Крубези Э., PhD, ун-т Тулузы, проф. (Франция);
Кузьминых С.В., к.и.н., Ин-т археологии РАН; Лискевич Н.А. (ответ. секретарь), к.и.н., ТюмНЦ СО РАН;
Печенкина К., PhD, ун-т Нью-Йорка (США); Пинхаси Р., PhD, ун-т Дублина (Ирландия);
Пошехонова О.Е., ТюмНЦ СО РАН; Рябогина Н.Е., к.г.-м.н., ТюмНЦ СО РАН;
Ткачев А.А., д.и.н., ТюмНЦ СО РАН

Утвержден к печати Ученым советом ФИЦ Тюменского научного центра СО РАН

Сетевое издание «Вестник археологии, антропологии и этнографии»
зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций; регистрационный номер: серия Эл № ФС77-82071 от 05 октября 2021 г.

Адрес: 625026, Тюмень, ул. Малыгина, д. 86, телефон: (345-2) 406-360, e-mail: vestnik.ipos@inbox.ru

Адрес страницы сайта: <http://www.ipdn.ru>

© ФИЦ ТюмНЦ СО РАН, 2022

**FEDERAL STATE INSTITUTION
FEDERAL RESEARCH CENTRE
TYUMEN SCIENTIFIC CENTRE
OF SIBERIAN BRANCH
OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES**

VESTNIK ARHEOLOGII, ANTROPOLOGII I ETNOGRAFII

ONLINE MEDIA

**№ 1 (56)
2022**

ISSN 2071-0437 (online)

There are 4 numbers a year

Editor-in-Chief

Bagashev A.N., Doctor of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS

Editorial board members:

Molodin V.I. (chairman), member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of History,
Institute of Archaeology and Ethnography SB RAS
Buzhilova A.P., member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of History,
Institute and Museum Anthropology University of Moscow
Golovnev A.V., corresponding member of the RAS, Doctor of History,
Museum of Anthropology and Ethnography RAS Kunstkamera
Boroffka N., PhD, Professor, Deutsches Archäologisches Institut, Germany
Chindina L.A., Doctor of History, Professor, University of Tomsk
Chistov Yu.K., Doctor of History, Museum of Anthropology and Ethnography RAS Kunstkamera
Chlachula J., Doctor hab., Professor, Adam Mickiewicz University in Poznan (Poland)
Hanks B., PhD, Professor, University of Pittsburgh, USA
Lahelma A., PhD, Professor, University of Helsinki, Finland
Ryndina O.M., Doctor of History, Professor, University of Tomsk
Tomilov N.A., Doctor of History, Professor, University of Omsk
Vasilyev S.V., Doctor of History, Institute of Ethnology and Anthropology RAS

Editorial staff:

Agapov M.G., Doctor of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Anoshko O.M., Candidate of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Crubezy E., PhD, Professor, University of Toulouse, France
Degtyareva A.D., Candidate of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Kluyeva V.P., Candidate of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Kriiska A., PhD, Professor, University of Tartu, Estonia
Kuzminykh S.V., Candidate of History, Institute of Archaeology RAS
Liskevich N.A. (senior secretary), Candidate of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Pechenkina K., PhD, Professor, City University of New York, USA
Pinhasi R. PhD, Professor, University College Dublin, Ireland
Poshekhonova O.E., Tyumen Scientific Centre SB RAS
Ryabogina N.Ye., Candidate of Geology, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Tkachev A.A., Doctor of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Wahl J., PhD, Regierungspräsidium Stuttgart Landesamt für Denkmalpflege, Germany
Zakh V.A., Doctor of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS
Zimina O.Yu. (sub-editor-in-chief), Candidate of History, Tyumen Scientific Centre SB RAS

Address: Malygin St., 86, Tyumen, 625026, Russian Federation; mail: vestnik.ipos@inbox.ru
URL: <http://www.ipdn.ru>

Дегтярева А.Д.^{а, *}, Губин А.А.^б, Артемьев Д.А.^с

^а ФИЦ Тюменский научный центр СО РАН, ул. Малыгина, 86, Тюмень, 625026

^б ТюмГУ, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003

^с ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

Ильменский заповедник, Челябинская обл., Миасс, 456317

E-mail: adegtyareva126@gmail.com (Дегтярева А.Д.); a.a.gubin@utmn.ru (Губин А.А.);

artemyev@mineralogy.ru (Артемьев Д.А.)

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ С ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫМ АНАЛИЗАТОРОМ В ИЗУЧЕНИИ МЕТАЛЛА ЭПОХИ БРОНЗЫ: К ПОСТАНОВКЕ ПРОБЛЕМЫ

Целью статьи является апробация методики сканирующей электронной микроскопии в изучении включений и фазовых составляющих металлографических шлифов. Представлены результаты аналитического исследования металла петровской культуры (XIX–XVIII вв. до н.э.) Южного Зауралья с применением сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments Analytical Ltd. для определения элементного состава фаз в образце. В процессе исследования произведена визуализация поверхности изделий с изучением топологии и структуры металла. С определенной долей вероятности выявлены типы руды, используемые при плавке меди. Для памятников Южного Зауралья, где располагался основной металлургический очаг с рудниками и поселениями металлургов, при выплавке меди из руды, помимо окисно-карбонатных руд, характерно использование в шихте халькозин-ковелиновых руд зоны цементации сульфидных месторождений. Аналогичная ситуация наблюдается и для меди изделий и слитков поселений Среднего Притоболья, на которых осуществлялась лишь переработка металла.

Ключевые слова: Южное Зауралье, петровская культура, металлургия, металлографический анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Проблемы историко-металлургической направленности занимают одно из ведущих мест в изучении тематики эпохи бронзы Евразии, как в России, так и за рубежом. В последние десятилетия особое внимание исследователи уделяют аспектам экстрактивной металлургии — металлургических процессов, связанных с выплавкой металла, выяснением сырьевых источников, легирующих компонентов, технологии извлечения металла из руды. Данные исследования особенно актуальны в связи с открытием и изучением рудников, поселений металлургов петровской и алакульской культур на Южном Урале (Воровская Яма, Новотемирский Новониколаевский, Стародубцева Яма и др.), в Центральном Казахстане (Талдысай) [Зайков и др., 2005; Анкушев и др., 2016, 2018; Анкушева и др., 2020; Ермолаева и др., 2020].

Целью статьи является апробация методики сканирующей электронной микроскопии (далее — СЭМ) с энергодисперсионным анализатором (далее — ЭДА) в изучении включений и фазовых составляющих металлографических шлифов с привлечением результатов спектрального, рентгенофлуоресцентного (РФА), атомно-эмиссионного спектрометрического (АЭСА) и металлографического анализов. Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализатором (СЭМ–ЭДА) позволяет расширить элементный ряд исследуемого металла, включая S, Se, Te и ряд других элементов. Сопоставление микроструктурных данных с электронными снимками и результатами РФА отдельных фаз дает возможность выявить химический состав включений и определить характер используемых для металлургического передела руд. Концентрации серы в составе металла и соотношение с другими элементами во включениях также позволяет проводить идентификацию окисленных или сульфидных руд, более точно указывать тип минерального сырья. В процессе сопоставления результатов металлографического, РФА и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) возможно получение результатов по распределению элементов на поверхности шлифов и фазового состава металла.

* Corresponding author.

Методика исследования

В статье приведены результаты исследования металла петровской культуры Южного Зауралья с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments Analytical Ltd. (ТюмГУ, НОЦ Нанотехнологии). Для анализа использованы металлографические шлифы — срезы слитков и орудий, запаянные в протакрил, отшлифованные окисью хрома, затем для выявления микроструктур металла протравленные аммиачными растворами хлорной меди и медного купороса, концентрированным водным раствором хромпика в серной кислоте. Напыление проводящего слоя не использовалось, электрический контакт обеспечивался за счет углеродного скотча. В процессе исследования произведена визуализация поверхности изделий с изучением топологии и структуры металла во вторичных (SE) и обратно отраженных (BSE) электронах для выявления фазового состава образца на уровне разрешения до 1–2 нм. Tescan MIRA имеет катод Шоттки, с использованием которого получены электронные изображения (увеличение 700×, 1600×) и проведен анализ химического состава с применением ПО TESCAN Essence™ с предустановленными эталонами. Параметры анализа: ускоряющее напряжение — 20 кВ, время выдержки на пикселе — 0,1 с. Точечные замеры проводились по центру включений и зерен, в стороне от межкристаллитных границ, где возможен выраженный рельеф.

В ходе исследования изучено распределение химических элементов по поверхности образца с целью выявления однородности/неоднородности состава с дальнейшим построением растровых карт на выбранных участках размером 155×155 мкм, скорректированных с учетом деконволюции перекрывающихся пиков и вычитания фона. Картирование распределения химических элементов осуществлено на трех участках каждого шлифа с определением состава в 5 точках с учетом охвата различных фазовых составляющих и включений (предел обнаружения — 0,1 мас. %). Таким образом, суммарно на каждом образце сделано по 15 замеров, но, поскольку результаты химического анализа для разных участков схожи и достаточно адекватно отображают состав конкретного изделия, в таблице они приведены по 1–2 участкам.

Полученные данные сопоставлены с результатами металлографического исследования этих же изделий в виде особенностей микроструктурных данных по распределению включений и фазового состава (ТюмНЦ СО РАН; микроскоп Axio Observer D1m фирмы Zeiss; микротвердомер ПМТ-3М фирмы «ЛОМО»). Содержание кислорода определено с помощью программы Axio Vision Multiphase с идентификацией включений эвтектики Cu–Cu₂O и подсчетом процентного содержания этой фазы от объема видимой структуры. Помимо данных подсчетов использованы эталоны микроструктур литой меди с содержанием кислорода от 0,05 до 0,5 мас. % [Мальцев и др., 1960, с. 289–290, рис. 9]. Микроструктурные показатели с использованием программы Axio Vision Multiphase позволяют также высчитывать процентное содержание площади, занимаемой включениями эвтектоида α-Cu₃₁Sn₈, эвтектики Cu–Cu₃As. Сравнивая эти показатели с существующими эталонами микроструктур оловянных и мышьяковых бронз, можно определить достаточно точные концентрации олова и мышьяка в сплаве [Равич, 1983; Равич, Рындина, 1984].

Данные СЭМ–ЭДА химического состава меди были сравнены с ранее полученными результатами по этим же артефактам: полуколичественного спектрального (ИА РАН, 1980-е гг.), АЭСА (ИНХ СО РАН, спектрометр PGS-2, Carl Zeiss), РФА (ИА РАН, анализатор X-MET3000TX фирмы OXFORD Instrumental Analytical, исследована стружка без примесей окислов и коррозии).

Материалы и результаты

Аналитическая методика, заявленная в цели статьи, была апробирована на 11 медных и бронзовых изделиях — слитках (8 экз.) и орудиях труда (3 экз., вислообушный топор, обломок ножа и серпа) из материалов поселений и могильников петровской культуры Южного Зауралья Убаган 2, Убаган 3, Кулевчи 3, Устье 1, Озерное 1, Озерное 3 (рис. 1) [Дегтярева и др., 2001; Виноградов и др., 2013; Новиков и др., 2014; Дегтярева, 2015]. Изделия представлены несколькими металлургическими группами: чистой окисленной меди, сульфидной меди, оловянно-мышьяковой и мышьяковой бронзы (табл. 1). В процессе исследования было важным выявить критерии разграничения окисленной и сульфидной меди, топологии распределения включений и фазовых составляющих по поверхности шлифов по результатам металлографического анализа и электронной микроскопии.

В числе изделий, отлитых из **чистой окисленной меди**, два слитка и обломок ножа (рис. 1, 1–3; ан. 940, 1198, 355). Слитки обнаружены в материалах пос. Убаган 3, мог. Озерное 1, нож — в слое пос. Кулевчи 3. Слитки имеют удлиненно-овальные очертания; поры, каверны на поверхности не фиксируются, отливки плотные, качественные. Химический состав по данным РФА и

Возможности использования сканирующей электронной микроскопии...

