

Александра Вячеславовна Балагурова¹
balagurovaleksandra@mail.ru

Игорь Юрьевич Буравлев²
buravlev.i@gmail.com

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРТАТИВНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ БРОНЗ³

В статье проведён комплексный анализ возможностей и ограничений применения портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра (pXRF) для исследования археологических находок из бронзы с учётом специфики исследуемых объектов. Показано, что метод pXRF является эффективным для скринингового анализа элементного состава больших коллекций археологических бронзовых изделий. Установлены границы применимости метода pXRF в зависимости от элементного состава сплава и толщины патины на поверхности образца. Выявлены факторы, оказывающие влияние на точность результатов: геометрия и качество поверхности, наличие загрязнений и покрытий. Даны рекомендации по выбору наиболее подходящих участков для анализа и по оптимизации применения pXRF для достижения лучших результатов. Сделан вывод, что рентгенофлуоресцентный метод с использованием портативного анализатора может обеспечить идентификацию композиционных групп бронзовых сплавов с высокой точностью. Представлены методические аспекты применения pXRF-анализаторов для решения задач исследования элементного состава археологических бронз, включая вопросы калибровки оборудования по эталонным образцам, а также подходы к визуализации и интерпретации данных pXRF. Показано, что современные pXRF-анализаторы полноценно адаптивны для задач исследования археологических бронз и повсеместно интегрируются в комплекс комплементарных методов анализа. Результаты настоящего обзора могут быть использованы для оценки надёжности ранее полученных данных и планирования новых исследований.

Ключевые слова: портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр (pXRF), археологические находки из бронзы, патина, калибровка pXRF-анализаторов, комплементарные методы.

¹ Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток, Россия.

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия.

³ Работа подготовлена при поддержке гранта РНФ № 20-18-00081 и за счёт финансирования Государственного задания Министерства науки и высшего образования № FZNS-2024-0014.

Alexandra V. Balagurova⁴
balagurovaleksandra@mail.ru

Igor Yu. Buravlev⁵
buravlev.i@gmail.com

APPLICATION OF PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER FOR THE STUDY OF ARCHAEOLOGICAL BRONZES

The paper presents a comprehensive analysis of the possibilities and limitations of the portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF) for studying archaeological bronze finds, considering the specifics of the objects. It demonstrates that the pXRF method is effective for screening the elemental composition of large collections of archaeological bronze items. The limitations of the pXRF method's application, influenced by the elemental composition of the alloy and the thickness of the surface patina, have been established. The factors that affect the accuracy of the results — the geometry and quality of the surface, the presence of contaminants, and coatings — are revealed. Recommendations for selecting optimal sites for analysis and for optimizing the application of pXRF to achieve better results are offered. The paper concludes that the X-ray fluorescence method, using a portable analyzer, can accurately identify composite groups of bronze alloys. Methodological aspects of applying the pXRF analyzer to solve problems related to the elemental composition of archaeological bronzes, including issues of equipment calibration by reference samples as well as approaches to visualizing and interpreting pXRF data, are presented. The paper shows that modern pXRF analyzers are fully adaptable for tasks related to archaeological bronze research and can be universally integrated into a complex of complementary methods. The results of this review can be used to evaluate the reliability of previously obtained data and plan new studies.

Keywords: portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF), archaeological bronze, patina, pXRF analyzer calibration, complementary methods.

ВВЕДЕНИЕ

Интеграция археологии с естественно-научными и техническими дисциплинами открывает широкие возможности для проведения исторических изысканий. Потенциал современных аналитических методов в значительной степени превосходит потребности археологического исследования. По этой причине ориентироваться в них без специальной предварительной подготовки становится всё затруднительнее. Тем не менее, не-

смотря на сложности, междисциплинарный формат остаётся наиболее перспективным подходом к производству новых знаний.

С точки зрения исследования естественно-научными методами среди множества археологических материалов бронзы можно считать одними из наиболее информативных. Этому есть ряд причин. Бронза опосредованно отражает различные аспекты истории, в том числе социально-экономические взаимоотношения. Будучи используемой для

⁴ Institute of History, Archaeology and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok, Russia.

⁵ Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia.

создания сложных декоративно-прикладных изделий, она несла функцию маркера классового положения своего обладателя и потому часто служила объектом торговли. Кроме того, благодаря устойчивости бронз к коррозии, химический состав и микроструктура её сплавов хорошо сохраняются под слоем патины. Являясь многокомпонентным сплавом, бронза обладает достаточной информативностью своего состава, структур и свойств для реконструкции технологии производства.

Несмотря на то, что число публикаций, рассматривающих исследование археологических бронз с применением междисциплинарного подхода, остаётся ограниченным, интерес к таким проектам продолжает расти (Zhushchikhovskaya, Buravlev 2021, 2022). А сам междисциплинарный подход, требующий своего развития, формулирует научную проблему методологического сопряжения различных дисциплин. Для успешной реализации междисциплинарным проектам необходимы точно сформулированные цели и методическое обеспечение, соответствующее задачам исследования.

Археологические бронзовые предметы — это уникальные носители исторической информации, которые не могут быть подвержены разрушению, что соответствует устоявшемуся в науке тренду на проведение анализа неразрушающими методами. К числу таких методов относится рентгенофлуоресцентная спектроскопия (XRF), осуществляемая в том числе посредством приборов-анализаторов в портативном исполнении (pXRF). Эти устройства, которые ранее были дорогими и сложными в использовании, сегодня стали более доступными и удобными в эксплуатации.

