

ИСТОРИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 904:739.1(476.5-21)"10/18"

DOI 10.52928/2070-1608-2024-69-1-2-5

**МЕТАДЫ ДАСЛЕДАВАННЯ ХІМІЧНАГА СКЛАДУ ВЫРАБАЎ З КАЛЯРОВЫХ МЕТАЛАЎ
X–XVIII СТСТ. З ТЭРЫТОРЫІ ПАЎНОЧНАЙ І ЦЭНТРАЛЬНАЙ БЕЛАРУСІ**

канд. гіст. навук, дац. І.У. МАГАЛІНСКІ
(Полацкі дзяржаўны ўніверсітэт імя Еўфрасінні Полацкай)

У артыкуле прадстаўлены агляд сучасных метадаў даследавання хімічнага складу вырабаў з каляровых металаў X–XVIII стст. Адзначаецца, што найбольш прыдатным для даследавання археалагічнага металу трэба лічыць безэталонны рэнтгена-флюарэсцэнтны спектральны аналіз, які дазваляе атрымаваць колькасныя і якасныя даныя ў рэжыме рэальнага часу, не патрабуе папярэдняй падрыхтоўкі пробы і не пакідае слядоў на паверхні артэфактаў. У выніку праведзенага аўтарам аналізу статыстычнай хібнасці ў вызначэнні асноўных складаючых сплаваў на меднай аснове з дапамогай t-крытэрыя Сьюдэнта, устаноўлена, што атрыманы падчас даследаванняў у розных лабараторыях на розных метадыках даныя, магчыма выкарыстоўваюць і супастаўляць для вывучэння асаблівасцей каляровай металапрацоўкі X–XVIII стст. на тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі.

Ключавыя словы: археалогія Беларусі, гісторыя старажытнай тэхналогіі, ювелірнае рамяство, археа-металургія.

Уводзіны. Важнае значэнне для вывучэння ювелірнай вытворчасці на тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі ў X–XVIII стст. мае даследаванне хімічнага складу рамеснай прадукцыі, сыравіннага металу, нарыхтовак і інструментаў. Хімічныя элементы, якія свядома ўводзіліся майстрамі ў склад сплаваў, з’яўляюцца важным індикатарам адметнасцей мясцовай металапрацоўкі, прафесійнага ўзроўню рамеснікаў, указваюць на сувязі з пэўнымі тэрыторыямі. Вывучэнне хімічнага складу вырабаў з каляровых металаў таксама дае магчымасць вызначыць адметнасці вытворчасці асобных катэгорый артэфактаў, абазначыць асноўныя напрамкі паступлення сыравіннага металу.

На працягу 2010–2023 гг. намі праводзілася маштабная работа па вывучэнні элементнага складу каляровага металу X–XVIII стст. з тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі. За час працы аўтарам у лабараторыях Полацкага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Еўфрасінні Полацкай і Інстытуце фізікі НАН Беларусі атрыманы даныя аб элементным складзе 1216 абразцоў [1; 2]. Акрамя таго, каляровы метал з даследуемага рэгіёна вывучаўся ў Ленінградскім аддзяленні Інстытута археалогіі АН СССР у 1960-я гг. [3].

Асноўная частка. У дадзенай рабоце разглядаюцца толькі актуальныя метады вывучэння элементнага складу каляровага металу, якія на сённяшні момант маюцца ў распараджэнні спецыялістаў. Такім чынам, асноўная ўвага ў артыкуле звяртаецца на аптыка-эмісійны спектральны аналіз (далей – ОЭСА), рэнтгена-флюарэсцэнтны спектральны аналіз (далей – РФА) і лазерны эмісійны спектральны аналіз (далей – ЛЭСА).

