

УДК 543.422.8

## ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ НАХОДОК ОТ ОДНОРОДНОСТИ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ

Л.А.Павлова, С.М.Павлов, С.В.Канакин\*, В.Г.Баранкевич\*\*

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

664033, Иркутск, Фаворского, 1 а

pavpla@igc.irk.ru

\*Геологический институт СО РАН

670047, Улан-Удэ, Сахьяновой, 6 а

\*\*ОАО ИРГИРЕДМЕТ

664003, Иркутск, пр.Гагарина, 38

Поступила в редакцию 11 марта 2004 г.

Зависимость точности рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) от однородности используемых образцов сравнения изучена на примере медьсодержащих сплавов для случая археологических находок. Оценена устойчивость и однородность стандартных образцов медьсодержащих сплавов и контрольных образцов. Выявлено, что результаты, полученные методом РСМА, в значительной степени зависят от однородности образцов сравнения. Показано, что часть медьсодержащих сплавов, изготовленных как стандартные образцы для спектрального и химического анализов, могут служить образцами сравнения при РСМА. По качеству полученных с их помощью результатов, соответствующих 2 категории анализов, они не уступают аттестованным образцам сравнения и могут использоваться для контроля правильности данных.

Изучен химический состав 32 археологических изделий, обнаруженных на берегах Байкала.

**Павлова Людмила Анатольевна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН.

**Область научных интересов:** рентгено-спектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, взаимодействие электронов и рентгеновского излучения с веществом, экология.

**Автор 120 опубликованных работ, в том числе 2 монографий.**

**Павлов Сергей Михайлович** – лаборант-исследователь Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

**Область научных интересов:** вычислительная техника, программирование, электронно-зондовый микроанализ.

**Автор 11 опубликованных работ.**

**Канакин Сергей Васильевич** - старший научный сотрудник лаборатории физических методов анализа Геологического института СО РАН.

**Область научных интересов:** электронно-зондовый микроанализ объектов сложного состава, автоматизация приборов и разработка программного обеспечения.

**Автор 25 опубликованных работ.**

**Баранкевич Виктор Германович** – старший научный сотрудник ОАО ИРГИРЕДМЕТ.

**Область научных интересов:** рентгено-спектральный электронно-зондовый микроанализ, электроника.

**Автор 12 опубликованных работ.**

Исключительная ценность археологических изделий и требование безупречной сохранности каждой найденной вещи предполагают изучение их состава неразрушающими методами анализа, такими как электронно-зондовый рентгено-спектральный микроанализ (РСМА).

Точность РСМА зависит от качества используемых образцов сравнения (ОС) и в большой степени от их однородности [1, 2]. Микронные размеры анализируемых объемов при РСМА предполагают особую однородность материала одновременно на микро- и макроуровнях. Это жест-



кое требование однородности легче выполняется для синтетических материалов, особенно сплавов и стекол, которые сравнительно легко гомогенизируются и могут использоваться как многокомпонентные ОС при РСМА. В настоящей работе при анализе археологических образцов (АО) в качестве ОС использованы медьсодержащие сплавы (МС), выпущенные как стандарты для спектрального и химического анализов [3].

*Цель настоящей работы:* оценить влияние неоднородности ОС на точность РСМА; показать возможность использования медьсодержащих сплавов наряду с аттестованными ОС при микроанализе археологических образцов и для контроля качества получаемых данных; определить состав археологических находок, обнаруженных на берегах Байкала.

### Экспериментальная часть

*Подготовку образцов к анализу* выполняли, высверливая кусочки материала с помощью микросверла (автор методики А. М. Харченко), приклеивая их на липкую ленту и заливая эпокси-

дной смолой. После застывания смолы образцы механически обрабатывали на алмазных папках до получения хорошо полированной поверхности. В вакууме на поверхность образца и смолы напыляли слой углерода толщиной 20-30 нм для создания электропроводности.

Количественные определения химического состава при использовании волновой дисперсии и исследовании в режиме электронного микроскопа при изучении изображений в обратно рассеянных и вторичных электронах проводили на микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Japan) при напряжении 20 кВ и токе зонда 30 нА.

Качественный состав археологических образцов определяли с помощью рентгеновского энергетического спектрометра. Часть АО предварительно количественно анализировали независимыми методами: рентгено-флуоресцентным, химическим, атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным. Десять из них использовали как контрольные образцы (КО). Определение концентраций КО проводили по трем группам образцов сравнения (табл. 1).