В последние два десятилетия наблюдается тенденция к расширению функциональных возможностей pXRF-анализаторов. Современные компактные модели не требуют использования газовых защитных атмосфер и могут работать в течение длительного времени в режиме поточной съёмки. В наше время они

позволяют исследователям проводить *in situ* анализ на месте раскопок и в условиях музея, без необходимости отправки образцов в лабораторию.

Цель данной работы состоит в изучении возможностей и ограничений метода pXRF для дальнейшего определения потенциала его применения в элементном анализе материала археологических бронзовых сплавов.

1. ФИЗИЧЕСКИЙ ПРИНЦИП РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1.1. Физический принцип метода XRF

Метод XRF основан на явлении поглощения атомом рентгеновского излучения и передачи энергии внутреннему электрону. Если первичное рентгеновское излучение обладает достаточной энергией, электроны выбрасываются из внутренних оболочек и образуют вакансии. Такие вакансии создают нестабильный атом, а когда он возвращается в стабильное состояние, электроны из внешних оболочек переходят во внутренние. Во время этого процесса испускается характерное рентгеновское излучение с энергией, равной разности между двумя энергиями связи соответствующих атомных оболочек. Поскольку каждый элемент содержит уникальный набор энергетических уровней, то каждый соответственно производит рентгеновские лучи с уникальным набором энергий. Подробнее основы рентгенофлуоресцентного анализа раскрыты в литературе (Jenkins 1999; Vanhoof et al. 2022; West et al. 2010; William 1987).

Неразрушающий XRF-анализ в портативном исполнении прибора (pXRF) получил широкое распространение и стал популярным в области исследования предметов истории, культуры и искусства, обеспечивая точные результаты, несмотря на простоту использования (Forster et al. 2011; Hunt, Speakman 2015; Speakman, Shackley 2013).

1.2. Влияние качества поверхности на точность количественных показателей измерения концентраций элементов

1.2.1. Глубина исследуемой поверхности

Портативный XRF-анализатор обычно даёт возможность определить химические элементы тяжелее Al или Si, при условии, что геометрические параметры позволяют обнаружить флуоресцентные фотоны низкой энергии. Глубина проникновения фотонов, создаваемых рентгеновской трубкой, зависит от их энергии, энергии флуоресценции химических элементов в образце и его плотности; pXRF анализирует только верхнюю поверхность предмета, а глубина проникновения варьируется от нескольких микрометров до миллиметров в зависимости от энергии первичного излучения, соответствующей спектральной линии флуоресценции и особенностей самого материала. В среднем для металлических сплавов глубина выхода флуоресценции составляет 0,2—0,5 мм и может достигать миллиметра при загрязнении поверхности лёгкими элементами. Точность получаемых данных при этом варьируется от 0,001% до 0,01%. Например, для бронзового сплава с химическим составом 70% Cu, 20% Sn и 10% Pb около 90% падающих фотонов поглощаются в первых 35—40 мкм. Для устранения данной проблемы предлагается внесение корректировки поправочным коэффициентом интенсивности линий рентгеновской флуоресценции, что подробно раскрыто в публикациях специалистов (Bonizzoni et al. 2006: 310).

Столь малая глубина проникновения может вызвать целый ряд проблем, поскольку факторы, включая неоднородность, обогащение или обеднение поверхности, коррозию и патину, дают результаты, которые не являются репрезентативными для сплава основного металла (Glinsman 2004). Тем не менее в определённой степени эти ограничения могут быть нивелированы.

1.2.2. Геометрия и качество поверхности

Сложная геометрия поверхности, перепады плоскостей, её рельеф и шероховатость увеличивают погрешность в измерениях. Рекомендуется отдавать предпочтение ровным плоским гладким участкам, визуальным однородным по цвету, свободным от видимых макродефектов, а также признаков и последствий коррозии. Окно анализатора прибора должно по возможности полностью покрывать область съёмки.

1.2.3. Наличие покрытий

На результат влияют технологические покрытия и патина. Среди прочего, консервационные покрытия, клеи и музейные шифры могут изменять состав поверхности. Белый музейный шифр способен загрязнять поверхность цинком, создавая риск ложной интерпретации полученных сведений.

1.2.4. Патина

Патина состоит из продуктов коррозии, отчего обладает собственным химическим составом и имеет свойство вносить погрешность в результаты исследования (Maróti et al. 2018: 12). Вследствие патинирования такие элементы, как Sn, часто появляются на поверхности в повышенном процентном содержании. Также содержание Sn на поверхности иногда может достигать такого количества, которое обычно демонстрирует лужение, в связи с чем различить эти два процесса становится трудно. Данный эффект усиливается, если расстояние между предметом и окном анализатора составляет около 5 мм, что указывает на важность хорошего контакта образца с окном для получения точных результатов (Nicholas, Manti 2014).

Слабые и сильные стороны XRF-анализа при исследовании образцов находок из бронзы, материал поверхности которых был изменён в результате

длительного воздействия окружающей среды, рассмотрены в работе (Gianoncelli, Koungousias 2007). Степень искажения получаемых данных будет различаться в зависимости от природы изучаемого материала, которая также может классифицироваться по степени поражения археологического объекта (Robbiola et al. 1998).

