

## ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 550.4.01

### ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КУЛЬТУРНОГО СЛОЯ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

© 2021 г. П. И. Калинин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино, Россия*

*\*E-mail: kalinin331@rambler.ru*

Поступила в редакцию 30.05.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 08.06.2021 г.

Культурный слой (КС) – это слой почвы на местах человеческих поселений, содержащий следы или остатки деятельности человека. С точки зрения геохимии КС является сложным объектом исследования. На протяжении длительного времени сюда попадают не характерные для естественной почвы примеси, такие как волосы, ногти, керамика, зола, кожа, ткань, шерсть, кости, навоз, солома, уголь, пища. Попадание этих объектов в почву приводит к увеличению содержания биогенных элементов: азота, углерода, фосфора, серы, кальция, железа, и уменьшению доли элементов, из которой преимущественно состоит минеральная матрица почвы: кремния, алюминия, калия. В результате КС приобретает отличные от почвы свойства. В нем увеличивается потеря массы при прокаливании и уменьшается доля твердой фазы, что создает значительные трудности для рентгенофлуоресцентного анализа.

DOI: 10.1134/S1992722321050058

#### ВВЕДЕНИЕ

Естественно-научные методы все более активно используются для изучения культурных слоев (КС). Одним из наиболее популярных подходов является определение химического состава отложений с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [1, 2], предназначенного для определения концентраций элементов от бериллия до урана в твердых и жидких веществах различного происхождения. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением. Облучение первичным рентгеновским лучом из рентгеновской трубки вызывает излучение флуоресцентных рентгеновских лучей с дискретными энергиями, характерными для элементов, присутствующих в образце. Этот метод получил широкое распространение в археологии благодаря своей точности, скорости измерений, а также простоте подготовки проб и эксплуатации.

Интерес к изучению химического состава КС обусловлен тем, что любое антропогенное воздействие изменяет состав почв и оставляет свой след, увеличивая или уменьшая концентрацию тех или иных химических элементов. Результаты анализа позволяют не только определить химический состав археологических слоев, но и в некоторых случаях предположить, какие соединения и минералы в нем присутствуют.

Известно, что некоторые химические элементы могут накапливаться в КС под воздействием хозяйственной деятельности человека. К ним относятся калий, магний, марганец, натрий, кальций, медь, цинк, стронций и ряд других. Такие элементы, как Р и S, являются надежными индикаторами КС, где их концентрация превышает не только фоновые значения, но и предельно допустимые концентрации в почве [3]. Тяжелые металлы (Cu, Ni, Co, Zn, Pb, As) являются индикаторами металлургических и ювелирных производств [4]. По химическому составу нагара со дна сосудов определяют пищу, которая в них находилась [5]. Но существует ряд проблем, мешающих верной интерпретации данных РФА. Трудности связаны как с методическими ошибками при измерениях, так и с недостаточным вниманием исследователей к естественным процессам, происходящим в почве.

Цель данной работы – выявить основные проблемы, возникающие при измерении и интерпретации химического состава культурных слоев и археологических артефактов. Это позволит улучшить понимание методических аспектов инструментальных исследований археологических объектов.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

*Культурный слой* – это слой почвы на местах человеческих поселений, содержащий следы или

**Таблица 1.** Химический состав верхних 20 см светло-каштановой почвы среднего бронзового века, погребенной под насыпью кургана, и современной (фоновой) светло-каштановой почвы (респ. Калмыкия)

Элемент, %	Средний бронзовый век	Современная почва
Si	31	31
Na	0.6	0.6
Mg	0.7	0.5
Al	5.0	6.5
K	1.9	2.1
Ca	2.1	0.7
Fe	2.6	3.5
Ti	0.3	0.4
Mn	0.05	0.08
P	0.07	0.06
S	0.04	0.01
Cr	0.01	0.01
Ba	0.04	0.05
Zr	0.03	0.03
Rb	0.007	0.01
Sr	0.02	0.015
V	0.007	0.008
Ni	0.006	0.006
Cu	0.006	0.006
Zn	0.006	0.006
As	0.001	0.001
Pb	0.002	0.002

остатки деятельности человека [6]. С точки зрения геохимии КС является сложным объектом исследования. На протяжении длительного времени сюда попадает множество не характерных для естественной (фоновой) почвы примесей. Это могут быть волосы, ногти, керамика, зола, кожа, ткань, шерсть, кости, навоз, солома, уголь, пища [3]. Попадание таких объектов в почву приводит к увеличению содержания биогенных элементов: азота, углерода, фосфора, серы, а также кальция, железа, и уменьшению доли элементов, из которой преимущественно состоит минеральная матрица почвы: кремния, алюминия, калия. В результате КС начинает превращаться из почвы в некоторое подобие торфа, при этом увеличивается потеря массы при прокаливании и уменьшается доля твердой фазы.