АЭСА отличается чистотой, без повышенных концентраций компонентов, за исключением Fe и Pb в десятых долях процента (табл. 1; ан. 400, 49876). Металлографическое исследование на срезах слитков выявило литую полиэдрическую структуру на фоне сетчатых участков эвтектики Cu–Cu₂O, неравномерно распределенной по сечению изделия с содержанием кислорода в меди в пределах 0,05–0,15 мас. % (рис. 2, 1, 4). Картирование распределения элементов осуществлено на трех участках каждого слитка, определен элементный состав в 15 точках с учетом охвата как α-фазы (свободной от эвтектики Cu–Cu₂O), так и зоны с эвтектикой Cu–Cu₂O (рис. 2, 2, 3, 5, 6; табл. 2, ан. 940-2К; 940-9-11 — 940-9-15). Эти результаты показали значительную чистоту α-фазы меди, в которой прочие примеси не обнаружены, за исключением кислорода. Кислород в меди содержится в виде эвтектики Cu–Cu₂O. По результатам картирования и замеров в точках зафиксированы примеси Fe (0,1 мас. %). В слитке из пос. Убаган 3 обнаружен Pb с содержанием 0,3–1,4 мас. % (ан. 940-7-5; 940-8-9), в то время как в составе изделия из мог. Озерное 1 Pb отсутствует. В составе обоих слитков сера не отмечена.

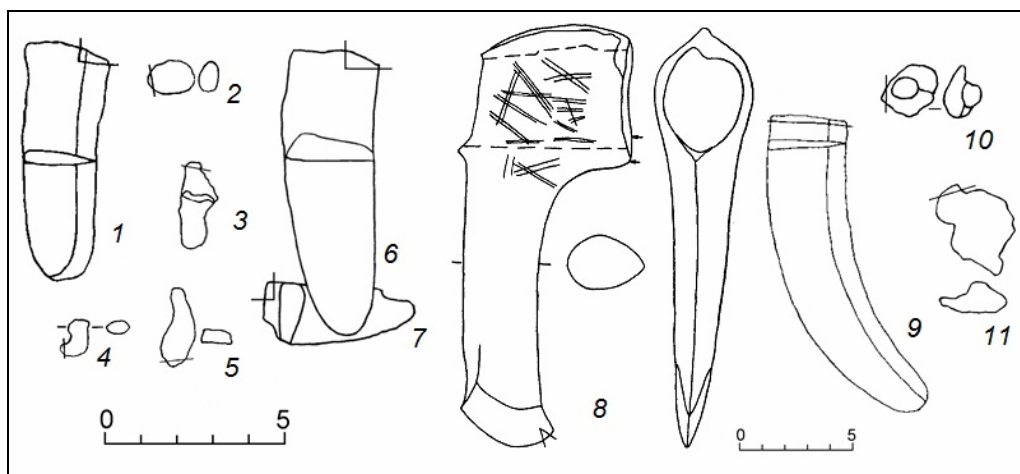


Рис. 1. Слитки и орудия труда, проанализированные с использованием сканирующего электронного микроскопа (секущими линиями показаны срезы на шлифы): 1 — нож (ан. 355); 2–7, 10, 11 — слитки и сплески (ан. 940, 1198, 941, 962, 458, 458a, 1201, 377); 8 — вислобушный топор (ан. 345); 9 — серп (ан. 351) (1, 8, 9, 11 — пос. Кулевчи 3; 2, 4 — пос. Убаган 3; 3, 10 — мог. Озерное 1; 5 — пос. Убаган 2), 6, 7 — пос. Устье 1.

Fig. 1. Ingots and tools analyzed using a scanning electron microscope (cutting lines show sections for thin sections): 1 — knife (an. 355); 2–7, 10, 11 — ingots and splashes (an. 940, 1198, 941, 962, 458, 458a, 1201, 377); 8 — obtuse ax (an. 345); 9 — sickle (an. 351) (1, 8, 9, 11 — Kulevchi 3 settlement; 2, 4 — Ubagan 3 settlement; 3, 10 — Ozernoye 1 burial ground; 5 — Ubagan 2 settlement, 6, 7 — Ustye 1 settlement).

Таблица 1

Результаты спектрального, РФА и АЭСА анализов слитков и орудий труда, мас. % *

Table 1

Results of spectral, X-ray fluorescence, atomic emission spectrometric analyzes of ingots and tools, wt %

№	Предмет	Памятник	№ рис.	№ спектр. анал.	№ структур. анал.	Cu	Sn	Pb	Zn	Bi	Ag	Sb	As	Fe	Ni	Co	Au
<i>Изделия из чистой окисленной меди</i>																	
1.	Слиток	Убаган 3	1, 2	400	940	Осн.	0,047	0,182	0,067	<0,001	0,009	<0,05	<0,02	0,160	<0,001	<0,005	<0,001
2.	Слиток	Озерное 1	1, 3	49876	1198	Осн.	—	0,06	0,02	0,03	0,03	0,06	0,03	0,16	—	—	—
3.	Нож	Кулевчи 3	1, 7	29394	355	Осн.	0,0008	0,01	?	>0,0002	>0,0001	—	—	~0,003	0,0015	—	—
<i>Изделия из сульфидной меди</i>																	
4.	Слиток	Устье 1	1, 6	38556	458	Осн.	0,0013	0,0001	0,0017	0,0036	0,038	—	0,0046	0,028	0,0043	0,0011	0,0002
5.	Слиток	Устье 1	1, 7	38557	458a	Осн.	0,0016	0,0001	0,0012	0,0045	0,058	—	0,0046	0,028	0,0043	0,0011	0,0003
6.	Сплеск	Убаган 3	1, 4	401	941	Осн.	0,031	0,052	0,113	<0,001	0,004	<0,01	<0,01	1,570	<0,001	<0,005	<0,001
7.	Слиток	Убаган 2	1, 5	406	962	Осн.	0,156	0,133	0,066	<0,001	0,008	<0,01	<0,01	2,170	<0,001	<0,005	<0,001
8.	Топор	Кулевчи 3	1, 8	29421	345	Осн.	0,0015	0,006	0,01	?	0,0007	?	0,035	0,08	0,01	<0,001	—
9.	Серп	Кулевчи 3	1, 9	29384	351	Осн.	0,0007	0,001	—	—	?	—	—	0,8	0,018	<0,001	—
<i>Изделия из легированной бронзы</i>																	
10.	Слиток	Озерное 1	1, 10	49879	1201	Осн.	0,02	0,27	0,23	0,06	0,03	0,17	1,88	0,13	0,01	—	—
11.	Слиток	Кулевчи 3	1, 11	29375	377	Осн.	2,5	0,35	0,005	0,008	0,02	0,007	1,5	1,5	0,025	~0,003	<0,001

* Анализы с пятизначными номерами произведены в лаборатории ИА РАН (№ 49876, 49879 — РФА, остальные спектральные), с трехзначными номерами — в лаборатории Института неорганической химии СО РАН (АЭСА).

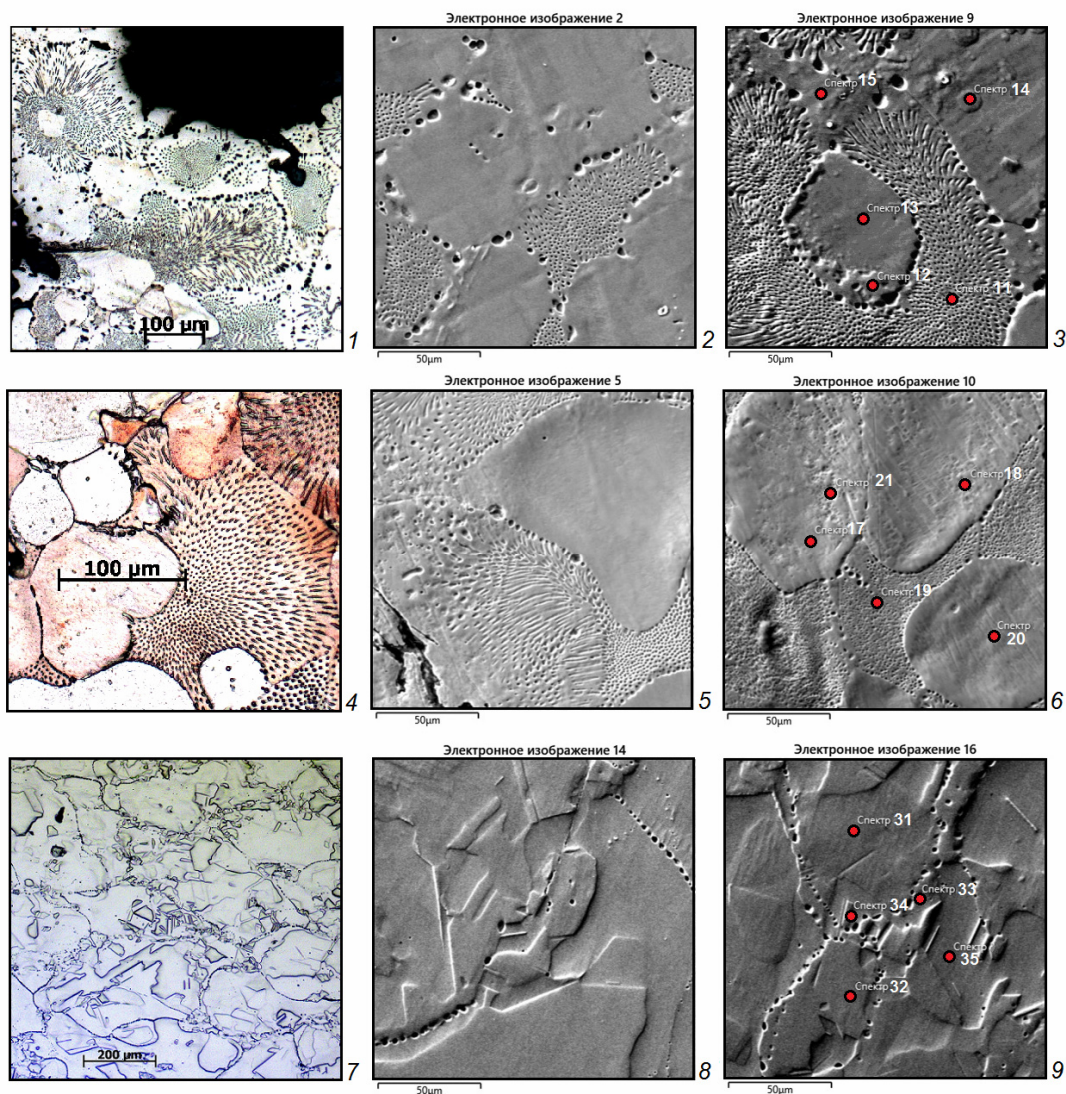


Рис. 2. Фотографии микроструктур в отраженном свете (1, 4, 7) и электронные изображения (2, 3, 5, 6, 8, 9) изделий, изготовленных из чистой окисленной меди:

1–3 — слиток (ан. 940, пос. Убаган 3); 4–6 — слиток (ан. 1198, мог. Озерное 1); 7–9 — нож (ан. 355, пос. Кулевчи 3) (электронные изображения получены с помощью детектора вторичных электронов; красным цветом обозначены точки микроанализа).

Fig. 2. Photographs of microstructures (1, 4, 7) and electronic images (2, 3, 5, 6, 8, 9) of products made of pure oxidized copper:

1–3 — ingot (an. 940, Ubagan 3 settlement); 4–6 — ingot (an. 1198, Ozernoe 1 burial ground); 7–9 — knife (an. 355, Kulevchi 3 settlement) (electronic images are obtained using a secondary electron detector; points of microanalysis are marked in red).

Химический состав ножа по данным спектрального анализа также отличается значительной чистотой: примеси Sn, Bi, Ag, Fe, Ni обнаружены в десятитысячных-тысячных долях процента, Pb — в сотых долях процента (рис. 1, 1; табл. 1, ан. 29394). На поверхности шлифа среза ножа выявлена литая полиэдрическая структура с рекристаллизованными участками и включениями эвтектики Cu-Cu₂O, залегающими по границам зерен в виде тонкой оторочки (O₂ менее 0,03 мас. %). Для микроструктуры присуща выраженная неоднородность на всем протяжении шлифа с разнотельностью кристаллов (коэффициент ~6, диаметр зерен от 0,035 до 0,2 мм) (рис. 2, 7; ан. 355). Картирование распределения элементов на поверхности шлифа и точечные замеры выявили достаточно чистую медь с примесями S в концентрациях 0,1–0,2 мас. % (рис. 2, 8, 9; табл. 2, ан. 355-14К; 355-16-31 — 355-16-35).

