

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «КУЛЬТУРА И НАРОДЫ СЕВЕРНОЙ  
И ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ В КОНТЕКСТЕ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО ИЗУЧЕНИЯ:  
К 130-ЛЕТИЮ МУЗЕЯ АРХЕОЛОГИИ И ЭТНОГРАФИИ СИБИРИ  
ИМ. В.М. ФЛОРИНСКОГО ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА».  
ТОМСК, 2012, 11–15 НОЯБРЯ**

---

---

**I. ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

УДК 903-03 + 543.51/61

**Е.Г. Вертман, Н.А. Дубова**

**РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА ПАМЯТНИКА БРОНЗОВОГО ВЕКА  
ГОНУР ДЕПЕ (ТУРКМЕНИСТАН) ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА МЕТОДОМ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Методом масс-спектрометрического анализа (ИСП-МС) на 63 элемента изучен химический состав медных сплавов памятника эпохи бронзы Гонур Деппе древней Маргианы (Туркменистан) и выделено четыре типа сплавов. По разработанной методике реконструирован химический состав материнского металла пяти полностью окислившимся предметам, что позволило их сопоставить с другими металлическими артефактами данного района. Показано, что типовые медные сплавы Гонура могут также быть дифференцированы по их микросоставу на более мелкие подгруппы.*

*Ключевые слова: масс-спектрометрический анализ (ИСП-МС), бронза, бронзовый век, Гонур Деппе.*

Памятник эпохи бронзы город царей и богов Гонур Деппе (2300–1500 до н.э.) – столица древней Маргианы (древняя дельта р. Мургаб, Туркменистан) богат находками изделий из медных сплавов, часть которых представляет собой шедевры древнего ремесленного искусства [1, 2, 3]. Памятник находится в песках Каракумов, в 85 км к северу от районного центра Байрамали Мургабского велаята Туркменистана. Он был открыт В.И. Саррианиди в 1972 г. и с 1974 г. по настоящее время раскапывается Маргианской археологической экспедицией Института антропологии и этнологии РАН (Москва) и Национального управления Туркменистана по охране, изучению и реставрации памятников истории и культуры под его руководством ([www.margiana.su](http://www.margiana.su)). В 2006 г. здесь была обнаружена и мастерская по производству сплавов на основе меди [1, 2] (рис. 1).

Традиционно используемый для определения химического элементного состава изделий из медных сплавов спектральный анализ позволяет определить, главным образом, макросостав сплава и несколько элементов микросостава, причём коли-

чественное содержание меди – матрицы сплава не определяется [3].

Масс-спектрометрический метод мультиэлементного анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре «ELAN 9000 ICP-MS» обладает по сравнению со спектральным анализом значительно большими возможностями по точности, чувствительности и числу определяемых элементов. По нашей методике он позволяет определить количественно 63 элемента, в том числе и медь [4; 5; 6].

До настоящего времени состав изделий из медных сплавов Гонура методом ИСП-МС не изучался. Этим методом нами были изучены 10 проб артефактов из разных мест Гонур Деппе, отобранные Н.А. Дубовой. Из них 5 предметов – это фрагменты булавок, печати, браслета, зеркала, пластины, неизвестного предмета и металлургического шлака, найденные Маргианской экспедицией в 1988, 1994 и 2010 гг. Так как для анализа необходима навеска пробы массой 50–100 мг, то для проб использовались лишь малые фрагменты артефактов.



Рис. 1. «Бронзоволетнейная мастерская» на раскопе 9 (западная часть Гонура). Вид с северо-запада

Несмотря на сухой и жаркий климат Мургабского оазиса Туркменистана некоторые небольшие по массе или размерам артефакты полностью окислялись и пропитывались солями натрия, магния, кремния, кальция и других элементов из вмещающих их грунтов. Металлический предмет становился набором окислов и солей тех элементов, которые входили в первоначальный состав металла или были привнесены из грунта. При этом он сохранял форму, несколько разбухая и увеличивая свою массу и размер. Отдельные предметы сохраняли часть металла под толстым слоем окислов, что позволило проанализировать материнский сплав и параллельно его окислившуюся часть, а затем сопоставить их. Анализ ИСП-МС четырёх пар таких проб показал, что изменение химического состава пары «металл-окисел» в разных предметах происходило примерно одинаково, что позволило вычислить коэффициенты восстановления ( $K_{вс} = C_{ме}/C_{ок}$ ) химического состава материнского сплава для каждого определяемого элемента. По сравнению с материнским сплавом

( $C_{ме}$ ) в окислах значительно увеличивается содержание ( $C_{ок}$ ) лёгких элементов от лития до марганца ( $K_{вс} = 0,06-0,01$ ), а также рубидия, стронция, молибдена, цезия, бария, большинства лантаноидов и тория. А для большинства тяжёлых металлов это увеличение сравнительно мало или, наоборот, их содержание в окислах уменьшается ( $K_{вс} = 1,4$ ). Содержание основного металла – меди в окислах, естественно, уменьшается по сравнению со сплавом ( $K_{вс} = 1,3$ ) вследствие роста общей массы, главным образом, за счёт присоединяемого кислорода.

