**ОБ ИССЛЕДОВАНИИ АРХЕОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАКА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

**Шаронов И.А.1 **https://orcid.org/0000-0002-6390-1290**, Алибеков А.С.1,2, Хайдаров У.1, OH, Minjee3**

*1 Самаркандский Государственный Университет им. Ш.Рашидова, Узбекистан*

*2 Самаркандский Институт Археологии им. Ях.Гулямова, Узбекистан*

*3 Korea Cultural Heritage Foundation, Seoul, Republic of Korea*

Объектами культурного наследия являются не только произведения живописи, скульптуры, декоративно-прикладного искусства и т.д., но и археологические объекты, доносящие до нас ценные сведения о жизнедеятельности древних народов. К таким объектам относятся и объекты археометаллургии, в частности, археометаллургический шлак, который является хорошим индикатором древних технологий. Шлак может многое рассказать о конструкциях металлургических печей, способах плавки металла, ингредиентах, использованных в процессе плавки и т.д. Поэтому изучение шлаков может дать более полное представление о древней металлургической деятельности человека, чем только на основе изучения находимых металлических изделий.

Для наших исследований мы взяли образец шлака из древней железоплавильной печи, найденной археологами в Нуратинских горах, которые были одним из центров археометаллургии на территории Узбекистана. Для проведения количественного рентгенофлуоресцентного анализа этого образца было приготовлено три аналитические пробы – порошок (далее код P), таблетку со связующим (TBA) и порошок со связующим (PBA). Введение связующего из борной кислоты было связано с тем, что нам не удалось с помощью доступного нам пресса, который обеспечивал давление только до 5 тонн, спрессовать твердую таблетку из порошка шлака. Твердую таблетку удалось получить при весовом соотношении "шлак : борная кислота, 5:3". Порошковые пробы насыпались в полиэтиленовые кюветы, применяемые в РФА. Насыпная плотность порошковых проб после их уплотнения в кюветах составила 0.36 г/см3 для чистого порошка, 0.26 г/см3 для порошка, смешанного со связующим. Удельная плотность таблетки составила 0.53 г/см3. Пробы накрывались полипропиленовой пленкой, чтобы не загрязнять измерительное окно спектрометра.

Для проведения измерений использовался предоставленный сотрудниками Фонда культурного наследия Республики Корея ручной энергодисперсионный РФА-спектрометр Vanta Element-S с рентгеновской трубкой с Ag-анодом, режимом "Геохимия" (three beam GeoChem, 50 kV), кремниевым дрейфовым детектором SDD, коллиматором 10 мм. Для обработки спектров применяется алгоритм фундаментальных параметров, автоматически рассчитывающий поправки на межэлементные влияния.

Часть результатов измерений приведена в таблицах 1 и 2 (таблетка из шлака измерялась с двух сторон, которые обозначены TBA‑1 и TBA‑2).

   Табл. 1 – Результаты анализа шлака, показанные спектрометром Vanta

| Element | P  | PBA | TBA-1 | TBA-2 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| % / ppm | Δ (3σ) | % / ppm | Δ (3σ) | % / ppm | Δ (3σ) | % / ppm | Δ (3σ) |
| Fe | 45.45% | 0.38 | 23.66% | 0.2 | 29.15% | 0.26 | 20.62% | 0.19 |
| Si | 6.93% | 0.12 | 1.27% | 0.1 | 1.06% | 0.11 | 8600 | 1000 |
| Al | 1.68% | 0.14 | 4.70% | 0.077 | 3.938% | 0.077 | 2.78% | 0.06 |
| S | 1210 | 110 | 819 | 74 | 959 | 88 | 453 | 76 |
| Ca | 9190 | 160 | 4885 | 80 | 5323 | 94 | 4024 | 74 |
| Mn | 1268 | 91 | 586 | 50 | 771 | 61 | 503 | 48 |
| Co | n.d. | <200 | 900 | 150 | 810 | 190 | 1280 | 150 |
| As | 388 | 26 | 202 | 13 | 232 | 15 | 198 | 12 |