Лазерны эмісійны спектральны аналіз для вывучэння археалагічнага каляровага металу з тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі выконваўся з дапамогай мабільнай версіі лазернага эмісійнага спектральнага аналізатара, распрацаванага ў Інстытуце фізікі НАН Беларусі імя Б.І. Сцяпанавы. Для выпарэння матэрыялу і генерацыі спектраў плазмы тут выкарыстоўваўся АП:Nd³⁺-лазар з дыёднай напампоўкай, які генеруе выпраменьванне на даўжыню хвалі 1064 нм. Энергія кожнага імпульса складае 70–80 мДж. Рэгістрацыя эмісійных спектраў праводзілася ў спектральным дыяпазоне 270–390 нм з дапамогай поліхраматара MS2004i (Solar TII, Беларусь), абсталяванага рашоткай 1200 штр/мм і шматканальным рэгістратарам на аснове ПЗС-матрыцы Hamamatsu S11071-1106, якая працуе ў рэжыме сумавання радкоў. Спектрометр мае магчымасць адначасовага шматэлементнага аналізу без папярэдняй падрыхтоўкі прадмета.

Важнейшымі асаблівасцямі лазернага метаду спектральнага аналізу з’яўляюцца экспрэсны аналіз у рэжымах практычна неразбуральнага кантролю, рэальнага часу, in situ; адсутнасць ці мінімальна папярэдняй падрыхтоўка пробы, высокая лакальнасць і магчымасць вызначэння элементнага складу мікраколькасці рэчыва, стэхіаметрычнае выпарэнне абразца, выключэнне змянення першапачатковага складу пробы, правядзенне адначасовага шматэлементнага аналізу, а таксама вызначэнне макра- і мікраўтрыманняў элементаў, магчымасць безэталонных алгарытмаў аналізу. З дапамогай лазерных крыніц узбуджэння магчыма аналізаваць як матэрыялы, якія праводзяць электрычны ток, так і дыэлектрыкі, вырашаць задачы лакальнага, павярхоўнага, паслойнага, дынамічнага аналізу, вывучаць аднароднасць матэрыялаў і распаўсюджванне элементаў [4, с. 27].

Сярод недахопаў дадзенага метаду трэба адзначыць магчымасць правядзення толькі якаснага спектральнага аналізу, а таксама нязначнае пашкоджанне аб’екта вывучэння, якое выяўляецца падчас мікраскапічных даследаванняў.

У Інстытуце фізікі НАН Беларусі імя Б.І. Сцяпанавы для ўдакладнення даных лазернага спектральнага аналізу таксама праводзілася колькаснае даследаванне элементнага складу сплаваў асобных прадметаў з дапамогай *атамна-эмісійнага спектрометра* з індуктыўна-звязанай плазмай IRIS Intrepid XDL DUO INTERTECH

Corporation (INTERTECH Corporation, ЗША), выкананага па аптычнай схеме Эшале з перакрывавамай дысперсіяй. У такой схеме дыспергіраванне спектра адбываецца ў двух вымярэннях.

Рэгістрацыя двухмерных непарыўных эмісійных спектраў адбываецца ў спектральным дыяпазоне 165–1050 нм на паўправадніковую астуджальную матрыцу з інжэкцыяй носьбігаў зараду (CID-дэтэктар), якая складаецца з двухмернага масіву фотаадчувальных элементаў (ад 0,0001 мг/дм³). Такім чынам, спектрометр мае магчымасць адначасовага шматэлементнага аналізу (больш 30 элементаў) з нізкімі межамі выяўлення (ад 0,0001 мг/дм³). Крыніца выпраменьвання – індуктыўна звязаная плазма, частата генератара 27,11 МГц, рабочая магутнасць 150 Вт, рэжым назірання аксіяльны, хуткасць пракачкі пробнага вырабу 4 мл/хв, час прамыўкі 40 с, час рэгістрацыі сігналу 20 с. Для каліброўкі прыбора выкарыстоўваецца шматэлементныя стандартныя растворы (Merck GmbH, Германія) з масавай канцэнтрацыяй элементаў 0,01–10 мг/л. Для падрыхтоўкі аналітных раствораў мікрафрагменты даследаваных артэфектаў вагой 5–15 мг растваралі ў азотнай і салянай кіслотах [5, с. 98–99].

