

УДК 543.427.4

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ

© 2024 г. В. М. Чубаров^{a, b, *}, Г. В. Пашкова^{a, c}, А. С. Мальцев^a, М. М. Мухамедова^{a, c}, М. А. Статкус^d, А. Г. Ревенко^a

^a *Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук
Лермонтова ул., 128, Иркутск, 664033, Россия*

^b *Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
Фаворского ул., 1А, Иркутск, 664033, Россия*

^c *Иркутский государственный университет
Карла Маркса ул., 1, Иркутск, 664003, Россия*

^d *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия*

* E-mail: chubarov@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 12.08.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

Представлен обзор публикаций, посвященных применению различных вариантов рентгенофлуоресцентного метода анализа для исследования химического состава древней керамики и глины. Рассмотрены примеры использования стационарных волнодисперсионных и энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров, портативных рентгеновских анализаторов, спектрометров с поликапиллярной оптикой (микрорентгенофлуоресцентный анализ) и геометрией полного внешнего отражения. Несмотря на то, что аналитическим сигналом во всех случаях является рентгеновская флуоресценция, перечисленные варианты рентгенофлуоресцентного метода отличаются кругом определяемых элементов, способами подготовки проб к анализу и способами расчета концентраций элементов. Представлен также опыт авторов по применению описанных вариантов рентгенофлуоресцентного метода в рамках комплексного исследования археологических материалов эпохи каменного века для исторической реконструкции хозяйственной деятельности населения Байкальской Сибири.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, пробоподготовка, хемометрика, археология, древняя керамика.

DOI: 10.31857/S0044450224030019, EDN: vrjqtz

Керамика (от греческого κέραμος— глина), первый искусственный материал, созданный человеком, широко представлена в материалах археологических памятников от неолита до Нового времени. Керамические сосуды и их фрагменты часто являются наиболее массовой и информативной категорией находок, несущих информацию об историко-культурных процессах, связях и традициях, формировавшихся в древних общностях в условиях взаимодействия людей друг с другом и окружающей средой [1].

Определение химического состава древней керамики лежит в основе исследований, направленных на изучение происхождения археологического

артефакта (provenance study) и на поиск ответов на следующие вопросы: в каком регионе изготовлен объект и с какой целью; что являлось исходным сырьем, какая была технология изготовления; как этот объект перемещался между людьми? В основе таких исследований лежит поиск взаимосвязи между химическим составом керамики, глины и специальных добавок, используемых для производства гончарных изделий. Состав глины и добавок рассматривается как отражение местных геологических материалов.

При определении химического состава керамики в рамках археологических исследований доминирующая роль принадлежит рентгенофлуоресцентному

методу анализа (**РФА**) в различном аппаратурном исполнении [2—4]. Используются стационарные спектрометры с волновой (**ВД РФА**, WDXRF) или энергетической (**ЭД РФА**, EDXRF) дисперсией, портативные анализаторы (**ПРФА**, pXRF), спектрометры с поликапиллярной оптикой (**микроРФА**, μ XRF) и полным внешним отражением (**РФА ПВО**, TXRF). Несмотря на то, что аналитическим сигналом во всех случаях является рентгеновская флуоресценция, перечисленные варианты метода **РФА** отличаются кругом определяемых элементов, способами подготовки проб и расчета концентраций элементов. Корректная интерпретация результатов определения химического состава артефактов зависит от множества факторов, однако в археологических публикациях часто отсутствует подробное описание применяемых методик, их метрологические характеристики. Как правило, методические подходы к анализу керамики близки к подходам, реализуемым при исследовании геологических объектов, однако керамика имеет свои особенности химического состава и структуры.

Нами в рамках проекта РНФ 19-78-10084 “Комплексное исследование археологических материалов эпохи каменного века с применением аналитических методов для исторической реконструкции хозяйственной деятельности населения Байкальской Сибири” с 2019 г. проводятся исследования химического состава керамики неолита с применением разных вариантов метода **РФА** [5—8]. В данной статье представлен краткий обзор существующих методик рентгенофлуоресцентного определения химического состава древней керамики и глины, показаны возможности и ограничения различных вариантов метода **РФА**, а также описан личный опыт авторов по исследованию образцов из коллекций керамических комплексов эпохи неолита разных лет, обнаруженных на археологических памятниках Байкальской Сибири. Представленный обзор, несомненно, будет полезен специалистам в области аналитической химии, так как в настоящее время отсутствуют унифицированные и стандартизированные методики анализа археологических объектов, а также археологам для получения информации о возможностях современных аналитических методов при решении археологических задач.