Остальные определенные элементы, не показанные в этой таблице – малые примеси P, Cl, Zn, Sn, Cu, Sr, Y, Mo, Ba, Bi, Rb, V, Ti, W, U, Zr, Pb. На долю всех определенных элементов в общем составе проб приходилось 55.5% (проба P), 30.5% (PBA), 35.2% (TBA-1) и 25.1% (TBA-2). Элементы Ag, Au, Cd, Ce, Hg, La, Mg, Nb, Nd, Ni, Pr, Sb, Se, Th, указанные в отчете спектрометра, были показаны неопределенными и поэтому не приведены в таблицах. Мы уже делали раньше анализ этих же проб на энергодисперсионном РФА-спектрометре Shimadzu EDX‑7000, тогда были получены другие показания. Так, например, процентное содержание железа в пробах P, PBA, TBA‑1 и TBA‑2 было показано равным 86.9%, 84.7%, 86.4% и 86.6%, соответственно. Разница в показаниях объяснима тем, что спектрометр EDX‑7000 выдал результаты, нормированные на 1.0. Поэтому мы пересчитали концентрации элементов с учетом коэффициентов нормирования (для пробы Р коэффициент равен 1.803, для PBA - 3.276, для TBA‑1 - 2.843 и для TBA‑2 - 3.984). Результаты приведены в таблице 2.

   Табл. 2 – Относительное содержание некоторых химических элементов в пробах

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Element | P | PBA | TBA-1 | TBA-2 |
| С, % | ±ΔС | С, % | ±ΔС | С, % | ±ΔС | С, % | ±ΔС |
| Fe | 81.9 | 0.7 | 77.5 | 0.7 | 82.9 | 0.7 | 82.2 | 0.8 |
| Al | 12.5 | 0.2 | 4.2 | 0.3 | 3.0 | 0.3 | 3.4 | 0.4 |
| Si | 3.03 | 0.25 | 15.38 | 0.25 | 11.20 | 0.22 | 11.07 | 0.24 |
| Ca | 1.66 | 0.03 | 1.60 | 0.03 | 1.51 | 0.03 | 1.60 | 0.03 |
| Co |   |   | 0.295 | 0.049 | 0.230 | 0.054 | 0.510 | 0.060 |
| Mn | 0.229 | 0.016 | 0.192 | 0.016 | 0.219 | 0.017 | 0.200 | 0.019 |
| S | 0.218 | 0.020 | 0.268 | 0.024 | 0.273 | 0.025 | 0.180 | 0.030 |
| As | 0.070 | 0.005 | 0.066 | 0.004 | 0.066 | 0.004 | 0.079 | 0.005 |

После нормирования видна некоторая разница между результатами, даваемыми спектрометрами Vanta Element-S и Shimadzu EDX‑7000, например, для концентраций железа в пробах P, PBA, TBA-1, TBA-2 - 86.9%, 84.7%, 86.4%, 86.6 и 81.9%, 77.5%, 82.9%, 82.2%, соответственно. Это можно объяснить разными условиями измерений, в частности, геометрией измерений. Облучение проб и детектирование характеристического излучения на EDX-7000 проводится снизу через дно измерительной кюветы, затянутое проленовой пленкой. Измерения на Vanta проводились с непосредственным контактом измерительного окна спектрометра с верхней поверхностью проб через два слоя защитной пленки (наша и проленовая пленка сменного измерительного окна спектрометра).

Полученные результаты позволяют сказать, что РФА-спектрометр Vanta Element-S вполне может применяться археологами при количественном элементном анализе археометаллургических находок. Однако надо сказать, что для проведения рутинных анализов все же желательно использовать спектрометры Vanta совместно с рабочей станцией - полностью экранированным стендом, позволяющим проводить длительные измерения с соблюдением необходимой радиационной безопасности и повторяемостью геометрии измерений однотипных образцов.