Большую трудность для палеогеохимии представляет разделение естественного и антропогенного накопления химических элементов. Предполагается, что хозяйственная деятельность человека увеличивает концентрацию химических элементов в КС. Но для понимания наличия геохимических аномалий необходимо сравнить химический состав КС с естественной почвой и “вычистить” природную концентрацию элемента. Это является непростой задачей, так как химиче-

ский состав почвы включает в себя практически всю таблицу Менделеева, а генетические горизонты почвы характеризуются отличным друг от друга составом. Поэтому важно четко установить, что является фоновыми значениями для данного КС. Для этого необходимо учитывать положение археологического объекта в рельефе, правильно выбрать горизонты, из которых будет проводиться отбор фоновых образцов, оценить современный растительный покров. Также важно понимать, что фоновая почва может эволюционировать за время, которое прошло после образования КС. К примеру, в степной зоне в течение голоценной хозяйственная деятельность человека и изменения климата привели к активизации солонцового процесса и общей деградации почвенного покрова вплоть до эрозии, в результате чего верхние горизонты почвы разрушались [7]. Это привело к потере химических элементов, связанных с гумусовым горизонтом почвы (Fe, Al, K, Mn, P, Ti, Zn, V, Cr, Rb, Zr), и увеличению концентрации элементов, ассоциирующихся с лежащим ниже карбонатным и гипсовым горизонтом (Ca, Na, Mg, P, S, Sr) (табл. 1) [8]. Как результат, древняя поверхность, на которой находится КС, может отличаться от фоновой поверхности, существующей на исследуемой территории в настоящее время (рис. 1).

Археологические артефакты также могут изменять свой химический состав при погребении и пробоотборе. Так, определение состава охры из археологических погребений сталкивается со значительными трудностями, поскольку образец пигмента представляет собой смесь минералов железа, материала почвы и костей человека. Для точного определения состава пигмента необходимо отобрать образец в том месте, где охра в наименьшей степени смешана с вмещающими отложениями. Если она нанесена на горную породу, то следует определить химический состав этих отложений, чтобы понять, какие примеси могли попасть из нее в пигмент естественным путем. Причем для определения “фона” важно, чтобы образцы отбирались из нескольких участков вмещающей породы. Следует, по возможности, избегать использования локальных методов химического анализа для их измерения. Если делать это с помощью микрозонда электронного микроскопа, то велика вероятность ошибиться в составе как пигмента, так и породы, на которую она нанесена. Идеальным вариантом является комплексное исследование артефактов с использованием методов рентгеновской дифракции, РФА, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии [9]. Но даже при подобном комплексном подходе существует вероятность ошибки, если пробы были отобраны некорректно и не был учтен геохимический фон.

*Инструментальные методы.* Измерение химического состава почв и горных пород на рентгенофлуоресцентных спектрометрах (РФС) проводят



**Рис. 1.** Светло-каштановая почва среднего бронзового века, погребенная под насыпью кургана, и современная (фоновая) светло-каштановая почва, расположенная вблизи курганного могильника (респ. Калмыкия).

с помощью эмпирических методов и метода фундаментальных параметров.

Метод фундаментальных параметров (безэталонный анализ) использует теоретические модели взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Метод позволяет рассчитать химический состав образцов с различной матрицей без калибровки под определенный объект исследования (почвы, алюмосиликаты, карбонаты и т.д.). Метод является полуколичественным и характеризуется большей по сравнению с эмпирическим методом погрешностью измерения элементов.

