

Электронно-зондовые исследования археологических металлов: источники погрешностей и специфика измерений

Среди многообразия изучаемых методами растровой электронной микроскопии (SEM) и электронного микрозондового анализа (EPMA) археологических материалов металлы являются наиболее «удобным» объектом в силу высокой проводимости и устойчивости к воздействию электронного пучка (зонда). Возможность получения широкого спектра информативных сведений об изучаемом объекте – морфологии поверхности, структуре разного масштаба, фазовой и химической однородности, элементного состава в широком диапазоне элементов (обычно от Na до U) и концентраций (0.0п–100 %) – определило использование получаемых электронно-зондовыми методами результатов как одних из основных. Но их относительная доступность и информативность иногда оборачивается и негативной стороной, связанной с методически некорректным выполнением измерений и некритичным анализом получаемых результатов.

Наиболее типичные источники ошибок и промахов вызываются следующими причинами. Микроскопическому изучению подвергается лишь небольшая площадь, очень часто не отражающая типичные или усредненные сведения. Факторов, определяющих структурную и химическую неоднородность, множество: микроструктуры и распределение фаз в сплавах литых изделий значительно различаются в разных частях отливок, металлические изделия приобретают зональность, связанную с режимами обработки и пр. (рис. 1). В пределах структурно-однородных участков присутствуют микронеоднородности разного масштаба и химические различия в твердых растворах (рис. 1г). Влияние такого рода изменчивости в определенной мере можно интегрировать сканированием представительной площади [Попов, 2016], но нужно принимать во внимание, что количественный микроанализ ставит целью измерение элементного состава однородной части материала (алгоритм расчета концентраций элементов – процедура, учитывающая ряд поправочных коэффициентов и данные измерений стандартных образцов, близких по составу к анализируемому материалу). Фазовые составляющие сплавов (эвтектоидные соединения, нерастворимые примеси и др.) имеют малые размеры, исключаяющие проведение количественного анализа. Еще одна важная особенность – глубина генерации аналитических сигналов ограничивается 1–2 мкм, что требует хорошей подготовки поверхности и удаления измененного слоя. Нужно заметить, что если связанные с коррозионными процессами и иного рода взаимодействиями с внешними агентами признаки хорошо диагностируются, то протекающие в самом материале изменения, зачастую недостаточно изученные (как, например, обогащение серебром в Ag-Cu сплавах монет [Beck et al., 2004 Linke et al., 2003]), устанавливаются только в ходе целенаправленных исследований. Сработанность поверхности может привести к удалению или снижению выраженности следов некоторых технологических процессов либо, напротив, анализируемая поверхность (в случае невозможности получения поперечных сечений) может отражать особенности, обусловленные завершающим технологическим процессом обработки (рис. 1в).

Как и применение других методов анализа состава при исследовании объектов культурного наследия, в принципе требующих минимизации воздействия на образец, использование EPMA сопряжено с погрешностями, определяемыми вышеприведенными факторами. Сопоставление получаемых результатов с данными других методов анализа, характеризующихся иными метрологическими характеристиками (например, существенно варьирующими предела-

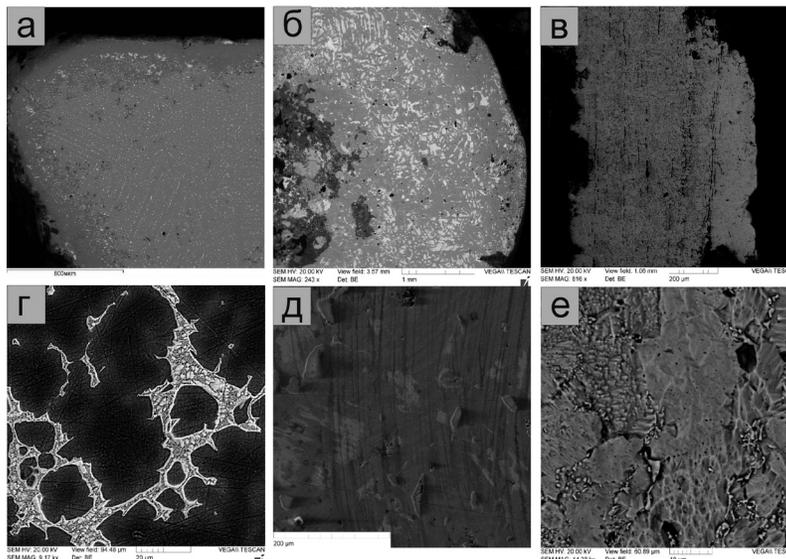


Рис. 1. Структурные неоднородности сплавов (сигнал BSE): а – концентрация свинца в близповерхностной зоне отливки из оловянной бронзы (поверхностная зона окислена); б – неоднородности сплава (Sn-Pb-Cu состава), полученного в процессе переплавления лома; в – обезуглероженная (ферритовая) внешняя зона фрагмента стального доспеха; г – α -раствор с неравномерным содержанием Sn и эвтектид $\alpha+\delta$ в литой оловянной бронзе; д – микрофазовая и химическая неоднородность оловянной бронзы, выраженная на полированной поверхности (сигнал SE); е – зерна феррита и цементита (протравленная поверхность).

