

Сравнительный анализ методик рентгенофлуоресцентного определения элементного состава археологической керамики из малых навесок

***Г.В. Пашкова^{1,2}, М.М. Мухамедова^{1,2}, В.М. Чубаров^{1,3}, А.С. Мальцев¹,
А.А. Амосова³, Е.И. Демонтерова¹, Е.А. Михеева¹, Д.Л. Шергин^{1,2,5},
В.А. Пеллинен¹, А.В. Тетенькин^{1,4}**

¹Институт земной коры СО РАН,

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

²Иркутский государственный университет,

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1

³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

⁴Иркутский национальный исследовательский технический университет,

Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

⁵Иркутский областной краеведческий музей,

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 13

*Адрес для переписки: Пашкова Галина Валерьевна, E-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Поступила в редакцию 2 ноября 2020 г., после исправления – 29 декабря 2020 г.

Для изучения элементного состава древней керамики эпохи позднего неолита стоянки-могильника Поповский Луг (район поселка Качуг, верховье реки Лены, Россия) использованы два варианта рентгенофлуоресцентного анализа: традиционный рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией (WDXRF) и рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (TXRF). Приблизительно-количественный анализ фрагментов керамики без измельчения показал, что измерения внешней и внутренней поверхности фрагментов керамики являются менее информативными, по сравнению с измерением ее среза. Апробированы способы подготовки проб, ориентированные на анализ малых навесок измельченной керамики с целью сохранения материала: сплавление, прессование и приготовление суспензий. Для WDXRF излучатели готовили в виде сплавленных стекол из 150 мг пробы, а также в виде прессованных таблеток из 250 мг пробы. Для проведения TXRF использовали суспензии из 20 мг пробы на основе водного раствора поверхностно-активного вещества Triton X-100. В качестве методик сравнения при определении порообразующих оксидов применяли аттестованные методики количественного химического анализа, при определении микроэлементов – метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Проведенные исследования показали, что для получения данных об элементном валовом составе археологической керамики предпочтительно использование комбинации методов WDXRF (стекло) и TXRF (суспензия). Предложенная схема позволяет проводить количественное определение Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Pb и Ba из навески измельченной керамики массой примерно 170 мг.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией, рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, керамика, археология, Поповский Луг, Верхняя Лена.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 1, pp. 20-33

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.1.001

Comparative analysis of X-ray fluorescence methods for elemental composition determination of the archaeological ceramics from low sample quantity

***G.V. Pashkova^{1,2}, M.M. Mukhamedova^{1,2}, V.M. Chubarov^{1,3}, A.S. Maltsev^{1,4},**

**A.A. Amosova³, E.I. Demonterova¹, E.A. Mikheeva¹, D.L. Shergin^{1,2,5},
V.A. Pellinen¹, A.V. Teten'kin^{1,4}**

¹*Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontov St., 640033, Irkutsk, Russian Federation*

²*Irkutsk State University, 1 K. Marx St., 664003, Irkutsk, Russian Federation*

³*Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., 664033, Irkutsk, Russian Federation*

⁴*Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov st., 664074, Irkutsk, Russian Federation*

⁵*Irkutsk Regional Museum of Local Lore; 13 K. Marx st., 664003, Irkutsk, Russian Federation*

Corresponding author: Galina V. Pashkova, E-mail: pashkova.gv@yandex.ru

Submitted 02 November 2020, received in revised form 29 December 2020

Wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) methods were applied to study the elemental composition of the Late Neolithic ancient ceramics collected at the Popovsky Lug burial site (Kachug, Upper Lena river, Russia). Semi-quantitative non-destructive analysis of ceramic pieces showed that measurements of the upper and lower sides of the ceramic are less informative than the measurement of its cut. Various sample preparation techniques for the low quantity of crushed ceramics such as fusion, pressing and preparation of suspensions were compared to preserve the material. Samples were prepared as 150 mg fused beads and 250 mg pressed pellets for WDXRF, and as suspensions of 20 mg sample based on the aqueous solution of the Triton X-100 surfactant for TXRF. Certified wet chemistry methods were used to validate the obtained contents of rock-forming oxides and inductively coupled plasma mass spectrometry was used to confirm the results of trace elements determination. Based on the carried-out studies, a combination of the wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis (glass) and total-reflection X-ray fluorescence analysis (suspension) methods was chosen to obtain the data on the elemental bulk composition of archaeological ceramics. The proposed combination allowed the quantitative determination of Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Pb, and Ba from the sample of crushed ceramic weighing only about 170 mg.

Keywords: wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis, total reflection X-ray fluorescence analysis, ceramics, archeology, Popovsky Lug, Upper Lena River

ВВЕДЕНИЕ

Тенденцией в развитии современной археологии является привлечение к изучению археологических находок широкого спектра методов аналитической химии [1]. Исследование физико-химических свойств древней керамики наряду с визуально-диагностическими археологическими методами позволяет проводить реконструкцию технологии керамического производства, классифицировать местную и привозную керамику, выявить специфику сырьевой базы, состав глинистой составляющей и искусственные добавки [1, 2]. В отечественной керамистике при исследовании древней керамики распространение получило использование комбинации методов термогравиметрии, порошковой дифрактометрии и петрографии [2]. Также привлекаются современные инструментальные методы элементного анализа, такие как рентгенофлуоресцентный анализ [3-7], атомно-эмиссионный спектральный анализ [8], масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) [9-11].

Если рассматривать междисциплинарные работы в области археологии и аналитической химии в мировой практике, то среди методов элементного анализа, применяемых для исследования археологических находок, получил широкое распространение рентгенофлуоресцентный метод (XRF) [3, 12-28]. Тенденцией последних лет является внедрение в

археологические исследования портативных рентгеновских спектрометров для анализа керамических фрагментов без их разрушения, однако применение заложенного программного обеспечения как «черного ящика» затрудняет интерпретацию измерений [25-28]. Часто результаты неdestructивного анализа носят полуквантитативный характер и зависят от формы и качества поверхности керамики, неоднородности состава, влияния размера зерен фаз, содержащихся в керамике [25].

Для проведения количественного XRF анализа необходимо гомогенизировать керамику с помощью измельчения. Как правило, масса, требуемая для приготовления излучателей, составляет несколько грамм [19]. Например, в работе [14], посвященной межлабораторному эксперименту по стандартизации методик элементного анализа керамики, описана следующая схема пробоподготовки для проведения XRF: сплавление (0.3 г порошка керамики и 5.7 г метабората лития) для определения породообразующих оксидов и прессование (5 г порошка со связующим веществом) для определения микроэлементов.

Использование большого количества измельченного материала обеспечивает представительность навески при изучении валового состава неоднородных образцов древней керамики (с многокомпонентной формовочной массой), поскольку в относительно гомогенной глинистой массе могут встречаться крупные зерна других минеральных включений.

Однако далеко не всегда доступен материал, который можно полностью измельчить и гомогенизировать, например, при определении элементного состава целых или реконструированных сосудов, или при необходимости сохранить фрагмент керамики. В этом случае перспективно использовать методики, позволяющие анализировать малую навеску измельченной керамики. В литературе описаны методики рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией (**WDXRF**), для проведения которого излучатели готовят из малых навесок измельченной керамики: в виде сплавленных стекол из 10 мг [18], 11 мг [15] и 1.1 мг [16], прессованных таблеток из 100 мг [17, 18], насыпки 300 мг порошка в кювету [19]. Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (**TXRF**) изначально ориентирован на анализ малых навесок (менее 100 мг): пробы готовят в виде суспензий [20-22], растворов после разложения [23] или непосредственно наносят частицы измельченного материала на подложку-отражатель [24].

Как отмечено в монографии [2], при исследовании технологии древнего гончарного производства «аналитическая работа должна быть унифицирована (стандартизирована), по крайней мере, на уровне одного исследовательского коллектива». Стандартизация методик в археологии затруднена из-за вариаций состава и структуры керамики, изготовленной в разных регионах и в разные исторические эпохи, влиянием на состав керамики технологии ее изготовления. Контроль правильности осложнен из-за ограниченного числа стандартных образцов состава (**СО**) древней керамики: насколько нам известно, существует только два СО древней керамики: SARM-69 Ceramic-1 [29] и IAEA-CU-2006-06 [30].

В данной работе проведено сравнение различных методических подходов для определения элементного состава керамики из малых навесок с помощью WDXRF и TXRF спектрометров с целью выбора оптимальных условий анализа образцов археологической керамики.

