

Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия артефактов «Клад ювелира» V-VII вв.

П. А. Иванова, К. Ф. Ермалицкая

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: p123456ivanova@yandex.by*

Разработан метод качественного и количественного элементного анализа артефактов 5-7 вв н.э. методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. Экспериментально выбраны оптимальные параметры лазерного излучения, позволяющие исключить из результатов анализа данные от абляции патины, окарины и загрязнений с поверхности, не проводя предварительную химическую и механическую пробоподготовку. Проведен количественный микроанализ «Клада ювелира», диаметр видимой деструкции на поверхности всех образцов не превышал 150 мкм.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; лазерная абляция; лазерный микроанализ артефактов.

«Treasure of a jeweler» of the 5-7th century AD from the upper reaches of the Ares river (Pripyat left bank)

P. A. Ivanova, K. F. Ermalitskaya

Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: p123456ivanova@yandex.by

A method for qualitative and quantitative elemental analysis of artifacts of the 5th-7th centuries AD has been developed by double-pulse laser atomic emission spectroscopy. Optimal parameters of laser radiation were experimentally selected to exclude data from the ablation of patina, scale, and surface contaminants from the analysis results, without conducting preliminary chemical and mechanical sample preparation. A quantitative microanalysis of the “Jeweler’s Treasure” was carried out; the diameter of visible destruction on the surface of all samples did not exceed 150 microns.

Keywords: laser atomic emission spectroscopy; laser ablation; laser microanalysis of artifacts.

Введение

Спектроскопия лазерного пробоя (LIBS) является одним из наиболее распространенных методов малоразрушающего элементного анализа. Метод получил известность благодаря ряду преимуществ: малое количество вещества, необходимое для анализа; отсутствие предварительной химической и механической подготовки поверхности; низкое разрушение образца (диаметр кратера 100 мкм, толщина слоя 3–5 мкм); одновременное определение концентрации всех элементов, трудно обнаруживаемых другими методами [1–4].

Цель статьи – определить элементный состав старинных артефактов, обнаруженных при археологических раскопках в Минской области для последующей культурно-хронологической идентификации.

1. Метод исследования

Неразрушающим методом анализа, таким как рентгенофлуоресцентная спектроскопия, отдается предпочтение при проведении исследований объектов историко-культурной ценности и археологических раскопок [1–5]. Однако следует иметь в виду, что отсутствие разрушения образца при анализе в подавляющем большинстве случаев означает элементарное исследование только поверхностных слоев объекта. Таким образом, при изучении изделий, которые веками хранились в сокровищнице Ватикана и не подвергались агрессивному воздействию окружающей среды, естественно прибегнуть к неразрушающему анализу. Однако большинство металлических предметов из коллекций белорусских музеев и учреждений науки и образования покрыты значительным слоем патины, окалины, ржавчины и загрязнений. Зачастую при исследованиях приходится иметь дело с объектом, который длительное время подвергался воздействию высоких температур, затем веками находился в контакте с почвой и водой и, наконец, в XX веке мог испытать влияние «великой» агрохимии. Все вышеперечисленные причины не могли не повлиять на изменение взаимного содержания элементов в приповерхностных слоях, поэтому неразрушающие методы анализа могут привести к неверным результатам.

Решением в этой ситуации является использование метода лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, основанного на испарении тонких слоев вещества (3–5 мкм) мощными лазерными импульсами, диаметр кратера на поверхности (100–150 мкм) не зависит от количества импульсов. Таким образом, можно определить толщину слоя патины, окалины и ржавчины на поверхности, исключить полученные данные из результатов анализа проб или при необходимости сравнить содержание элементов в поверхностных слоях и в основе, что позволит сделать вывод о влиянии высоких температур, длительного воздействия агрессивных сред на глубину и степень коррозии объекта. Элементный анализ выполнен на лазерном спектрометре ЛАЭМС на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ. В ходе исследования испаряется 10^{-10} – 10^{-11} г вещества, диаметром разрушения 100–150 мкм, за счет применения мощных лазерных импульсов не образуется парапет из затвердевшего расплавленного металла по бокам кратера (имеет место так называемая лазерная абляция – когда твердый материал испаряется непосредственно, не плавясь). За счет технических решений, реализованных при конструкции спектрометра, можно проводить анализ как небольших объектов (плоские металлические фрагменты размером 5×5 мм), так и достаточно объемных объектов. При этом исследователь сам выбирает место воздействия (ремесленная сторона декоративного изделия, группа монеты и т.п.).