В то же время характер патин может различаться даже в рамках одного объекта. Это происходит как по причине многокомпонентности сплава, так и из-за нарушения правил долговременного хранения. Многокомпонентность археологических бронз может вызывать вопросы появления в сплаве тех или иных примесей. Это могут быть примеси, попавшие в состав вместе с рудой или образовавшиеся в ходе изготовления предмета, а также появившиеся вследствие сочетания этих двух процессов. Например, такие элементы, как Fe и S, могут быть либо результатом процесса выплавки, либо намеренным добавлением, либо частью коррозионного слоя во время осаждения. Sn в бронзе может иметь повышенное содержание в связи с образованием патины, а изначально количество железа в сплаве, напротив, может уменьшаться из-за переплавки в прошлом (Emmitt et al. 2021: 3).

На точность измерений влияет толщина патины. В работе (Robotti et al. 2018) установлено, что в среднем при толщине свыше 100 мкм определение легирующих элементов в сплаве невозможно. Но и тонкий слой патины также вносит погрешности. В качестве примера можно привести исследование, в ходе которого сравнивались два участка: покрытый коррозией и свободный от неё. Анализ показал увеличение содержания элементов, связанных с окружающей почвой (Si, Ca, Fe и Cl), несмотря на то что исследуемый коррозионный слой был относительно тонким. При сравнении двух участков на корродированном участке концентрация Zn уменьшилась на 57%, Pb увеличилась на 41%, а Sn — на 49% (Shugar 2013: 182).

1.3. Оценка достоверности результатов

Широкое применение pXRF-анализаторов вызвало не только интерес, но и определённый скептицизм, что привело к появлению исследований, посвящённых обсуждению точности получаемых результатов (Craig et al. 2007; Gliozzo et al. 2010, 2011; Jones et al. 1997). Большинство учёных сходятся во мнении, что pXRF удобен для экспресс-идентификации находок. Подход незаменим при поточном анализе больших коллекций предметов. В работе (Shepard et al. 2010) авторы утверждают, что результаты портативного XRF и стационарного настольного XRF сопоставимы, хотя концентрации некоторых элементов требуют корректировки. Другие аналитики согласны с тем, что pXRF удовлетворительно различает геохимические источники, но существуют регулярные ошибки в точности pXRF при сравнении с результатами, полученными на настольных энергодисперсионных рентгеновских спектрометрах (Nazarov et al. 2010: 891—892).

Таким образом, если говорить о полной достоверности результатов невозможно, то использование pXRF может быть продиктовано необходимостью получения первичных сведений о предмете, которые могут быть верифицированы при обращении к другим неразрушающим методам. Однако, как показывает практика, pXRF с другими методами могут составлять и комплементарную пару.

1.4. Методы анализа, комплементарные для pXRF

На сегодняшний день одним из наиболее распространённых комплементарных методов для pXRF в случае неразрушающего анализа археологических бронз принято считать растровую электронную микроскопию (РЭМ), применяемую в паре с энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией (ЭДС) (Hunt, Speakman 2015; Lyubomirova et al. 2015). РЭМ-ЭДС и pXRF имеют схожие преи-

мущества, ограничения, а также требования к образцам (Shackley 2011) и дополняют друг друга тем, что рXRF позволяет анализировать сравнительно большие площади поверхности (в миллиметровой шкале), а РЭМ-ЭДС — локальные участки микронного масштаба и менее.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РXRF В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ БРОНЗ

2.1. Калибровка рXRF-анализаторов

Количественный рXRF-анализ чаще всего выполняется по фундаментальным параметрам калибровочных стандартов, предоставляемых производителем. рXRF работает по принципу считывания излучения каждого элемента, имеющегося в образце. Нарушение интенсивности такого излучения напрямую влияет на качественный и количественный показатель измерения. Поэтому в ходе анализа могут возникнуть сложности, влияющие на достоверность результатов, в их числе — присутствие в спектре различных не целевых элементов из-за эффектов усиления поглощения, вторичной флуоресценции, размера частиц, неоднородности образца и текстуры поверхности. Данное явление известно как матричный эффект (Bertin 1975). Для того чтобы его учесть, стандарты, используемые для калибровки системы, должны быть максимально приближены к составу изучаемых образцов. Следовательно, расширить аналитический диапазон и снизить погрешность измерений рXRF-анализатора можно его предварительной калибровкой по специально изготовленным эталонным образцам (Glinsman 2005: 8). В связи с разнообразием археологических объектов изготовление стандартов, аналогичных анализируемому образцу, может быть затруднено.

2.2. Подготовка археологических образцов из бронзы

На практике анализ проводится без предварительной подготовки образца, с соблюдением ряда требований: плотное прилегание окна анализатора рXRF к исследуемой на объекте точке, отсутствие посторонних объектов в зоне исследования, учёт наличия визуально различимых загрязнений, тщательный анализ полученных элементов при вычислении среднего результата с различных участков объекта, в ходе которого должно быть дано объяснение факту обнаружения конкретных элементов и примесей (для этого требуется, в частности, обращение и к историко-археологическому контексту).

2.3. Использование рXRF для поиска металлургических источников

Рентгенофлуоресцентный анализ используется учёными с целью установления происхождения сырьевых источников. Успешные примеры такого исследования есть (Charalambous et al. 2021). Так как концентрация Pb в местных рудах очень низка, его присутствие в сплавах было интерпретировано как преднамеренное. Наличие фрагментов лома и обнаружение низких концентраций As и Pb в большинстве исследованных артефактов из медно-оловянного сплава свидетельствует о возможном использовании переработанного металла, который содержал более высокие концентрации As.