Объектом исследования являлись фрагменты керамики (обломки керамических сосудов), полученные в результате археологических разведок и стационарных раскопочных работ многослойной стоянки – могильника Поповский Луг [31-32]. Работы проводились в разное время под руководством М.П. Аксенова, В.М. Ветрова, В.С. Зубкова, Д.Л. Шергина в период с 1966 по 2019 гг. Стоянка расположена в Качугском районе Иркутской области (Россия), на правом берегу реки Лены на первой надпойменной 6-8 метровой аккумулятивно-цокольной террасе, в 4-х км от поселка Качуг [32]. В результате полевых археологических работ на стоянке было обнаружено около 10000 фрагментов керамики, большая часть которых соотносится с уже известными как на Верхней Лене, так и в Прибайкалье в целом, типами керамики [33]. Однако работы, направленные на

детальное изучение фрагментов керамики с целью классификации материала по составу исходного сырья, не были проведены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Для проведения методических исследований было отобрано 20 образцов керамики, которые в стратиграфическом разрезе многослойной стоянки Поповский Луг приурочены к слабо гумусированной серой супеси (подпочвенному горизонту) слоя 3, и частично на некоторых участках к кровле гумусированной супеси черного цвета (погребенной почве) слоя 4, что соотносится с комплексами среднего и позднего неолита (III тыс. до н.э.) [31]. Размер фрагментов составлял: толщина черепка - от 0.4 до 0.9 см, длина и ширина - от 2.0 до 3.5 см. Образцы керамики были разделены на три группы. Образцы первой группы (№ 1-6) представлены фрагментами, соотносимыми с керамикой усть-бельского типа. С внешней стороны фрагменты имеют следы в виде полукруглых вдавлений, сформированные в ряды, выполненные в технике отступания. Вторую группу составили образцы керамики с гладкой внешней поверхностью (№ 7-10, 12-14). Третья группа образцов (№ 11, 15-20) представлена фрагментами керамических горшков посольского типа. Внешняя поверхность фрагментов имеет отпечатки, оставленные в результате выколачивания с помощью рубчатой лопаточки. Внутренняя поверхность фрагментов керамики всех трех групп гладкая и не несет на себе никаких следов основы или затирания. На рис. 1 в качестве примера приведены фрагменты керамики трех рассматриваемых групп.

Каждый фрагмент керамики отмывали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне в течение одного часа при температуре около 50 °С, затем сушили в сушильном шкафу при 80 °С. От каждого фрагмента с помощью камнерезного станка был отрезан кусочек (полоска) шириной 5-7 мм и длиной 8-15 мм для минералогического анализа и неdestructивных измерений. После этого черепки отмывали от камнерезной пыли, сушили и стирали в механической ступке RM 200 (Retsch, Германия) до размера частиц менее 75 мкм. Размер частиц в исследуемых порошках контролировали методом лазерной дифракции, используя гранулометр «ANALYSETTE 22 NanoTec» Compact (Fritsch GmbH, Германия).

Визуальный анализ срезов кусочков керамики под микроскопом показал, что керамика изготовлена из грубой глиняной пасты; глиняная масса запесочена, участками наблюдается плейчатое строение. Петрографический анализ шлифов показал, что минеральный состав керамики независимо от топологической группы очень близкий. Основной состав керамики представлен тремя минералами – кварцем (57–73 % мас.) с размерностью зерен от 3

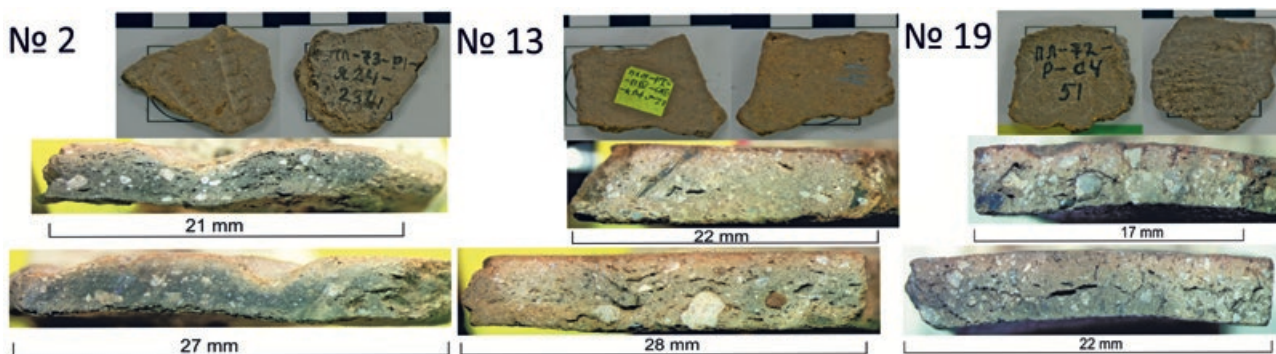


Рис. 1. Фрагменты керамики усть-бельского (образец № 2), гладкостенного (образец № 13) и посольского (образец № 19) типов (вверху – фото верхней и нижней стороны фрагментов, внизу – фото поперечных срезов).

Fig. 1. Ceramic fragments of the ust-bel'skaya (sample 2), gladkostennaya (sample 13) and posolskaya (sample 19) types (above – photo of the upper and lower sides of the fragments, below – photo of the cross-sections).

до 0.1 мм, полевым шпатом (18–30 % мас.) с размерностью зерен 1–0.1 мм и слюдой, диагностируемой как мусковит (6–11 % мас.). Из других минералов в шлифах видны единичные зерна эпидота, ильменита, гематита, магнетита, лимонита и циркона. Кальцит наблюдается как пропитка керамического теста, возможно за счет вторичных процессов, и в виде редких кристалликов *in situ* размером до 1 мм. Растительных добавок или угольков не обнаружено. Слабо окатанные обломки горных пород единичны, представлены гранитом и песчаником, наиболее часто встречается кварцит. Следует отметить, что шамот или обломки закаленной глины представлены почти во всех шлифах фрагментов анализируемой керамики.

Исследование методом WDXRF

Аппаратура. Измерения выполняли с помощью рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), укомплектованного рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4 кВт, кристалл-анализаторами (XS-55, PET, LiF), пропорциональным и сцинтилляционным детекторами. В комплект спектрометра входит коллиматорная маска, позволяющая анализировать образцы малого размера (до 8 мм).

Пробоподготовка. При неразрушающем WDXRF анализе отрезанные фрагменты керамики помещали в кювету с отверстием 8 мм, сверху фиксировали с помощью клейкой ленты. Поочередно проводили измерения верхней и нижней стороны фрагмента, а также поперечный срез (место спила).

При WDXRF анализе измельченной керамики использовали методы подготовки, ранее апробированные при анализе малых навесок донных отложений и торфов [34–37]. Метод сплавления заключался в прокаливании 150 мг образца при 950 °С в течение 4 часов с гравиметрическим определением величин потерь при прокаливании (ППП), после чего смесь 110 мг прокаленного образца и 1.1 г метабората лития с добавлением 7 капель 4 % мас. раствора

LiBr сплавливали в платиновом тигле при температуре 1050 °С в течение 19 минут в электропечи TheOX (Claisse, Канада) [37–39]. Полученные излучатели представляли собой выпуклые стеклянные диски диаметром 10–12 мм. Величины ППП варьировались от 8.5 до 12.5 % для усть-бельской, от 5.6 до 8.3 % для гладкостенной и от 4.0 до 10.1 % для посольской групп керамики.

Второй способ основан на прессовании 250 мг порошковой пробы на подложке из борной кислоты под давлением 10 тонн. Полученные излучатели представляли собой таблетки из борной кислоты диаметром 40 мм, в центр которых впрессована проба диаметром 10 мм [34, 35].

Способ определения концентраций. Расчет концентраций элементов выполняли с помощью программного обеспечения спектрометра S8 Tiger «SPECTRA^{plus}». При неdestructивном анализе отрезанных фрагментов керамики авторы использовали программу QUANT-EXPRESS, позволяющую проводить приближенно количественные расчеты концентраций элементов на основе способа фундаментальных параметров без построения внешних градуировочных функций.