ОСОБЕННОСТИ ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ КАК ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Керамика представляет собой многокомпонентный материал, химический состав и структура

которого зависят от состава исходного сырья, рецепта формовочной массы, технологии изготовления, температуры обжига и др. В состав формовочной массы, используемой для изготовления керамики, помимо глины могут входить различные добавки — песок, шамот, дресва, карбонаты, органические вещества [9, 10]. Размеры непластичных включений могут достигать нескольких миллиметров. В зависимости от строения различают тонкую (мелкозернистую) и грубую (крупнозернистую) керамику.

В процессе раскопок керамика чаще всего фиксируется фрагментами (обломками сосудов) [1]. Одним из важных этапов подготовки образцов к анализу является предварительная очистка внешних поверхностей образца от остатков почв, отложений, солей. Как правило, загрязнения удаляются при консервации керамики после раскопок. Для очистки керамики от плотных наслоений (например, карбонатных корок) ранее применяли агрессивные материалы (кислоты, щелочи), но как показала практика, соляная кислота, например, может разрушать изделие при дальнейшем хранении [11]. В настоящее время используют более мягкие способы очистки, учитывая состояние керамики, ее пористость и температуру обжига. Когда образцы поступают на анализ в лабораторию, их подвергают дополнительному очищению дистиллированной или деионизованной водой, механической чистке щёткой [12]. Очистка этиловым спиртом непосредственно перед проведением анализа также возможна.

Очистка поверхности является важным этапом при подготовке керамики, поскольку некоторые варианты **РФА** подразумевают неdestructивный анализ, в этом случае качество поверхности может оказывать существенное влияние на точность полученных результатов. Некоторые варианты **РФА** (**микроРФА**, **ПРФА**) могут быть использованы для определения состава покрытия поверхности керамики (глазури, росписи). Однако чаще всего **РФА** используют для определения валового состава формовочной массы изделия. Для этого важно удалить пигменты, глазури, некерамические отложения в процессе вторичных изменений на внешней поверхности черепка, например с помощью механической чистки абразивными инструментами.

Для проведения валового количественного анализа очищенную керамику гомогенизируют с помощью измельчения. Большинство изделий может быть измельчено в агатовой или фарфоровой ступке вручную. Для твёрдой керамики, например такой как фарфор, рекомендовано использовать

мельницу из карбида кремния или карбида вольфрама [12]. Для объектов, представляющих собой историческую ценность, материал для анализа иногда отбирают, сверля керамику и затем собирая полученный порошок либо отрезая небольшую часть объекта. Например, стандартный протокол для проведения нейтронно-активационного элементного анализа включает в себя отрезание фрагмента из более крупного керамического образца, SiC-шлифование поверхности, промывание в деионизованной воде, высушивание и измельчение в агатовой ступке. Такой способ извлечения пробы может привести к загрязнению получаемого для анализа порошка: при сверлении с использованием разных типов сверл возможно загрязнение никелем и хромом, а использование агатовой ступки и пестика несет наименьший риск загрязнения [13].

Можно выделить следующие проблемы, возникающие при определении химического состава формовочной массы керамики:

- неоднородность керамики и наличие крупных минеральных включений (особенно для керамики неолита) обуславливают сложность извлечения представительной пробы;
- химический состав керамики, измельченной в порошок, несет усреднённую информацию об элементах, входящих в состав как исходного глинистого сырья, так и добавок (шамота, песка и др.);
- возможно влияние на химический состав керамики вторичных изменений, связанных с длительным нахождением образца в осадочных горизонтах [14]. Вторичные изменения керамики могут приводить к формированию диффузионного профиля изменения концентрации некоторых элементов от поверхности к сердцевине образца. Подобные процессы вторичных изменений дополнительно осложняют как локальный анализ керамики, так и выбор оптимальной навески образца для валового элементного анализа;
- отсутствие стандартных образцов (СО) керамики с вариациями химического состава (существует лишь два стандартных образца древней керамики: SARM-69 Ceramic-1 и IAEA-CU-2006-06) затрудняет проведение градуировочных процедур и контроль правильности.