**Таблица 1**

Состав используемых образцов сравнения, измеряемые в них элементы и их аналитические спектральные линии

Группа образцов сравнения	Наименование или марка образца сравнения	Измеряемый элемент и его аналитическая линия	
(1)	Аттестованное стекло К-412	Fe K $\alpha$	
	Минерал ZnS	Zn K $\alpha$	
	Оксид SnO <sub>2</sub>	Sn L $\alpha$	
	Медь металлическая	Cu K $\alpha$	
	Никель металлический	Ni K $\alpha$	
(2)	Медьсодержащие сплавы	МС-76	Fe K $\alpha$
		МС-42	Sn L $\alpha$
		МС-104	Ni K $\alpha$
		МС-44	Cu K $\alpha$
		МС-153	Zn K $\alpha$
(3)	Медьсодержащие сплавы	МС-74	Fe K $\alpha$
		МС-42	Sn L $\alpha$
		МС-65	Ni K $\alpha$
		МС-71	Zn K $\alpha$
	Металлическая медь	Cu K $\alpha$	

Стекло К-412 (SiO<sub>2</sub> – 45.35; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9.27; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8.04; FeO – 2.77; MgO – 19.33; CaO – 15.25 мас. %) выпущено национальным бюро стандартов США [4]. Оксид SnO<sub>2</sub> и минерал ZnS аттестованы как стандартные образцы предприятий в Объединенном институте геологии, геофизики и мине-

ралогии им. А.А. Трофимука в Новосибирске. Металлические медь и никель поставлены в качестве ОС фирмой JEOL Ltd (Токио, Япония) в комплекте микроанализатора Superprobe-733. Медьсодержащие сплавы изготовлены в Государственном научно-исследовательском и проектном ин-



ституте сплавов и обработки цветных металлов как стандарты для спектрального и химического анализов.

**Однородность и устойчивость** под действием электронного зонда контрольных образцов и медьсодержащих сплавов проверяли согласно рекомендациям, предложенным в работах [5, 6]. Образец считается стабильным под действием разрушающих условий, если выполняется соотношение  $S_c < \sigma_c$ , где  $S_c$  – относительное стандартное отклонение  $n$  измеренных значений скорости счета  $N_i$  для  $i$ -го элемента с концентрацией не менее нескольких массовых процентов равно

$$S_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2 / (n-1)} \cdot \sigma_c$$

– стандартное отклонение за счет статистики счета  $\sigma_c = \sqrt{\bar{N}}$  при среднем значении скорости счета  $\bar{N} = \sum_{i=1}^n (N_i / n)$ . Рентгеновское излучение наиболее интенсивной

Cu  $K\alpha$ -линии возбуждали электронным пучком в пяти произвольно выбранных точках. В каждой точке проводили по 30 измерений в течение 5 мин.

**Однородность** распределения олова, никеля, цинка, меди и железа в медьсодержащих сплавах и контрольных образцах определяли на микроанализаторе JCXA-733 следующим образом. На уровне 10-100 мкм однородность определяли, регистрируя излучение меди по 10 профилям каждого образца. При этом диаметр зонда составлял 1-10 мкм, длина профиля около 1000 мкм, расстояние между точками в каждом профиле 10 мкм и расстояние между профилями 20 мкм. Образец считается однородным согласно [5], если выполняется упрощенное условие однородности  $S_c / 2\sigma_c < 1$ . Однородность образца остается неопределенной, если  $1 < S_c / 2\sigma_c < 2$ . При  $2 < S_c / 2\sigma_c$  образец считается неоднородным.

Для того чтобы определить возможную неоднородность на уровне 1-10 мкм, рентгеновское излучение регистрировали в каждой точке образца от статического зонда. Интенсивность Sn  $L\alpha$ , Fe  $K\alpha$ , Ni  $K\alpha$  and Zn  $K\alpha$  излучения измеряли в 20-30 точках. Точки выбирали с помощью таблицы случайных чисел. В каждой точке проводили по два измерения при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 30 нА.

Однородность материала по глубине оценивали повторением измерений после двух-трех дополнительных полировок. Результаты для каждого элемента обрабатывали с помощью дисперсионного анализа при трехступенчатой группировке

материала. В соответствии с установленным национальным стандартом [6] материал однороден, если общее среднее квадратическое отклонение соответствует выражению  $\sigma_t = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_l^2} < 1/8\Delta$ , где  $\sigma_b$  – среднее квадратическое отклонение случайного компонента для части образца;  $\sigma_l$  – среднее квадратическое отклонение случайного компонента для аналитической области;  $\Delta$  – допустимое отклонение, определяющее точность аналитического метода, использованного для аттестации [7].

**Матричные эффекты** учитывали методом PAP [8]. Управление съемкой и пересчет регистрируемых относительных интенсивностей в концентрации проводили по расчетно-управляющей программе MARSHELL [9], адаптированной в математическое обеспечение прибора. Коэффициенты поглощения рентгеновского излучения рассчитывали по Маренкову [10]. Фоновые интенсивности определяли расчетным методом [11].