Химический состав медных изделий и слитков по данным картирования растровых участков, мас. %

Table 2

Chemical composition of copper items and ingots according to the data of mapping raster areas, wt. %

№	№ anal.	Рис.	Cu	Sn	Pb	Ag	Sb	As	Fe	Ni	S	Se	Te	Si	Сумма
Изделия из чистой окисленной меди															
Слиток, пос. Убаган 3 (ан. 940)															
1.	940-2К	1, 2; 2, 2	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	940-9-11	2, 3	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	940-9-12	2, 3	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	940-9-13	2, 3	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	940-9-14	2, 3	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	940-9-15	2, 3	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
Слиток, мог. Озерное 1, погр. 4 (ан. 1198)															
2.	1198-5К	1, 3; 2, 5	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	1198-10-17	2, 6	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	1198-10-18	2, 6	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	1198-10-19	2, 6	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	1198-10-20	2, 6	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	1198-10-21	2, 6	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
Нож, обломок, пос. Кулевчи 3 (ан. 355)															
3.	355-14К	1, 1; 2, 8	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	355-16-31	2, 9	99,8	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	100,0
	355-16-32	2, 9	99,7	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	0,1	100,0
	355-16-33	2, 9	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0
	355-16-34	2, 9	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	355-16-35	2, 9	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
Изделия из сульфидной меди															
Слиток, пос. Устье 1 (ан. 458)															
4.	458-9К	1, 6; 4, 2	99,5	—	—	0,1	—	—	—	—	0,4	—	—	—	100,0
	458-10-17	4, 3	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	458-10-18	4, 3	81,7	—	—	0,2	—	—	—	—	15,7	1,4	0,9	0,1	100,0
	458-10-19	4, 3	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	458-10-20	4, 3	99,8	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	100,0
Слиток, пос. Устье 1 (ан. 458а)															
5.	458а-8К	1, 7	99,4	—	—	0,1	—	—	0,1	—	0,4	—	—	—	100,0
	458а-10-16	—	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	458а-10-17	—	98,8	—	—	0,1	—	—	0,1	—	1,0	—	—	—	100,0
	458а-10-18	—	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	458а-10-19	—	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
Сплеск, пос. Убаган 3 (ан. 941)															
6.	941-3К	1, 4; 4, 5	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	941-5-6	4, 6	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	941-5-7	4, 6	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	941-5-8	4, 6	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0
	941-5-9	4, 6	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
Слиток, пос. Убаган 2 (ан. 962)															
7.	962-2К	1, 5; 4, 8	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	962-5-7	4, 9	95,6	—	2,6	—	—	—	0,3	—	1,5	—	—	—	100,0
	962-5-9	4, 9	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
	962-5-10	4, 9	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	962-6-12	4, 9	97,4	—	—	—	—	—	2,5	—	0,1	—	—	—	100,0
	962-6-13	4, 9	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	962-6-14	4, 9	99,9	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	100,0
Топор, пос. Кулевчи 3 (ан. 345)															
8.	345-32К	1, 8; 5, 2	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	345-34-80	5, 3	99,9	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	345-34-81	5, 3	99,7	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	0,1	100,0
	345-34-82	5, 3	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	345-34-83	5, 3	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	345-34-84	5, 3	99,8	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
Серп, пос. Кулевчи 3 (ан. 351)															
9.	351-13К	1, 9; 5, 5	98,9	—	—	—	—	—	1,0	—	0,1	—	—	—	100,0
	351-16-32	5, 6	98,7	—	—	—	—	—	1,2	—	0,1	—	—	—	100,0
	351-16-33	5, 6	98,7	—	—	—	—	—	1,1	—	0,2	—	—	—	100,0
	351-16-34	5, 6	84,2	—	—	—	—	—	0,1	—	15,7	—	—	—	100,0
	351-16-35	5, 6	95,3	—	—	—	—	—	0,1	—	4,5	—	—	0,1	100,0
	351-16-36	5, 6	94,5	—	—	—	—	—	0,9	—	4,6	—	—	—	100,0
Изделия из легированной бронзы															
Слиток, мог. Озерное 1, кург. 5, погр. 16 (ан. 1201)															
10.	1201-25К	1, 10; 5, 8	94,8	0,7	1,1	0,1	0,2	1,9	0,1	—	1,0	—	—	0,1	100,0
	1201-29-67	5, 9	99,3	—	—	—	—	0,6	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	1201-29-68	5, 9	82,0	—	—	—	—	—	—	—	16,9	0,9	0,2	—	100,0
	1201-29-69	5, 9	73,3	0,2	—	—	2,9	16,9	0,1	—	5,8	0,3	0,5	—	100,0
	1201-29-70	5, 9	99,2	—	—	—	—	0,6	0,1	—	0,1	—	—	—	100,0
	1201-29-71	5, 9	98,8	—	—	—	—	1,1	—	—	0,1	—	—	—	100,0
	1201-30-72	5, 9	99,2	—	—	—	—	0,1	—	—	0,7	—	—	—	100,0
	1201-30-73	6, 2	82,5	—	—	—	—	—	—	—	16,5	1,0	0,2	—	100,0
	1201-30-74	6, 2	72,9	0,3	0,5	—	3,8	22,0	—	—	0,5	—	—	—	100,0
	1201-30-75	6, 2	98,6	—	—	—	—	1,3	—	—	0,1	—	—	—	100,0

№	№ анал.	Рис.	Cu	Sn	Pb	Ag	Sb	As	Fe	Ni	S	Se	Te	Si	Сумма
10.	1201-30-76	6, 2	82,5	—	0,7	—	—	—	—	—	15,5	1,0	0,2	0,1	100,0
Средние показатели:				0,1	0,2		0,6	4,0			5,2				
Слиток, пос. Кулевчи 3 (ан. 377)															
11.	377-20К	1, 11; 5, 11	92,5	3,1	0,2	0,1	—	2,6	1,4	—	0,1	—	—	—	100,0
	377-24-57	5, 12	96,7	1,0	—	—	—	0,9	1,4	—	—	—	—	—	100,0
	377-24-58	5, 12	86,9	8,2	—	—	—	4,3	0,6	—	—	—	—	—	100,0
	377-24-59	5, 12	57,7	23,9	2,4	—	—	14,0	1,7	0,2	0,1	—	—	—	100,0
	377-24-60	5, 12	88,3	7,8	—	—	—	3,6	0,3	—	—	—	—	—	100,0
	377-24-61	5, 12	67,3	10,3	1,9	0,5	—	19,4	0,2	0,2	0,2	—	—	—	100,0
Средние показатели:				9,0	0,8			7,5	0,9		0,1				

Подобные результаты с использованием электронного сканирующего микроскопа TM3000 Hitachi в режиме высокого вакуума были получены ранее при изучении медных сосудов из материалов мог. Нураталды 1 и Ащису петровской культуры Центрального Казахстана (к.г.-м. н. А.П. Курчатова, Институт криосферы Земли ТЮМНЦ СО РАН) [Degtyareva et al., 2019]. На шлифах со срезами стенок сосудов с напылением золотом определен элементный состав участков α -фазы, а также включений в области эвтектики Cu–Cu₂O в 24 точках. На шлифе сосуда из могильника Ащису обнаружены только медь и достаточно высокое содержание кислорода — до 0,15–0,2 мас. % по данным металлографического анализа (рис. 3, 1, 3; табл. 3). На шлифе другого сосуда, из мог. Нураталды 1, обнаружены мелкие сульфидные включения системы Cu–Pb–As–S (рис. 3, 2, 4). Для этого изделия характерно минимальное количество включений эвтектики Cu–Cu₂O — по микроструктурным данным достигающее 0,05 мас. %.

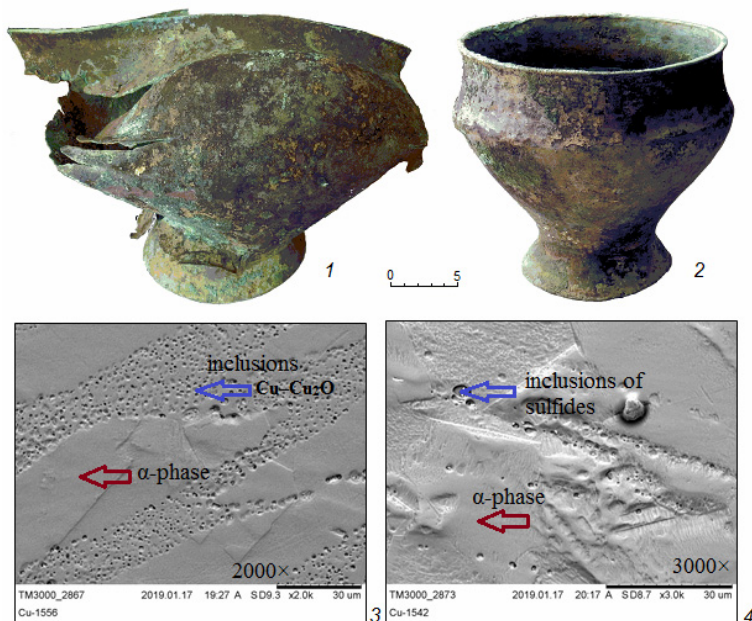


Рис. 3. Медные сосуды и микрофотографии шлифов сосудов из погребений могильников Ащису (1, 3; ан. 1556) и Нураталды 1 (2, 4; ан. 1542), сделанные с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM3000 (электронные изображения получены с помощью детектора обратно отраженных электронов).

Fig. 3. Copper vessels and micrographs of thin sections of vessels from the burials of Ashisu (1, 3; an. 1556) and Nurataldy 1 (2, 4; an. 1542), taken with a Hitachi TM3000 scanning electron microscope.

Следующая группа изделий, изготовленных из **сульфидной меди**, представлена четырьмя слитками, сплеском, двумя орудиями (топором и серпом) (рис. 1, 4–9). Слитки обнаружены в материалах поселений Устье 1, Убаган 2, Убаган 3, топор и серп — Кулевчи 3. Два слитка, имитирующих серповидные орудия с закругленными спинками, отлиты в односторонней литейной форме с плоской крышкой, затем сварены между собой (длина 2–8,5 см, ширина 2,5 см, толщина 0,9 см; ан. 458, 458а). Тигельный рафинированный слиток, а также сплеск, небольшие по размеру и весу, в пределах 7–12 г (ан. 941, 962). Эти изделия по данным спектрального и АЭС анализов относятся к металлургической группе чистой меди (табл. 1; ан. 38556, 38557, 401, 406). Концентрации примесей в составе первых двух слитков минимальны — в тысячных и со-

Возможности использования сканирующей электронной микроскопии...

тых долей процента. Два последних (слиток и сплеск) содержат в составе примеси Sn, Pb, Zn в десятых долях процента, Fe — до 1,5–2,0 мас. %.

Слитки имеют литую полиэдрическую структуру, следы слабо выраженной дендритной ликвации обнаружены лишь на одном изделии (рис. 4, 1, 4, 7; ан. 962). Металлографическое исследование сечения сплеска выявило гомогенизированную микроструктуру, полученную в условиях кристаллизации в печи по мере ее остывания с очень крупными полиэдрами, в поперечнике до 0,7 мм (рис. 4, 4). Картирование распределения элементов по поверхности шлифа слитков в форме серповидных орудий показало наличие большого количества включений халькозина округлой и вытянутой формы, достигающих в длину 25 мкм. В составе этих изделий по данным картирования обнаружены Ag (0,1 мас. %), Fe (0,1 мас. %), S (0,4 мас. %) (рис. 4, 2, 3). При точечных замерах на поверхности шлифа выявлены включения системы Cu–Ag–S–Se–Te (0,2; 15,7; 1,4; 0,9 мас. % соответственно; в поперечнике 0,5–0,1 мкм; табл. 2, 458-10-18). Вероятнее всего, при плавке оксидных карбонатных руд в шихту были добавлены вторичные сульфиды (халькозин и ковеллин) зоны цементации медных месторождений.

