УДК 535.33, 533.9, 543.423.1

Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Марковская А.В., Щерба У.К.

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Аннотация. Исследованы возможности применения лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии с одноимпульсной и двухимпульсной абляцией металлических предметов в различной степенью повреждения поверхности, относящихся к 5-8 веку из фондов Музея исторического факультета БГУ. Разработана методика оценки толщины патины и загрязнений на поверхности образцов, предложен спектральный способ определения наличия внутренних пор и повреждений в артефактах. Проведен лазерный атомно-эмиссионный анализ 13 образцов.

Ключевые слова: Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, лазерная абляция, спектральный анализ в арехологии.

Voropai E.S., Ermalitskaya K.F., Markovskaya A.V., U.K. Shcherba

APPLICATION OF DOUBLE-PULSE LASER ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY IN ARCHAEOLOGICAL RESEARCH

Belarusian State University, Minsk, Belarus

Abstract. The possibilities of using laser atomic emission spectroscopy with single-pulse and double-pulse ablation of metal objects with varying degrees of surface damage, dating back to the 5th-8th centuries from the collections of the Museum of the History Faculty of BSU, were investigated. A method for assessing the thickness of patina and contamination on the surface of samples has been developed, and a spectral method for determining the presence of internal pores and damage in artifacts has been proposed. Laser atomic emission analysis of 13 samples has been conducted.

Keywords: Laser atomic emission spectroscopy, laser ablation, spectral analysis in archaeology.

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия является очень популярным направлением элементного малодеструктивного экспресс-анализа, который широко применяется, как для анализа промышленных образцов и сырья, так и при исследованиях природных, биологических, медицинских образцов [1,2]. Значительно число работ посвящено и лазерному спектральному микроанализу предметов археологических раскопок, однако в подавляющем большинстве случаев, когда речь идет о образцах из металлов и сплавов, подход к анализу не отличается от исследования современных образцов. Однако, для получения корректных результатов необходимо принимать во внимание несколько моментов: во-первых, археологические образцы покрыты значительным слоем загрязнений, патины, ржавчины, окалины, причем толщина этого слоя может существенно отличаться для каждого образца – невозможно просто задать несколько предимпульсов для очистки поверхности без регистрации спектров. Во-вторых, образцы, которым несколько сотен, а то тысяч лет, не являются однородными, содержание элементов в разных точках может значительно разниться – поэтому не совсем корректно говорить о количественном анализе, тем более с точностью – сотых-тысячных долей процента, как происходит при стандартной процедуре лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. В-третьих, предметы археологических раскопок находились в земле сотни лет,

подвергаясь агрессивному воздействию влаги, сельхоз химии, часть образцов, покрытых окалиной, явно продолжительной время находилась в огне (пожар, костры кремаций и т.д.), что могло не только повредить поверхность, но и исказить внутреннюю структуру.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1,064 мкм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. При одноимпульсном воздействии (временной сдвиг 0 мкс) оба лазерных импульса воздействуют на поверхность одновременно, при двухимпульсном – между ними устанавливается временной интервал – от 1 до 20 мкс в зависимости от материала, при этом за счет дополнительного возбуждения первичной плазмы происходит значительное (до 10 раз) увеличение относительной интенсивности спектральных линий. Данное обстоятельство становится критически важным при определении наличие примесей в особенности при анализе археологических предметов с сильно поврежденной поверхностью и измененной структурой.

Объектом исследования стали 13 предметов из фондов музея исторического факультета БГУ, найденные на селище «Речки-2» в деревне Речки Вилейского района Минской области. Селище – часть археологического комплекса конца 1 тыс. до н.э. - начало 2 тыс. н.э., предположительно на данном месте находилась ювелирная мастерская, относящаяся к банцеровской культуре и культуре смоленско-полоцких длинных курганов (начало 1 тыс. н.э.) (рис. 1). Ряд образцов состоял из нескольких составных частей – в этом случае измерение проводилось для каждого фрагмента отдельно.