**Сравнение концентраций**, полученных для КО по разным группам ОС, с рекомендованными значениями и друг с другом проводили с помощью парного выборочного  $t$ -теста Стьюдента.

### Результаты и их обсуждение

По три независимых серии данных, включающих средние концентрации, стандартные отклонения, относительные стандартные отклонения, доверительные интервалы и  $z$ -величины качества, были получены для каждого КО при использовании трех соответствующих групп ОС. Средние значения концентраций в каждой серии ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ ) для каждого КО рассчитывали из 10-17 анализов; в большинстве случаев КО анализировали по 13-15 раз для каждой группы ОС. В двух случаях получили результаты, которые совпадают с рекомендованными величинами, в то время как в третьем – при использовании ОС из группы (2) – получили хаотичные данные.

В качестве примера рассчитанные концентрации и метрологические характеристики для одного из КО приведены в табл.2. Величины  $\sigma_t$  рассчитывали по формуле, рекомендованной в программе тестирования [12] для 2 категории анализа. Аналогичные расчеты выполнили для каждого из 10 контрольных образцов.

В случае концентраций, полученных по ОС из группы (2), относительные стандартные отклонения для каждого элемента во всех контрольных образцах, превышают допустимые. Значения  $z$ -характеристик качества в этом случае выходят за допустимые пределы для всех элементов кро-



ме меди. Однако, когда концентрации определяются с использованием ОС из групп (1) и (3),  $z$ -характеристики качества лежат в допустимых пределах, а относительные стандартные отклонения не превышают допустимые относительные

стандартные отклонения для всех элементов в каждом КО и в зависимости от концентрации имеют следующие значения, %: Zn – (3,54 ± 4,45); Cu – (1,98 ± 2,03); Sn – (2,98 ± 3,76); Ni – (3,89 ± 5,73) и Fe – (3,43 ± 6,10).