Как объект РФА керамика с точки зрения матричных эффектов близка к некоторым типам осадочных горных пород. Однако введение в керамику других компонентов при ее производстве,

например, Pb, Sn, Cu, Co, Mn и др., может приводить к существенному отличию поглощающих характеристик керамики от горных пород. Различия в структуре также важны для РФА, поскольку влияют на точность анализа при исследовании материала без его разрушения. Для теоретических оценок матричных эффектов согласно схеме [15–17] с использованием программы [18] применяли составы керамики (мас. %), взятые из работ [19–21]: 0.09–3.0 Na₂O, 0.16–2.0 MgO, 9.60–35.10 Al₂O₃, 51.90–77.70 SiO₂, 0.10–1.96 P₂O₅, 0.36–5.10 K₂O, 0.50–9.20 CaO, 0.05–1.76 TiO₂, 1.06–9.12 Fe₂O₃. Показано, что при близких содержаниях определяемых элементов относительные интенсивности линий могут отличаться на 10–30% (FeK α , SiK α и CaK α) и даже 60% (NiK α). Таким образом, при РФА керамики важно учитывать взаимные влияния элементов, а также различия химического состава и структуры.

Ниже рассмотрен опыт использования метода РФА в различных аппаратных исполнениях при исследовании керамики.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КЕРАМИКИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Стационарные рентгенофлуоресцентные спектрометры предназначены для анализа в лабораторных условиях с целью получения данных о большом числе элементов с высокой точностью. В отличие от портативных спектрометров, с помощью которых можно анализировать образцы практически любых размеров и с любыми характеристиками поверхности, количественный анализ на стационарных спектрометрах требует стандартизации исследуемого образца, подразумевающей ту или иную степень разрушения, а также использование градуировочных уравнений, построенных с помощью соответствующих образцов сравнения [12]. Кроме того, при анализе керамических образцов важно определение основных элементов, входящих в состав глины — Si, Al, Mg и Na, аналитические линии которых находятся в низкоэнергетической области рентгеновского эмиссионного спектра. В этом случае необходимо иметь возможность работать в вакуумном или гелиевом режиме измерения, что невозможно в полевых условиях при использовании портативных спектрометров.

Наиболее простым, дешевым и доступным способом подготовки проб для РФА является измельчение образца, истирание до требуемого размера

(обычно менее 200 меш) и прессование в таблетку, иногда с добавлением связующих веществ (поливиниловый спирт, целлюлоза, и др.) [22—28]. Обычно для прессования таблетки необходимо от 500 мг порошковой пробы (а при определении элементов в высокоэнергетической области спектра, например, стронция, от нескольких граммов для создания насыщенного слоя), что часто требует полного разрушения образца. Такой способ подготовки не лишен недостатков, в частности, имеется зависимость аналитического сигнала от размера частиц (которая может быть минимизирована тонким истиранием), кроме того, на результаты РФА влияет минералогический состав пробы. В наибольшей степени эти эффекты проявляются для аналитических линий элементов, расположенных в низкоэнергетической части спектра, которые, как отмечено выше, являются основной частью составляющих керамику фаз. Вторая проблема может быть решена использованием соответствующих по химическому и фазовому составу градуировочных образцов, однако, как указано выше, существует всего два СО древней керамики, поэтому для построения градуировочных зависимостей используются СО глин, донных отложений, почв, при этом точность определения макрокомпонентов (например, SiO_2) может достигать 2—3 отн. %.

Использование сплавления для подготовки проб позволяет минимизировать эффекты, связанные с присутствием определяемых элементов в различных минеральных фазах и вариациями размеров частиц, и достичь наиболее высокой точности определения основных породообразующих элементов, особенно с малым атомным номером Z (Na, Mg, Al, Si). Обычно при этом используются сравнительно большие навески образца (от 500 мг до нескольких граммов), которые смешивают с боратными флюсами (метаборат лития, тетраборат лития или их смесь) в различных соотношениях (от 1:3 до 1:10). Полученную смесь сплавляют при температуре выше 1000 °С, в результате формируются гомогенизированные стекла. Такой способ позволяет минимизировать влияние размера частиц и фазового состава на аналитический сигнал и использовать градуировочные образцы разнообразного состава, например, горные породы [29—31]. Из-за высокой степени разбавления пробы флюсом существенно снижается чувствительность определения микроэлементов, часто используемых в качестве индикаторов источников сырья при изучении происхождения археологических объектов, тем не менее ряд авторов применяют этот способ для определения большого числа микроэлементов

в глинах и керамике (V, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th,) при различных степенях разбавления, например 1:6 [19, 32—34] (в случае СО геологических материалов) и 1:10 (для синтетических градуировочных образцов) [35].