Таблица 3

Химический состав участков α -фазы, включений Cu–Cu₂O и сульфидов медных сосудов Центрального Казахстана (сканирующий электронный микроскоп TM3000 Hitachi; мас. %)

Table 3

Chemical composition of α -phase, Cu–Cu₂O and sulphide inclusions from Central Kazakhstan copper vessels (Hitachi TM3000 scanning electron microscope; wt. %)

№	Предмет	Памятник	Точка анализа	№ структ. ан.	Cu	O	Pb	As	S	Сумма
1.	Сосуд	мог. Ащису	α -фаза	1556	100,0	—	—	—	—	100,0
2.	Сосуд	мог. Ащису	Включения Cu–Cu ₂ O	1556	98,7	10,3	—	—	—	100,0
3.	Сосуд	мог. Нураталды 1	α -фаза	1542	100,0	—	—	—	—	100,0
4.	Сосуд	мог. Нураталды 1	Включения Cu–Cu ₂ O	1542	92,5	7,5	—	—	—	100,0
5.	Сосуд	мог. Нураталды 1	Включения сульфидов	1542	29,6	4,2	46,3	7,8	12,1	100,0

На поверхности гомогенизированного сплеска обнаружена небольшая примесь S, равномерно распределенная по площади шлифа (ан. 941, рис. 4, 5, 6). Примесь Fe, фиксируемая АЭСА в концентрации до 1,5 мас. %, по результатам СЭМ–ЭДА анализа не обнаружена, что, вероятно, связано с неравномерностью распределения Fe в анализируемом артефакте.

Иной химический состав характерен для слитка пос. Убаган 2 (ан. 962; рис. 4, 8, 9), в котором при точечных замерах обнаружены небольшие округлые включения, локализованные как на границе кристаллов, так и внутри зерен и содержащие примеси Fe (0,3 мас. %), S (1,5 мас. %), Pb (2,6 мас. %) и Fe–S (2,5 мас. %, 0,1 мас. %; ан. 962-5-7; 962-6-12). Наличие включений системы Cu–Fe–S свидетельствует об использовании окисленно-карбонатных и сульфидных руд халькопирит-пиритовой минерализации, которые в качестве флюсовых добавок могли использовать в шихте [Блинов, Виноградов, 2021].

К группе изделий с примесью сульфидов отнесены два орудия — вислообушный топор и обломок серпа (пос. Кулевчи 3; ан. 345, 351; рис. 1, 8, 9). Спектральный полуколичественный анализ изделий показал наличие примесей в незначительных концентрациях (сотые-десятитысячные доли %), за исключением концентрации Fe в составе серпа (0,8 мас. %) (табл. 1, ан. 29421, 29384). Металлографическое исследование обнаружило наличие литой структуры в виде полиэдрических зерен с выраженной ликвацией по границам кристаллов (рис. 5, 1, 4). Данные распределения примесей при картировании поверхности шлифов в обоих случаях показали наличие примесей Fe (0,1–1,0 мас. %) и S (0,1 мас. %) (рис. 5, 2, 3, 5, 6; табл. 2, ан. 345, 351). В металле среза серпа обнаружены крупные включения халькозина (Cu₂S) в виде глобулей, достигающих 70 мкм в поперечнике. Точечные замеры этих включений показали содержание S (до 15,7 мас. %) и Fe (до 0,9 мас. %) (ан. 351-16-34 — 351-16-36). Помимо изделий из окисленной и сульфидной меди проанализированы два небольших слитка из легированной бронзы (рис. 1, 10, 11; мог. Озерное 1, пос. Кулевчи 3; ан. 1201, 377). Первый предмет, по данным РФА, отлит из мышьяковой бронзы с содержанием As 1,88 мас. % и содержит примеси Pb, Zn, Sb, Fe в десятых долях % (ан. 49879). Второй, по данным спектрального анализа, изготовлен из сплава Cu–Sn–As (2,5 мас. % Sn и 1,5 мас. % As) с повышенными концентрациями Pb (0,35 мас. %) и Fe (1,5 мас. %; ан. 29378). Металлографическое исследование обнаружило на обоих шлифах литую дендритную структуру (ан. 1201, 377). Поверхность первого слитка изобиловала сульфидными включениями голубого цве-

та, кроме них обнаружено незначительное количество участков неравновесной эвтектики $\alpha + \text{Cu}_3\text{As}$ в междендритном пространстве, обогащенном As (рис. 5, 7).

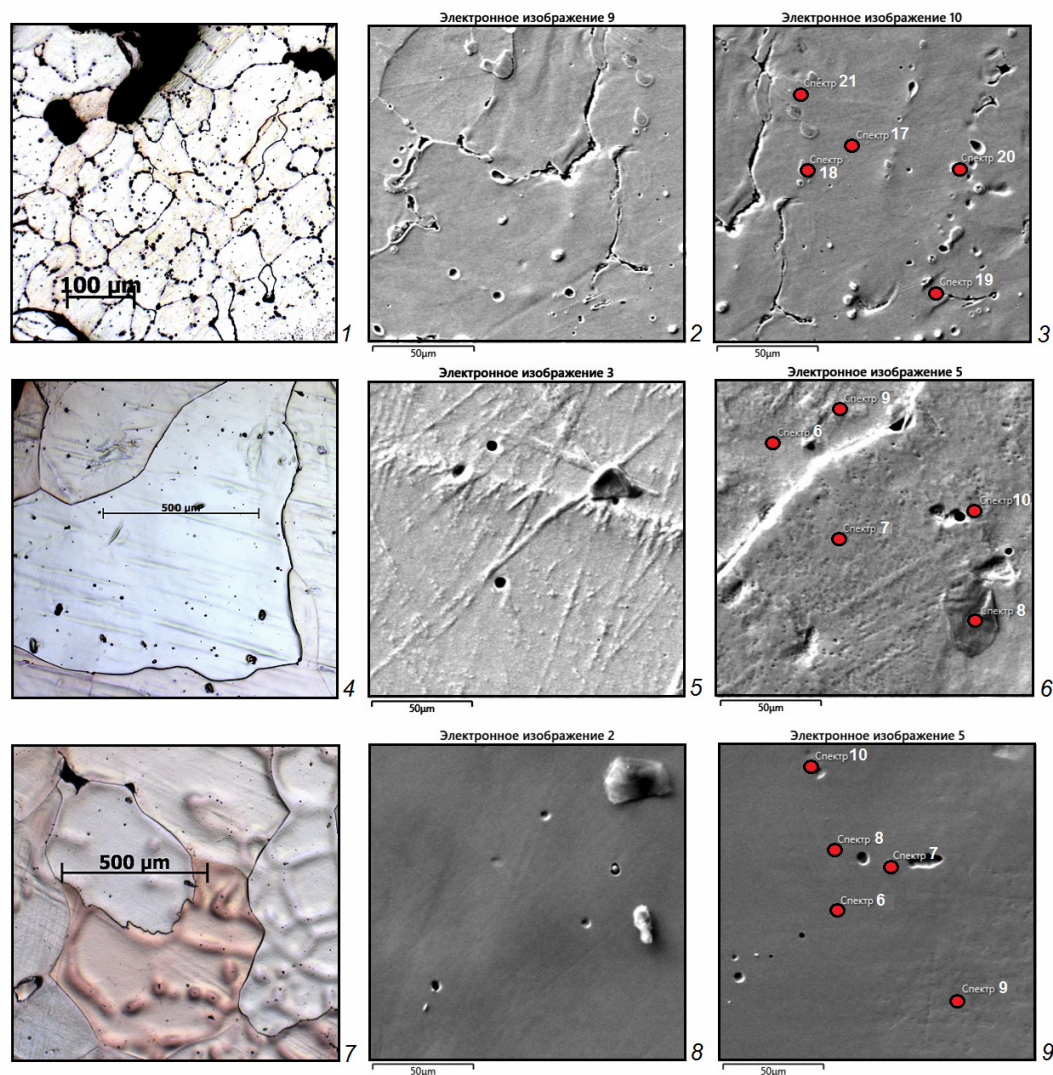


Рис. 4. Фотографии микроструктур в отраженном свете (1, 4, 7) и электронные изображения (2, 3, 5, 6, 8, 9) изделий, изготовленных из сульфидной меди:

1–3 — слиток (ан. 458, пос. Устье 1); 4–6 — сплеск (ан. 941, пос. Убаган 3); 7–9 — слиток (ан. 962, пос. Убаган 2) (электронные изображения получены с помощью детектора вторичных электронов; красным цветом обозначены точки микроанализа).

Fig. 4. Micrographs (1, 4, 7) and electronic images (2, 3, 5, 6, 8, 9) of products made of sulfide copper: 1–3 — ingot (an. 458, Ustye 1 settlement); 4–6 — ingot (an. 941, Ubagan 3 settlement); 7–9 — ingot (an. 962, Ubagan 2 settlement) (points of microanalysis are marked in red).

Исследование этого же шлифа с использованием СЭМ–ЭДА, замеры при картировании, а также в отдельных точках включений выявили сложный состав. Относительно чистый состав меди, с содержанием As и S в десятых долях %, зафиксирован в области α -фазы (табл. 2; рис. 5, 9; точки 67, 71; рис. 6, 2; точки 72, 75, 77). Замеры на включениях голубого цвета участков эвтектики (оптическая микроскопия) показали наличие халькозина с содержанием S 15,5–16,9 мас. % и концентрации Se, Te, Pb в десятых и целых долях % (рис. 6, 9; точка 68; рис. 6, 2; точки 73, 76). При картировании участка 25 выявлено совпадение топологии S и Pb в зоне отдельных включений, расположенных как в α -фазе, так и в зоне эвтектики, включения халькозина здесь отсутствуют (рис. 6, 1). В сетчатых участках с зоной голубого цвета, обогащенной As и незначительным количеством эвтектики $\alpha + \text{Cu}_3\text{As}$ (As до 22,0 мас. %), обнаружены также Sb (до 3,8 мас. %), Sn (в десятых долях %) [Хансен,

Возможности использования сканирующей электронной микроскопии...

Андерко, 1962, с. 179–180]. Содержание As в составе слитка по усредненным данным составляет 4,0 мас. %.

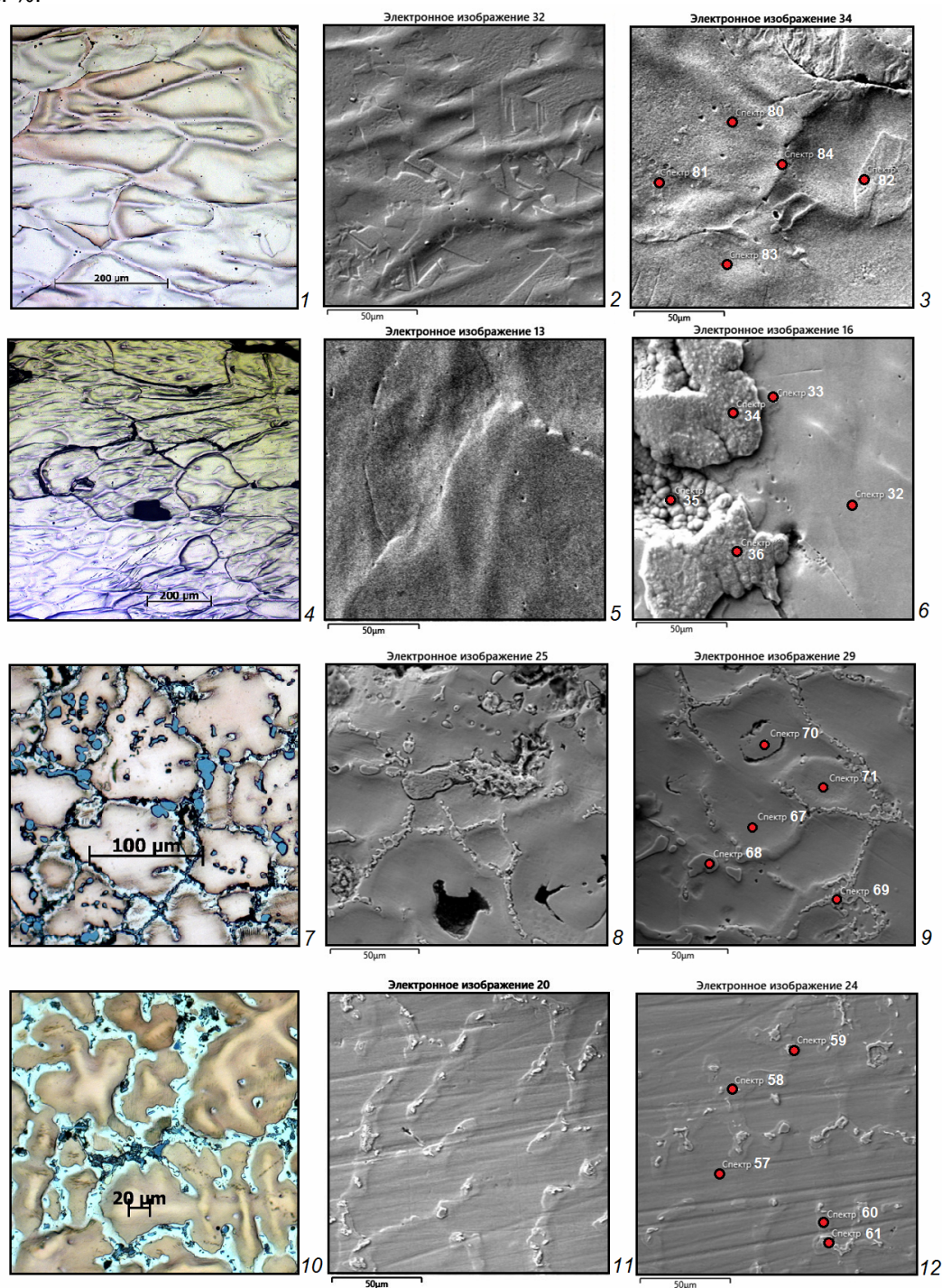


Рис. 5. Фотографии микроструктур в отраженном свете (1, 4, 7, 10) и электронные изображения (2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12) изделий, изготовленных из сульфидной меди:

1–3 — топор (ан. 345, пос. Кулевчи 3); 4–6 — серп (ан. 351, пос. Кулевчи 3); 7–9 — слиток (ан. 1201, мог. Озерное 1); 10–12 — слиток (ан. 377, пос. Кулевчи 3) (электронные изображения получены с помощью детектора вторичных электронов; красным цветом обозначены точки микроанализа).