2. Объекты исследований

В 2020 году в верховьях р. Ареса, недалеко от д. Гостино Пасекского с/с Стародорожского района Минской области, возле безымянной реки, в лесу, в яме глубиной около 0,3 м были случайно найдены предметы из цветного металла. Артефакты были переданы в «Историко-этнографический музей «Старая дорога» (Старые Дороги, Пролетарская ул., 31), где они хранятся и сегодня.

На рис. 1 представлена коллекция из 8 предметов, являющихся деталью костюма и украшениями, а также слитками цветного металла.



Рис. 1. «Клад ювелира»

К первой из перечисленных категорий находок относится округлая рамка пряжки с утолщенной передней частью. Язык потерян. Размеры ее 3,35×3,5 см. (рис. 1: 1). Масса предмета 11,7 г. Номер счета "СГЕМ КП 3491".

Украшения представлены браслетами с утолщенными концами. Браслет имеет круглую форму, размеры 5,3×6,2 см (рис. 1: 2). Вес изделия 65,8 г. Номер счета "СГЕМ КП 3492".

Второй браслет по форме и орнаменту аналогичен первому. В древности он был намеренно (?) разбит на две части (рис. 1: 3). Масса первого фрагмента 30,2 г, второго – 40,3 г. Номер счета "СГЕМ КП 3493".

Другой предмет представлен фрагментом. Имеет форму конуса, длина которого 3,3 см (рис. 1: 4). Возможно, эта находка является частью браслета с утолщенными концами. Вес 5,5 г. Номер счета "СГЕМ КП 3490".

Слитки цветных металлов представлены четырьмя наименованиями. Первый слиток имеет трапециевидную форму (рис. 1: 5). Его размеры составляют 3,6×2,4×1,7 см (далее: длина х ширина х высота). Масса изделия 72,4 г. Номер счета «СГЭМ КП 3489».

Второй слиток имеет форму палки, утолщенной на одном конце и сплюснутой на другом. Размеры его следующие: 10,2×1,9×1,6 см (рис. 1: 6). Масса предмета 127,5 г. Расчетный номер "СГЭМ КП 3487".

Формируется третий слиток. Размеры его 9,3×3,3×0,95 см (рис. 1: 7). Масса предмета 195,1 г. Учетный номер "СГЭМ КП 3488".

Четвертый слиток также имеет форму прямоугольного слитка. Его размеры 10,4×3,1×1 см (рис. 1: 8). Вес предмета 244,4 г. Номер счета "СГЭМ КП 3486".

Все изделия имеют зеленый цвет – это патина, которая обычно свойственна бронзовым изделиям. Артефакты были проанализированы методом оптико-эмиссионной спектроскопии и уточнен состав металлов, из которых они были изготовлены. Ниже представлен прогресс и результаты.

3. Используемая установка

Эксперимент проводился с помощью лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра (ЛАЭМС) (см. рис. 2), разработанного и изготовленного в Белорусском государственном университете на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета и в лаборатории спектроскопии Института прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко. В качестве источника возбуждения

используется твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой. Использование полупроводниковой накачки вместо импульсной ламповой накачки позволяет значительно увеличить ресурс системы и стабильность выходных характеристик. [1, 2]