Точно восстановить полный химический состав материнского металла из окислов по данным ИСП-МС невозможно, так как часть элементов-неметаллов не определяется, в том числе и кислород, знание содержания которого необходимо для уточнения содержания основного элемента сплава – меди. Этот вопрос был решён расчётным путём. Известно, что окислы меди хорошо различаются по цвету и сохранности. В нашем случае при истирании материала была обнаружена одна проба Д-1БуО чёрного цвета, что соответствует окиси меди ( $CuO$ ). Это и подтвердил анализ, показавший содержание меди вдвое ниже по сравнению с остальными пробами красного цвета ( $Cu_2O$ ) – оксидом меди. Расчётным путём было определено содержание кислорода и, соответственно, получено уточнённое содержание меди и других элементов в восстановленных сплавах для пяти артефактов-окислов, приведённых ниже в таблице. В этой же таблице приведены химические составы сохранившегося и очищенного от окислов металла браслета, а также металлургического шлака. Для сокращения таблицы приведены содержания только 50 элементов из 63 определённых. Исключили из рассмотрения элементы, содержания которых ниже пределов определения анализа ИСП-МС, поэтому данные элементы для химического состава металла Гонура являются малоинформативными, так как фактически содержания их количественно не определены.

Из сопоставления расчётных результатов анализа «восстановленного» и настоящего металла следует, что химические составы всех проб оказались количественно близки, а разработанная нами методика позволяет успешно проводить реконструкцию химического состава полностью окислившихся артефактов и их дальнейшее изучение.

Таблица

Химический состав и тип «восстановленных» сплавов из их окислов, металла браслета и металлургического шлака памятника Гонур Дене по данным ИСП-МС (%масс.)