Таблица 2

Состав и метрологические характеристики одного из контрольных образцов

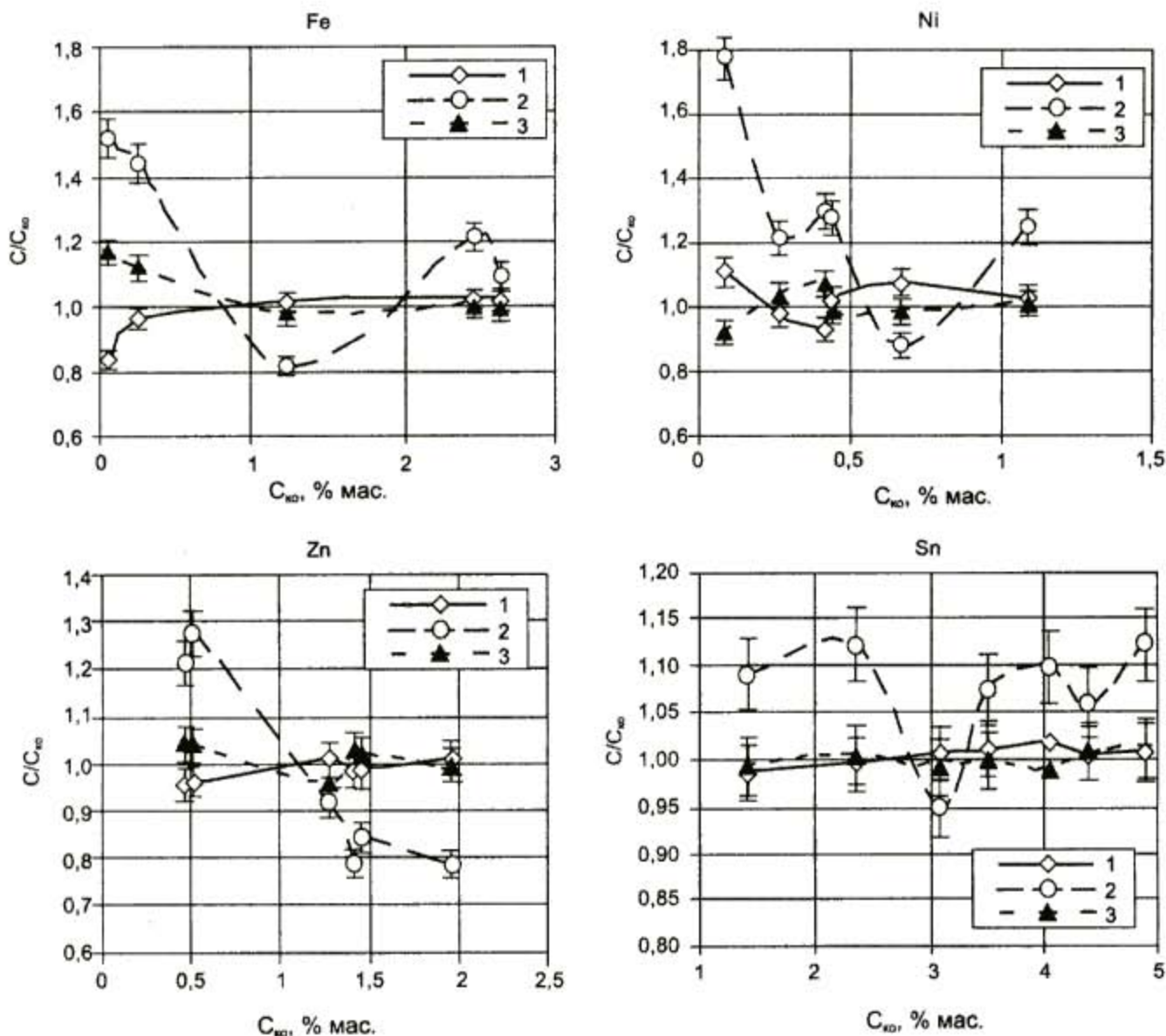
Использованные группы ОС (Табл.1)	Число измерений	Метрологические параметры	Элементы				
			Zn	Cu	Sn	Ni	Fe
(1)	14	$C_{\text{до}}$ , мас. %	1,96	88,8	4,89	1,09	2,46
		$C_{\text{оп}}$ , мас. %	1,94	88,5	4,85	1,11	2,48
		$s$ , %	0,07	1,78	0,14	0,04	0,08
		$s_r$ , %	3,56	2,01	2,98	3,89	3,41
		$s_r$	3,61	2,04	3,15	3,95	3,49
		$\Delta C$ , %	0,04	1,05	0,09	0,03	0,05
		$z$	-0,29	-0,17	-0,28	0,46	0,24
(2)	17	$C_{\text{оп}}$ , мас. %	1,75	85,7	4,56	1,34	2,95
		$s$ , %	0,07	2,25	0,16	0,06	0,11
		$s_r$ , %	3,78	2,63	3,45	4,22	3,76
		$s_r$	3,61	2,04	3,15	3,95	3,49
		$\Delta C$ , %	0,05	1,67	0,12	0,04	0,08
		$z$	-3,17	-1,38	-2,1	4,42	4,42
(3)	12	$C_{\text{оп}}$ , мас. %	1,98	89,27	4,92	1,08	2,45
		$s$ , %	0,07	1,81	0,15	0,04	0,08
		$s_r$ , %	3,54	2,03	3,12	3,92	3,46
		$s_r$	3,61	2,04	3,15	3,95	3,49
		$\Delta C$ , %	0,04	1,03	0,09	0,02	0,05
		$z$	0,29	0,26	0,2	-0,24	-0,12

Примечание:  $C_{\text{до}}$  – рекомендованные содержания элементов в контрольных образцах;  $C_{\text{оп}}$  – средняя концентрация;  $s$  – стандартное отклонение;  $s_r$  – относительное стандартное отклонение;  $\Delta C$  – доверительный интервал;  $z$  – допустимое относительное стандартное отклонение;  $z = (C_{\text{оп}} - C_{\text{до}}) / s_r$ .

Зависимость отношения полученных концентраций к рекомендованным от рекомендованных значений показана на рисунке. Видно, что во всех случаях концентрации серии (2) систематически отличаются от концентраций серий (1) и (3). Между концентрациями серий (1) и (3) никаких систематических различий не наблюдается. Сравнение концентраций с помощью  $t$ -теста Стьюдента приведено в табл.3. Численные значения вероятностей в колонках II, III и VI не значимы и подтверждают, что концентрации серии (2) статистически отличаются от рекомендованных величин (колонка II) и от концентраций, полученных с использованием ОС из (1) и (3) групп (колонка III и VI). Отсутствие близких величин вероятностей, приведенных в колонках II, III и VI, говорит о наличии систематических расхождений для

концентраций, полученных при использовании ОС из группы (2), с рекомендованными значениями (колонка II), и данными, полученными при использовании ОС из (1) и (3) групп (колонки III и VI).

Значимые численные значения вероятностей в колонках I, IV и V показывают, что концентрации соответствующих серий статистически неразличимы. Близость величин вероятностей в колонках I, IV и V означает отсутствие систематических расхождений между концентрациями первой и третьей серий (колонка V), а также между рекомендованными концентрациями и концентрациями первой (колонка I) и третьей (колонка IV) серий. Таким образом, систематическая ошибка отсутствует в случае, когда составы контрольных образцов рассчитываются при использовании ОС из групп (1) и (3).