Fig. 5. Micrographs (1, 4, 7, 10) and electronic images (2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12) of products made of sulfide copper: 1–3 — ax (an. 345, Kulevchi 3 settlement); 4–6 — sickle (an. 351, Kulevchi 3 settlement); 7–9 — ingot (an. 1201, Ozernoe 1 burial ground); 10–12 — ingot (an. 377, Kulevchi 3 settlement) (points of microanalysis are marked in red).

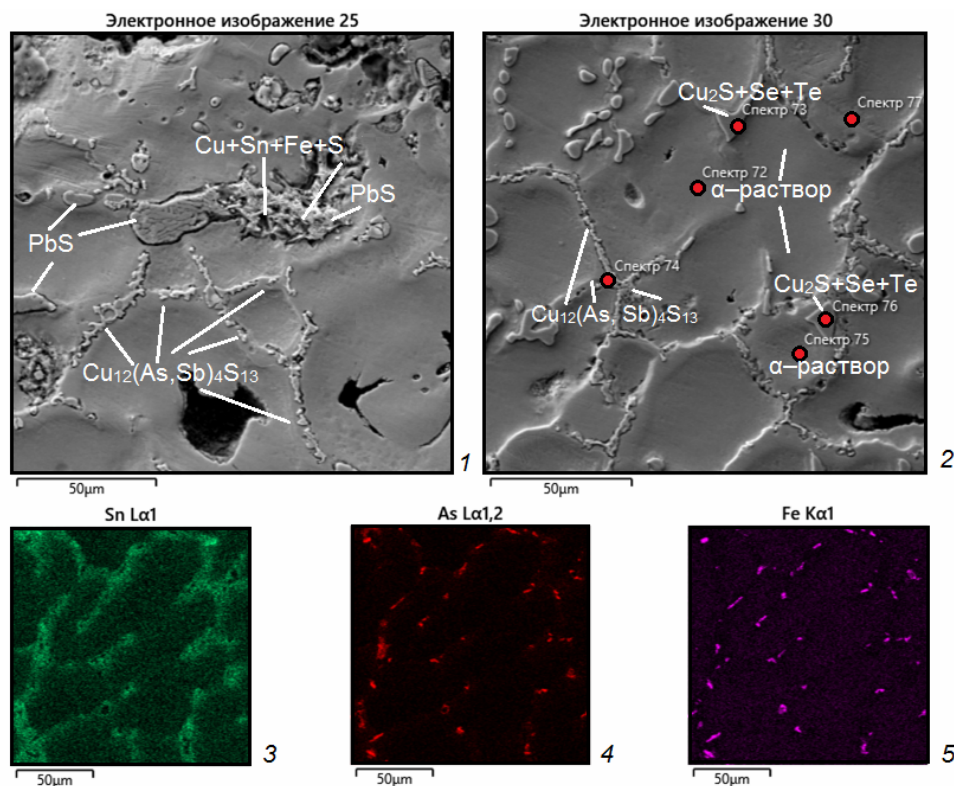


Рис. 6. Электронные изображения слитков (1, 2) и топология распределения примесей Sn, As, Fe по поверхности шлифа (3–5) (увел. $\times 700$):

1, 2 — слиток, мог. Озерное 1, ан. 1201-25К, 1201-30К; 3–5 — слиток, пос. Кулевчи 3, ан. 377-20К (электронные изображения получены с помощью детектора вторичных электронов).

Fig. 6. Electronic images of ingots (1, 2) and topology of distribution of impurities Sn, As, Fe over the surface of a thin section (3-5) (magnification $\times 700$):

1, 2 — ingot, Ozernoe 1 burial ground, an. 1201-25K, 1201-30K; 3–5 — ingot, Kulevchi 3 settlement, an. 377-20K.

На поверхности шлифа слитка из пос. Кулевчи 3 в междендритном пространстве обнаружены участки эвтектики α - Cu_3As , а также твердый раствор Sn в Cu_3As темно-синего цвета с дифференцированным строением [Дриц и др., 1979, с. 178]. При исследовании поверхности шлифа методом СЭМ–ЭДА на участках α -фазы обнаружены примеси Sn, As с низкими концентрациями в десятых и целых долях % (точка 57; рис. 5, 12). В зоне с эвтектикой α - Cu_3As и Sn– Cu_3As содержание Sn, As повышено до 23,9 и 19,4 мас. % соответственно. В этих же точках концентрации Pb увеличены до 2,4 мас. %, Fe — 1,7 мас. %, а также отмечено присутствие Ni, S в десятых долях мас. % (табл. 2, рис. 5, 11, 12). По усредненным данным содержание Sn в слитке достигает 9,0 мас. %, As — 7,5 мас. %. При картировании участка 20К с определением топологии элементов выявлено, что расположение Sn, As и Fe практически совпадает (рис. 6, 3–5). Эти особенности состава и топологии элементов свидетельствуют об использовании в составе шихты медных руд, обогащенных мышьяковистыми минералами (например, арсенатами и арсенидами) совместно с оловосодержащими рудами.

Обсуждение

По мнению зарубежных ученых, в исследовании древнего металла наиболее целесообразна гетерогенная компиляция всех унаследованных данных, как ранее полученных в XX в. на устаревшем оборудовании, так и новейших высокопрецизионных, включая СЭМ–ЭДА, РСМА, РФА, атомно-абсорбционный, масс-спектрометрические, изотопные анализы [Pollard et al., 2018]. Сопоставление различных методов в наши задачи не входит, поскольку А.М. Поллард с коллегами достаточно подробно оценили аналитику изучения древнего металла с точки зрения ряда параметров: возможности обнаружения того или иного состава химических элементов, предела обнаружения, погрешностей при анализе, степени доступности аппаратуры, трудоемкости процессов анализа. При этом каждый метод позволяет получить конкретные данные о процессе переработки металла, что в итоге создает возможность изучения контекста жизни отдельного изделия.

В поисках выяснения происхождения металла исследователи используют изотопные соотношения свинца, значительно реже — олова и других элементов. Такие исследования проводили на материалах эпохи бронзы Западной и Центральной Европы, Урала, Казахстана [Pollard et al., 2018; Berger et al., 2018; Fricke, Krause, 2019; Liu et al., 2020; Stöllner & Gontcharov, 2020; Киселева и др., 2020]. В то же время не всегда возможно выяснить происхождение сплавов, которые, по выражению М. Радивоевич [Radivojević et al., 2018], были долгое время «священным Граалем» археометаллургов, обобщающих данные изотопного анализа. А.М. Поллард со своими коллегами пришел к выводу, что фокус интерпретации химических и изотопных данных должен отталкиваться от обнаружения изменений в металле при контекстуализации археологического фона находок, типологии, легирования, технологии производства (состава микроэлементов, лигатур, изотопов свинца) [Pollard et al., 2018]. В процессе металлургического передела возможно антропогенное смешение компонентов при плавке в результате сочетания руд, использования различных легирующих компонентов, вторичной переработки предмета с применением разного сырья, что, конечно, затрудняет выявление происхождения изделий и его связи с определенными рудными источниками. Как полагают исследователи, поэтому наиболее ценной является история отдельных артефактов и история взаимодействия этих объектов в археологическом и геологическом контексте находок в сочетании с большим количеством химических, металлографических и прочих анализов.

Прогресс в области использования естественнонаучных методов в археологии открывает перспективы для создания новых обобщений и концепций развития технологий древнего производства меди и бронз. Методика СЭМ–ЭДА с начала 90-х гг. XX в. успешно используется в изучении археологического цветного металла и золотых изделий [Earl, Ozbal, 1996; Hall, Yablonsky, 1997; Зайков и др., 2016; Яковчик и др., 2018, Кузьминых и др., 2021]. Подобные металлографические исследования в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом фазовых составляющих проводила Н.В. Рындина с соавт. [Ryndina et al., 1999]. В результате комплексного изучения энеолитического металла Гумельницы (вторая половина V тыс. до н.э.) были идентифицированы сульфидные включения, тем самым выявлена самая ранняя смешанная плавка полиметаллической сульфидной руды совместно с малахитом. В исследовании шлаков эпохи бронзы Южного Урала использованы методы лазерной абляции, совмещенной с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой [Artemyev, Ankushev, 2019; Анкушев, 2019].

В данной работе результаты исследования методом СЭМ–ЭДА интегрированы с данными металлографического анализа изделий петровской культуры Южного Зауралья. Это позволило распределить предметы из чистой меди на две группы по характеру используемого сырья для металлургического передела. В качестве индикаторов предполагаемых сырьевых источников нами рассмотрено в первую очередь наличие или отсутствие сульфидных соединений в меди. В слитках, отлитых из окисленной меди с сетчатыми участками эвтектики Cu–Cu₂O, содержание кислорода достигает 0,15 мас. % при полном отсутствии S в составе металла. Металл по результатам картирования и точечным замерам отличался значительной чистотой и присутствием Pb, Fe в сотых долях мас. %. При фиксации серы в составе металла содержание кислорода в меди падает до 0,03 мас. %, эвтектика обнаружена лишь в виде тонкой оторочки вокруг литых зерен.

Присутствие включений эвтектики Cu–Cu₂O, а также значительная чистота металла изученных образцов при отсутствии серы в составе меди свидетельствуют об использовании в качестве сырья окисно-карбонатных руд — тенорита, куприта, азурита, малахита и хризоколлы. Вместе с тем, стремясь избежать излишнего окисления меди, металлурги петровской культуры добавляли в расплав в качестве флюса сульфидные халькозин-ковеллиновые руды, иногда халькопирит-пиритовые, что на практике приводило к снижению количества кислорода до минимума (0,02–0,03 мас. %), уменьшению вязкости расплава, снижению пористости, повышению жидкотекучести. Добавление сульфидов производилось в порядке эксперимента, не носило целенаправленного характера.

В последнее время появились исследования, связанные с проведением экспериментальных удачно завершенных плавки меди, в том числе из смешанной окисленной и сульфидной руды. Сложности извлечения металла только из окисно-карбонатных минералов привели к отрицанию этого способа извлечения меди в опытах С.В. Богданова [2019, 2020]. Однако использование меди, полученной в процессе плавки карбонатных окисленных руд, подтверждено аналитическими данными исследования изделий. Древнейшие медные орудия труда энеолита Юго-Восточной Европы, а также ямной КИО Приуралья отличались исключительной чистотой металла, характеризуемого микропримесями в тысячных или сотых долях процента [Черных, 1978; Chernykh, 1992]. При этом

микроструктуры окисленной меди в литом состоянии имели полиэдрическое строение с включениями эвтектики Cu–Cu₂O, расположенными по границам кристаллов в виде сетчатых участков [Рындина, 1998; Radivojević et al., 2010; Дегтярева, Рындина, 2019; Park et al., 2020].