Істотным недахопам дадзенага метаду, нягледзячы на яго высокую дакладнасць, з’яўляецца неабходнасць істотнага пашкоджання аб’екта даследавання. У сувязі з гэтым, такі падыход ужываўся толькі лакальна і ўяўляецца непрыдатным для вывучэння вялікіх серый артэфектаў.

Оптыка-эмісійны аналіз праводзіўся ў кантрольна-выпрабавальнай лабараторыі Полацкага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Еўфрасініі Полацкай на партатыўным іскравым аптычным эмісійным спектрометры SPECTROPORT вытворчасці кампаніі “Spectro Analytical Instruments GmbH” (Германія) (401 абразец).

У дадзеным прыборы матэрыял абразца выпараецца выпрабавальным зондам з дапамогай іскравога разраду. Выпараныя атамы і іёны, знаходзячыся ва ўзбуджаным стане, выпускаюць выпраменьванне, якое трапляе ў прыборы спектрометра пры дапамозе аптычнага святлавода, дзе раскладаецца на спектральныя кампаненты. З дыяпазону выпушчаных даўжынь хваль для кожнага элемента выбіраюцца найбольш падобныя лініі і вымяраюцца з дапамогай CCD-матрыцы. Інтэнсіўнасць выпраменьвання прапарцыянальная канцэнтрацыі элемента ў абразцы. З дапамогай захаванага ў спектрометры набору калібровачных крывых магчыма разлічыць канцэнтрацыю элементаў і паказаць яе ў працэнтах. Правядзенне аналізу аднаго абразца займае ад 2 да 10 секунд, а саманаладжвальная аптычная сістэма гарантуе атрыманне стабільных вынікаў з устойлівацю да змен знешняй тэмпературы без правядзення стандартызацыі [6, с. 64].

Недахопам метаду трэба лічыць неабходнасць істотнай папярэдняй падрыхтоўкі пробы для аналізу (лакальная зачыстка паверхні прадмета), непрыдатнасць для аналізу легкаплаўкіх сплаваў і неліграваных легкаплаўкіх металаў у сувязі з выкарыстаннем у якасці крыніцы ўзбуджэння іскравога разраду, які падчас працы істотна награвает прадмет, а таксама складанасць даследавання дробных абразцоў, што абумоўлена асаблівасцямі канструкцыі спектрометра.

Рэнтгена-флюарэсцэнтны спектральны аналіз праводзіўся аўтарам у археалагічнай лабараторыі Полацкага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Еўфрасініі Полацкай на партатыўным РФА-спектрометры Vanta C вытворчасці кампаніі Olimpus (602 абразцы). Дадзены спектрометр працуе па метаду рэнтгена-флюарэсцэнтнага безэталоннага аналізу, ён мабільны, не патрабуе папярэдняй падрыхтоўкі пробы, а таксама не наносіць шкоды абразцу, што асабліва важна падчас даследавання вырабаў з каляровых металаў.

Прынцып дзеяння РФА-спектрометра заснаваны на вымярэнні спектру другаснага рэнтгенаўскага выпраменьвання. Першасныя рэнтгенаўскія прамяні, што ствараюцца рэнтгенаўскай трубкай, апраменьваюць аналізаваную пробу і выклікаюць другаснае рэнтгенаўскае выпраменьванне, спектр якога залежыць ад элементнага складу абразца. Разлік масавай долі аналізаваных элементаў заснаваны на залежнасці інтэнсіўнасці выпраменьвання ад яго масавай долі ў пробе. Пры разліку выкарыстоўваецца безэталонны варыянт метаду фундаментальных параметраў [7, с. 84].

Улічваючы атрыманне асноўнага масіву даных адносна хімічнага складу вырабаў з каляровых металаў Х–ХVIII стст. з тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі з дапамогай ОЭСА і РФА, важным пытаннем уяўляецца ступень карэктнасці супастаўлення такіх матэрыялаў і магчымасць іх выкарыстання для вывучэння асаблівасцей мясцовай ювелірнай вытворчасці.