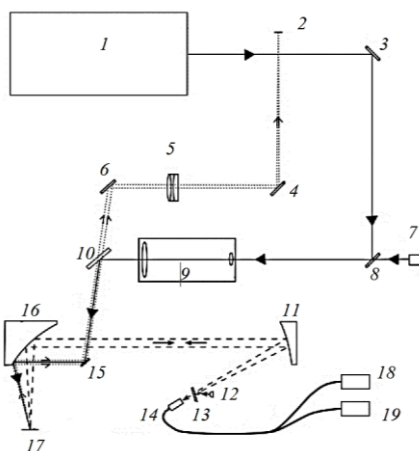


Рис. 2. Оптическая схема ЛАЭМС: 1 – двухимпульсный лазер; 2 – видеокамера; 3, 4, 6, 15 – неселективные плоские зеркала; 5 – изображающий объектив (наблюдательный канал); 7 – прицельный лазер; 8 – селективное плоское зеркало; 9 – телескоп; 10 – полупрозрачное плоское зеркало; 11 – параболическое зеркало (внеосевой угол 30°); 12 – светодиод подсветки; 13 – плоское зеркало (нормально убрано, ставится при необходимости подсветки объекта); 14 – вход оптоволокна (к спектрометру); 16 – параболическое зеркало (внеосевой угол 90°); 17 – объект; 18, 19 – полихроматоры-спектрометры

Общий принцип получения спектров с использованием лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии – регистрация с помощью полихроматорного спектрометра свечения плазмы, которая образуется при взаимодействии лазерного импульса с поверхностью образца. В двухимпульсной ЛАЭМС каждый импульс из пары сдвоенных лазерных импульсов (СЛИ) имеет свое назначение. Первый импульс взаимодействует с поверхностью мишени; в результате образуется плазма, содержащая не только возбужденные атомы и ионы, но и частицы исследуемого вещества в жидкой и твердой фазах. Второй лазерный импульс взаимодействует с плазмой, дополнительно возбуждая ее и испаряя жидкие капли и твердые частицы. Образовавшаяся под действием первого лазерного импульса парогазовое облако частично поглощает излучение второго импульса и до поверхности мишени доходит лишь его энергия. [1]

4. Культурно-хронологическая идентификация

На первом этапе исследования был проведен качественный анализ проб: определены элементы, выбраны аналитические линии (по две на каждый элемент). Анализ состава металлов позволил установить, что находки изготовлены из оловянной бронзы с примесью цинка, свинца и изредка серебра. Браслеты имеют чистейший химический состав – медь и немного олова.

При проведении эксперимента практически не уделялось внимание подготовке поверхности объектов из археологических раскопок к анализу. В программе спектрометра можно задать определенное количество лазерных предимпульсов, которые

будут испарять вещество, при этом спектры не будут записываться. После такой очистки образца от загрязнений, патины, ржавчины объект подвергается анализу.

Результаты исследования элементного состава образцов

Образец	Концентрация, %				
	медь Cu	олово Sn	цинк Zn	свинец Pb	серебро Ag
 КП 3491	58,66	27,97	7,91	4,15	1,32
 КП 3492	96,79	2,19	0,00	1,03	0,00
 КП 3493	96,48	2,63	0,00	0,89	0,00
 КП 3490	61,10	22,67	9,02	5,67	1,54
 КП 3489	66,19	20,16	8,47	3,68	1,50
 КП 3488	62,20	23,27	8,55	5,48	0,50
 КП 3487	62,27	25,48	6,12	6,14	0,00
 КП 3486	63,00	23,55	8,56	4,90	0,00

Время существования, накопленного в них набора материалов, в настоящее время определяется в пределах конца VI/ рубежа VI–VII – середины/ третьей четверти VII в. Основной ареал распространения – Среднее Поднепровье, включая лесостепь и южную часть лесной зоны на левобережье Днестра, хотя отдельные находки и целые комплексы объектов этого круга известны очень далеко от определяемой территории.

Дальнейшие археологические исследования в регионе помогут точнее установить культурную принадлежность и исторический контекст появления «ювелирного клада» из Гостины.

Библиографические ссылки

1. Laser atomic emission spectrometer with achromatic optical system / E. S. Voropay [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. 2021. 88(3):603–609.
2. Гулецкий Д. В., Ермалицкая К. Ф. Комплексное исследование корродированных старинных монет методами лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеноспектрального и дифракционного анализа // Вестн. БГУ. Сер.1. 2016. № 2. С. 21–25.
3. Miziolek A.W. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications / A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.). Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 620 p.
4. Depth profiling of coated metallic artifacts adopting laser-induced breakdown spectrometry / M. Abdelhamid [et al.] // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2010. 65(8). P. 695701.
5. Musazzi S., Perini U. Laser-induced breakdown spectroscopy. Berlin: Springer; 2014. 565 p.