Во второй половине XX в. проводились эксперименты по выплавке чистой меди из окисленных руд, которые успешно завершались получением слитков металла. Плавка происходила в горне, на дне которого находилась чаша-тигель, заполненная окисленной рудой в смеси с древесным углем, перекрытая сверху слоем угля. Получение компактных слитков меди происходило благодаря равномерному прогреву всего объема и нагнетанию воздуха через фурмы — сопла, установленные в нижней и верхней части горна [Tylecote 1992; Tylecote, Merkel, 1985]. Подобные металлургические печи с фрагментами окислов меди обнаружены в Израиле (пос. Тимна, Абу-Матар, IV тыс. до н.э.). Петрографический анализ показал, что плавка производилась при температуре 1180–1350 °С [Tylecote, 1992]. Металлургический шлак с вкраплениями меди, куприта, тенорита обнаружен в спекшемся куске малахита из слоя Чатал-Гуюк VI тыс. до н.э. [Neuninger et al., 1964].

Таким образом, как аналитические данные, так и результаты экспериментов зарубежных исследователей подтверждают возможность успешного восстановления окисдно-карбонатных руд без участия сульфидных минералов. Вполне очевиден вывод о соответствии наличия оксидов и сульфидов в структуре чистой меди для определения характера используемых для плавки руд — окисленных или окисленных в смеси с сульфидами. В процессе плавки окисленной меди с добавкой сульфидных минералов происходит раскисление металла, уменьшается количество кислорода в меди, облегчается процесс плавки, в результате чего прослеживаемое металлографическими методами количество включений эвтектики Cu–Cu₂O может быть значительно уменьшено до их полного исчезновения с появлением структуры в виде полиэдрических зерен с выраженной ликвацией по границам кристаллов.

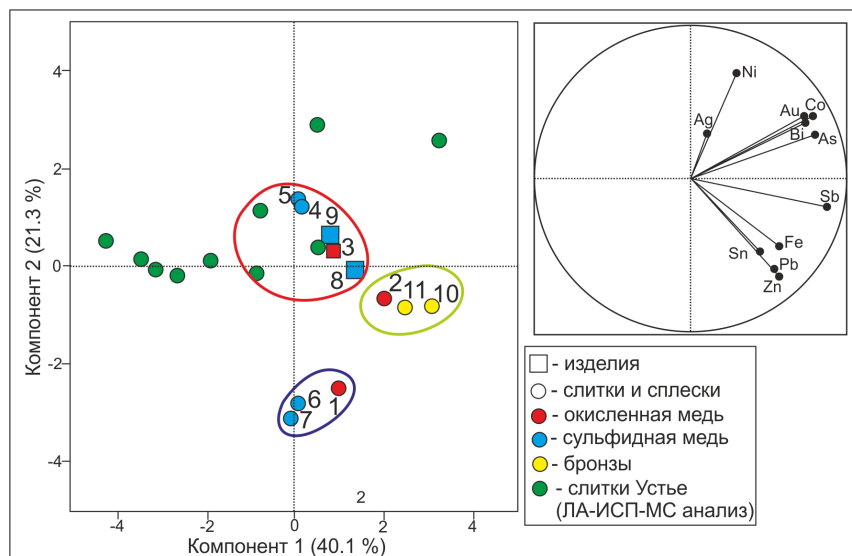


Рис. 7. Диаграмма анализа главных компонент химического состава металла слитков и орудий труда петровской культуры (по данным табл. 1).

Fig. 7. Diagram of the analysis of the main components of the chemical composition of metal ingots and tools of labor of the Petrovka culture (according to table 1).

Был проведен статистический анализ методом главных компонент для кластеризации изученных образцов и выявления общих закономерностей в источниках вещества, не зависящих от типа используемой руды (окисдно-карбонатной или сульфидной), по данным табл. 1 на основе спектрального, РФА, АЭСА, а также по данным ЛА-ИСП-МС анализа некоторых слитков пос. Устье 1 (данные в печати). Содержание выбранных 10 примесных элементов в меди (Sn, Pb, Bi, Zn, Ag, Sb, As, Fe, Ni, Co, Au) было нормализовано с использованием логарифмического преобразования Дж. Айчисона [1986], которое позволяет группировать данные, отличающиеся несколькими порядками [Radivojević and Grujić, 2018; Stepanov et al., 2020]. Впоследствии нормализованные данные были подвергнуты статистическому анализу методом главных компонент и иерархической кластеризации, что позволило выделить три основных кластера данных.

Возможности использования сканирующей электронной микроскопии...

Применение данного метода не совсем корректно в условиях ограниченно малой выборки данных, небольшого набора элементов и использования разных методов химического анализа с различными пределами обнаружения. Но при этом, несмотря на возможные ложные корреляции, должны сохраняться общие тенденции выделения групп и при расширении выборки. Добавление в выборку дополнительно ряда элементов (S, Se, Te) и увеличение пределов обнаружения других (Au, Sb, Ni, Co) позволило бы более контрастно разграничить имеющиеся химические составы.

В первом кластере, характеризующемся корреляцией Sn-Pb-Zn-Fe, выделились слитки и сплеск пос. Убаган 2, 3 (№ 1, 6, 7; табл. 1). Вероятно, их происхождение связано с оксидно-карбонатными и сульфидными рудами месторождений полиметаллической специализации. Одним из таких источников являются стратиформные руды Джезказганского рудного поля, для медных руд и древних шлаков с поселений бронзового века которых характерно повышенное количество Fe, Zn, Sn, As и Pb [Artemyev, Ankushev, 2019; Анкушев и др., 2020]. Во втором кластере сгруппировались слитки из мог. Озерное 1 и пос. Кулевчи 3 (№ 2, 10, 11; табл. 1), отличающиеся ассоциацией Fe-As-Sb, часто характерной для медных руд из ультрабазитов. Выделение этой группы в особый кластер условно, так как связано с высокомышьяковистыми рудами (в двух случаях мышьяковые бронзы и As-содержащая оксидно-карбонатная руда), у которых могли быть различные источники. Состав слитка № 11 из пос. Кулевчи 3 мог быть получен при использовании сложной шихты, содержащей олово и мышьяк, что также характерно для металлургии Центрального Казахстана, где на поселении Талдысай известны шлаки с высокими концентрациями Sn, As и Pb, а также повышенным содержанием растворенного в меди Fe [Анкушев и др., 2020].

К третьему кластеру отнесены слитки и предметы пос. Устье 1, Кулевчи 3 (№ 3–5, 8, 9), большая часть из которых относится к группе сульфидной меди. Они характеризуются ассоциацией Bi-Ag-Au и относительно низкими содержаниями остальных элементов. Вероятно, также для них характерно повышенное содержание теллура, что отмечается для слитков Устья и интерпретируется использованием в качестве медной руды золото-порфирировых месторождений Восточно-Уральской мегазоны (данные в печати).

Использование результатов наших измерений позволило с определенной долей вероятности определить характер используемой при плавке руды. По памятникам это выглядит следующим образом.

Пос. Устье. Обнаружение в составе слитков пос. Устье крупных глобулей халькозина, включений системы Cu-Ag-S-Se-Te предполагают возможность добавления в шихту оксидных карбонатных в сочетании с халькозин-ковеллиновыми рудами. Последние рассматриваются в качестве минералов-носителей селена и теллура в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. В рудах они присутствуют в незначительном количестве как примесь в сульфидах меди или собственных фаз теллуридов и селенидов. По геохимической ассоциации элементов-примесей в меди данные слитки близки составам сульфидных золото-медно-порфирировых месторождений, известных в Южном Зауралье.

Пос. Кулевчи 3. В составе слитков и орудий пос. Кулевчи 3 обнаружены сульфиды системы Cu-S-Fe, а также включения халькозина Cu_2S . Эти наблюдения приводят к выводу об использовании в составе шихты оксидно-карбонатных минералов в сочетании с халькозин-ковеллиновыми рудами. В составе металла слитка по усредненным данным содержание олова достигает 9,0 мас. %, As — 7,5 мас. %. При картировании топология Sn, As и Fe практически совпадают, что свидетельствует об использовании в составе шихты мышьяковистых минералов совместно с оловянными рудами. В целом, на пос. Кулевчи 3 отмечается разнообразие геохимических составов медных сплавов: большая часть артефактов сходна с медью пос. Устье 1, и лишь оловянно-мышьяковая бронза близка по составу к меди пос. Талдысай Джезказганского рудного поля.

Среднее Притоболье. Пос. Убаган 2, 3, мог. Озерное 1. Для двух слитков и сплесков пос. Убаган 2, 3, помимо плавки азурит-малахитовых руд, использовались халькозин-ковеллиновые, сходные по составу с стратиформными месторождениями Джезказганского рудного поля. Сложный состав металла характерен для слитка из мог. Озерное 1 с концентрацией As 4,0 мас. % в присутствии примесей S, Pb, Ag, Sb, Se и Te. Подобное обогащение меди характерно для плавки комплексных руд, среди которых, вероятно, были использованы оксидно-карбонатные и халькозин-ковеллиновые, руды гидротермальных месторождений, локализованные в ультрабазитах и широко распространенные в Южном Зауралье.

Выводы

Возможности различных аналитических методов в археометаллургии часто бывают ограничены в силу выполняемых задач, доступности аппаратуры, предела обнаружения элементов.

Металлографическим методом, выявляя структуру и строение металла, определяя тем самым способы литья,ковки, режимов термообработки, невозможно установить химический состав, а также состав включений. РФА и спектральный анализы показывают усредненный химический состав, но не определяют состав фазовых составляющих. В результате использования СЭМ–ЭДА при изучении поверхности шлифов слитков и орудий петровской культуры в сочетании с металлографическими, РФА, АЭСА, спектральными анализами констекстуализация археологического фона артефактов безусловно возрастает. Так, подтверждена возможность успешного восстановления оксидно-карбонатных руд без участия сульфидных минералов в начале II тыс. до н.э., сделан вывод о соответствии наличия оксидов и сульфидов в структуре чистой меди для определения характера используемых для плавки руд — окисленных или окисленных в смеси с сульфидами. С увеличением количества сульфидных включений в составе металла (наблюдаемых в оптический микроскоп) уменьшаются или же полностью исчезают включения эвтектики Cu–Cu₂O, возрастает ликвация до появления дендритного строения. Апробирована методика выявления элементов — маркеров типов используемых руд, к которым отнесены As, Ni, Sb, Fe, Se, Te. С долей вероятности определены типы используемых при плавке минералов. Для памятников Южного Зауралья, где располагался основной металлургический очаг с рудниками и поселениями металлургов, помимо плавки оксидно-карбонатных руд, характерно использование в шихте халькозин-ковеллиновых руд. На территории Среднего Притоболья, на поселениях которого осуществлялась переработка металла, использовалась медь, полученная как из оксидных руд, так и с использованием халькозина и ковеллина зоны цементации сульфидных месторождений. Производственная деятельность металлургов петровской культуры носила в известной мере характер эксперимента, целью которого было устранение недостатков плавки оксидных руд с низкой жидкотекучестью и пористостью меди, поиски оптимальных составов шихты для выплавки меди. Выводы работы носят предварительный характер, необходима более полная выборка аналитических данных.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю признательность научному сотруднику ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, к.г.-м.н. И.А. Блинову за консультации.

Финансирование. Работа выполнена частично по госзаданию № 121041600045-8 (Дегтярева А.Д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анкушев М.Н.* Минералогия и источники сырья древних металлургических шлаков Южного Урала // *Металлология древних и современных океанов.* 2019. № 1. С. 270–274.
- Анкушев М.Н., Юминов А.М., Зайков В.В., Котляров В.А., Блинов И.А.* Старинные медные рудники Никольского рудного поля (Южный Урал) // *Металлология древних и современных океанов.* 2016. № 1. С. 96–101.
- Анкушев М.Н., Юминов А.М., Зайков В.В., Носкевич В.В.* Медные рудники бронзового века в Южном Зауралье // *Известия Иркутского государственного университета. Серия Геоархеология. Этнология. Антропология.* 2018. Т. 23. С. 87–110. <https://doi.org/10.26516/2227-2380.2018.23.87>
- Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А.* Металлургия бронзового века на поселении Талдысай: Руды, шлаки, легирование. // Курманкулов Ж. (отв. ред.). Талдысай — поселение древних металлургов позднебронзового века в Улытауской степи. Алматы: Ин-т археологии им. А.Х. Маргулана, 2020. С. 72–93.
- Анкушева П.С., Алаева И.П., Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Баженов Е.А., Юминов А.М.* Стародубцева Яма — древний рудник степной зоны Челябинской области // *Геоархеология и археологическая минералогия.* 2020. Т. 7. С. 136–139.
- Блинов И.А., Виноградов Н.Б.* Минеральный состав руд, использовавшихся на укрепленном поселении бронзового века Устье-I (Южное Зауралье) // *Теория и практика археологических исследований.* 2021. 4 (33). С. 166–184. [https://doi.org/10.14258/tpai\(2021\)33\(4\).-10](https://doi.org/10.14258/tpai(2021)33(4).-10)
- Богданов С.В.* Технологии горно-металлургического производства эпохи раннего металла Северной Евразии с позиций экспериментальной археологии // *Феномены культуры раннего бронзового века степной и лесостепной полосы Евразии: Пути культурного взаимодействия в V–III тыс. до н.э.* Оренбург: ОГПУ, 2019. С. 161–174.
- Богданов С.В.* Технологические алгоритмы пастушеской модели металлопроизводства бронзового века степных регионов Северной Евразии // *УИВ.* 2020. 4 (69). С. 6–14. [https://doi.org/10.30759/1728-9718-2020-4\(69\)-6-14](https://doi.org/10.30759/1728-9718-2020-4(69)-6-14)
- 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. С. 4–30.
- Дегтярева А.Д.* Слитки цветного металла петровской культуры (состав и технология получения) // *Вестник археологии, антропологии и этнографии.* 2015. № 2 (29). С. 14–24.
- Дегтярева А.Д., Кузьминых С.В., Орловская Л.Б.* Металлопроизводство петровских племен (по материалам поселения Кулевчи III) // *Вестник археологии, антропологии и этнографии.* 2001. № 3. С. 23–54.