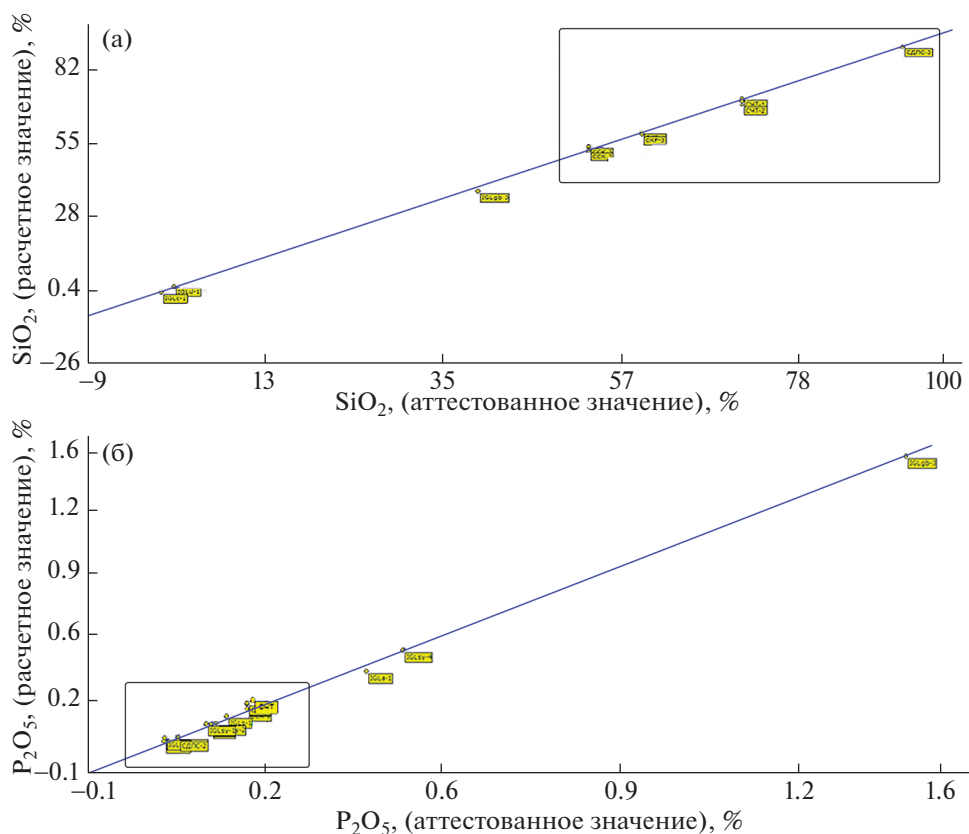
Эмпирический метод основан на построении градуировочных графиков (эмпирических зависимостей интенсивностей линий флуоресцентного излучения элементов от концентрации этих элементов в веществе) и наиболее часто используется в археологии, геологии и почвоведении. Калибровочные прямые получают путем измерения образцов, сходных по составу с предполагаемым объектом исследования. Эмпирический метод позволяет достичь более высокой точности анализа, но требует наличия стандартных образцов.

Увеличение потерь при прокаливании, накопление биофильных элементов и тяжелых металлов в КС создают значительные трудности для РФА. Для почвенных калибровок используют стандартные образцы известных почв, но элементный состав КС зачастую выходит за рамки этих стандартов. К примеру, самым распространенным элементом в почвах является  $\text{SiO}_2$ . Его содержание в почвах мира колеблется от 45 до 95%. Менее 45%  $\text{SiO}_2$  содержат горные породы, такие как габбро и карбонаты (рис. 2). Из-за высокой интенсивности линий Si их часто учитывают при калибровке других элементов. Но в КС концентрация  $\text{SiO}_2$  может быть значительно ниже

45%, что приводит к значительному увеличению погрешности не только для кремния, но и для многих других элементов. Это называется матричным эффектом, когда нарушается пропорциональность между интенсивностью флуоресценции аналитической линии и содержанием элемента. В результате может возникнуть ошибка (как в большую, так и в меньшую сторону) в содержании остальных макро- и микроэлементов.