Рассмотренные особенности различных способов подготовки проб позволили разработать схему, в рамках которой макросостав (содержания оксидов породообразующих элементов: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3) определяется из гомогенизированного стекла, а микроэлементы (иногда к ним относят Mn и P) — из спрессованного порошка. Так, в работе [36], посвященной межлабораторному эксперименту по стандартизации методик элементного анализа керамики, описана следующая схема пробоподготовки перед проведением РФА: 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. Такая схема требует еще большей (в приведенном примере — больше 5 г) массы образца, что при исследованиях уникальных (или небольших по размеру) керамических фрагментов часто является неприемлемым. По этой причине при анализе керамики на стационарных спектрометрах основная тенденция — существенное снижение навески анализируемого материала, что позволяет сохранять уникальные археологические находки, подвергая разрушению с целью дальнейшего анализа лишь их малую часть. При подготовке прессованных таблеток авторы работы [22] использовали всего 100 мг образца, получив результаты, сопоставимые по точности с методикой, использующей 9 г (на примере СО состава геологических материалов, включая глины), а в работе [37] величина исходной навески материала составляла 300 мг. В ряде работ также использовались малые навески (100 мг [38] и 300 мг [24]) для анализа неуплотненных порошков при насыпке в кювету с прозрачным для рентгеновского излучения дном (что не является обычной практикой при возможности прессования, но позволяет использовать порошок для других аналитических исследований). Иногда при подготовке сплавленных стекол навеску снижают до 300 мг [39, 40], 100 мг [25] и даже 11 мг [41, 42].

Наш опыт применения стационарного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger (Bruker, Германия) для исследования неолитической керамики Байкальской Сибири описан в работах [5, 6]. Оборудование

для пробоподготовки и получения спектров установлено в центрах коллективного пользования “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН [43] и изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН [44]. Оба описанных способа подготовки проб применяли с учетом возможности анализа образцов малого размера с помощью оснащения спектрометра специальной коллиматорной маской. Согласно оригинальной методике [45, 46] использовали сплавление 110 мг прокаленной пробы в смеси с 1.1 г метабората лития (соотношение 1:10) при 1050 °С для определения оксидов основных породообразующих элементов. Правильность результатов проверяли с помощью анализа независимыми методами: для определения Na и K применяли метод пламенной атомно-эмиссионной фотометрии (НСАМ № 61-С), для определения Mg, Al, Ca, Mn, Fe — метод атомно-абсорбционной спектрометрии (НСАМ № 172-С), для определения Si, P и Ti — метод спектрофотометрии (НСАМ № 138-Х). Для подготовки прессованных на подложке из борной кислоты таблеток использовали 250—300 мг порошковой пробы, градуировочные зависимости для определения V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ba и Pb строили с помощью 30 СО состава осадочных горных пород и почв. Полученные метрологические характеристики (оценки случайной составляющей погрешности и правильности) можно найти в работе [5].

Портативные рентгенофлуоресцентные спектрометры. Тенденцией последних лет является внедрение в археологические исследования портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров для анализа керамических фрагментов без их разрушения при полевых исследованиях, а также при изучении, например, музейных экспонатов, разрушение которых нежелательно [47—51]. Преимуществами такого типа спектрометров являются небольшие размеры с возможностью анализа вне специализированной лаборатории и невысокая стоимость (в сравнении со стационарными спектрометрами). При полевых исследованиях обычно анализируют образцы с минимальной подготовкой, поэтому на точность результатов могут влиять качество обработки образца [52], особенности поверхности и положение спектрометра относительно образца [53], а также неоднородность образца [49, 54]. Принципиальные ограничения аналитических возможностей портативных спектрометров связаны с особенностями конструкции, которая подразумевает анализ образцов на воздухе (в отличие от стационарных спектрометров, которые обычно оборудованы специальными камерами