Известны примеры использования рXRF-анализатора в ходе полевых исследований. Так, рXRF был задействован для скрининга и отбора образцов, составления динамических планов отбора проб на основе полевых наблюдений и измерений, картографирования участка и определения относительного содержания элементов (Lemière 2018).

2.4. Использование pXRF для восстановления технологии изготовления

Наибольшим образом использование pXRF для установления технологии изготовления связано с определением материала сложных композитных объектов. Характеристика сплава позволяет сопоставлять данные с археологическим контекстом и устанавливать случаи, когда определённые элементы оказываются результатом преднамеренного добавления металла. Это может быть продиктовано разными причинами, наиболее популярной является смешение металлов с целью получения функциональных свойств предмета (например, звона для колокольчиков или же для имитации цвета благородных металлов). В ряде случаев данные элементного анализа могут указывать на традиции выбора сырья или на социально-экономические взаимоотношения (распространение бронзовых изделий с характерным сплавом). Стоит также отметить, что большинство археологических бронз имеет достаточно хорошую сохранность для диагностики следов обработки, что важно при анализе предметов декоративно-прикладного искусства.

На объекте могут присутствовать следы художественной обработки, такие как золочение и серебрение, поверхностное обогащение (за счёт травления), инкрустация и искусственное патинирование. Важно понимать, что результат анализа поверхности не всегда отражает состав основного сплава. В большинстве случаев перечисленные варианты обработки поверхности визуально определены и могут быть учтены при подсчёте концентраций элементов.

В случае поверхностного обогащения установление его по морфологическому признаку не всегда возможно. Например, при определении концентрации серебра в серебряно-медных монетах процент его содержания на поверхности достиг 72%, в то время как настоящий объём составлял около 18% (Beck et al. 2004: 158). То же самое может касаться определения концентрации свинца, который, не раство-

ряясь в медной эвтектике, способен обогащать собой продукты коррозии медных сплавов (Wadsak et al. 2000: 163).

2.5. Использование pXRF для установления или опровержения подлинности

Метод XRF полезен при экспертизе подлинности предметов. Он позволяет выявить подозрительные отклонения элементного состава сплава от композиции, характерной для группы сплавов, с которыми производится сравнение. Например, с этой целью были проанализированы музейные бронзы установленного происхождения и предметы, происхождение которых неизвестно. Высокое содержание цинка в большинстве изделий было труднодостижимо в Европе начала XIX в. Так, этот и другие факты указали на отсутствие оригинальности предметов (Glinsman 2004).

3. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ pXRF

Заключительным этапом работы с рентгенофлуоресцентным анализом является интерпретация полученных сведений. Чаще всего результаты представляются в формате таблиц с большим массивом данных, которые визуализируются с применением методов прикладной статистики: кластерный анализ, диаграммы размаха, гистограммы распределения, тернарные графики и пр. Для многофакторного анализа удачно применим метод главных компонент. Рассмотрим некоторые из них подробнее на примере результатов исследования элементного состава бронзовых предметов из фонда Музея археологии и этнографии ИИАЭ ДВО РАН.

3.1. Двухкомпонентный кластерный анализ

Кластеризация позволяет сгруппировать данные и проследить распределение элементов в их большом массиве. Так, для

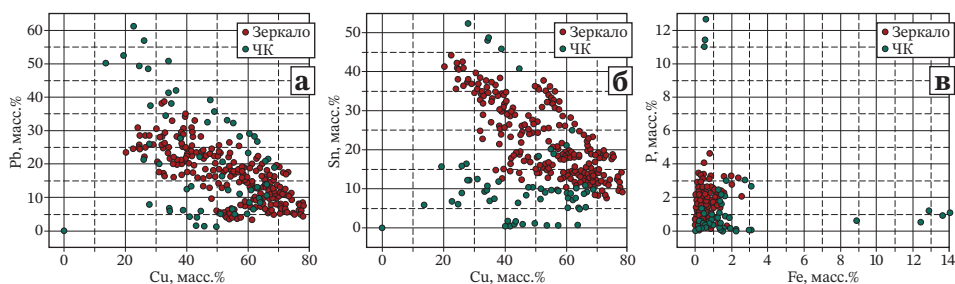


Рис. 1. Результаты кластеризации данных по соотношению:

а — Cu/Pb; *б* — Cu/Sn; *в* — Fe/P

коллекции № 1 характерен наибольший разброс значений Pb, его массовая доля колеблется от 1,36 до 62%, тогда как для коллекции № 2 наибольшая концентрация спектров сосредоточена в диапазоне: для Cu — 55—65%, для Pb — 5—15% (рис. 1: *а*). Похожая картина наблюдается и для олова (рис. 1: *б*). Также можно увидеть зависимость концентрации P от Fe (рис. 1: *в*). Концентрация их значений находится на схожем уровне фона для двух групп предметов. Это связано с тем, что фосфор является элементом, который часто встречается в продуктах коррозии железа.