Арте-факт	Пластина фрагмент Р-1 Дворец поверхность, 1994 г.	Неизвестный предмет фрагмент Р-9 Верх. слой, 2010 г.	Зеркало фрагмент Р-1 Дворец поверхность, 1994 г.	Браслет фрагм. № 46 С-3 башня кремля Погребение 7, 1994 г.	Печать фрагмент Р-1 Дворец Поверхность, 1988 г.	Булавка фрагмент Р-12 Погребение 3958, 2010 г.	Шлак металлургический Р-16, 2010 г.
Шифр пробы	Д-4Пла-м	Д-7н-м	Д-3зер-м	Д-13БрМ	Д-8печ-м	Д-1БуО-м	Д-5ш
	Металл вос.	Металл вос.	Металл вос.	Металл	Металл вос.	Металл вос.	Шлак
Сплав	Cu-As	Cu-As	Cu-As	Cu-As	Cu-Pb-Bi-As	Cu-Sn	
Li	0,000009	0,000008	0,0000028	<0,00001	0,0000049	0,000001	0,0031
Be	0,00000048	0,00000099	0,00000048	<0,000001	<0,000001	0,0000012	0,00011
Na	0,002	0,0014	0,00070	0,0035	0,0013	0,00033	0,60
Mg	0,0046	0,0030	0,0034	0,0014	0,002	0,00074	2,13
Al	0,0053	0,0035	0,0010	0,0017	0,0015	0,00074	5,76
Si	0,045	0,034	0,0094	<0,01	0,011	0,016	14,62
P	0,013	0,018	0,0038	<0,001	0,0032	0,0048	0,22
K	0,0068	0,0056	0,0012	<0,001	0,0038	0,001	2,11
Ca	0,044	0,022	0,034	<0,01	0,028	<0,01	10,63
Ti	0,0011	0,0007	0,00027	<0,001	0,00049	0,00019	0,22
Cr	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,00041	<0,001	0,0061
Mn	0,00018	0,00011	0,000038	<0,0001	0,021	0,000023	0,050
Fe	0,43	0,091	0,26	0,51	0,28	0,046	7,51
Co	0,00072	0,00012	0,014	0,020	0,00035	0,0054	0,051
Ni	0,014	0,012	0,14	0,074	0,0015	0,088	0,13
Cu	97,59	97,95	97,17	97,68	83,70	94,94	19,13
Zn	0,0034	0,0035	0,0021	0,0036	0,0066	0,0017	0,015
Ga	0,00018	0,000088	0,000039	0,000043	0,00021	<0,00001	0,0016
Ge	0,00044	<0,00001	0,000059	0,000059	0,00014	0,000024	0,00039
As	1,2	1,6	1,4	1,47	2,5	0,22	0,67
Se	0,0016	0,0027	0,0029	0,0033	0,0051	<0,0001	0,0036
Rb	0,000014	0,000015	0,0000056	0,000023	0,000008	0,0000026	0,0061
Sr	0,0012	0,0011	0,00064	0,00029	0,00032	0,0002	0,046
Y	0,000011	0,0000078	0,0000018	0,0000032	0,0000038	<0,000001	0,00016
Zr	0,00013	0,00011	0,000026	0,000017	0,000057	<0,00001	0,00065
Nb	0,000018	0,0000058	0,000003	<0,00001	0,0000046	<0,00001	0,00013
Mo	0,00006	0,000022	0,0000016	0,000068	0,000055	0,00012	0,0017
Ru	0,00001	0,0000081	0,000032	0,000027	<0,000001	0,000012	0,000015
Pd	0,000001	0,00000029	0,00000076	0,000014	0,0000023	0,00000045	0,000015
Ag	0,058	0,060	0,054	0,025	0,22	0,17	0,042
Cd	<0,000001	0,0000055	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001
In	0,000025	<0,000001	0,000041	0,0000076	0,00011	0,000088	0,000046
Sn	0,080	0,0012	0,72	0,098	0,016	4,11	0,12
Sb	0,042	0,13	0,034	0,0089	0,85	0,0094	0,038
Ba	0,000086	0,000068	0,000011	<0,0001	0,000036	0,000004	0,0063
La	0,0000039	0,0000023	<0,000001	0,0000053	0,0000096	0,0000007	0,00019
Ce	0,000010	0,0000060	0,0000015	0,0000074	0,000017	0,0000026	0,00036
Pr	0,0000017	0,0000012	<0,000001	0,0000018	<0,000001	<0,000001	0,000049
Hf	0,0000048	0,0000030	0,0000021	<0,000001	<0,000001	<0,000001	0,0000087
Ta	0,0000015	0,0000008	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	0,0000073
W	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	0,000014
Re	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	0,0000016
Pt	0,0000015	<0,000001	0,0000032	0,0000034	<0,000001	<b>0,00011</b>	0,0000024
Au	0,0021	0,0024	0,0019	0,00089	<b>0,026</b>	<b>0,11</b>	0,0019
Hg	0,000022	0,0000077	0,000034	0,000024	0,000062	<0,000001	0,000045
Tl	0,000012	0,000009	<0,000001	<0,000001	0,000027	<0,000001	0,000019
<b>Pb</b>	<b>0,44</b>	<b>0,051</b>	<b>0,15</b>	<b>0,064</b>	<b>11,09</b>	<b>0,28</b>	<b>0,64</b>
Bi	0,0039	0,0023	0,0016	0,00064	<b>1,2</b>	0,0020	0,0063
Th	0,0000014	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	<0,000001	0,000051
U	0,0000033	0,0000042	0,0000014	<0,000001	0,0000013	0,0000014	0,000032

Традиционно принято различать сплавы на основе меди по их макросоставу, т. е. по комплексу элементов, содержание которых составляет от десятых долей до десятков процентов массы. Металл считается чистой медью, если содержание примесей других элементов менее 1% каждого элемента. Если примесного элемента более 1%, то этот сплав называют бронзой или латунью. В зависимости от основных примесных элементов бронзы различают на: (**Cu-Sn**) оловянистую, (**Cu-As**) мышьяковистую, (**Cu-Pb**) свинцовистую, другие (**Cu-Sn-Pb**), (**Cu-Sn-Pb-Sb**) и т.д. Латунью называют сплав меди с цинком (**Cu-Zn**). Существует много современных медных сплавов, в которых их механические, физические и другие свойства определяют добавки других элементов к меди.

В нашей коллекции проанализированных артефактов Гонура по макросоставу мы выделили четыре типа медного сплава, которые отражены в четвёртой строке сверху таблицы.

К первому типу сплава – условно чистой меди (**Cu**) без специальных присадок относятся три булавки, найденные в 1994 г.

Ко второму типу – бронзе мышьяковистой (**Cu-As**) относятся пять предметов: браслет, зеркало и пластина (1994 г.), булавка и неизвестный предмет (2010 г.), где содержание мышьяка (**As**) 1,2 – 2,0%. Содержание каждого другого примесного элемента менее 0,1%.

К третьему типу – бронзе оловянистой (**Cu-Sn**) относится один предмет – булавка (2010 г.), где олова (**Sn**) содержится 4,1%.

К четвёртому типу – бронзе свинцово-висмут-мышьяковистой (**Cu-Pb-Bi-As**) относится также один предмет – печать (1988 г.), где содержится свинца (**Pb**) 11,1%, висмута (**Bi**) 1,2%, мышьяка (**As**) 2,5%.