ми обнаружения и воспроизводимостью для спектральных методов элементного анализа), без учета анализа использованных методик может приводить к искажению заключений и выводов.

Помимо вклада вносящих ограничения и погрешности «физически предопределённых» вышеуказанных факторов, ошибки в оценке состава сплава могут быть связаны с неоднородностями, вызванными, например, получением его в процессе переплавки лома, когда макроскопически не выявляемые участки на микроуровне отличаются весьма существенно и фазовым и химическим составом (рис. 1б).

Археологические бронзы, преимущественно являющиеся сплавами меди с мышьяком или оловом, при содержании легирующих металлов в количестве более 6–10 вес. % в реальных сплавах (в условиях неравновесной кристаллизации) становятся неоднородными за счет образования эвтектидных соединений: мышьяковистая бронза (с содержанием As до ~25 ат. %) образована механической смесью твердого раствора на основе меди (с содержанием As ~5.1–6.5 ат. %) и β -фазы (As 12.7 ат. %); оловянная (с содержанием Sn до ~20 ат. %) – твердым α -раствором олова в меди и эвтектидом $\alpha+\delta$ (с содержаниями Sn соответственно 9.1 и 20.4 ат. %) [Диаграммы состояния..., 1996, 1997]. Собственные фазы образуют и нерастворимые металлы, в частности, свинец. Состав включений последнего может представлять интерес как источник информации о присутствии в сырье висмута: практически нерастворимый в меди, он в чистом виде, как и свинец, концентрируется в межзерновых пространствах; при этом растворимость в свинце составляет ~15 ат. % при 50 °C [Диаграммы состояния..., 1996], что достаточно для уверенной диагностики волнодисперсионным анализом. Так, для части пулестелек конца XVII – начала XVIII вв., обнаруженных при раскопах на территории Азакской (Азовской) крепости, авторами установлено характерное присутствие этого элемента в Sn-Pb-Cu сплавах [Гусач и др., 2016].

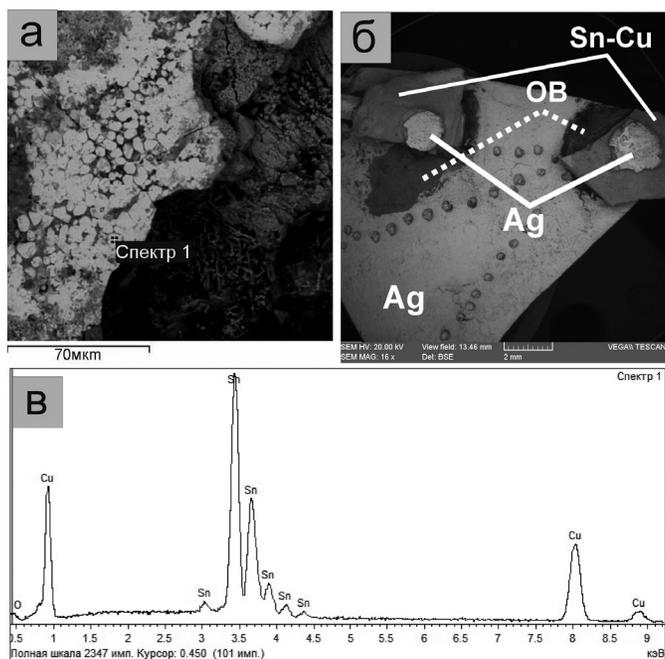


Рис. 2. Примеры поставных изделий (сигнал BSE): а – оловянное покрытие на сильно корродированной бронзе; б – детали бронзового шлема (Ag -серебряные фрагменты декоративных элементов, Sn-Cu – бронзовые фрагменты, OB – частицы органического материала); В – энергетический спектр (EDX) оловянного покрытия на бронзе (спектр 1).