3.2. Диаграмма размаха

Диаграммы размаха являются одним из самых простых и доступных способов выявления асимметрии значений в ста-

тистической выборке. Диаграмма подробно отображает ключевые концентрации отдельных элементов, а также статистические выбросы. Например, для материалов коллекции № 2 наблюдается присутствие Au в концентрациях 30—40% (рис. 2: *б*). Повторно изучив предмет, можно понять, что замер был сделан в области присутствия позолоты. Также диаграмма размаха позволяет увидеть, насколько плотно сгруппированы данные. Концентрация Sn для коллекции № 1 находится в пределах 5—45%, однако для большинства спектров значение варьируется в диапазоне от 10 до 20%.

На рис. 3 мы видим сравнение элементного состава зеркал из коллекции № 1, полученных методом XRF и методом изъятия проб. С помощью этого сопоставления можно выявить элементы,

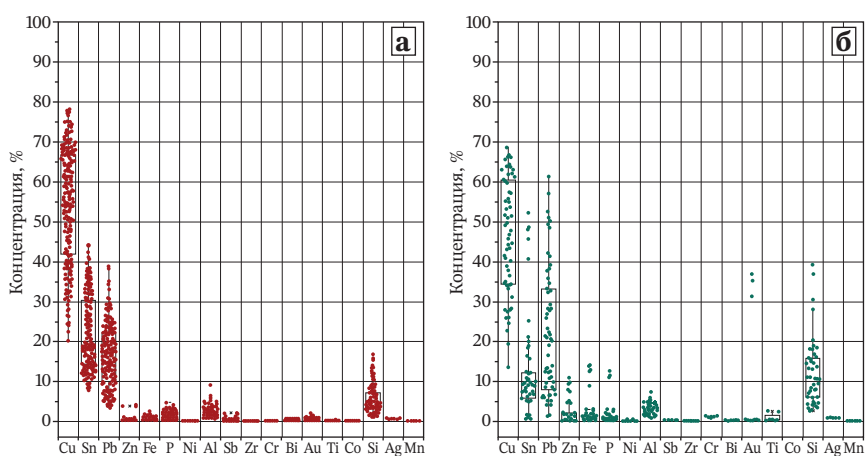


Рис. 2. Диаграммы размаха по результатам данных элементного состава двух коллекций: *а* — 260 замеров, полученных при анализе 52 бронзовых зеркал коллекции № 1; *б* — 61 замер, полученный для 12 бронзовых предметов коллекции № 2

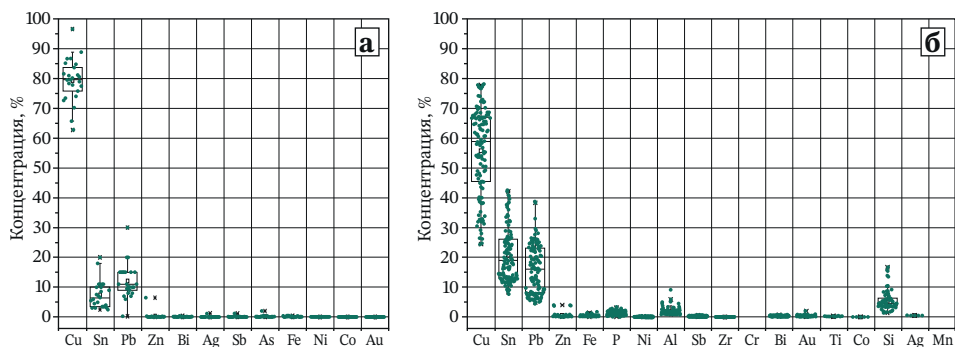


Рис. 3. Диаграммы размаха, построенные по результатам данных элементного состава двух коллекций: а — 24 пробы из коллекции № 2; б — 260 замеров, полученных при анализе 52 бронзовых зеркал коллекции № 1

которые сформировались на поверхности зеркал коллекции в результате пребывания в грунте, и определить характер их влияния на результаты. Однако по данным pXRF в сплавах не был обнаружен As, хотя по результатам изъятия пробы он присутствует там в концентрации 0,001—0,12%.

3.3. Гистограммы распределения

Гистограммы дают представление о частотном распределении основных компонентов в анализируемых предметах. С помощью них можно установить наиболее характерные концентрации отдельных элементов в сплаве. На (рис. 4: а) видно, что наиболее характерная концентрация олова для коллекции № 1 находится в диапазоне 13—19%, тогда как для коллекции № 2 она имеет больший разброс и чаще всего не превышает 10% (рис. 4: б).

3.4. Тернарные графики

Тернарные графики позволяют сравнивать соотношения трёх основных компонентов сплава (Cu — Sn — Pb) у разных групп предметов, используя их как переменные, которые в сумме составляют 100% (рис. 5: а, б). Однако такой метод не может быть в полной мере адаптивен для массива данных, полученных полуквантитативным методом с поверхности без удаления патины. Подход позволяет ис-

пользовать только три его переменных. Из-за необходимости программной нормализации процентного соотношения трёх основных компонентов сплавов (сумма трёх переменных должна приравниваться к 100%) возникающая погрешность исключает возможность участия в выборке примесных элементов, что делает результаты необъективными. Погрешность становится тем выше, чем больше примесей в составе сплава. Наличие примесей неизбежно ввиду природы условий формирования патин в почвенной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

pXRF-анализаторы являются востребованным и очень удобным инструментом для исследования археологических предметов из бронзы. Они обеспечивают быстрый и точный анализ состава, позволяют проводить исследования *in situ*, минимизируют вероятность повреждений и потерь за счёт отсутствия необходимости разрушать предмет или отбирать пробу, предоставляют дополнительные исследовательские возможности и повышают точность и достоверность результатов. Благодаря своей портируемости и возможности проведения анализа в режиме реального времени pXRF-анализаторы значительно упрощают и улучшают процесс исследования и интерпретации археологических бронзовых предметов. Несмотря на широкую