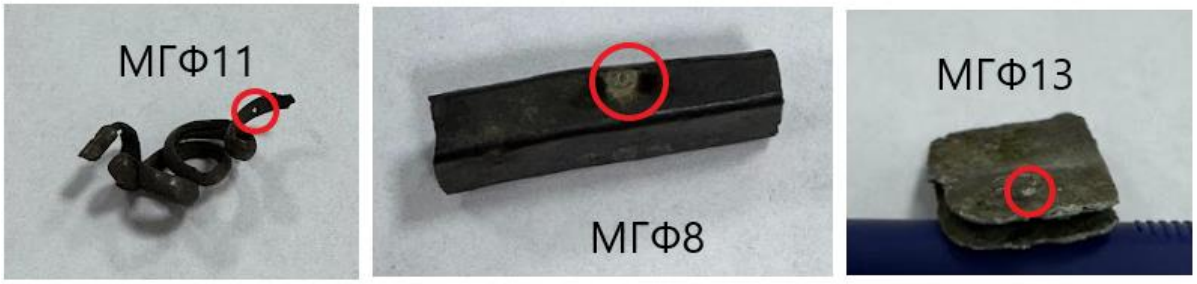


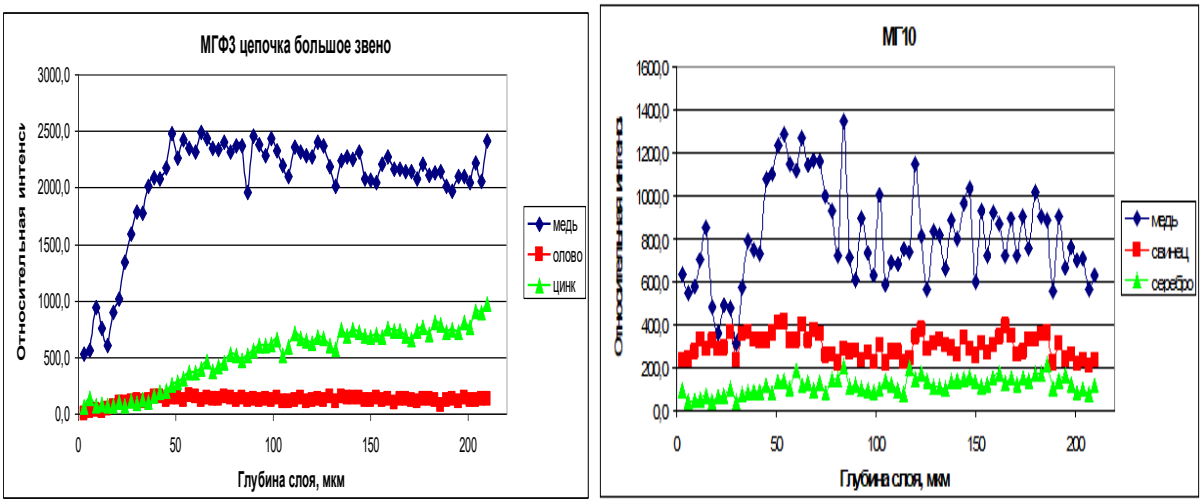
Рис. 1. Фотографии археологических предметов с заметными следами деструкции при проведении элементного анализа методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии

На первом этапе была разработана методика оценки толщины патины и загрязнений, чтобы в последующем исключить данные этих слоев из расчетов. Для этой цели использовалась медная монета 5 копеек 1788 года, покрытая «толстым» слоем патины – была проведена регистрация ее спектров от последовательных 100 лазерных импульсов в точку, далее спектрально было определен номер импульсов при котором происходит резкое значительно увеличение интенсивности спектральных линий меди – этот номер импульса соответствовал переходу от патины к медной основе. Далее с помощью микроинтерферометра Линника была измерена глубина кратера в патине, советующая данному количеству импульсов. Было определено, что 1 сдвоенный лазерный импульс в среднем испаряет слой толщиной 3 мкм.

При анализе образцов на первом этапе регистрировался спектр от каждого импульса, потом, исходя из динамики интенсивности спектральных линий по глубине оценивалась толщина патины, и эти данные исключали из рассмотрения. При этом для

каждого образца толщина патины была разная, поэтому и измерения стандартных образцов для построения градуировочных графиков необходимо было проводить на разной глубине. В ряде образцов после того, как лазерные импульсы достигали основы предмета интенсивность практически не изменялась (рис 2а), в других наблюдались значительные флуктуации, что указывает на наличие внутренних пор и полостей (рис 2б). В последнем случае относительная интенсивность спектральных линий не может быть напрямую использована для расчета концентрации компонентов, поскольку будут получены заниженные значения, и суммарная концентрация всех компонентов будет ниже 100 %. В этом случае, необходимо вручную исключать точки на графике динамики интенсивность которые отвечают лазерной абляции пористых областей, либо нормировать их на среднюю интенсивность сигнала.

С учетом вышеотмеченных обстоятельств был проведен количественный анализ археологических образцов, большинство из которых можно отнести бронзам (медь+олово) с присутствием цинка, серебра, свинца, железа. Образец МГФ8, на поверхности которого после абляции было заметно значительно светло серое пятно вокруг кратера является сплавом серебро-свинец-олово с небольшим содержанием меди и цинка.



а) б)

Рис. 2. Динамика интенсивности спектральных линий элементов при лазерной абляции образцов:
а) четко видна граница патины – 50 мкм, незначительные дальнейшие флуктуации интенсивности, что указывает на однородную структуру;
б) «скачки» интенсивности указывают на наличие внутри образца полостей размеров 10-20 мкм.

Список использованных источников

1. Miziolek A.W., Palleschi V., Schechter I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 620 p.

2. Russo R.E. et al. Laser ablation in analytical chemistry – a review / R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. Mao // Talanta – 2002. – V. 57 – P. 425–451.