Для определения основных породообразующих элементов при анализе стекол был использован набор СО донных отложений, ранее примененный для анализа озерных и торфяных отложений малой массы [35–37]. Для определения микроэлементов при анализе прессованных таблеток набор градуировочных образцов был расширен за счет использования СО изверженных горных пород, сланцев и почв [40, 41]. Для коррекции матричных эффектов применяли алгоритмы расчета способом теоретических альфа-коэффициентов и уравнения с эмпирическими коэффициентами. Оптимальный вид уравнения выбирали, ориентируясь на минимальное значение остаточной дисперсии, характеризующей разброс точек вокруг линии тренда градуировочного графика.

При анализе прессованных излучателей в качестве определяемых элементов рассматривали Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn,

Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Pb и Ba, линии которых обнаружены в WDXRF спектре. Способ сплавления, позволяющий минимизировать эффекты влияния минерального состава и размера частиц на результаты анализа, приводит к разбавлению исходной пробы в 10 раз и существенно снижает чувствительность анализа при определении микроэлементов, однако аналитические сигналы для Sr, Zr и Ba, содержания которых в керамике превышают 100 мг/кг, регистрируются с высокой надежностью. Поэтому при анализе стекол в качестве определяемых элементов рассматривали Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr и Ba. Концентрации порообразующих элементов представляли в виде оксидов.

Исследование методом TXRF

Аппаратура. Для проведения измерений использовали рентгеновский спектрометр с полным внешним отражением S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия), оснащенный рентгеновской трубкой с Mo-анодом с воздушным охлаждением (напряжение 50 кВ, ток 500 мкА); Ni/C многослойным монохроматором для выделения MoK-излучения, кремний-дрейфовым SDD детектором площадью 30 мм² с энергетическим разрешением менее 150 эВ для излучения MnK α -линии.

Пробоподготовка. Навеску измельченной керамики массой 20 мг помещали в пластиковую пробирку объемом 3 мл. Затем с помощью дозатора добавляли 2 мл 1 % мас. раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ) Triton X-100 и 200 мкл раствора Ga с концентрацией 100 мг/л [42]. В пересчете на сухую исходную пробу концентрация Ga составляла 1000 мг/кг. Полученную суспензию перемешивали в течение нескольких минут с помощью автоматического устройства для смешивания проб MS 3 digital (IKA, Германия). Затем 10 мкл суспензии наносили на кварцевую подложку-отражатель диаметром 30 мм и высушивали на воздухе. Из каждой суспензии готовили 3 излучателя для учета неоднородности суспензии и неравномерности распределения частиц по подложке. Каждый излучатель измеряли один раз и рассчитывали среднее значение концентрации между результатами измерений, полученных для трех излучателей. Второй способ подготовки проб заключался в нанесении частиц пробы ватной палочкой на центр кварцевой подложки, смазанной вакуумным маслом, в виде тонкого слоя диаметром 5 мм.

Способ определения концентраций. Обработку рентгеновских спектров и учёт наложений отдельных пиков флуоресценции проводили с помощью опции *Super bayes (normal fit)* программного обеспечения спектрометра S2 Picofox «Spectra 7.8.2». Для расчета концентраций элементов способом внутреннего

стандарта использовали значения чувствительностей элементов, заложенные в программное обеспечение и определённые с помощью синтетических растворов элементов. При определении элементов в низкоэнергетической области спектра (с атомным номером (Z) менее 20) для учета эффектов поглощения использовали градуировочные функции, построенные с помощью СО осадочных горных пород [43].

В качестве определяемых элементов рассматривали: Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Sr, Pb и Ba. Определение Na, Mg и P при измерении в воздухе на TXRF спектрометре затруднено из-за низкого выхода флуоресценции и эффектов поглощения. Для керамики характерны высокие содержания алюминия (6-9 % мас.), и, несмотря на отсутствие вакуума, определение этого элемента возможно. Кремний входит в состав материала кварцевой подложки, поэтому был исключен из определяемых элементов. Использование подложек из другого материала в данном исследовании не рассматривали. Прямое наложение FeK β (7.058 кэВ) и CoK α (6.930 кэВ) линий в энергодисперсионном спектре не позволяет определить низкие содержания Co (8-20 мг/кг). Излучение ZrK α -линии лежит в области интенсивного пика первичного рассеянного излучения от трубки с Mo-анодом. Содержание Ga в керамике изменяется в пределах 10-20 мг/кг, однако использование Ga в качестве внутреннего стандарта не позволяет проводить определение этого элемента в суспензиях. Для определения Ga предложено нанести частицы вещества без добавления внутреннего стандарта, а концентрацию рассчитывать, используя в качестве внутреннего стандарта концентрацию Fe, ранее определённую из суспензий.

Методики сравнения

Для контроля правильности определения порообразующих оксидов использованы аттестованные методики: HСAM №61-С для определения Na и К методом атомно-эмиссионной фотометрии пламени на установке ДФС-12, HСAM №172-С для определения Mg, Al, Ca, Mn, Fe методом атомно-абсорбционной спектрометрии с помощью спектрометра M403 (Perkin-Elmer, США) и HСAM №138-Х для определения Si, P и Ti методом спектрофотометрии на приборе СФ-46 (ОАО «ЛОМО», РФ). Для контроля правильности определения микроэлементов использован метод ICP-MS, спектрометр Agilent 7500ce (Agilent Technologies Inc., США). Приготовление проб заключалось в открытом кислотном разложении с использованием смеси кислот (50 мг образца, 5 мл HF, 2 мл HNO₃ и 1 мл HClO₄) [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Недеструктивный анализ керамических фрагментов

Определение химического состава отрезанных фрагментов керамики (зона измерения площадью $4 \times 8 - 9 \times 8$ мм²) методом WDXRF показало наличие в спектре аналитических линий всех порообразующих элементов; среди микроэлементов в спектре наблюдаются сигналы Zn, Rb, Sr и Zr. Для оценки воспроизводимости измерения фрагмент керамики измеряли 5 раз при повторной установке образца в кювету. Относительное стандартное отклонение между повторными измерениями составило: менее 3 % для Al, Si, Ca, Fe; 4-6 % для Mg, K, Ti; 7-13 % для Na, P, Mn, Zn, Rb, Sr, Zr.

В табл. 1 на примере трех образцов керамики из разных типологических групп сопоставлены результаты недеструктивного анализа с результатами, полученными при анализе измельченной керамики с помощью методик сравнения, описанных в разделе «Методы исследования». Как видно из данных табл. 1, результаты измерения рентгеновских спектров керамики с разных сторон отличаются друг от друга из-за неоднородного минерального состава керамики. Поверхность образцов № 2 и № 19 кальцинирована, о чем свидетельствуют высокие содержания Ca, P и Mg. Толщина насыщенного излучающего слоя для элементов с $Z < 20$ составляет менее 50 мкм, поэтому в этой области спектра, анализ поверхности образца керамики является менее информативным. Сравнение результатов недеструктивного рентгенофлуоресцентного анализа с результатами,

полученными другими методами, показывает, что использование среза керамики в качестве облучаемой поверхности позволяет получить более достоверные результаты, характеризующие валовый элементный состав фрагментов керамики. Исходя из полученных данных, применение «бесстандартного» недеструктивного анализа фрагментов керамики, основанного на расчете способом фундаментальных параметров, можно использовать для оценочной характеристики состава керамики.

Рентгенофлуоресцентный анализ внешней и внутренней поверхности образца с целью определения элементного состава является малоинформативным, поскольку формовка и заглаживание поверхностей изделия на стадии его создания, зачастую приводит к «утапливанию» примесной фракции в глину. Также на внешние стороны керамического фрагмента влияют последующие процессы выветривания и вторичных изменений, связанные с нахождением образца в осадочных горизонтах, что приводит к искажению его химического состава. Однако при работе с более тонкими (гомогенными) керамическими массами, лишенными примесей, подход, основанный на измерении поверхности фрагмента, может быть использован.