Электронно-зондовые исследования имеют ограничения при определении интегрального химического состава бронз (давая вполне удовлетворительные данные при их однородном мелкозернистом строении), но эффективны для установления типа сплава на основе данных о его структуре и элементном составе основных составляющих фаз, а также о присутствии и распределении некоторых элементов-примесей. Преимуществом методов выступает высокая информативность в плане изучения микроструктур, в том числе как отражения процессов и режимов обработки металла.

Железные изделия, как и бронзовые, фазово неоднородны. Дополнительную сложность вносит необходимость получения количественных данных о содержании углерода (что лежит за пределами возможностей EPMA, но в ряде сталей возможно путем расчетов, основанных на определении площади цементита) и низких содержаний элементов-примесей. При этом микроструктурные особенности, в целом, хорошо выражены на протравленной кислотой поверхности (рис. 1-е), обеспечивая возможность, при детальном исследовании, отнесения сталей к доэвтектоидным, эвтектоидным и заэвтектоидным по общим особенностям технологических режимов обработки металла.

Золотые изделия – сложный объект для EPMA, требующий для анализа большинства элементов (с содержанием менее 1 %) использования волнодисперсионных спектрометров. Задача осложняется вариациями форм нахождения элементов-примесей. Хорошо растворимые в золоте элементы – Ag, Cu, Nb, Pd, Pt и др. могут уверенно измеряться количественно, но нужно учитывать, что ряд металлов может присутствовать в составе редких и очень мелких фаз (Au_2Pb , Au_2Bi и др.), а нерастворимые и слабо растворимые (Cd, Sb, Os и др.) образуют фазовые включения (зачастую информативные в плане указаний на источники сырья [Зайков и др., 2016]) либо требуют применения иных методик с соответствующими пределами обнаружения. Как и в случае с другими сплавами, SEM информативна в отношении оценки однородности и выявления режимов обработки изделий. Примером может служить установ-

ление фрагментов разнородного золота в составе скифских изделий из Елизаветовского городища на Нижнем Дону, существенно различающегося по химическому составу [Попов, 2016].

В целом, в изучении археологических металлов электронно-зондовые исследования являются неотъемлемым и весьма информативным инструментом, обеспечивая, в первую очередь, информацию о степени однородности и структурных особенностях металлов. При этом нужно заметить, что микроструктурные исследования целесообразно проводить на протравленной поверхности (помимо «проявления» структур, травление устраняет вызванное полировкой смазывание мягких фаз на поверхности образца). Предварительным этапом подготовки аналитических проб должно являться изучение макроструктурных особенностей (при необходимости и выявление различия составляющих изделие фрагментов, признаков нанесения покрытий (рис. 2), следов эксплуатации и др.), продолжаемое оценкой степени неоднородности сплава на микроуровне.

Получаемые для однородных мелкозернистых сплавов интегральные данные (на основании измерения состава по площадям) могут рассматриваться как «приближенно-количественные» и их интерпретация должна включать анализ соответствия состава данным, полученным на основании анализа диаграмм состояния систем соответствующих сплавов и другим используемым в материаловедении критериям. Для каждой группы сплавов необходимо применение определённых методических подходов. Особого рода задачей является реконструкция процессов и режимов изготовления изделий, выявленных дефектов и следов эксплуатации, решаемая на основе детального анализа микроструктурных особенностей и изменения состава (науглероживание, легирование и пр.).

Литература

Гусач И.Р., Ибрагимзаде К., Дедюлькин А.В. Пулелейки XVII–XVIII вв. из турецкой крепости Азак // Историко-археологические исследования в г. Азове и на Нижнем Дону в 2013–2014 г. Вып. 29. Азов: Изд-во Азовского музея-заповедника, 2016. С. 391–448.

Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под ред. П.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под ред. П.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

Зайков В.В., Яблонский Л.Т., Дашиковский П.К., Котляров В.А., Зайкова Е.В., Юминов А.М. Микро-включения платиноидов группы самородного осмия в древних золотых изделиях // Археология, этнография и антропология Евразии, 2016. Т. 44. № 1. С. 93–103.

Попов Ю.В. Опыт применения электронно-зондовых исследований при изучении состава и технологий изготовления археологических металлов и стекол // Античная цивилизация и варварский мир Понто-Каспийского региона: Материалы Всеросс. науч. конф. с междунар. участием, посвященной 70-летию юбилею Б.А. Раева. Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН. 2016. С. 202–209.

Beck L., Bosonnet S., Reveillon S., Eliot D., Pilon F. Silver surface enrichment of silver–copper alloys: limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004. 226. P. 153–162.

Linke R., Schreiner G., Agram M. Determination of the provenance of medieval silver coins: potential and limitation of x-ray analysis using photons, electrons or protons // X-Ray Spectrometry, 2003; 32. P. 373–380.