

ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИИ СИЛЬНО ПОВРЕЖДЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ РАСКОПОК

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

Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь
voropay@bsu.by, ermalitskaia@gmail.com, ulshch04@gmail.com,
markovskaaanna2@gmail.com

Изучены особенности одноимпульсной и двухимпульсной лазерной абляции предметов из археологических раскопок, проведенных на территории Беларуси. Общее количество проанализированных образцов составляло около 200 штук, возраст от 4000 до 500 лет, материалы: медь, свинец, медно-серебряные сплавы, латуни, бронзы, сплавы на основе железа. В ходе исследования была разработана методика определения толщины патины, ржавчины и загрязнений на поверхности старинных изделий, а также предложен метод оценки деструкции внутренней структуры образцов на основе спектральных данных. Разработаны программы в Python, позволяющие автоматизировать процесс определения толщины патины и ржавчины и вычисления среднего уровня сигнала для последующих расчетов при количественном анализе методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; лазерная абляция; спектральный анализ в археологии.

DUAL-PULSE LASER ABLATION OF SEVERELY DAMAGED METALLIC ARTIFACTS FROM ARCHAEOLOGICAL EXCAVATIONS

E.S. Voropai, K.F. Ermalitskaya, A.V. Markovskaya, U.K. Shcherba
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus
voropay@bsu.by, ermalitskaia@gmail.com, ulshch04@gmail.com,
markovskaaanna2@gmail.com

The study investigated the characteristics of single-pulse and dual-pulse laser ablation applied to artifacts from archaeological excavations in Belarus. A total of approximately 200 samples were analyzed, dating from 4000 to 500 years old, including materials such as copper, lead, copper-silver alloys, brass, bronze, and iron-based alloys. During the research, a methodology was developed for determining the thickness of patina, rust, and surface contaminants on ancient artifacts. Additionally, a method was proposed for assessing the internal structural degradation of samples based on spectral data. Python-based software tools were developed to automate the process of measuring patina and rust thickness, as well as calculating average signal levels for subsequent quantitative analysis using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS).

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

Введение

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (LIBS) стала ведущим методом оперативного малоразрушающего элементного анализа, широко применяемым в промышленном контроле качества, оценке сырья, а также при исследовании экологических, биологических и медицинских образцов. Хотя многочисленные исследования использовали этот метод для микронализма археологических артефактов,

стандартный подход к изучению древних металлических предметов часто копирует методики, применяемые для современных образцов - практика, требующая пересмотра.

При анализе археологических металлов необходимо учитывать несколько критических факторов: Во-первых, эти артефакты обычно имеют значительные поверхностные загрязнения (патина, ржавчина, окалина) с высокой вариабельностью

толщины по поверхности образца. Эта неоднородность исключает возможность использования стандартизованных протоколов предварительной очистки без одновременного спектрального мониторинга. Во-вторых, внутренняя неоднородность артефактов возрастом в сотни или тысячи лет приводит к существенным колебаниям элементного состава в различных точках измерения, что делает традиционный количественный анализ LIBS с его типичной точностью в сотые или тысячные доли процента потенциально недостоверным.

Кроме того, длительное нахождение в земле подвергает артефакты множеству повреждающих факторов: воздействие влаги, влияние сельскохозяйственных химикатов, а в некоторых случаях - термическое воздействие от пожаров или погребальных костров. Эти условия не только изменяют поверхностные характеристики, но могут принципиально модифицировать внутреннюю металлургическую структуру, создавая аналитические сложности, отличные от тех, что встречаются при исследовании современных металлических образцов.

Ключевые аналитические проблемы:

- неравномерные коррозионные слои, требующие адаптивных стратегий абляции;
- гетерогенность материала, осложняющая количественную оценку;
- последепозиционные изменения, влияющие на исходный состав;
- термические изменения в образцах, подвергшихся воздействию огня.

Это требует разработки специализированных методик LIBS, учитывающих уникальные характеристики археологических металлов, выходящих за рамки стандартных промышленных протоколов анализа, чтобы обеспечить научно обоснованные результаты при сохранении объектов культурного наследия.

Результаты и обсуждение

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 210 предметов из фондов музея исторического факультета БГУ возрастом 4000-500 лет, найденные во время археологических раскопок на территории Беларусь (рис. 1). 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, соответствующая данному количеству импульсов. Было определено, что 1

сдвоенный лазерный импульс в среднем испаряет слой толщиной 3 мкм.



Рис. 1. Фотографии ряда старинных предметов из фондов музея исторического факультета БГУ, для которых проводился лазерный атомно-эмиссионный анализ

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 интенсивности которые отвечают лазерной абляции

пористых областей, либо нормировать их на среднюю интенсивность сигнала.

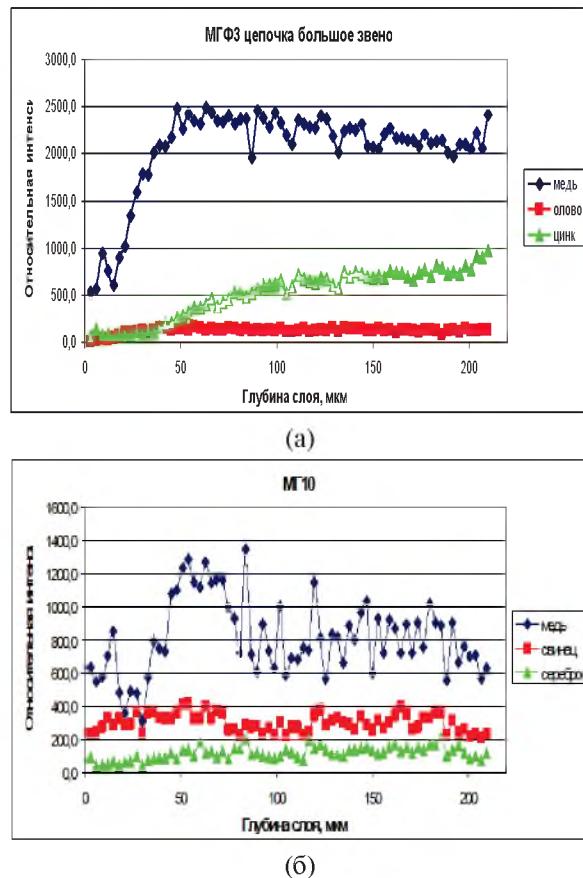


Рис. 2. Динамика интенсивности спектральных линий элементов при лазерной абляции образцов: а - четко видна граница патины – 50 мкм, незначительные дальнейшие флуктуации интенсивности, что указывает на однородную структуру; б - «скакки» интенсивности указывают на наличие внутри образца полостей размеров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

Заключение

Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия позволяет определять спектрально толщину патины и ржавчины, наличие внутренних полостей в образце. Для упрощения процедуры анализа оценку спектральных данных от каждого импульса по глубине необходимо делать не вручную, а с помощью программ обработки спектров на базе Python.