Анализ измельченной керамики

Оценка случайной составляющей погрешности анализа. Поскольку для оценки погрешности подготовки проб необходимо готовить несколько параллельных излучателей и требуется достаточно большой объем пробы, для статистической обработки результатов выбрали наиболее крупный фрагмент

Таблица 1

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа фрагментов керамики без разрушения

Table 1

Results of non-destructive X-ray fluorescence analysis of ceramic fragments

Аналит	Образец № 2				Образец №13				Образец № 19			
	Состав*	I	II	III	Состав*	I	II	III	Состав*	I	II	III
Na ₂ O	0.62	0.15	0.10	0.36	1.5	0.63	0.69	1.0	1.5	0.25	0.27	0.83
MgO	1.1	3.0	2.6	1.4	1.1	3.4	1.9	1.6	1.2	3.2	4.2	1.6
Al ₂ O ₃	17	19	18	21	13	20	19	16	15	19	20	18
SiO ₂	61	50	48	61	69	61	62	66	67	45	47	63
P ₂ O ₅	0.39	2.7	1.7	0.79	0.68	0.89	1.8	1.0	0.43	6.4	3.7	0.91
K ₂ O	2.5	3.2	2.9	3.2	1.9	2.7	2.7	3.5	3.6	3.7	4.0	5.6
CaO	2.3	12	7.0	3.1	1.3	1.9	2.3	1.8	1.6	10	8.0	1.8
TiO ₂	0.97	1.8	1.8	1.2	0.61	0.91	0.78	0.89	0.74	1.3	1.3	1.0
MnO	0.12	0.22	0.17	0.11	0.16	0.40	0.36	0.17	0.050	0.15	0.18	0.040
Fe ₂ O ₃	5.0	11	8.4	7.2	5.6	8.3	9.2	7.3	5.2	9.6	11	6.9
Zn	110	280	140	130	49	160	130	98	75	270	260	120
Rb	86	45	40	60	55	70	80	110	86	50	70	85
Sr	230	330	320	290	170	210	270	230	220	460	460	410
Zr	200	540	320	330	190	410	550	390	220	420	330	400

Примечания: * – результаты, полученные с помощью методик сравнения: оксиды – в мас.%, элементы – в мг/кг; I – сторона 1; II – сторона 2; III – поперечный срез.



Рис. 2. Фрагмент керамики гладкостенного типа (образец № 9) (вверху – фото поперечного среза, внизу – фото верхней и нижней стороны фрагмента).

Fig. 2. Ceramic fragment of the gladkostennaya type (sample 9) (above – photo of cross-section, below – photo of the upper and lower sides of the fragment).

керамики гладкостенного типа массой около 2.5 г (образец № 9, рис. 2). Элементный состав образца, определенный с помощью методик сравнения, приведен в табл. 2. Средний размер частиц в порошке после измельчения в механической мельнице составлял 8 мкм. Для проведения WDXRF, как правило, используются порошки с размером частиц менее 75 мкм, однако при TXRF измерениях суспензий требования к размеру частиц более жесткие – менее 10 мкм [21, 22].

Для проведения WDXRF анализа из порошка независимо приготовили 5 стекол и 5 таблеток. При TXRF анализе готовили 5 суспензий, из каждой суспензии – три высушенные аликвоты. Чтобы учесть воспроизводимость измерений, для каждого способа пробоподготовки излучатель измеряли 5 раз. Рассчитанные значения коэффициента вариации (V_{Σ}), характеризующего суммарную погрешность для разных способов подготовки, представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, при определении порообразующих оксидов из стекол и таблеток методом WDXRF значения V_{Σ} составляют менее 3%. Более высокие погрешности, полученные для микроэлементов, в большинстве случаев обусловлены статистической погрешностью счета импульсов и связанной с ней воспроизводимостью измерений. Если сравнивать значения погрешностей, полученные для WDXRF и TXRF, то видно, что случайная составляющая погрешности при TXRF анализе выше для большинства элементов. При анализе суспензий основной вклад в суммарную погрешность анализа вносит погрешность, связанная с нанесением аликвоты образца на подложку. Если при анализе стекол и таблеток в образовании флуоресценции принимает участие довольно большое количество материала, то при нанесении 10 мкл суспензии, приготовленной из 20 мг порошка и 2 мл ПАВ, масса частиц на подложке составляет всего

Таблица 2

Оценка случайной составляющей погрешности для разных способов подготовки проб

Table 2

Estimation of the random error for different sample preparation techniques

Аналит	Состав*	$V_{\Sigma}, \%$		
		Стекло	Таблетка	Суспензия
Na ₂ O	1.2	2.4	2.0	н/о
MgO	1.3	2.6	0.90	н/о
Al ₂ O ₃	12	0.70	0.80	7.1
SiO ₂	68	0.60	0.30	н/о
P ₂ O ₅	0.10	3.1	2.2	н/о
K ₂ O	2.1	1.0	0.40	6.0
CaO	1.1	1.1	0.80	5.8
TiO ₂	0.56	1.9	1.8	10
MnO	0.11	1.6	1.0	7.5
Fe ₂ O ₃	4.8	0.60	0.60	6.5
V	77	н/о	3.4	9.2
Cr	86	н/о	7.9	26
Co	13	н/о	6.7	н/о
Ni	57	н/о	6.1	6.9
Cu	24	н/о	2.3	8.9
Zn	44	н/о	2.1	6.2
Ga	13	н/о	3.0	4.6**
Rb	66	н/о	10	9.7
Sr	110	7.0	6.8	8.7
Y	19	н/о	18	20
Zr	79	6.2	8.3	н/о
Ba	660	8.8	1.9	20
Pb	25	н/о	8.0	12

Примечания: * – результаты, полученные с помощью методик сравнения: оксиды – в мас.%, элементы – в мг/кг; н/о – не определяли; ** – 5 независимых нанесений частиц порошка на подложку.

около 100 мкг. Величина V_{Σ} зависит от размера частиц и однородности порошка, стабильности суспензии, распределения внутреннего стандарта и случайных процессов при отборе и высушивании аликвоты. Как видно из табл. 2, при TXRF анализе керамики для большинства элементов значения V_{Σ} не превышают 10%. Исключение составляют Cr ($V_{\Sigma} = 26\%$), Y ($V_{\Sigma} = 20\%$), Ba ($V_{\Sigma} = 20\%$).

При анализе суспензий мы рекомендуем наносить минимум три аликвоты образца параллельно, тем самым получая три излучателя. Большие расхождения между рассчитанными значениями концентраций для параллельных излучателей являются показателем неоднородности измельченной керамики и влияния размера частиц на результаты TXRF [44]. Сравнение погрешностей, полученных для разных типов керамики, показало, что наибольшие расхождения (V_{Σ} до 30%) наблюдаются для образцов керамики усть-бельского типа. Средний

размер частиц в порошке керамики этого типа составлял 20–40 мкм, в то время как для керамики посольского и гладкостенного типов – менее 10 мкм. Минералогический анализ показал, что отличительной характеристикой керамики усть-бельского типа является наличие шамота (кусочков закаленной глины) в керамическом тесте, который, вероятно, добавляли намеренно в технологическом процессе производства керамики для термоустойчивости. Используемый механический способ измельчения фрагментов керамики усть-бельского типа не позволил получить порошки «тонкого» помола, поэтому для этого типа керамики дополнительно было применено мокрое измельчение со спиртом для достижения размера частиц менее 10 мкм.

Сравнение результатов рентгенофлуоресцентного анализа с результатами, полученными другими методами

20 образцов керамики были проанализированы с помощью WDXRF и TXRF спектрометров. Для контроля правильности получаемых данных были выбраны 8 образцов керамики, диапазоны содержаний элементов в которых покрывают полученные элементные составы. Для сравнения результатов рентгенофлуоресцентного анализа (C_{XRF}) с результатами, полученными с помощью методик сравнения (C_{ref}) использовали относительные расхождения $RPD = (C_{XRF} - C_{ref})/C_{ref}$ и коэффициент вариации: $V_{RPD} = \sqrt{\sum RPD^2 / 8} \times 100$ (%). При определении микроэлементов значение относительного расхождения 30 % считали за верхнюю границу погрешности количественного определения. В табл. 3 приведены диапазоны содержаний элементов в исследуемых образцах керамики, а также значения V_{RPD} , полученные при использовании разных вариантов рентгенофлуоресцентного анализа.

Как видно из табл. 3, наилучшую точность определения порообразующих оксидов обеспечивает сплавление порошка керамики с флюсом. Этот факт согласуется с литературными данными по анализу силикатных материалов, поскольку при сплавлении устраняется влияние минералогического и гранулометрического состава образцов на результаты рентгенофлуоресцентного анализа. Для большинства оксидов величина V_{RPD} не превышает 10 %. Исключение составляют Na_2O , P_2O_5 и MnO , для которых величина V_{RPD} равна 14, 14 и 21% соответственно. На рис. 3 для этих элементов приведены зависимости значений RPD от концентраций. Видно, что наибольшие расхождения наблюдаются для образцов с низкими содержаниями этих элементов. Так, при содержании MnO менее 0.1 % мас. расхождения между концентрациями, определенными разными методами, может достигать 50 %, при содержании MnO более 0.1 % мас. значения RPD находятся на уровне 10 %.