Зависимость отношения полученных и рекомендованных ( $C/C_{ре}$ ) концентраций элементов в контрольных образцах от их рекомендованных значений ( $C_{ре}$ ). Серии концентраций контрольных образцов определены по трем группам образцов сравнения (табл.1)

Таблица 3

Результаты сравнения серий концентраций по двух выборочному *t*-тесту Стьюдента

Элементы	Колонки					
	I	II	III	IV	V	VI
	$C_{ре} - C_1$	$C_{ре} - C_2$	$C_1 - C_2$	$C_{ре} - C_3$	$C_1 - C_3$	$C_2 - C_3$
Fe	0,341	0,031	0,013	0,421	0,296	0,021
Ni	0,324	0,012	0,009	0,367	0,311	0,008
Cu	0,336	0,003	0,026	0,383	0,382	0,017
Sn	0,445	0,0154	0,0142	0,435	0,278	0,007
Zn	0,425	0,009	0,001	0,398	0,318	0,011

Примечание:  $C_{ре}$  – рекомендованные содержания элементов в КО;  $C_1, C_2, C_3$  – серии концентраций, полученных при использовании трех групп ОС (табл. 1).

Большинство трендов, описывающих зависимость полученных концентраций от их рекомен-

дованных значений, описывается уравнениями прямой, коэффициент корреляции для которых



близок к 1 (табл. 4). Исключение составляют тренды для данных, полученных по ОС из группы (2), коэффициент корреляции для которых далек от 1.

Таблица 4

Коэффициенты корреляции  $R^2$  для линейных зависимостей полученных концентраций от рекомендованных значений  $C_i = a + bC_m$

Элемент	Группа образцов сравнения		
	(1)	(2)	(3)
Fe	1	0,9947	0,9998
Sn	0,9998	0,9832	0,9977
Zn	0,9994	0,9905	0,9968
Ni	0,9958	0,9832	0,9973
Cu	0,9892	0,5942	0,9745

Примечание:  $C_m$  – рекомендованные содержания элементов в КО;  $C_i = C_1, C_2, C_3$  – серии концентраций, полученных при использовании трех групп ОС (табл. 1).

Близость коэффициента корреляции к 1 означает отсутствие систематических отклонений и определяет надежность соответствующего набора ОС при калибровке данных РСМА. Использо-

вание ОС из групп (1) и (3) обеспечивает хорошее согласие для всех элементов, что дает право утверждать правомерность использования медьсодержащих сплавов группы (3) в качестве ОС при РСМА археологических образцов наряду с аттестованными ОС из группы (1).

Таким образом, относительные стандартные отклонения превышают допустимые только при использовании ОС из группы (2), в остальных случаях отклонения от рекомендованных значений отличаются по величине и знаку, но не зависят от группы ОС, выбранной для калибровки, и не превышают допустимые.

Причиной плохих результатов предположили возможную неоднородность МС или КО и их разрушение под действием электронов. Вредным влиянием эффектов полировки и заряда поверхности пренебрегли, поскольку КО и ОС к анализу готовили одновременно и одним и тем же способом. Характеристики устойчивости образцов приведены в табл. 5. Соотношение величин  $S_c$  и  $s_c$  соответствует условию стабильности [5]. Оно показывает, что все образцы устойчивы к воздействию электронов в течение 5 минут.

Таблица 5

Характеристики стабильности контрольных образцов и медьсодержащих сплавов

Контрольные образцы	$S_c$	$s_c$	Медьсодержащие сплавы	$S_c$	$s_c$
КО-1	41,09	138,00	МС-42	31,70	117,36
КО-2	38,14	136,70	МС-44	31,18	116,96
КО-3	43,23	140,00	МС-65	43,10	137,28
КО-4	38,72	137,42	МС-71	41,07	130,79
КО-5	37,54	136,62	МС-74	42,04	131,30
КО-6	39,14	137,54	МС-76	41,01	129,38
КО-7	40,84	138,37	МС-104	33,00	126,03
КО-8	41,44	139,43	МС-153	22,40	111,97
КО-9	43,03	140,78			
КО-10	28,83	132,93			

Примечание:  $S_c$  – относительное стандартное отклонение для  $n$  измеренных значений;  $s_c$  – стандартное отклонение за счет статистики счета.

Результаты проверки однородности КО и МС на уровне 10-100 мкм приведены в табл. 6. Хорошо видно, что для 6 сплавов упрощенный критерий однородности [5] не выполняется. Все элементы в этих сплавах распределены неравномерно. В этой связи сплавы МС-44, МС-76, МС-104 и МС-153 были исключены из дальнейшего изучения однородности. В оставшихся сплавах и контрольных образцах однородность Fe, Ni, Zn и Sn

проверили на уровне 1-10 мкм.