Наши данные подтверждают и уточняют выводы Н.Н. Тереховой о макросоставе и типах бронз Гонур Деде, полученные по результатам спектрального анализа [7].

Повышенное содержание мышьяка (**As**) 0,67%, олова (**Sn**) 0,12%, свинца (**Pb**) 0,64% и висмута (**Bi**) 0,0064% в металлургическом шлаке говорит о том, что металлургическая мастерская Гонура данную плавку проводила с использованием специальных присадок для получения бронзы четвёртого типа (**Cu-Pb-Bi-As**) с особыми свойствами. Это говорит о высоком уровне мастерства гонурских металлургов.

Все представленные типы медных сплавов, выделенные по макросоставу, можно дополнительно подразделить или объединить в какие-то подгруппы по микросоставу, т. е. по тем элементам, содержание которых менее 0,1%. Например, в

таблице мышьяковистые бронзы очень близки по содержанию меди (около 97,5%) и многих других элементов. Но можно и разделить на первую (Д-4Пла-м, Д-7н-м) и вторую (Д-3зер-м, Д-13БрМ) подгруппы по микросоставу. Так, первая подгруппа содержит стронция и алюминия в 2–4 раза больше: **Sr** (0,0012–0,0011)%, **Al** (0,0053–0,0035)%, чем вторая, где **Sr** (0,00064–0,00029)%, **Al** (0,0010–0,0017)%. Критерии сходства – различия сплавов по микросоставу можно настолько дифференцированно подбирать, что буквально различать или объединять артефакты по конкретным плавкам для одного и того же типа бронзы, подбирая и сравнивая те элементы, которые имеют максимальное или минимальное различие по содержанию в разных предметах.

В качестве идентифицирующих критериев также представляют интерес содержания благородных металлов: серебра (**Ag**) 0,022 – 0,22%; платины (**Pt**) 0,000001 – 0,00011%, золота (**Au**) 0,000001 – 0,11%. Их минимальное содержание отмечается в чистой меди и максимальное (на несколько порядков выше) – в оловянистых и свинцовистых бронзах. Это увеличение содержания благородных металлов происходит, видимо, при обогащении присадками олова и свинца или их рудами.

Содержания лантаноидов (**La – Lu**), а также радиоактивных элементов (**Th, U**) в медных сплавах Гонур Деде очень низки и часто ниже предела определения метода (<0,000001%).

## ВЫВОДЫ

– Впервой методом масс-спектрометрического анализа (ИСП-МС) детально изучен химический состав на 63 элемента (от лития до урана) медных сплавов памятника эпохи бронзы Гонур Деде древней Маргианы.

– По разработанной нами методике реконструированы химические составы материнского металла пяти полностью окислившимся предметам, что позволило их сопоставить с другими сохранившимися металлическими артефактами данного района.

– Из сравнительно небольшой выборки артефактов (10 проб) выделено по макросоставу четыре типа медных сплавов, характерных для металлургических мастерских Гонур Деде.

– Показано, что типовые медные сплавы Гонура могут также быть дифференцированы по их микросоставу на более мелкие подгруппы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сарияниди В.И., Дубова Н.А. Раскопки литейной мастерской на поселении Гонур-Деде // Мирас (Ashgabat). 2006. № 1. С. 128–131 (на туркм., рус., англ. яз.).

2. Дубова Н.А. Мастерская по производству сплавов на основе меди Северного Гонура (западная часть раскопа 9) // Труды Маргианской археологической экспедиции. М.: Старый сад, 2008. Т. 2. С. 94–104.

3. Исаков А.И., Рузанов В.Д. Результаты спектральных исследований металла поселения Саразм // Труды Маргианской археологической экспедиции. М.: Старый сад, 2008. Т. 2. С. 225–233.

4. Вертман Е.Г., Федюнина Н.В., Тенякшева С.Е. Масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой и особенности его применения в археологии // Роль естественнонаучных методов в археологических исследованиях: Сборник науч. трудов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. С. 48–50.

5. Вертман Е.Г., Васильев Е.А., Грушин С.П. Масс-

спектрометрический многоэлементный анализ древних бронз Томской области, Алтая и Таймыра // Труды Томского областного краеведческого музея. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. Т. 56. С. 71–77.

6. Свидетельство аттестации № 224.03.12.001/2010. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. МВИ № 002-ХМС-2009. Методика выполнения измерений массовых долей 62 элементов в почвах, донных отложениях, горных породах и сплавах цветных металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. ООО «Химико-аналитический центр «Плазма». Томск, 2009.

7. Терехова Н.Н. Обработка металлов в древней Маргиане // Сариниди В.И. Древности страны Маргуш. Ашхабад, 1990. С. 177–202.