Таблица 3

Сравнение результатов рентгенофлуоресцентного анализа с результатами, полученными с помощью методик сравнения

Table 3

Comparison of the results of X-ray fluorescence analysis with the results obtained using reference methods

Ана-лит	Диапазон содержаний*		V_{RPD} , %		
	min	max	Стекло	Таблетка	Суспензия
Na_2O	0.61	1.47	14	24	н/о
MgO	0.78	1.34	8.2	11	н/о
Al_2O_3	12	16	2.1	7.3	5.5
SiO_2	60	72	1.0	9.2	н/о
P_2O_5	0.18	0.68	14	15	н/о
K_2O	1.9	3.7	4.0	11	7.0
CaO	1.1	2.0	10	15	15
TiO_2	0.56	0.92	4.5	26	30
MnO	0.030	0.18	21	27	25
Fe_2O_3	3.8	5.5	2.3	8.1	7.5
V	64	140	н/о	8.8	14
Cr	57	100	н/о	29	22
Co	9	13	н/о	30	н/о
Ni	26	63	н/о	6.8	7.4
Cu	12	33	н/о	80	27
Zn	44	110	н/о	28	11
Ga	12	18	н/о	13	7.3**
Rb	67	110	н/о	7.4	19
Sr	110	230	25	28	15
Y	13	21	н/о	30	19
Zr	41	79	260	230	н/о
Ba	660	1100	13	20	24
Pb	23	33	н/о	27	24

Примечания: * – результаты, полученные с помощью методик сравнения: оксиды – в мас.%, элементы – в мг/кг; н/о – не определяли; ** – анализ частиц порошка, нанесенных на подложку.

Как было отмечено ранее, разбавление образца флюсом снижает чувствительность определения микроэлементов в стекле, однако, остается возможность определения сравнительно высоких содержаний Sr, Zr и Ba. Как видно из табл. 3, для Zr наблюдаются максимальные расхождения ($V_{RPD} > 200$ %) между результатами ICP-MS и результатами WDXRF, полученными как для стекол, так и для таблеток, так как результаты ICP-MS значительно занижены относительно результатов WDXRF. Вероятнее всего это связано с неполным кислотным разложением пробы при ICP-MS. Минералогический анализ шлифов керамики показал наличие зерен циркона, который является труднорастворимым минералом. При сравнении результатов WDXRF

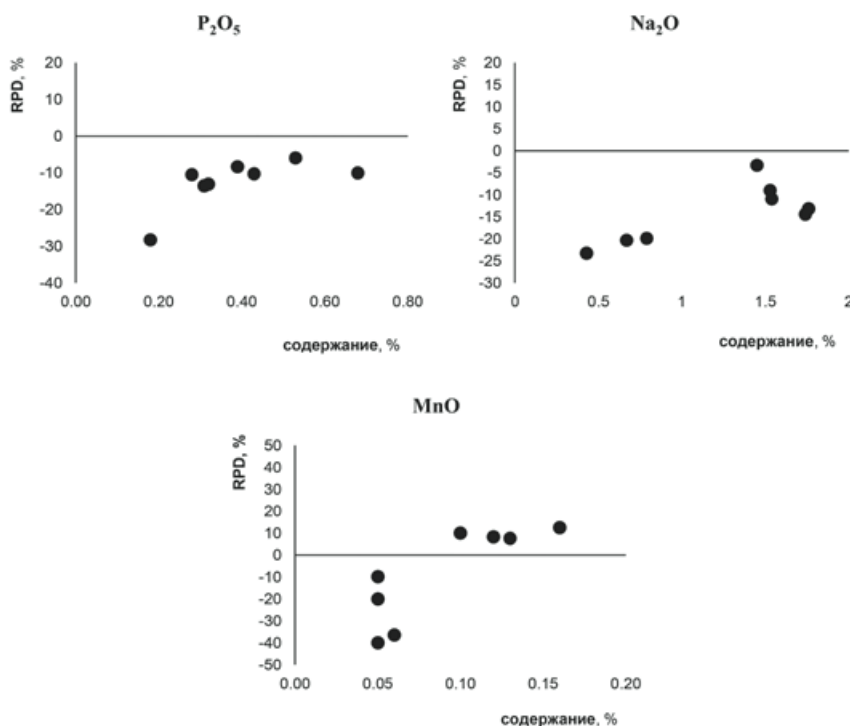


Рис. 3. Расхождения (RPD , %) между результатами WDXRF (сплавнение) и результатами, полученными методиками сравнения.

Fig. 3. Relative percentage deviations between WDXRF results (fusion) and results obtained by the reference methods.

относительное стандартное отклонение между результатами определения Zr для стекол и таблеток составляет 13 %.

Точность определения породообразующих элементов Al, K, Ca, Ti, Mn и Fe из таблеток и суспензий сопоставима. При рассмотрении микроэлементов, определяемых WDXRF и TXRF, видно, что значения V_{RPD} не превышают 30 % для большинства аналитов. Медь входит в состав деталей WDXRF спектрометра и при определении низких содержаний Cu наблюдается высокий фоновый сигнал, поэтому результаты WDXRF завышены относительно результатов ICP-MS и TXRF (рис. 4). Геометрия полного внешнего отражения в TXRF спектрометрах позволяет значительно снизить уровень фона в спектре и улучшить контрастность спектра при определении микроэлементов. Из табл. 3 видно, что результаты TXRF ближе к результатам ICP-MS для Cu, Zn, Ga, Sr и Y.

Следует отметить, что ICP-MS метод с использованием кислотного разложения не является стандартизированным методом при анализе керамики. Первоначально описанная методика ICP-MS была апробирована на стандартных образцах глин DBC-1 (GeoPT-33) [45] и СДО-1 (ООПЕ101) [46], при анализе которых получена удовлетворительная сходимость между результатами ICP-MS и аттестованными значениями для всех элементов, включая цирконий. Поскольку глина является основным компонентом керамики, мы применили эту методику при исследовании керамики, однако после

кислотного разложения некоторых проб наблюдался небольшой осадок, который свидетельствовал о неполном вскрытии изучаемых образцов керамики, что также отмечено в работах [14, 47], поэтому для

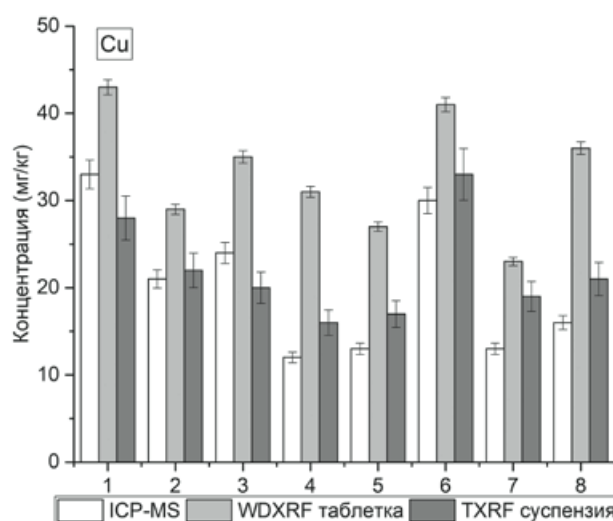


Рис. 4. Сравнение результатов ICP-MS с результатами WDXRF, полученными для таблеток, и результатами TXRF, полученными для суспензий при определении Cu.

Fig. 4. Comparison of ICP-MS results with WDXRF results obtained for pellets and TXRF results obtained for suspensions for Cu determination.