Статыстычнае даследаванне заўсёды дапускае магчымасць памылкі і неабходна ўлічваць максімальную верагоднасць яе ўзнікнення. Вывучэнне дапушчальнасці выкарыстання даных элементнага складу вырабаў з каляровых металаў, атрыманых у розных лабараторыях з дапамогай адрозных метадаў, праводзілася намі на аснове т-крытэрыя Сцюдэнта, які з’яўляецца агульнай назвай для класа метадаў статыстычнай праверкі гіпотэз, заснаваных на размеркаванні Сцюдэнта. Найбольш часта т-крытэрыі выкарыстоўваецца для праверкі роўнасці сярэдніх значэнняў у дзвюх выбарках [8, с. 49]. Мэтай выкарыстання т-крытэрыя Сцюдэнта з’яўляецца доказ ці абвяржэнне так званай нулявой гіпотэзы, якая з’яўляецца здагадкай, што даследуемыя фактары не аказваюць уплыву на вымераную прыкмету і атрыманыя ў ходзе даследавання адрозненні выпадковыя. У сувязі з гэтым, чым менш t , тым больш верагоднасць таго, што выяўленыя адрозненні статыстычна не істотныя. Крытычныя значэнні т-крытэрыя Сцюдэнта фіксуюцца ў адмысловай табліцы крытычных значэнняў ці разлічваюцца спецыялізаваным праграмным забеспячэннем. Такім чынам, калі t разліковае меней ці роўна t таблічнаму пры $P = 0,05$ (95% давяральных верагоднасць, што азначае верагоднасць памылкова абвергнуць нулявую гіпотэзу), то сістэматычную хібнасць магчыма лічыць нязначнай [9, с. 145].

У археалагічным кантэксце падобныя даследаванні з дапамогай т-крытэрыя Сцюдэнта праводзіліся расійскімі даследчыкамі, якімі было ўстаноўлена, што вынікі аналізаў хімічнага складу вырабаў з каляровых металаў,

праведзеных па метадазе рэнтгена-флюарэсцэнтнага аналізу, опытка-эмісійнага спектральнага аналізу, а таксама хімічнага “мокрага” аналізу супастаўныя, а статыстычная хібнасць не істотная. Аўтарамі працы асобна адзначэцца, што даныя адрозніваюцца толькі па ўтрыманні свінца ў сплавах, які не раствараецца ў медзі, а вылучаецца ў элементарным выглядзе [10, с. 116].

Для выяўлення разыходжанняў у вызначэнні асноўных складаючых сплаваў намі было праведзена вывучэнне 15 абразцоў зробленых са сплаваў на меднай аснове, хімічны склад якіх даследаваўся з дапамогай іскравога аптычнага эмісійнага спектрометра SPECTROPORT і РФА-спектрометра Vanta C. Для статыстычнага аналізу намі былі адабраныя абразцы з матэрыялаў археалагічных работ на тэрыторыі гандлёва-рамесніцкага паселішча Бірулі (Докшыцкі раён), якія датуецца X–XI стст. Статыстычная хібнасць вызначалася для асновы сплаваў (Cu) і галоўных легіруючых кампанентаў, такіх як цынк (Zn), волава (Sn) і свінец (Pb). Даследаванне праводзілася ўручную, а таксама дадаткова правяралася з дапамогай праграмага комплексу SPSS Statistics (табліца).

Табліца. – Вынікі аналізу сістэматычнай хібнасці па выніках РФА-ОЭСА (лабараторыі Полацкага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Еўфрасіні Полацкай)

Элементы	t таблічнае	t разлічанае
Cu	2,131	0,87
Zn	2,131	1,29
Sn	2,131	0,02
Pb	2,131	0,17

Аналіз паказаў, што даныя, атрыманыя падчас даследавання хімічнага складу металу ў розных лабараторыях па розных метадыках, магчыма выкарыстоўваць і супастаўляць для вывучэння адметнасцей каляровай металаапрацоўкі X–XVIII стст. з тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі. Пры гэтым неабходна адзначыць, што намі падчас вывучэння структуры абразцоў на металаграфічным мікраскопе, было заўважана нераўнамернае размеркаванне па шліфах свінцовых уключэнняў, што ўказвае на магчымасць несупадзення вынікаў аналізаў па розных метадах у частцы працэнтнага ўтрымання свінцу, які не раствараецца ў сплавах медзі.