Схожие проблемы связаны с определением валового фосфора. В литературе встречаются концентрации фосфора в КС, значительно превышающие таковые в почвах мира. По некоторым данным в КС городских поселений содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  достигает 8%, а в продуктах древних металлургических производств составляет 10% [10, 11]. Для сравнения содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в различных типах почв варьирует от 0.01 до 0.3%, максимум 0.6% в торфяных почвах. Наибольшее содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в природе характерно для современного гуано птиц (10–12%), которое накапливается на островах и прибрежных районах материков [12]. В навозе крупного рогатого скота среднее содержание фосфора составляет около 0.2% [13]. Если рассматривать горные породы, то максимальные концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфоритах и апатитах составляют от 4 до 20% [12, 14]. Таким образом, концентрации валового фосфора в КС, полученные с помощью РФА, в некоторых случаях сопоставимы с таковыми в месторождениях фосфатного сырья, что вызывает вопросы к методике определения этого элемента.

К завышению значений фосфора могут приводить несколько причин. В первую очередь, это ограниченность калибровок РФС по фосфору. Для построения градуировочного графика используют образцы разных типов почв и горных пород. Наибольшее содержание фосфора (1.4%)



**Рис. 2.** Градуировочный график для оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) (а) и оксида фосфора (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (б) (волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр “Спектроскан-макс-GV”). Для построения использованы стандартные образцы почв и горных пород. Контуром обозначены стандартные образцы почв.

характерно для габбро (рис. 3). Выход концентрации фосфора в образце за пределы диапазона измерения приводит к тому, что погрешность его определения значительно увеличивается и прибор может завышать значения. Кроме того, КС отличается от обычной почвы, и матричный эффект может вносить серьезную погрешность в измерение элемента.

Подобной методической ошибки можно избежать путем создания градуировочных образцов с высокими концентрациями фосфора, а также используя метод фундаментальных параметров. Однако такие измерения требуют дополнительных компетенций от оператора, в частности при безэталонном анализе необходимо прорабатывать спектр на правильное обнаружение пиков элементов с малыми концентрациями.

При измерении фосфора с помощью энергодисперсионных РФС (электронного микрозонда или портативных РФС) необходимо учитывать влияние на основную линию фосфора спектральных наложений других линий. Как правило, в КС поселений или в местах древних металлургических производств в почве фиксируется повышенное содержание Си. В таком случае одна из линий флуоресценции Си будет совпадать с основной линией ( $K_{\alpha}$ -линия) фосфора. Такое наложение

вызывает резкое увеличение измеренных значений фосфора. Наложение линии Си на линию Р является серьезной проблемой РФА, решения которой пока не найдено. Поэтому при высоком содержании Си в образце достоверное измерение Р портативным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) или микрозондом электронного микроскопа не представляется возможным. Волнодисперсионные спектрометры лучше справляются с этой задачей, но к результатам измерений Р на таких приборах также стоит подходить с осторожностью.

Некорректное использование локальных методов определения химического состава (электронного микрозонда или портативных ЭДС) артефактов из КС является частой причиной ошибок в интерпретации их состава. Такие устройства не могут определять элементы с концентрацией выше 0.01%. При измерении легких элементов (от Na до Ti) рентгеновский луч проникает в образец менее чем на 1 мк и снимает ограниченные участки образца. В этом случае легко попасть на частицу с высоким содержанием того или иного элемента и получить ошибочное представление о химическом составе образца в целом.

Ярким примером ошибки, к которой привело использование локальных электронно-микро-

скопических методов, является исследование Бородинского клада 1986 г. Определение значительного содержания кальция в образце каменного топора обусловило вывод ученых о том, что материалом изготовления был нефрит. Но нефрит часто соседствует в одной породе с диопсидом и другими пироксенами, жадеит — с диопсидом, амфиболами и серпентином. Поэтому некорректный отбор образца или неудачный выбор области измерения привел к ошибочным выводам о составе минерала. Дальнейшие работы с применением комплексного анализа артефактов Бородинского клада опровергли выводы исследований 1986 г., показав, что топоры сделаны из жадеита и серпентина [15]. Таким образом, использование локальных электронно-микроскопических методов требует особого внимания к пробоподготовке, обеспечению репрезентативности измерений и однородности исследуемого образца.