полного разложения пробы может быть рекомендована процедура сплавления [47]. Одной из задач работы был сравнительный анализ результатов определения ряда микроэлементов, полученных с помощью разных методических подходов. На наш взгляд, представленные результаты для всех микроэлементов (за исключением Zr) демонстрируют хорошее согласие между данными ICP-MS, WDXRF и TXRF.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сравнении возможностей и ограничений, рассмотренных в работе методов можно отметить следующее. При использовании метода TXRF, который не требует дорогостоящего оснащения по сравнению с WDXRF, значительно снижается масса пробы, требуемая для анализа (20 мг), возможно одновременное определение широкого диапазона элементов способом внутреннего стандарта. Однако из-за отсутствия вакуумного режима и измерений в воздухе ограничены возможности количественного определения Na, Mg и P в керамике; нужен учет матричных эффектов поглощения для элементов с $Z < 20$. При анализе суспензий важным этапом является гомогенизация и измельчение образца до размера частиц менее 10 мкм. При традиционном WDXRF масса (~150 мг для стекол и 250 мг для таблеток) для приготовления излучателей больше, чем при TXRF, однако требования к размеру частиц не такие жесткие (менее 75 мкм). В этом случае необходимо наличие градуировочного набора образцов, покрывающего возможные вариации состава анализируемых проб, и коррекция матричных эффектов. При оценке полученных результатов с использованием разных способов пробоподготовки показано, что использование прессованных таблеток при WDXRF является наиболее простым (не требует особо чистых реактивов) и информативным (по количеству определяемых элементов) способом. Однако этот способ уступает по точности WDXRF анализу сплавленных стекол при определении основных породообразующих элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) и TXRF анализу суспензий при определении некоторых микроэлементов (Cu, Zn, Ga, Sr, Y).

Безусловно, выбор методики определения элементного состава керамики зависит от имеющегося в наличии аналитического оборудования и поставленной задачи для конкретных керамических фрагментов. Авторский опыт показал, что для изучения валового состава археологической керамики может рекомендоваться комбинация методов WDXRF (сплавление проб) и TXRF (подготовка суспензий). Предложенная схема позволяет проводить количественное определение Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Pb, Ba и ППП из навески измельченной керамики массой примерно 170 мг. Относительные расхождения

между результатами рентгенофлуоресцентного анализа и результатами, полученными с помощью контрольных методик, составили: для Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe, V, Ni, Zn, Ga – менее 15 %, для Mn, Cr, Cu, Rb, Sr, Y, Ba – 15-25 %.

В данной работе мы не ставили целью проводить интерпретацию полученного элементного состава фрагментов керамики с точки зрения археологии и геохимии, и сосредоточили свое внимание на сравнительном анализе различных вариантов метода XRF. Очевидно, что при анализе малых навесок необходимо учитывать влияние неоднородности исследуемого археологического материала. Информативность данных о содержании элементов в керамике зависит от корректного отбора аналитической пробы и поставленной задачи (характеристика валового состава формовочной массы, глиняной пасты, инородных включений). Однако данное ограничение актуально в исследованиях керамики с неоднородным составом (как правило, материалы древнейших эпох) и может не учитываться при работе с более гомогенным материалом (например, фарфором). В дальнейшем планируется оценить влияние неоднородности древней керамики и места отбора пробы малой навески и на результаты XRF анализа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-78-10084. Все измерения проводили с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Авторы выражают благодарность ведущему инженеру ИЗК СО РАН С.В. Пантеевой за проведение ICP-MS анализа керамики и ведущему инженеру ИГХ СО РАН Г.А. Погудиной за определение породообразующих оксидов в образцах керамики.

ACKNOWLEDGMENTS

Current work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (grant No. 19-78-10084). All measurements were performed using the equipment of "Isotope-Geochemical Research" and "Geodynamics and Geochronology" Joint Use Centers of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The authors are grateful to Svetlana Panteeva for ICP-MS analysis and Galina Pogudina for the determination of rock-forming oxides in ceramic samples.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Oxford handbook of archaeological ceramic analysis. Ed.: Hunt A. Oxford. Oxford University Press. 2016. 768 p.
2. Физико-химическое исследование керамики (на примере изделий переходного времени от бронзового к железному веку) / В.А. Дребущак [и др.]. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2006. 117 с.

3. Пономаренко В.О., Сарычев Д.А., Водолажская Л.Н. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава амфорной керамики // Вестник Южного научного центра РАН. 2012. Т. 8, № 1. С. 9-17.
4. Рентгеновские, синхротронные и масс-спектрометрические методы в исследовании керамических объектов культурного наследия / А.М. Антипин [и др.] // Кристаллография. 2019. Т. 64, № 3. С. 484-493.
5. Дубовцева Е.Н., Киселева Д.В., Пантелеева С.Е. Технологическое исследование керамики синташтинского типа из поселения Каменный Амбар // Уральский исторический вестник. 2016. № 4. С. 99-110.
6. Касымова М.Т., Орузбаева Г.Т. Физико-химические исследования Джети-Огузской керамики // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. 2017. Т. 17, № 8. С. 112-115.
7. Кабатов С.А., Курочкина С.А., Алибеков С.Я. Использование естественно-научных методов при анализе керамического материала селища Вёжи // Вестник Костромского государственного университета. 2016. Т. 22, № 2. С. 14-20.
8. Бахматова В.Н., Храмченкова Р.Х., Ситдииков А.Г. Исследования керамики и источников глинистого сырья в керамическом производстве Среднего Поволжья XIII-XIV вв // Поволжская Археология. 2017. Т. 22, № 4. С. 126-146.
9. Поташева И.М., Светов С.А. Геохимические исследования в археологии: ICP-MS анализ образцов круговой керамики древнекарельских городищ // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2013. № 4. С. 136-142.
10. Поташева И.М., Светов С.А. ICP-MS анализ древней керамики как метод определения источников сырья и места производства гончарной продукции // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2014. Т. 141, № 4. С. 71-77.
11. Сумманен И.М., Светов С.А. ICP-MS исследование образцов формовочных масс лепной керамики средневековых памятников Карелии // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2017. Т. 162, № 1. С. 18-26.
12. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 1. С. 4-29.
13. Development and calibration of a WDXRF routine applied to provenance studies on archaeological ceramics / M. Georgakopoulou [et al.] // X-ray Spectrom. 2017. V. 46, № 3. P. 186-199.
14. Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study / A. Hein [et al.] // Analyst. 2002. V. 127, № 4. P. 542-553.
15. Nakayama K., Ichikawa S., Nakamura T. Glass bead with minimized amount (11 mg) of sample for X-ray fluorescence determination of archaeological ceramics // X-ray Spectrom. 2012. V. 41, № 1. P. 16-21.
16. Ichikawa S., Nakamura T. X-ray fluorescence analysis with micro glass beads using milligram-scale siliceous samples for archeology and geochemistry // Spectrochim. Acta, Part B. 2014. V. 96. P. 40-50.
17. Ichikawa S., Nakayama K., Nakamura T. Loose-powder technique for X-ray fluorescence analysis of ancient pottery using a small (100 mg) powdered sample // X-Ray Spectrom. 2012. V. 41, № 5. P. 288-297.
18. Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence / M.F. Gazulla [et al.] // X-Ray Spectrom. 2012. V. 41, № 3. P. 176-185.
19. Quantitative WD-XRF calibration for small ceramic samples and their source material / F. De Vleeschouwer [et al.] // Geoarchaeol. 2011. V. 26, № 3. P. 440-450.
20. García-Heras M., Fernández-Ruiz R., Tornero J.D. Analysis of archaeological ceramics by TXRF and contrasted with NAA // J. Archaeol. Sci. 1997. V. 24, № 11. P. 1003-1014.
21. A new approach for archaeological ceramics analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry / F. Cariati [et al.] // Spectrochim. Acta, Part B. 2003. V. 58, № 2. P. 177-184.
22. Fernández-Ruiz R., Garcia-Heras M. Study of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: Semi-quantitative approach // Spectrochim. Acta, Part B. 2007. V. 62, № 10. P. 1123-1129.
23. Fernández-Ruiz R., Garcia-Heras M. Analysis of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence: Quantitative approaches // Spectrochim. Acta, Part B. 2008. V. 63, № 9. P. 975-979.
24. Archaeometric study of ceramic figurines from the Maya settlement of La Blanca (Petén, Guatemala) / P. Horcajada [et al.] // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 97. P. 275-283.
25. Holmqvist E. Handheld portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) // The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis. Ed.: Hunt A. Oxford. Oxford University Press. 2016. P. 363-381.
26. Hunt A.M., Speakman R.J. Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics // J. Archaeol. Sci. 2015. V. 53. P. 626-638.
27. Sourcing ceramics with portable XRF spectrometers? A comparison with INAA using Mimbres pottery from the American Southwest / R.J. Speakman [et al.] // J. Archaeol. Sci. 2011. V. 38, № 12. P. 3483-3496.
28. Wilke D. Some updated quality concerns on non-destructive geochemical analysis with XRF spectrometry // Adv. Appl. Sci. Res. 2017. V. 8, № 2. P. 90-94.
29. Jacobson L., van der Westhuizen W.A., Oosthuysen J. SARM 69 CERAMIC-1: a new pottery certified reference material for inter-and intra-laboratory calibration // Proceedings of the 31st International Symposium on Archaeometry, Budapest. 2002. V. 26. P. 585-586.
30. Report on the IAEA-CU-2006-06 proficiency test on the Determination of Major, Minor and Trace Elements in Ancient Chinese Ceramic / A. Shakhashiro [et al.] // International Atomic Energy Agency. Department of Nuclear Sciences and Applications Physics, Chemistry and Instrumentation Laboratory, Seibersdorf, 2006. 88 p.
31. Ветров В.М. Стратиграфия стоянки Поповский Луг. К вопросу о времени зарождения керамического производства на Верхней Лене // Социогенез Северной Азии: прошлое, настоящее, будущее. Материалы региональной научно-практической конференции. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2003. С. 49-53.
32. Шергин Д.Л. К истории исследования стоянки Поповский Луг на Верхней Лене // Древние культуры Монголии и Байкальской Сибири: Материалы Международной научной конференции. Улан-Удэ: Бурятский государственный университет, 2010. С. 56-60.
33. Савельев Н.А. Неолит юга Средней Сибири (история основных идей и современное состояние проблемы). Автореф. дис. ... канд. ист. наук. Новосибирск, 1989. 25 с.
34. Рентгенофлуоресцентное определение брома в донных отложениях озер для палеоклиматических ис-