Заклучэнне. Такім чынам, у выніку праведзенага агляду метадаў даследавання хімічнага складу вырабаў з каляровых металаў X–XVIII стст. з тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі магчыма зрабіць наступныя высновы:

1. Асноўнымі метадамі вывучэння вырабаў з каляровых металаў у сучаснай археалагічнай навуцы з’яўляюцца лазерны эмісійны спектральны аналіз, іскравы опытка-эмісійны аналіз і рэнтгена-флюарэсцэнтны спектральны аналіз.

2. Кожны з метадаў мае пэўныя перавагі і недахопы, аднак найбольш прыдатным для вывучэння археалагічнага каляровага металу ўяўляецца безэталоны рэнтгена-флюарэсцэнтны спектральны аналіз, які дазваляе атрымліваць колькасныя і якасныя даныя адносна элементнага складу ў рэжыме рэальнага часу, не патрабуе папярэдняй падрыхтоўкі пробы і не пакідае на паверхні абразца слядоў. Акрамя таго, дадзены метады выкарыстоўваецца большасцю даследчыкаў старажытнага каляровага металу, таму атрыманыя з яго выкарыстаннем вынікі магчыма непасрэдна параўноўваць з данымі іншых лабараторый.

3. Аналіз з дапамогай t-крытэрыя Сцюдэнта статыстычнай хібнасці у вызначэнні асноўных складаючых сплаваў на меднай аснове, хімічны склад якіх даследаваўся з дапамогай іскравога аптычнага эмісійнага спектрометра SPECTROPORT і РФА-спектрометра Vanta C, выявіў, што даныя, атрыманыя падчас даследавання хімічнага складу металу ў розных лабараторыях па розных метадыках, магчыма выкарыстоўваць і супастаўляць для вывучэння адметнасцей каляровай металаапрацоўкі X–XVIII стст. з тэрыторыі Паўночнай і Цэнтральнай Беларусі.

ЛІТАРАТУРА

- Магалинский И.В., Райков С.Н. Применение данных лазерного спектрального анализа химического состава цветных металлов при изучении ювелирного ремесла Полоцка X–XVII вв. // Доклады НАН Беларуси. – Т. 58, № 2. – Минск: Беларуская навука, 2014. – С. 119–122.
- Магалинский И.В. Новые данные по химическому составу изделий из цветных металлов X–XVIII вв. с территории Северной и Центральной Беларуси // Доклады НАН Беларуси. – Т. 65, № 2. – Минск: Беларуская навука, 2021. – С. 241–246.
- Наумов Д.В. Химическое и структурное исследование некоторых предметов из Полоцка XII–XIII стст. // Белорусские древности. Доклады к конференции по археологии Белоруссии (январь-февраль 1968 г.). – Минск: Ин-т истории АН БССР, 1968. – С. 298–306.
- Бельков М.В. Райков С.Н. Козьянковский клад арабских куфических дирхамов IX–X веков из музейного собрания Национального Полоцкого историко-культурного музея-заповедника. – Полоцк: НППКМЗ, 2011. – 40 с.
- Вынікі даследавання хімічнага складу вырабаў з каляровых металаў з ювелірнай майстэрні XII ст. на тэрыторыі Запалоцкага пасада Полацка / І.У. Магалінскі, М.В. Бялкоў, А.У. Шабуна-Клячкоўская і інш. // Беларуская Падзвінне: вопыт, метадыка і вынікі палявых і міждyscyплінарных даследаванняў: зб. навук. арт. III міжнар. навук.-практ. канф., Полацк, 14–15 крас. 2016 г.: у 2 ч. / Полацкі дзярж. ун-т; пад агул. рэд.: Д.У. Дука, У.А. Лобача, А.І. Корсак. – Наваполацк, 2016. – Ч. 1. – С. 98–100.
- Магалинский И.В., Кенько П.М. Химический состав сырьевых слитков из цветных металлов X–XI вв. (по материалам археологических исследований торгового-ремесленного поселения Бирули) // Матэрыялы па археалогіі Беларусі. Даследаванне беларускіх старажытнасцей (да 80-годдзя з дня нараджэння А.Г. Калечыц). – Вып. 31. – Минск: Беларуская навука, 2020. – С. 64–69.