Характеристики однородности для этих элементов приведены в табл. 7. Очевидно, что ошибка за счет послойной и макрокристаллической неоднородности или отсутствует или незначима, ошибка за счет микронееднородности незначима. Таким образом, 4 сплава и все контрольные образцы хорошо гомогенизированы и на микро- и на макроуровне. С учетом требования однород-



ности, только 4 сплава можно использовать в качестве ОС при РСМА. Именно эти сплавы вошли в третью группу образцов сравнения, которую ис-

пользовали при определении химического состава 32 археологических находок.

Таблица 6

Характеристики однородности контрольных образцов и медьсодержащих сплавов на уровне 10-100 мкм

Контрольные образцы	Элемент	$S_c$	$2\sigma_c$	$S_c/2\sigma_c$	Медьсодержащие сплавы	Элемент	$S_c$	$2\sigma_c$	$S_c/2\sigma_c$
КО-1	Cu	114,80	284,28	0,40	MC-42	Cu	584,40	241,75	2,42
	Zn	10,44	34,99	0,30		Sn	146,30	156,49	0,93
	Ni	8,94	23,25	0,38		Ni	9,09	9,19	0,99
	Fe	15,99	32,23	0,50		Fe	10,90	11,17	0,98
КО-2	Cu	112,68	281,59	0,40	MC-65	Cu	614,20	282,79	2,17
	Zn	6,62	19,92	0,33		Fe	13,30	15,92	0,84
	Sn	20,70	44,64	0,46		Sn	8,90	12,67	0,70
	Fe	14,19	47,13	0,30		Zn	14,20	24,49	0,58
КО-3	Cu	118,21	288,41	0,41	MC-71	Ni	10,50	14,82	0,71
	Ni	9,37	23,79	0,39		Fe	38,30	61,02	0,63
КО-4	Cu	113,88	283,09	0,40		Cu	691,30	269,42	2,57
	Zn	16,87	34,51	0,49		Zn	20,60	36,30	0,57
	Ni	6,15	19,28	0,32	Ni	11,30	15,38	0,73	
	Fe	3,25	14,53	0,22	MC-74	Fe	18,50	40,79	0,45
КО-5	Sn	18,93	51,08	0,37		Cu	601,00	270,47	2,22
	Cu	112,56	281,44	0,40		Zn	9,40	14,82	0,63
	Zn	14,90	32,75	0,45		Ni	24,70	35,23	0,70
КО-6	Ni	4,25	8,72	0,49	MC-76	Fe	132,90	55,37	2,40
	Sn	21,03	58,48	0,36		Cu	699,50	266,52	2,62
	Cu	114,00	283,33	0,40		Zn	108,20	29,06	3,72
	Zn	7,19	20,75	0,35		Ni	52,80	20,69	2,55
КО-7	Ni	2,20	8,72	0,25	MC-104	Fe	150,60	50,58	2,98
	Fe	1,70	7,12	0,24		Sn	33,50	13,63	2,46
	Sn	25,31	60,89	0,42		Cu	631,70	259,62	2,43
	Cu	115,45	285,03	0,41		Zn	58,20	26,15	2,23
КО-8	Ni	5,87	18,83	0,31	MC-153	Ni	109,50	51,90	2,11
	Sn	24,10	54,37	0,44		Sn	101,70	14,82	6,86
	Cu	117,24	287,23	0,41		Cu	598,70	230,65	2,60
КО-9	Ni	3,77	15,10	0,25		Zn	110,60	53,42	2,07
	Sn	17,01	34,63	0,49	Ni	47,30	16,18	2,92	
КО-10	Cu	119,52	290,01	0,41	MC-44	Sn	102,50	28,62	3,58
	Cu	106,56	273,84	0,39		Cu	597,20	240,93	2,48
	Zn	17,63	40,68	0,43		Ni	48,30	13,32	3,63
	Ni	15,00	30,34	0,49					
	Fe	21,98	45,58	0,48					
	Sn	31,61	64,26	0,49					

Примечание:  $S_c$  - относительное стандартное отклонение для  $n$  измеренных значений;  
 $\sigma_c$  - стандартное отклонение за счет статистики счета.

Содержание элементов в исследованных изделиях колеблется в пределах, мас. %: Cu - (63,90+

+ 100,00); Fe - (0,06 + 0,48); Zn - (0,29 + 1,40); Sn - (0,22 + 29,76); Ni - (0,06 + 0,42) и As - (0,11 + 4,23).