следований / Г.В. Пашкова [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 340-346.

35. Амосова А.А., Чубаров В.М., Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ торфяных отложений р. Сенца для палеоклиматических исследований // Вопросы естествознания. 2018. № 1. С. 47-52.

36. Амосова А.А., Чубаров В.М., Канева Е.В., Маркова Ю.Н. Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 1. С. 16-24.

37. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies / A.A. Amosova [et al.] // Appl. Radiat. Isot. 2019. V. 144. P. 118-123.

38. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг / А.А. Амосова [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. С. 130-138.

39. Amosova A.A., Panteeva S.V., Chubarov V.M., Finkelstein A.L. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) // Spectrochim. Acta, Part B. 2016. V. 122. P. 62-68.

40. Gunicheva T.N., Aisueva T.S., Afonin V.P. Non-destructive x-ray fluorescence analysis of soils and friable and marine sediments // X-ray spectrom. 1995. V. 24. P. 187-192.

41. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 231-246.

42. Quantitative approaches to the determination of elements in lake sediments by total reflection X-ray fluorescence / G.V. Pashkova [et al.] // Microchem. J. 2018. V. 143. P. 264-271.

43. Major and trace elements in meimechites – rarely occurring volcanic rocks: developing optimal analytical strategy / G.V. Pashkova [et al.] // Geochem. Explor. Environ. Anal. 2019. V. 3. P. 233-243.

44. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules / G.V. Pashkova [et al.] // Spectrochim. Acta, Part B. 2020. 105856.

45. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Prusisz B., Young K. An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 33 (Ball Clay, DBC-1), GeoPT33. 2013. 34 p.

46. Berkovits B.A., Lukashin V.N. Three marine sediment reference samples: SDO-1, SDO-2 and SDO-3 // Geostand. Geoanal. Res. 1984. V. 8. P. 51-56.

47. Tsolakidou A., Buxeda i Garrigós J.B., Kilikoglou V. Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 474, №. 1-2. P. 177-188.

REFERENCES

1. *The Oxford handbook of archaeological ceramic analysis*. Ed.: Hunt A. Oxford. Oxford University Press. 2016. 768 p.

2. Drebuschak V.A., Myl'nikova L.N., Drebuschak T.N., Boldyrev V.V., Molodin V.I., Derevianko E.I., Myl'nikov V.P. Nartova A.V. Fiziko-khimicheskoe issledovanie keramiki (na primere izdelii perekhodnogo vremeni ot bronzovogo k zheleznomu veku) [Physical and Chemical Characteristics of Late Bronze and Early Iron Age Ceramics] Novosibirsk, SB RAS Publ. 2006. 117 p. (in Russian).

3. Ponomarenko V.O., Sarychev D.A., Vodolazhskaya L.N. [Application of X-ray fluorescence analysis to study the chemical composition of amphora ceramics]. *Vestnik luzhnogo nauchnogo tsentra RAN [Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]*, 2012, vol. 8, no 1, pp. 9-17 (in Russian).

4. Antipin A.M., Kvartalov V.B., Svetogorov R.D., Seregin A.Y., Fedoseev N.F., Tereschenko E.Y., Alekseeva O.A., Yatsishina E.V. X-ray, synchrotron and mass-spectrometric methods for the study of ceramic objects of cultural heritage. *Crystallography. Reports*, 2019, vol. 64, no. 3, pp. 515-523. <https://doi.org/10.1134/S1063774519030039>.

5. Dubovtseva E.N., Kiseleva D.V., Panteleeva S.E. [Technological research of Sintashta type ceramics from the Kamenny Ambar settlement]. *Ural'skii istoricheskii vestnik [Ural Historical Bulletin]*, 2016, no. 4, pp. 99-110 (in Russian).

6. Kasymova M. T., Oruzbaeva G. T. [Physicochemical studies of the Jetn-Oguz ceramics]. *Vestnik Kyrgyzsko-Rossiiskogo slavianskogo universiteta [Bulletin of the Kyrgyz-Russian Slavic University]*, 2017, vol. 17, no. 8, pp. 112-115 (in Russian).

7. Kabatov S.A., Kurochkina S.A., Alibekov S.Ya. [Using methods of science of natural history while analysing ceramic material of Vyozhi remainings]. *Vestnik Kostromskogo gosudarstvennogo universiteta [Bulletin of the Kostroma State University]*, 2016, vol. 22, no. 2, pp. 14-20 (in Russian).

8. Bakhmatova V.N., Khramchenkova R.Kh., Sitdikov A.G. [Research in ceramics and sources of raw clay material used in ceramic production in the Middle Volga region of the XIII-XIV centuries]. *Povolzhskaya Arkheologiya [Volga archeology]*, 2017, vol. 22, no. 4, pp. 126-146 (in Russian).

9. Potasheva I.M., Svetov S.A. [Geochemical research in archeology: ICP-MS analysis of samples of circular ceramics from ancient Karelian towns]. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk [Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]*, 2013, no. 4, pp. 136-142 (in Russian).

10. Potasheva I.M., Svetov S.A. [ICP-MS analysis of ancient ceramics as identification method of clay sources and pottery production area]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta [Scientific notes of Petrozavodsk State University]*, 2014, vol. 141, no. 4, pp. 71-77 (in Russian).

11. Summanen I.M., Svetov S.A. [ICP-MS analysis of the hand-bult ceramics of Medieval Karelian sites]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta [Scientific notes of Petrozavodsk State University]*, vol. 162, no. 1, pp. 18-26 (in Russian).

12. Revenko A.G., Revenko V.A. [Use of X-ray spectral analysis method for the study of cultural heritage materials]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza [Methods and objects of Chemical Analysis]*, 2007, vol. 2, no. 1, pp. 4-29 (in Russian).