Возможности использования сканирующей электронной микроскопии...

- Десярева А.Д., Рындина Н.В. Модели цветного металлопроизводства западной и восточной зоны ямной культурно-исторической области // КСИА. 2019. № 256. С. 58–74. <http://doi.org/10.25681/IARAS.0130-2620.256.58-74>
- Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С., Лысова Е.В., Падежнова Е.М., Рохлин Л.Л., Туркина Н.И. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. М.: Наука, 1979. 248 с.
- Ермолаева А.С., Ержанова А.Е., Дубягина Е.В. Глава I. Производственно-жилищные комплексы: Характеристика теплотехнических сооружений // Курманкулов Ж. (отв. ред.). Талдысай — поселение древних металлургов позднебронзового века в Улытауской степи. Алматы: Институт археологии им. А.Х. Маргулана, 2020. С. 18–71.
- Зайков В.В., Юминов А.М., Дунаев А.Ю., Зданович Г.Б., Григорьев С.А. Геолого-минералогические исследования древних медных рудников на Южном Урале // Археология, этнография и антропология Евразии. 2005. № 4. С. 101–114.
- Зайков В.В., Яблонский Л.Т., Дашковский П.К., Котляров В.А., Зайкова Е.В., Юминов А.М. Микровключения платиноидов группы самородного осмия в древних золотых изделиях Сибири и Урала // Археология, этнография и антропология Евразии. 2016. 1 (44). С. 93–103.
- Киселева Д.В., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С., Ткачев В.В., Богданов С.В., Анкушев М.Н., Корякова Л.Н., Виноградов Н.Б. Изотопный анализ свинца в металле бронзового века степного Приуралья и Зауралья // Минералы: Строение, свойства, методы исследования. 2020. № 11. С. 122–125.
- Кузьминых С.В., Сапрыкина И.А., Кичанов С.Е., Медникова М.Б. Комплексное изучение боевого топора абашевской культуры из Мало-Кизильского селища // КСИА. 2021. 262. С. 44–57. <http://doi.org/10.25681/IARAS.0130-2620.262.44-57>
- Мальцев М.В., Барсукова Т.А., Борин Ф.А. Металлография цветных металлов и сплавов. М.: Изд-во лит. по черным и цветным металлам, 1960. 280 с.
- Новиков И.К., Десярева А.Д., Шилов С.Н. Могильники эпохи бронзы Озерное 1 и Озерное 3: (Результаты исследований) // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2014. № 1. С. 24–35.
- Равич И.Г. Эталоны микроструктур оловянной бронзы // Художественное наследие. Вып. 8 (38). М.: Искусство, 1983. С. 136–143.
- Равич И.Г., Рындина Н.В. Изучение свойств и микроструктуры сплавов медь — мышьяк в связи с их использованием в древности // Художественное наследие. М.: Искусство, 1984. Вып. 9 (39). С. 114–124.
- Рындина Н.В. Древнейшее металлообрабатывающее производство Юго-Восточной Европы. М.: Эдиториал УРСС, 1998. 288 с.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1962. 608 с.
- Черных Е.Н. Горное дело и металлургия в древнейшей Болгарии. София: Изд-во БАН, 1978. 387 с.
- Яковчик М.С., Енисова Н.В., Канторович А.Р., Маслов В.Е., Петренко В.Г. Золотые нити из элитного аланского погребения у хут. Пегушин на Ставрополье // КСИА. 2018. 251. С. 218–236.
- Aitchison J. The statistical analysis of compositional data. Chapman & Hall, London, 1986.
- Artemyev D.N., Ankushev M.N. Trace Elements of Cu-(Fe)-Sulfide Inclusions in Bronze Age Copper Slags from South Urals and Kazakhstan: Ore Sources and Alloying Additions // Minerals. 2019. 9 (12). 746. <https://doi.org/10.3390/min9120746>
- Berger D., Figueiredo E., Brüggmann G., Pernicka E. Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts // Journal of Archaeological Science. 2018. 92. P. 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.02.006>
- Chernykh E.N. Ancient metallurgy in the USSR. Cambridge: University press, 1992. 335 p.
- Degtyareva A.D., Kuzminykh S.V., Loman V.G., Kukushkin I.A., Kukushkin A.I., Dmitriev E.A. Metal vessels of the Bronze Age in Kazakhstan // Journal of Archaeological Science: Reports. 2019. Vol. 28. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102024>
- Earl B., Ozbal H. Early bronze age tin processing at Kestel/Goltepe, Anatolia // Archaeometry. 1996. 2(38). P. 289–303.
- Fricke F., Krause R. Early Tin Metallurgy in Eurasia — Sintashta-Petrovka and Seima-Turbino // Феномены культур раннего бронзового века степной и лесостепной полосы Евразии: пути культурного взаимодействия в V–III тыс. до н.э. Оренбург: Изд-во Оренбург. гос. пед. ун-та, 2019. С. 216–220.
- Hall M., Yablonsky L. Chemical analyses of glass beads found in two sarmatian burials // Archaeometry. 1997. 2 (39). P. 369–377.
- Liu R., Hsu Y.-K., Pollard A.M. & Chen G. A new perspective towards the debate on highly radiogenic lead in Chinese archaeometallurgy // Archaeological and Anthropological Sciences. 2021. 13 (33). <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01280-w>
- Neuninger H., Pittioni R., Siegl W. Frühkeramikzeitliche Kupfergewinnung in Anatolien // Archaeologia Austriaca. 1964. No. 35. P. 98–110.
- Park J.-S., Voyakin D. & Beisenov A. The implication of diachronic changes reflected in LBA bronze assemblages of Central Kazakhstan // Archaeological and Anthropological Sciences. 2020. 12 (7). <https://doi.org/10.1007/s12520-019-00989-z>
- Pollard A.M., Bray P., Cuénod A., Hommel P., Hsu Y.-K., Liu R., Perucchetti L., Pouncett J. and Saunders M. Beyond Provenance. New Approaches to Interpreting the Chemistry of Archaeological Copper Alloys. Leuven: University Press, 2018. 232 p.

Radivojević M. & Grujić J. Community structure of copper supply networks in the prehistoric Balkans: An independent evaluation of the archaeological record from the 7th to the 4th millennium BC // *Journal of Complex Networks*. 2018. 6 (1). С. 106–124.

Radivojević M., Rehren T., Pernicka E., Šljivar D., Brauns M. On the origins of extractive metallurgy: New evidence from Europe // *J Archaeol Sci*. 2010. 37. P. 2775–2787. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.06.012>

Radivojević M., Roberts B., Pernicka E., Stos-Gale Z., Martinon-Torres M., Rehren T., Bray P., Brandherm D., Ling J., Mei J., Vandkilde H., Kristiansen K., Shennan S., Broodbank C. The Provenance, use, and circulation of Metals in the European Bronze Age: The state of debate // *Journal of Archaeological Research*. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10814-018-9123-9>

Ryndina N., Indenbaum G., Kolosova V. Copper Production from Polimetallic sulphide Ores in the North-eastern Balkan Eneolithic Culture // *Journal of Archaeological Science*. 1999. 26. P. 1059–1068.

Stepanov I.S., Weeks L., Franke K.A., Overlaet B., Alard O., Cable C.M., Al Aali Y.Y., Boraik M., Zein H., Grave P. The provenance of early Iron Age ferrous remains from southeastern Arabia. *Journal of Archaeological Science*. 2020. 120. P. 1–21.

Stöllner T. and Gontscharov A. Social Practice and the Exchange of Metals and Metallurgical Knowledge in 2nd Millennium Central Asia // *Metalla*. 2020. 25.2. P. 45–76.

Tylecote R.F. A History of Metallurgy. Second Edition. L.: the Institute of Materials, 1992. 206 p.

Tylecote R.F., Merkel J.F. Experimental smelting techniques: achievements and future // *Furnaces and smelting technology in Antiquity*. British Museum Occasional Paper. 1985. 48. P. 3–20.

Degtyareva A.D.^{a,*}, Gubin A.A.^b, Artemyev D.A.^c

^a Tyumen Scientific Centre of Siberian Branch RAS
Malygina st., 86, Tyumen, 625026, Russian Federation

^b Tyumen State University, Lenina st., 23, Tyumen, 625003, Russian Federation

^c South Urals FRC of Mineralogy and Geocology UB RAS

Ilmeny State Reserve, Chelyabinsk district, Miass, 456317, Russian Federation

E-mail: adeptyareva126@gmail.com (Degtyareva A.D.); a.a.gubin@utmn.ru (Gubin A.A.); artemyev@mineralogy.ru (Artemyev D.A.)

The potential of using scanning electron microscopy with an energy dispersive analyzer for the study of the Bronze Age metal: on the problem statement

The article is aimed at approbation of the scanning electron microscopy technique to analyse the inclusions and phase components of metallographic specimens using the results of spectral, XRF, atomic emission spectrometric, and metallographic analyses. The comparison of microstructural data with electronic images and XRSMA results in separate phases allowed identification of chemical composition of the inclusions and determination of the nature of the ores used for metallurgical processing. The article presents the results of an analytical study of the metal of the Petrovka Culture (19th–18th c. BC) of the Southern Trans-Urals using Tescan Mira 3 LMU scanning electron microscope with Oxford Instruments Analytical Ltd. Energy dispersive analyzer, implemented for determination of the elemental composition of the phases in the samples. For the analysis, metallographic specimens with the revealed microstructure of the metal were used. In the process of SEM-EDS analysis, visualisation of the surface of the specimens was performed, and the topology and structure of the metal were examined. The possibility of successful reduction of the oxide-carbonate ores without the introduction of sulphide minerals in the beginning of the 2nd mil. BC has been confirmed. It has been concluded that the presence of oxides and sulphides in the structure of pure copper is consistent with the determination of the character of ores used for smelting — oxidized or oxidized in a mixture with sulfides. The technique of identifying marker elements for the types of ores used, including As, Ni, Sb, Fe, Se, Te, has been tested. With a certain degree of probability, the types of minerals used in smelting have been determined. For the sites of the Southern Trans-Urals, where the main metallurgical centre with mines and settlements of metallurgists was located, characteristic was the use of chalcosine-covellite ores in furnace charge, apart from smelting oxide-carbonate ores. In the territory of the Middle Tobol River, in the settlements where metal processing was carried out, copper was used, obtained both from oxide ores and using chalcosine-covellite minerals from the zone of cementation of pyrite deposits.

Keywords: Southern Trans-Urals, Petrovka Culture, metallurgy, metallographic analysis, scanning electron microscopy.

Acknowledgements. The authors express their sincere gratitude to the researcher of the YuU Federal Scientific Center MiG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences. I.A. Blinov for consultation.

Funding. The work was carried out according to state order No. 121041600045-8 (Degtyareva A.D.).

* Corresponding author.