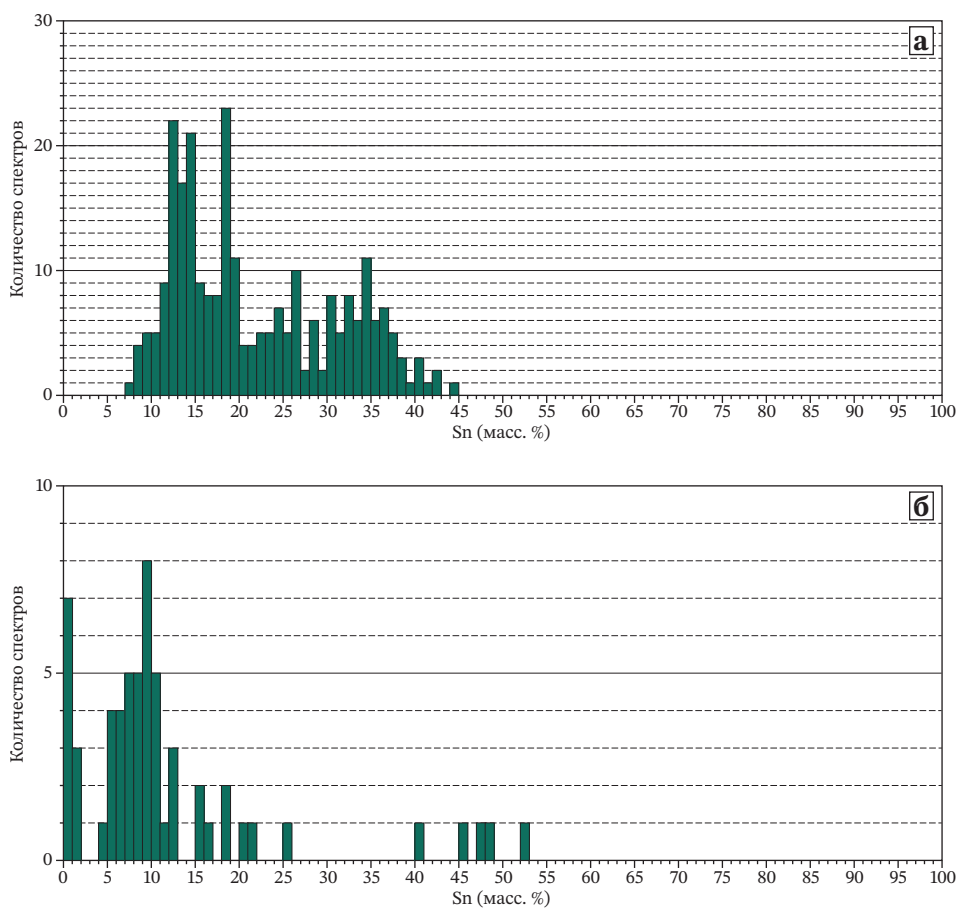


Рис. 4. Гистограмма, показывающая содержание Sn в: а — бронзовых предметах коллекции № 1; б — бронзовых предметах коллекции № 2

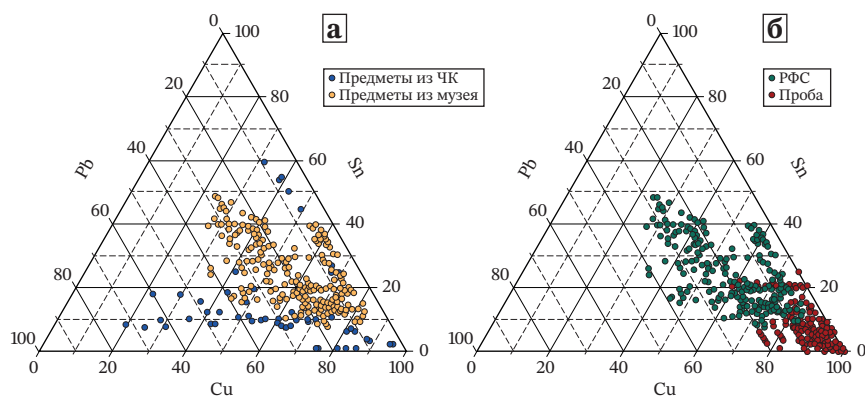


Рис. 5. Тернарные графики в анализе данных рXRF-анализатора: а — сравнение концентрации основных элементов сплавов предметов из двух коллекций; б — сравнение концентрации основных элементов сплавов предметов, полученных в исследовании Коньковой Л.В.

доступность, метод требует специальной подготовки для его эффективного применения. При соблюдении необходимых требований рXRF демонстрирует достаточную точность для идентификации композиционных групп археологических бронзовых сплавов.

Представленные в работе сведения позволяют сделать несколько выводов.

Распространённость и доступность метода для археологических исследований. Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием портативного экспресс-анализатора (рXRF) на сегодняшний день является одним из самых популярных методов для первичного определения элементного состава различных археологических материалов, в том числе изготовленных из бронзовых сплавов. В настоящее время метод широко распространён в археологических исследованиях. Однако для получения достоверных количественных данных при изучении археологических бронз необходимо учитывать ряд факторов, связанных со спецификой данных объектов. Это позволит минимизировать погрешность измерений и обеспечить наибольшую точность результатов.