13. Georgakopoulou M., Hein A., Müller N.S. Kiriati E. Development and calibration of a WDXRF routine applied to provenance studies on archaeological ceramics. *X-ray Spectrometry*, 2017, vol. 46, no. 3, pp. 186-199. doi: 10.1002/xrs.2745

14. Hein A., Tsolakidou A., Iliopoulos I., Mommsen H., Buxeda i Garrigós J., Montana G., Kilikoglou V. Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study. *Analyst*, 2002, vol. 127, no. 4, pp. 542-553. doi: 10.1039/b109603f

15. Nakayama K., Ichikawa S., Nakamura T. Glass bead with minimized amount (11 mg) of sample for X-ray fluorescence determination of archaeological ceramics. *X-ray Spectrometry*, 2011, vol. 41, no. 1, pp. 16-21. doi: 10.1002/xrs.1371

16. Ichikawa S., Nakamura T. X-ray fluorescence analysis with micro glass beads using milligram-scale siliceous samples

for archeology and geochemistry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, vol. 96, pp. 40-50. doi: 10.1016/j.sab.2014.04.002

17. Ichikawa S., Nakayama K., Nakamura T. Loose-powder technique for X-ray fluorescence analysis of ancient pottery using a small (100 mg) powdered sample. *X-Ray Spectrometry*, 2012, vol. 41, no. 5, pp. 288-297. doi: 10.1002/xrs.2394

18. Gazulla M.F., Vicente S., Orduna M., Ventura M. J. Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, 2012, vol. 41, no. 3, pp. 176-185. doi: 10.1002/xrs.2381

19. De Vleeschouwer F., Renson V., Claeys P., Nys K., Bindler R. Quantitative WD-XRF calibration for small ceramic samples and their source material. *Geoarchaeology*, 2011, vol. 26, no. 3, pp. 440-450. doi: 10.1002/gea.20353

20. Garcia-Heras M., Fernández-Ruiz R., Tornero J.D. Analysis of archaeological ceramics by TXRF and contrasted with NAA. *Journal of Archaeological Science*, 1997, vol. 24, no. 11, pp. 1003-1014. doi: 10.1006/jasc.1996.0178

21. Cariati F., Fermo P., Gilardoni S., Galli A., Milazzo M. A new approach for archaeological ceramics analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 177-184. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00253-7

22. Fernández-Ruiz R., Garcia-Heras M. Study of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: Semi-quantitative approach. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, vol. 62, no. 10, pp. 1123-1129. doi: 10.1016/j.sab.2007.06.015

23. Fernández-Ruiz R., Garcia-Heras M. Analysis of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence: Quantitative approaches. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, vol. 63, no. 9, pp. 975-979. doi: 10.1016/j.sab.2008.06.004

24. Horcajada P., Roldán C., Vidal C., Rodenas I., Carballo J., Murcia S., Juanes D.. Archaeometric study of ceramic figurines from the Maya settlement of La Blanca (Petén, Guatemala). *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, vol. 97, pp. 275-283. doi: 10.1016/j.radphyschem.2013.12.016

25. Holmqvist E. Handheld portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (pXRF). The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis. Ed.: Hunt A., Oxford. Oxford University Press. 2016, pp 363-381.

26. Hunt A.M., Speakman R.J. Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, 2015, vol. 53, pp. 626-638. doi: 10.1016/j.jas.2014.11.031

27. Speakman R.J., Little N.C., Creel D., Miller M.R., Iñañez J.G. Sourcing ceramics with portable XRF spectrometers? A comparison with INAA using Mimbres pottery from the American Southwest. *Journal of Archaeological Science*, 2011, vol. 38, no. 12, pp. 3483-3496. doi: 10.1016/j.jas.2011.08.01.

28. Wilke D. Some updated quality concerns on non-destructive geochemical analysis with XRF spectrometry. *Advances in Applied Science Research*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 90-94.

29. Jacobson L., van der Westhuizen W.A., Oosthuysen J. SARM 69 CERAMIC-1: a new pottery certified reference material for inter- and intra-laboratory calibration. *Proceedings of the 31st International Symposium on Archaeometry, Budapest*, 2002, vol. 26, pp. 585-586.

30. Shakhshiro A., Trinkl A., Törvényi A., Zeiller E., Benesch T., Sansone U. Report on the IAEA-CU-2006-06 proficiency test on the Determination of Major, Minor and Trace Elements in Ancient Chinese Ceramic. International Atomic Energy Agency. Department of Nuclear Sciences and Applications Physics, Chemistry and Instrumentation Laboratory, Seibersdorf, 2006, 88 p.

31. Vetrov V.M. [Stratigraphy of the Popovsky Lug site. On the time of the origin of ceramic production in the Upper Lena]. *Sotsiogenez Severnoi Azii: proshloe, nastoiashchee, budushchee. Materialy regional'noi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Sociogenesis of North Asia: past, present, future. Materials of the regional scientific and practical conference]*, Irkutsk, 2003, pp. 49-53 (in Russian).

32. Shergin D.L. [On the history of exploration of the site Popovsky Lug on the Upper Lena]. *Drevnie kul'tury Mongolii i Baikalskoi Sibiri: Materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii [Ancient cultures of Mongolia and Baikal Siberia: Proceedings of the International Scientific Conference]*, Ulan-Ude, 2010, pp. 56-60 (in Russian).

33. Savel'ev N.A. *Neolit iuga Srednei Sibiri (istoriia osnovnykh idei i sovremennoe sostoianie problemy [Neolithic of the south of Central Siberia (history of main ideas and current state of the problem)]*. Thesis abstract for the degree of candidate of historical sciences. Novosibirsk. 1989. 25 p. (in Russian).

34. Pashkova G. V., Ivanov E. V., Aisueva T.S., Shchetnikov A.A., Markova Yu.N., Finkelshtein A. L. [X-ray fluorescence determination of bromine in lake sediments for paleoclimatic studies]. *Analitika i Kontrol [Analytics and Control]*, 2015, vol. 19, no. 4, pp. 340-346. doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.004 (in Russian).

35. Amosova A. A., Chubarov V. M., Pashkova G. V. [X-ray fluorescence analysis of peat sediments of the Sentca river for paleoclimatic studies]. *Voprosy estestvoznaniia [Natural Science Issues]*, 2018, vol. 15, no. 1, pp. 47-52. (in Russian).

36. Amosova A. A., Chubarov V. M., Kaneva E. V., Markova Yu. N. Determination of main rock-forming elements, strontium and zirconium by X-ray fluorescence analysis for the geochemical characterization of bottom sediments. *Analitika i Kontrol [Analytics and Control]*, 2017, vol. 21, no. 1, pp. 16-24. doi: 10.15826/analitika.2017.21.1.003 (in Russian).

37. Amosova A.A., Chubarov V.M., Pashkova G.V., Finkelshtein A.L., Bezrukova E.V. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019, vol. 144, pp. 118-123. doi: 10.1016/j.apradiso.2018.11.004

38. Amosova A.A., Panteeva S.V., Tatarinov V.V., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. [X-ray fluorescence determination of major rock forming elements in small samples 50 and 110 mg]. *Analitika i Kontrol [Analytics and Control]*, 2015, vol. 19, no. 2, pp. 130-138. doi: 10.15826/analitika.2015.19.2.009 (in Russian).

39. Amosova A.A., Panteeva S.V., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, vol. 122, pp. 62-68. doi: 10.1016/j.sab.2016.06.001

40. Gunicheva T.N., Aisueva T.S., Afonin V.P. Non-destructive x-ray fluorescence analysis of soils and friable and marine sediments. *X-ray spectrometry*, 1995, vol. 24, pp. 187-192. doi: 10.1002/xrs.1300240408

41. Revenko A.G. [X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments]. *Analitika i Kontrol [Analytics and Control]*, 2002, vol. 6, no. 3, pp. 231-246 (in Russian).

42. Pashkova G.V., Aisueva T.S., Finkelshtein A.L., Cherkashina T.Yu., Shchetnikov A.A. Quantitative approaches to the determination of elements in lake sediments by total reflection X-ray fluorescence. *Microchemical Journal*, 2018, vol. 143, pp. 264-271. doi: 10.1016/j.microc.2018.08.020

43. Pashkova G.V., Panteeva S.V., Ukhova N.N., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L., Ivanov A.V., Asavin A.M. Major and trace elements in meimechites – rarely occurring volcanic

- rocks: developing optimal analytical strategy. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2019, vol. 3, pp. 233-243. doi: 10.1144/geochem2017-099
44. Pashkova G.V., Chubarov V.M., Akhmetzhanov T.F., Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozeroва O.Y. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020 105856. doi: 10.1016/j.sab.2020.105856
45. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Prusisz B., Young K. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 33 (Ball Clay, DBC-1), GeoPT33*. 2013. 34 p.
46. Berkovits L.A., Lukashin V.N. Three marine sediment reference samples: SDO-1, SDO-2 and SDO-3. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 1984, vol. 8, pp. 51-56. doi: 10.1111/j.1751-908X.1984.tb00412.x
47. Tsolakidou A., Buxeda i Garrigós J.B., Kilikoglou V. Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 474, no. 1-2. pp. 177-188. doi: 10.1016/S0003-2670(02)01029-2