Мышьяк обнаружили только в последних находках, и при определении его содержания образцом сравнения служил арсенид индия. Относительное стандартное отклонение при определении содержания АО оказалось равным (%) для

основных компонентов (1,9 + 2,1) и для примесных элементов – (3,2 + 4,1). Согласно полученному химическому составу археологические образцы, обнаруженные на Байкале, соответствуют металлическим изделиям бронзового века.

Характеристики однородности КО и МС на уровне 1-10 мкм

Таблица 7

Образец	Элемент	$C_{\text{ю}}$ , мас. %	$\sigma_0$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\Delta$	$\Delta/8$
1	2	3	4	5	6	7	8
МС-42	Sn	1,620	0,030	0,700	0,701	5,7	0,710
	Ni	0,098	0,080	1,940	1,942	16,8	2,100
	Fe	0,046	0,090	2,050	2,052	20,0 (FeO)	2,500
МС-65	Fe	0,300	0,060	0,720	0,722	6,5 (FeO)	0,810
	Sn	0,190	0,000	1,510	1,510	12,5	1,560
	Zn	0,710	0,120	0,210	0,242	2,1	0,260
	Ni	0,260	0,070	1,140	1,142	9,6	1,200
МС-71	Fe	4,410	0,040	0,770	0,771	6,5 (FeO)	0,810
	Zn	1,560	0,040	0,670	0,671	6,8	0,850
	Ni	0,280	0,110	1,130	1,135	9,6	1,200
МС-74	Fe	1,970	0,020	1,010	1,010	9,3 (FeO)	1,160
	Zn	0,259	0,130	1,250	1,257	11,5	1,440
	Ni	1,468	0,080	0,610	0,615	5,0	0,630
КО-1	Cu	95,700	0,116	0,204	0,235	2,5 (20% мас.)	0,310
	Zn	1,450	0,041	0,683	0,685	6,8	0,850
	Ni	0,640	0,116	0,820	0,829	7,1	0,888
	Fe	1,230	0,041	0,785	0,786	9,3 (FeO)	1,163
КО-2	Cu	93,900	0,122	0,214	0,247	2,5 (20 % мас.)	0,310
	Zn	0,470	0,140	1,214	1,222	11,5	1,438
	Sn	2,360	0,029	0,532	0,532	4,3	0,538
	Fe	2,630	0,020	0,803	0,803	6,5 (FeO)	0,813
КО-3	Cu	98,500	0,112	0,251	0,275	2,5 (20 % мас.)	0,310
	Ni	0,670	0,119	0,721	0,731	7,1	0,888
КО-4	Cu	94,900	0,131	0,275	0,305	2,5 (20 % мас.)	0,310
	Zn	1,410	0,039	0,650	0,651	6,8	0,850
	Ni	0,440	0,109	0,921	0,927	9,6	1,200
	Fe	0,250	0,161	1,734	1,742	20,0 (FeO)	2,500
	Sn	3,090	0,032	0,520	0,521	4,3	0,538
КО-5	Cu	93,800	0,193	0,219	0,292	2,5 (20 % мас.)	0,310
	Zn	1,270	0,041	0,681	0,683	6,8	0,850
	Ni	0,090	0,082	1,979	1,980	16,8	2,100
	Sn	4,050	0,083	0,524	0,530	4,3	0,538
КО-6	Cu	95,060	0,179	0,251	0,309	2,5 (20 % мас.)	0,310
	Zn	0,510	0,116	1,118	1,124	9,0	1,125
	Ni	0,090	0,078	1,968	1,969	16,8	2,100
	Fe	0,060	0,092	2,091	2,093	30,0 (FeO)	3,750
	Sn	4,390	0,032	0,518	0,519	4,3	0,538



окончание табл.7

Образец	Элемент	$C_{\text{до}}$ , мас. %	$\sigma_{\text{в}}$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\Delta$	$\Delta/8$
1	2	3	4	5	6	7	8
КО-7	Cu	96,210	0,132	0,275	0,305	2,5 (20 % мас.)	0,310
	Ni	0,420	0,132	0,920	0,930	9,6	1,200
	Sn	3,500	0,023	0,532	0,532	4,3	0,538
КО-8	Cu	97,700	0,143	0,265	0,301	2,5	0,310
	Ni	0,270	0,112	1,153	1,158	9,6	1,200
	Sn	1,420	0,031	0,706	0,706	5,7	0,713
КО-9	Cu	99,600	0,201	0,235	0,310	2,5 (20 % мас.)	0,310
КО-10	Cu	88,800	0,173	0,245	0,300	2,5 (20 % мас.)	0,310
	Zn	1,960	0,019	0,838	0,838	6,8	0,850
	Ni	1,090	0,082	0,612	0,618	5,0	0,625
	Fe	2,460	0,020	0,803	0,803	6,5 (FeO)	0,813
	Sn	4,890	0,132	0,521	0,537	4,3	0,538