REFERENCES

- Aitchison, J. (1986). *The statistical analysis of compositional data*. Chapman & Hall, London.
- Ankushev, M.N. (2019). Mineralogy and sources of raw materials for ancient metallurgical slags of the Southern Urals. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov*, (1), 270–274. (Rus.).
- Ankushev M.N., Yuminov A.M., Zaikov V.V., Kotlyarov V.A., Blinov I.A. (2016). Ancient copper mines of the Nikolsk ore field (South Urals). *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov*, (1), 96–101. (Rus.).
- Ankushev, M.N., Yuminov, A.M., Zaykov, V.V., & Noskevich, V.V. (2018). Copper Mines of Bronze Age in Southern Trans-Urals. *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Geoarkheologiya. Etnologiya. Antropologiya*, 23, 87–110. <https://doi.org/10.26516/2227-2380.2018.23.87>. (Rus.).
- Ankushev, M.N., Artemiev, D.A., Blinov, I.A. (2020). Metallurgy of the Bronze Age at the Taldysai settlement: Ores, slags, alloying. In: Kurmankulov Zh. (Ed.). *Taldysay — poseleniye drevnikh metallurgov pozdnebronzovogo veka v Ulytauskoj stepi*. Almaty: Institut arkheologii im. A.Kh. Margulana, 72–93. (Rus.).
- Ankusheva, P.S., Alaeva, I.P., Ankushev, M.N., Artemiev, D.A., Bazhenov, E.A., Yuminov, A.M. (2020). Starodubtseva Yama — an ancient mine of the steppe zone of the Chelyabinsk region. *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya*, 7, 136–139. (Rus.).
- Artemyev, D.N., Ankushev, M.N. (2019). Trace Elements of Cu-(Fe)-Sulfide Inclusions in Bronze Age Copper Slags from South Urals and Kazakhstan: Ore Sources and Alloying Additions. *Minerals*, 9(12), 746. <https://doi.org/10.3390/min9120746>
- Blinov, I.A., Vinogradov, N.B. (2021). Mineral composition of ores used at the fortified settlement of the Bronze Age Ust'e-I (South Trans-Urals). *Teoriya i praktika arkheologicheskikh issledovaniy*, 33(4), 166–184. (Rus.). [https://doi.org/10.14258/tpai\(2021\)33\(4\).-10](https://doi.org/10.14258/tpai(2021)33(4).-10)
- Berger, D., Figueiredo, E., Brüggmann, G., Pernicka, E. (2018). Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts. *Journal of Archaeological Science*, 92, 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.02.006>
- Bogdanov, S.V. (2019). Technologies of mining and metallurgical production of the early metal era of Northern Eurasia from the standpoint of experimental archeology. *Fenomeny kul'tur rannego bronzovogo veka stepnoy i lesostepnoy polosy Yevrazii: Puti kul'turnogo vzaimodeystviya v V–III tys. do n.e.* Orenburg: OGPU, 161–174. (Rus.).
- Bogdanov, S. V. (2020). Technological Algorithms of the pastoral model of metal production in the steppe regions of North Eurasia in the Bronze Age. *Ural'skiy istoricheskiy vestnik*, 69(4), 6–14. (Rus.). [https://doi.org/10.30759/1728-9718-2020-4\(69\)-6-14](https://doi.org/10.30759/1728-9718-2020-4(69)-6-14). (Rus.).
- Chernykh, E.N. (1978). *Mining and metallurgy in ancient Bulgaria*. Sofia: Publishing house BAN. (Rus.).
- Chernykh, E.N. (1992). *Ancient metallurgy in the USSR*. Cambridge: University press.
- Degtyareva, A.D. (2015). Ingots of non-ferrous metal of the Petrine culture: (Composition and production technology). *Vestnik arheologii, antropologii i etnografii*, (2), 14–24. (Rus.).
- Degtyareva, A.D., Kuz'minykh, S.V., Orlovskaya, L.B. (2001). Metal production of the Petrovka Culture (based on materials from the settlement of Kulevchi III). *Vestnik arheologii, antropologii i etnografii*, (3), 23–54. (Rus.).
- Degtyareva, A.D., Ryndina, N.V. (2019). Models of non-ferrous metal production in the western and eastern zones of the Yamnaya cultural-historical region. *Kratkiye soobshcheniya Instituta arkheologii*, 256, 58–74. <https://doi.org/10.25681/iaras.0130-2620.256.58-74>. (Rus.).
- Degtyareva, A.D., Kuz'minykh, S.V., Loman, V.G., Kukushkin, I.A., Kukushkin, A.I., Dmitriev, E.A. (2019). Metal vessels of the Bronze Age in Kazakhstan. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102024>
- Drits, M.E., Bochvar, N.R., Guzei, L.S., Lysova, E.V., Padezhnova, E.M., Rokhlin, L.L., Turkina, N.I. (1979). *Double and multicomponent systems based on copper*. Moscow: Nauka. (Rus.).
- Earl, B., Ozbal, H. (1996). Early Bronze Age tin processing at Kestelig/Goltepe, Anatolia. *Archaeometry*, 38(2), 289–303.
- Fricke, F., Krause, R. (2019). Early Tin Metallurgy in Eurasia — Sintashta-Petrovka and Seima-Turbino. In: *Fenomeny kul'tur rannego bronzovogo veka stepnoy i lesostepnoy polosy Yevrazii: Puti kul'turnogo vzaimodeystviya v V–III tys. do n.e.* Orenburg: OGPU, 216–220. (Rus.).
- Hall, M., Yablonsky, L. (1997). Chemical analyses of glass beads found in two sarmatian burials. *Archaeometry*, 39(2), 369–377.
- Hansen, M., Anderko, K. (1962). *Structures of binary alloys*. M.: Izd-vo literatury po chernoy i tsvetnoy metallurgii. (Rus.).
- Kiseleva, D.V., Soloshenko, N.G., Streletskaia, M.V., Okuneva, T.G., Shagalov, E.S., Tkachev, V.V., Bogdanov, S.V., Ankushev, M.N., Koryakova, L.N., Vinogradov N.B. (2020). Isotope analysis of lead in the Bronze Age metal of the steppe Urals and Trans-Urals. *Mineraly: Stroyeniye, svoystva, metody issledovaniya*, (11), 122–125. (Rus.).
- Kuz'minykh, S.V., Saprykina, I.A., Kichanov, S.E., Mednikova, M.B. (2021). Comprehensive study of the battle ax of the Abashevo culture from the Malo-Kizil'skiy settlement. *Kratkiye soobshcheniya Instituta arkheologii*, 262, 44–57. <http://doi.org/10.25681/IARAS.0130-2620.262.44-57>. (Rus.).
- Liu, R., Hsu, Y-K., Pollard, A.M. & Chen, G. (2021). A new perspective towards the debate on highly radiogenic lead in Chinese archaeometallurgy. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 33(13). <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01280-w>

- Maltsev, M.V., Barsukova, T.A., Borin, F.A. (1960). *Metallography of non-ferrous metals and alloys*. Moscow: IZD-VO lit. po chernym i tsvetnym metallam. (Rus.).
- Neuninger, H., Pittioni, R., Siegl, W. (1964). Frühkeramikzeitliche Kupfergewinnung in Anatolien. *Archaeologia Austriaca*, (35), 98–110.
- Novikov, I.K., Degtyareva, A.D., Shilov, S.N. (2014). Burial grounds of the Bronze Age Ozerneoe 1 and Ozerneoe 3 (research results). *Vestnik arheologii, antropologii i etnografii*, (1), 24–35. (Rus.).
- Park, J.-S., Voyakin, D., & Beisenov, A. (2020). The implication of diachronic changes reflected in LBA bronze assemblages of Central Kazakhstan. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12(7). <https://doi.org/10.1007/s12520-019-00989-z>
- Pollard, A.M., Bray, P., Cuénod, A., Hommel, P., Hsu, Y.-K., Liu, R., Perucchetti, L., Pouncett, J., and Saunders, M. (2018). *Beyond Provenance. New Approaches to Interpreting the Chemistry of Archaeological Copper Alloys*. Leuven: University Press.
- Radivojević, M., & Grujić, J. (2018). Community structure of copper supply networks in the prehistoric Balkans: An independent evaluation of the archaeological record from the 7th to the 4th millennium BC. *Journal of Complex Networks*, 6(1), 106–124.
- Radivojević, M., Rehren, T., Pernicka, E., Šljivar, D., Brauns, M. (2010). On the origins of extractive metallurgy: New evidence from Europe. *J Archaeol Sci*, 37, 2775–2787. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.06.012>
- Radivojević, M., Roberts, B., Pernicka, E., Stos-Gale, Z., Martinon-Torres, M., Rehren, T., Bray, P., Brandherm, D., Ling, J., Mei, J., Vandkilde, H., Kristiansen, K., Shennan, S., Broodbank, C. (2018). The Provenance, use, and circulation of Metals in the European Bronze Age: The state of debate. *Journal of Archaeological Research*. <https://doi.org/10.1007/s10814-018-9123-9>
- Ravich, I.G. (1983). Standards of tin bronze microstructures. In: *Khudozhestvennoye naslediyе*, 38(8). Moscow: Art, 136–143. (Rus.).
- Ravich, I.G., Ryndina, N.V. (1984). Study of the properties and microstructure of copper-arsenic alloys in connection with their use in antiquity. In: *Khudozhestvennoye naslediyе*, 39(9), 114–124. (Rus.).
- Ryndina, N.V. (1998). *The oldest metalworking production in South-Eastern Europe*. Moscow: Editorial URSS. (Rus.).
- Ryndina, N., Indenbaum, G., Kolosova, V. (1999). Copper Production from Polimetallic sulphide Ores in the Northeastern Balkan Eneolithic Culture. *Journal of Archaeological Science*, 26, 1059–1068.
- Stepanov, I.S., Weeks, L., Franke, K.A., Overlaet, B., Alard, O., Cable, C.M., Al Aali, Y.Y., Boraik, M., Zein, H., Grave, P. (2020). The provenance of Early Iron Age ferrous remains from southeastern Arabia. *Journal of Archaeological Science*, 120, 1–21.
- Stöllner, T., and Gontscharov, A. (2020). Social Practice and the Exchange of Metals and Metallurgical Knowledge in 2nd Millennium Central Asia. *Metalla*, 25.2, 45–76.
- Tylecote, R.F. (1992). *A History of Metallurgy. Second Edition*. London: the Institute of Materials.
- Tylecote, R.F., Merkel, J.F. (1985). Experimental smelting techniques: achievements and future. In: *Furnaces and smelting technology in Antiquity. British Museum Occasional Paper*, 48, 3–20.
- Vinogradov, N.B., Degtyareva, A.D., Kuzminykh, S.V. (2013). Metallurgy and metalworking in the life of the inhabitants of the fortified settlement Ustye 1. *Vestnik arheologii, antropologii i etnografii*, (3), 4–30. (Rus.).
- Yakovchik, M.S., Yeniosova, N.V., Kantorovich, A.R., Maslov, V.Ye., Petrenko, V.G. (2018). Gold threads from an elite Alanian burial at the Khutor Pegushin in the Stavropol Region. *Kratkiye soobshcheniya Instituta arkheologii*, 251, 218–236. (Rus.).
- Yermolaeva, A.S., Yerzhanova, A.E., Dubyagina, E.V. (2020). Chapter I: Industrial and housing complexes. Characteristics of heat engineering structures. In: Kurmankulov Zh. (Ed.). *Taldysay — poseleniye drevnikh metallurgov pozdnebronzovogo veka v Ulytauskoy stepi*. Almaty: Institut arkheologii im. A.Kh. Margulana, 18–71. (Rus.).
- Zaikov, V.V., Yuminov, A.M., Dunaev, A.Yu., Zdanovich, G.B., Grigoriev, S.A. (2005). Geological and mineralogical studies of ancient copper mines in the Southern Urals. *Archeology, ethnography and anthropology of Eurasia*, (4), 101–114. (Rus.).
- Zaykov, V.V., Yablonsky, L.T., Dashkovsky, P.K., Kotlyarov, V.A., Zaykova, E.V., Yuminov, A.M. (2016). Platinoid microinclusions of a native Osmium group in Ancient gold artifacts from Siberia and the Urals as a source of geoarchaeological information. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*, 44(1), 93–103. <https://doi.org/10.17746/1563-0110.2016.44.1.093-103>

Дегтярева А.Д., <https://orcid.org/0000-0002-1945-7145>

Губин А.А., <https://orcid.org/0000-0002-7814-8473>

Артемьев Д.А., <https://orcid.org/0000-0003-1813-8932>



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Accepted: 16.12.2021

Article is published: 21.03.2022