Назначение метода в контексте археологического исследования. Метод рXRF находит широкое применение в исследованиях археологических бронз благодаря возможности быстрого, неразрушающего анализа элементного состава. Он позволяет проводить оперативную идентификацию материала, выявлять группы предметов из схожих по композиции сплавов для последующей детальной атрибуции, оценивать объекты и выбирать из них наиболее информативные для дальнейшего более точного лабораторного анализа. Он может быть использован для получения следующих сведений: о химическом составе сплава, патины, а также материалов, внесённых в объект в ходе реставрационных работ. Результаты анализа могут служить ценным ориентиром при выборе дальнейших исследовательских подходов к установлению сырьевых характеристик, технологии изготовления, а также для выявления признаков фальсификаций

при определении подлинности. Немаловажно отметить, что приборы рXRF анализируют сравнительно большие плоскости поверхности, что упрощает поиск локализованных участков, демонстрирующих различные аномалии распределения химических элементов.

Возможности и ограничения метода. Основное ограничение метода связано с невозможностью проведения детального анализа вглубь объекта за счёт неглубокого проникновения рентгеновского излучения в образец, что делает точность результата сильно зависимой от состояния анализируемой поверхности. Это означает, что результаты анализа будут в первую очередь отражать состав поверхностных слоёв и окажутся подверженными влиянию факторов: неровности и шероховатости поверхности, наличия покрытий и патины, а также возможных изменений состава у поверхности за счёт присутствия продуктов коррозии. Однако при соблюдении необходимых методических требований к подготовке оборудования и образцов метод позволяет получать результаты, сопоставимые с лабораторными. рXRF открывает обширные возможности для комплексных исследований больших коллекций бронзовых изделий, что имеет важное значение для развития археологической науки.

Точность метода рXRF при анализе археологических бронз. Точность измерения элементного состава методом рXRF при анализе бронзовых сплавов во многом зависит от особенностей самих образцов. При использовании стандартных процедур калибровки и анализе гладкой, ровной поверхности без загрязнений и патины метод позволяет обнаруживать элементы с точностью 0,001—0,01%. Влияние поверхностных факторов может существенно снизить точность, поэтому для количественного анализа требуется учёт поправочных коэффициентов.

Калибровка экспресс-анализаторов. Калибровка рXRF-анализаторов на стандартных образцах с известным элементным составом является обязательным условием для получения достовер-

ных количественных результатов. Точность полученных данных в большой степени зависит от калибровки спектрометра. Важно учитывать матричные эффекты для минимизации систематических погрешностей. Для этого необходим подбор эталонных образцов с химическим составом, схожим с составом анализируемого материала. К сожалению, подходящие эталоны для сложных многокомпонентных бронзовых сплавов получить затруднительно. Поэтому точность коли-

чественного определения отдельных компонентов остаётся недостаточной. Основные преимущества калибровки по эталонным образцам: учёт индивидуальных характеристик исследуемого предмета, повышение точности измерений, особенно для лёгких элементов, возможность количественного, а не только качественного анализа. Основные недостатки: зависимость от стабильности эталонов, необходимость периодической повторной калибровки.

REFERENCES

- Beck, L., Bosonnet, S., Réveillon, S., Eliot, D., Pilon, F. 2004. Silver Surface Enrichment of Silver-Copper Alloys: a Limitation for the Analysis of Ancient Silver Coins by Surface Techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, no. 226: 153—162. (In Eng.)
- Bertin, E.P. 1975. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Boston, MA, Springer US Publ. (In Eng.)
- Bonizzoni, L., Maloni, A., Milazzo, M. 2006. Evaluation of Effects of Irregular Shape on Quantitative XRF Analysis of Metal Objects. *X-Ray Spectrometry*, no. 35: 390—399. (In Eng.)
- Charalambous, A., Papasavvas, G., Kassianidou, V. 2021. Enkomi (Cyprus): Using pXRF Spectroscopy to Identify LBA Copper Alloys. *Journal of Archaeological Science: Reports*, no. 35: 1—9. (In Eng.)
- Craig, N., Speakman, R.J., Popelka-Filcoff, R.S., Glascock, M.D., Robertson, J.D., Shackley, M.S., Aldenderfer, M.S. 2007. Comparison of XRF and pXRF for Analysis of Archaeological Obsidian from Southern Perú. *Journal of Archaeological Science*, no. 34: 2012—2024. (In Eng.)
- Emmitt, J., McAlister, A., Armstrong, J. 2021. Pitfalls and Possibilities of Patinated Bronze: The Analysis of Pre-Roman Italian Armour Using pXRF. *Minerals*, no. 11: 1—20. (In Eng.)
- Forster, N., Grave, P., Vickery, N., Kealhofer, L. 2011. Non-Destructive Analysis Using pXRF: Methodology and Application to Archaeological Ceramics. *X-Ray Spectrometry*, no. 40: 389—398. (In Eng.)
- Gianoncelli, A., Kourousias, G. 2007. Limitations of Portable XRF Implementations in Evaluating Depth Information: An Archaeometric Perspective. *Applied Physics A*, no. 89: 857—863. (In Eng.)
- Glinzman, L. 2004. *The Application of X-Ray Fluorescence Spectrometry to the Study of Museum Objects*. PhD thesis. Amsterdam, Van't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS). (In Eng.)
- Glinzman, L. 2005. The Practical Application of Air-Path X-Ray Fluorescence Spectrometry in the Analysis of Museum Objects. *Studies in Conservation*, no. 50: 3—17. (In Eng.)
- Gliozzo, E., Arletti, R., Cartechini, L., Imberti, S., Kockelmann, W.A., Memmi, I., Rinaldi, R., Tykot, R.H. 2010. Non-Invasive Chemical and Phase Analysis of Roman Bronze Artefacts from Thamusida (Morocco). *Applied Radiation and Isotopes*, no. 68: 2246—2251. (In Eng.)
- Gliozzo, E., Kockelmann, W., Bartoli, L., Tykot, R.H. 2011. Roman Bronze Artefacts from Thamusida (Morocco): Chemical and Phase Analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, no. 269: 277—283. (In Eng.)