7. Нехин М.Ю., Мамедов С.Б. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия: высокоточный экспрессный элементный анализ для науки и промышленности // Лаборатория и производство. – 2019. – № 4. – С. 84–88.
8. Берестнева О.Г., Марухина О.В., Шевелёв Г.Е. Прикладная математическая статистика: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2012. – 188 с.
9. Ван дер Варден Б.Л. Математическая статистика. – М.: Иностранная литература, 1960. – 434 с.
10. Ениосова Н.В., Митоян Р.А., Сарачева Т.Г. Химический состав ювелирного сырья эпохи средневековья и пути его поступления на территорию Древней Руси // Цветные и драгоценные металлы и их сплавы на территории Восточной Европы в эпоху Средневековья. – М.: Издательская фирма «Восточная литература РАН», 2008. – С. 107–188.

Паступніў 02.10.2023

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ X–XVIII ВВ. С ТЕРРИТОРИИ СЕВЕРНОЙ И ЦЕНТРАЛЬНОЙ БЕЛАРУСИ

канд. ист. наук, доц. **И.В. МАГАЛИНСКИЙ**
(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

*В статье представлен обзор современных методов исследования химического состава изделий из цветных металлов X–XVIII вв. Установлено, что основными методами изучения элементного состава археологического цветного металла являются лазерный эмиссионный спектральный анализ, оптико-эмиссионный спектральный анализ и рентгено-флюоресцентный спектральный анализ. Отмечается, что наиболее пригодным для изучения изделий из цветных металлов X–XVIII вв. следует считать безэталонный рентгено-флюоресцентный спектральный анализ, который позволяет получать количественные и качественные данные в режиме реального времени, не требует предварительной подготовки проб и не оставляет следов на поверхности артефактов. В результате проведенного автором анализа статистической погрешности определения основных компонентов сплавов на медной основе с помощью *t*-критерия Стьюдента установлено, что данные, полученные в ходе исследований в разных лабораториях разными методами, являются сопоставимыми и могут быть использованы для изучения особенностей цветной металлообработки на территории Северной и Центральной Беларуси в X–XVIII вв.*

Ключевые слова: археология Беларуси, история древней технологии, ювелирное ремесло, археометаллургия.

METHODS FOR STUDYING THE CHEMICAL COMPOSITION OF PRODUCTS FROM NON-FERROUS METALS OF THE X–XVIII CENTURIES FROM THE TERRITORY OF NORTH AND CENTRAL BELARUS

I. MAHALINSKI
(Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk)

*The article provides an overview of modern methods for studying the chemical composition of products made of non-ferrous metals of the X–XVIII centuries. It has been established that the main methods for studying the elemental composition of archaeological non-ferrous metals are laser emission spectral analysis, optical emission spectral analysis and X-ray fluorescence spectral analysis. It is noted that the most suitable for studying products made of non-ferrous metals are the X–XVIII centuries should be considered standard-free X-ray fluorescence spectral analysis, which allows obtaining quantitative and qualitative data in real time, does not require preliminary sample preparation and does not leave traces on the surface of artifacts. As a result of the author's analysis of the statistical error in determining the main components of copper-based alloys using the Student's *t*-test, it was established that the data obtained during research in different laboratories using different methods are comparable and can be used to study the characteristics of non-ferrous metalworking in the Northern and Central Belarus in the X–XVIII centuries.*

Keywords: archeology of Belarus, history of ancient technology, jewelry craft, archaeometallurgy.