РФА хорошо зарекомендовал себя при определении пороодообразующих элементов и элементов, содержание которых превышает 10 мг/кг (0.001%). При измерении редких и редкоземельных элементов, а также тяжелых металлов, таких как кобальт, мышьяк, никель, молибден и др., даже использование современных волнодисперсионных спектрометров не гарантирует корректного определения этих элементов. Для измерения элементов с малыми концентрациями больше подходит метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Пределы обнаружения элементов при таком анализе составляют от  $10^{-9}$  до  $10^{-12}$  г/мл. Подобного рода исследования часто применяются при определении месторождений минерального сырья, из которого созданы археологические артефакты [16].

Таким образом, имеется широкий набор инструментальных методов определения химического состава КС. Но для корректного определения химических маркеров человеческой деятельности необходимо учитывать как специфику инструментальных методов, так и структуру и геохимические особенности ландшафта, в который вписан археологический объект.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав культурных слоев является важным архивом информации о функционировании древних обществ. Палеогеохимические исследования позволяют выявлять наличие слабо-выраженных КС, реконструировать род хозяйственной деятельности человека, определять сырье для изготовления орудий труда и месторождения, из которого оно добыто. При этом основной задачей палеогеохимии является сравнительное исследование химического состава КС и фоновых отложений. Это представляется достаточно сложной методической задачей как ввиду трудностей инструментального определения хи-

мического состава КС, так и из-за необходимости изучения геохимии сопредельного ландшафта в целом. Чтобы с уверенностью выделять химические маркеры деятельности человека, необходимо проводить комплексные исследования и уделять особое внимание природным и антропогенным процессам, происходящим в почве.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-18-00026) в рамках проекта “Ресурсы и человек в эпоху бронзы-средневековья: динамика использования аридных регионов юга России”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koval'chuk M.V., Yatsishina E.B., Blagov A.E. et al. // Crystallography Reports. 2016. V. 61. № 5. P. 703. <https://doi.org/10.1134/S1063774516050096>
2. Zucchiatti A., Tsuji K., Injuk J., Grieken R. // X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Chichester: Wiley & Sons, 2004. P. 533.
3. Aleksandrovskaia A.L., Aleksandrovskaia E.I., Dolgikh A.V. et al. // Eurasian Soil Sci. 2015. V. 48. № 11. P. 1171. <https://doi.org/10.1134/S1064229315110022>
4. Thornton I., Bullock P., Gregory P.J. // Soils in the urban environment. Oxford: Blackwell, 1991. P. 47.
5. Демкин В.А., Демкина Т.С., Удальцов С.Н. // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2014. № 2 (25). С. 148.
6. Большая советская энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1969–1978.
7. Borisov A.V., Alekseev A.O., Demkina T.S. et al. // Paleontological J. 2020. V. 54 (8). P. 862. <https://doi.org/10.1134/S0031030120080067>
8. Калинин П.И., Алексеев А.О., Савко А.Д. // Труды Научно-исследовательского института геологии Воронежского государственного университета. 2009. Т. 58. С. 1.
9. Калинин П.И., Трифонов В.А., Шишлина Н.И., Алексеев А.О. // Вестник Волгоградского государственного университета. Сер. 4. История. Регионоведение. Международные отношения. 2018. Т. 23. № 3. С. 82. <https://doi.org/10.15688/jvolsu4.2018.3.7>
10. Водясов Е.В., Гусев А.В. // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2016. № 4 (35). С. 58.
11. Долгих А.В. // Научные ведомости. Сер. Естественные науки. 2011. № 15 С. 110.
12. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. Изд. 2. М.: Изд-во МГУ, 2004. 259 с.
13. Теучеж А.А. // Экологический вестник Северного Кавказа. 2018. Т. 14. № 1. С. 54.
14. Кабанова Е.С., Плотникова Л.Я. // Итоги науки и техники. Геохимия, минералогия, петрография. М.: Изд-во ВИНТИ, 1973. Т. 7. С. 143.
15. Калинин П.И., Велигжанин А.А., Колобылина Н.Н. и др. // Бородинский клад Геронической эпохи бронзового века. Естественно-научный и исторический контекст. Отв. ред. Н.И. Шишлина. Коллективная монография. (Тр. ГИМ. Вып. 211) М.: Ист. музей, 2019. 160 с.
16. Abduriyim A., Saruwatari K., Katsurada Y. // Gems Gemol. 2017. V. 53. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.5741/GEMS.53.1.48>