- Hunt, A.M.W., Speakman, R.J. 2015. Portable XRF Analysis of Archaeological Sediments and Ceramics. *Journal of Archaeological Science*, no. 53: 626—638. (In Eng.)
- Jenkins, R. 1999. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. London, Wiley InterScience Publ. (In Eng.)
- Jones, G.T., Bailey, D.G., Beck, C. 1997. Source Provenance of Andesite Artefacts Using Non-Destructive XRF Analysis. *Journal of Archaeological Science*, no. 24: 929—943. (In Eng.)
- Lemière, B. 2018. A Review of pXRF (Field Portable X-Ray Fluorescence) Applications for Applied Geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, no. 188: 350—363. (In Eng.)
- Lyubomirova, V., Djingova, R., Kuleff, I. 2015. Comparison of Analytical Techniques for Analysis of Archaeological Bronze. *Archaeometry*, no. 57: 677—686. (In Eng.)
- Maróti, B., Révay, Z., Szentmiklósi, L., Kleszcz, K., Párkányi, D., Belgya, T. 2018. Benchmarking PGAA, In-Beam NAA, Reactor-NAA and Handheld XRF Spectrometry for the Element Analysis of Archeological Bronzes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, no. 317: 1151—1163. (In Eng.)
- Nazaroff, A.J., Pruffer, K.M., Drake, B.L. 2010. Assessing the Applicability of Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for Obsidian Provenance Research in the Maya Lowlands. *Journal of Archaeological Science*, no. 37: 885—895. (In Eng.)
- Nicholas, M., Manti, P. 2014. Testing the Applicability of Handheld Portable XRF to the Characterisation of Archaeological Copper Alloys. *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15—19 September 2014*. (In Eng.)
- Robbiola, L., Blengino, J.M., Fiaud, C. 1998. Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys. *Corrosion Science*, no. 40: 2083—2111. (In Eng.)
- Robotti, S., Rizzi, P., Soffritti, C., Garagnani, G.L., Greco, C., Facchetti, F., Borla, M., Operti, L., Agostino, A. 2018. Reliability of Portable X-Ray Fluorescence for the Chemical Characterisation of Ancient Corroded Copper-Tin Alloys. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, no. 146: 41—49. (In Eng.)
- Shackley, M.S. 2011. *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. London, Springer Publ. (In Eng.)
- Sheppard, P., Trichereau, B., Milichich, C. 2010. Pacific Obsidian Sourcing by Portable XRF. *Archaeology in Oceania*, no. 45: 21—30. (In Eng.)
- Shugar, A.N., 2013. Portable X-Ray Fluorescence and Archaeology: Limitations of the Instrument and Suggested Methods to Achieve Desired Results. *ACS Symposium Series*, no. 1147: 173—193. (In Eng.)
- Speakman, R.J., Shackley, M.S. 2013. Silo Science and Portable XRF in Archaeology: A Response to Frahm. *Journal of Archaeological Science*, no. 40: 1435—1443. (In Eng.)
- Vanhoof, C., Bacon, J.R., Fittschen, U.E.A., Vincze, L. 2022. Atomic Spectrometry Update: Review of Advances in X-Ray Fluorescence Spectrometry and Its Special Applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, no. 37: 1761—1775. (In Eng.)
- Wadsak, M., Constantinides, I., Vittiglio, G., Adriaens, A., Janssens, K., Schreiner, M., Adams, F.C., Brunella, P., Wuttmann, M. 2000. Multianalytical Study of Patina Formed on Archaeological Metal Objects from Bliesbruck-Reinheim. *Microchimica Acta*, no. 133: 159—164. (In Eng.)
- West, M., Ellis, A.T., Potts, P.J., Strelci, C., Vanhoof, C., Wegrzynek, D., Wobrauschek, P. 2010. Atomic Spectrometry Update — X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, no. 25: 1503. (In Eng.)
- William, K.L. 1987. *An Introduction to X-Ray Spectrometry*. London, Springer Publ. (In Eng.)
- Zhushchikhovskaya, I.S., Buravlev, I.Yu. 2021. Ancient Ceramic Casting Molds from the Southern Russian Far East: Identification of Alloy Traces via Application of Non-destructive SEM-EDS and pXRF Methods. *Heritage*, no. 4: 2643—2667. (In Eng.)
- Zhushchikhovskaya, I.S., Buravlev, I.Yu. 2022. A “Red-and-Green Porcelain” Figurine from a Jin Period Archaeological Site in the Primor’ye Region, Southern Russian Far East. *Ceramics*, no. 5: 673—689. (In Eng.)