Примечание:  $C_{\text{до}}$  – рекомендованные концентрации элементов в контрольных образцах;  $\sigma_1$  – среднее среднеквадратическое отклонение, характеризующее общую погрешность за счет неоднородности;  $\sigma_2$  – среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности для отдельных частей образца (макронеоднородность);  $\sigma_{\text{в}}$  – среднеквадратическое отклонение

### Заключение

Результаты исследований показали правомерность использования однородных медьсодержащих сплавов в качестве ОС при РСМА археологических находок. Точность анализов при РСМА зависит от однородности ОС. Качество данных, полученных при использовании однородных МС, не хуже, чем при использовании аттестованных ОС, и соответствует категории анализов "прикладной геохимии" (категория 2), определенной в профессиональной программе тестирования GeoPT [12]. Медьсодержащие сплавы могут ис-

пользоваться при изучении состава археологических находок и для контроля качества данных. Определение химического состава археологических находок с острова Ольхон имело большое значение для доказательства их отношения к металлическим изделиям бронзового века, обнаруженным на Байкале.

Авторы благодарят Горюнову О.И. за предоставление археологических образцов, Ревенко А.Г. – за предоставление медьсодержащих сплавов и выполнение РФА измерений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kane J.S. ISO Guides for reference material certification and use: Application of geochemical reference materials / J.S. Kane and P.J. Potts // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1997. V.21. P.51-58.
2. Kane J.S. An interpretation of ISO Guidelines for the certification of geological reference materials / J.S.Kane and P.J. Potts // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1999. V.23. P.209-221.
3. Номенклатура выпускаемых филиалом стандартных образцов состава для спектрального и химического анализов. Мценск: Министерство цветной металлургии СССР. Государственный научно-исследовательский и проектный институт сплавов и обработки цветных металлов "Гипроцветметобработка". 1975. 47 с.
4. NIST Standard Reference Materials Catalog 1990-1991, NIST Special Publication 260 / U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology.
5. R.S. McKenzie, 1990. P. 71.
6. Buseck P.R. Olivine Compositions and Cooling Rates of Pallasitic Meteorites. / P.R.Buseck, J.I.Goldstein // Geological Society Amer. Bulletin. 1969. V.80. №11. P.2141-2158.
7. МИ 1709-87. Методические указания. Однородность стандартных образцов состава монолитных материалов для спектрального анализа. Методика выполнения измерений. М.: Изд-во стандартов, 1988. 7 с.
8. Остроумов Г.В. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Недра, 1979. 400 с.
9. Pouchou J.L. A new model for quantitative x-ray microanalysis. Part 1. Applications to the analysis of homogeneous samples/ J.L. Pouchou, F. Pichoir // Recherche Aero-spaciale. 1984. V.3. P. 13-38.
10. Канакин С.В. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC / С.В. Канакин, Н.С. Карманов // III Всерос. и



VI Сибирская конф. по рентгеноспектр. анал.: Тез. докл. Иркутск, 1998. С. 67.

10. Маренков О.С. Таблицы и формулы рентгено-спектрального анализа. Методические рекомендации. Л.: Машиностроение, 1982. Вып. 3. 101 с.

11. Карманов Н.С. Моделирование тормозной составляющей фона в РСМА с волновой дисперсией /

Н.С. Карманов, С.В. Канакин // IV Всерос. конф. по рентгеноспектр. анал. Тез. докл. Иркутск, 2002. С.34.

12. Thompson M. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996) / M. Thompson, P.J. Potts, P.C. Webb // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1996. V.20. P.295-325.

\* \* \* \* \*

---

**ACCURACY OF ARCHAEOLOGICAL FINDS EPMA DEPENDING ON HOMOGENEITY OF REFERENCE SAMPLES**

*L.A.Pavlova, S.M.Pavlov, S.V.Kanakin, V.G.Barankevich*

*The dependence of EPMA accuracy on the homogeneity of reference samples was specifically studied in some archaeological finds and reference samples of copper-rich alloys. The homogeneity and stability of control samples and copper-rich alloys have been examined. For archaeological finds it was found that the analytical results of EPMA are not dependent on a suite of reference samples, selected for calibration, but depend on reference samples homogeneity. These experiments show that the quality of data obtained from homogeneous copper-rich alloys calibration samples is not inferior to that from certified reference samples. The quality of results obtained corresponds to the category 2. It is shown that some of copper-rich alloys reference samples are high quality and can be used for calibrating EPMA techniques in the analysis of archaeological finds and for controlling the quality of results. The chemical compositions of 32 archaeological finds, discovered on the lakeside of Baikal, were obtained*

---