для измерения в вакуумном либо гелиевом режиме). Это ограничивает возможности определения элементов с малыми Z и аналитическими линиями в низкоэнергетической области спектра, флуоресцентное излучение которых поглощается воздухом. Количественный анализ при измерении на воздухе возможен для элементов с $Z > 19$ (K), в то время как основными компонентами керамики являются оксиды элементов с более низкими Z (Na, Mg, Al, Si). Поскольку с увеличением Z глубина проникновения рентгеновского излучения увеличивается, при исследованиях керамики с использованием портативных спектрометров более надежным является определение элементов с более высокими Z и большой толщиной излучающего слоя (Rb, Sr, Zr, Ba), флуоресценция которых менее чувствительна к качеству поверхности [36, 50]. При неdestructивном анализе для расчета содержаний элементов обычно используется способ фундаментальных параметров. При этом встроенное программное обеспечение не всегда позволяет надежно учитывать особенности химического состава керамики и взаимные влияния элементов [52, 55, 56]. Точность такого анализа трудно оценить, поскольку программное обеспечение часто представляет собой “черный ящик” и не подразумевает вмешательство пользователя, поэтому результаты могут рассматриваться только как качественные или приближенно-количественные. Тем не менее такой способ широко используется для первичной сортировки образцов в случаях, когда высокая точность результатов не требуется [36, 57], либо используется метод “отпечатков пальцев” [58]. С другой стороны, в связи с неоднородностью самих фрагментов, а также в целом с вариациями состава образцов из-за особенностей производства невысокая точность такого анализа может существенно исказить результаты археологических исследований [59]. Часто такие исследования требуют привлечения независимого метода, например, широко используемого для исследования керамики нейтронно-активационного анализа [36, 60]. Для получения количественных данных требуется гомогенизация керамики и построение градуировочных уравнений [54, 61]. Такие исследования часто проводятся одновременно с анализом фрагментов с целью оценки точности “бесстандартного” неdestructивного анализа с помощью портативного спектрометра [33, 62].

В работе [47] даны следующие рекомендации для количественного анализа археологической керамики и осадочных пород на портативных спектрометрах: 1) градуировка с использованием

образцов с близкой по составу матрицей, 2) измельчение и прессование, 3) гелиевый режим при определении элементов с малым Z , 4) использование фильтров первичного излучения для элементов со средним атомным номером. Однако даже при соблюдении перечисленных условий портативные спектрометры не всегда могут быть использованы для количественного анализа.

Наши исследования химического состава образцов неолитической керамики Байкальской Сибири с использованием портативного энергодисперсионного спектрометра СТХ (Bruker, Германия), установленного на геологическом факультете Иркутского государственного университета, показали, что при неdestructивном анализе более информативным является измерение среза фрагмента керамики, которое позволяет избежать влияния вторичных изменений и неровностей поверхности. При этом возможно полуколичественное определение Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr. Наибольшие значения коэффициентов вариации (>25 отн. %) наблюдаются для P и Mn, что связано с их низкими содержаниями в керамике. При анализе сосудов и черепков без разрушения выбирали поверхность, близкую к плоской и свободную от вторичных изменений, связанных с нахождением образца в осадочных горизонтах. Чтобы учесть неоднородность изделия, измерения проводили в нескольких точках с разных сторон исследуемого образца.

Рентгенофлуоресцентные спектрометры с полным внешним отражением. Уровень фона в рентгеновском спектре ограничивает круг определяемых микроэлементов методом РФА, однако в контексте археологических исследований данные о содержаниях микроэлементов могут быть более информативными по сравнению с данными о содержаниях основных элементов. Снизить уровень фона и соответственно пределы обнаружения можно с помощью использования геометрии полного внешнего отражения в РФА-спектрометрах. Преимущества этого варианта РФА заключаются в минимизации матричных эффектов и возможности определения концентрации элементов способом внутреннего стандарта. Другим достоинством метода можно считать возможность анализа очень небольшого количества образца (частицы, навески 10–50 мг), что очень важно для сохранения археологического материала. При этом определяется большой круг элементов от Al до U, в том числе элементы, образующие летучие соединения (S, Cl, As, Se, Br). В настоящее время имеется относительно немного публикаций, посвящённых изучению археологической керамики методом РФА ПВО [6, 51, 63–71].

Методика, основанная на нанесении частиц измельченного материала на подложку-отражатель, предложена для приближенно-количественного анализа керамики [66]. Таким образом, может быть реализован метод “отпечатков пальцев”. Подобный подход успешно применен для анализа испанской кельтиберийской керамики позднего железного века [67], доиспанской керамики венесуэльских статуэток [68] и гватемальских керамических статуэток поселений майя [67]. В некоторых исследованиях [6, 69, 70] предложены методики количественного анализа с подготовкой проб в виде суспензий из тонкоизмельченных образцов керамики [68] и глины [69].

В работе [70] предложено использовать выщелачивание элементов из образцов керамики различными смесями кислот, а также удаление железа с помощью жидкостно-жидкостной экстракции метилизобутилкетонем для устранения спектральных наложений с целью определения легких редкоземельных элементов с высокой точностью. Правильность предложенных методик проверяли с использованием аттестованных СО глины [69, 70]. Однако количественный анализ реальных образцов археологической керамики из разных географических регионов может быть затруднен из-за ее неоднородного строения, разного минерального состава исходного сырья и технологических процессов.

В работах [6, 63] особое внимание уделено методическим вопросам анализа керамики вследствие сложности количественной оценки концентраций элементов из-за размера частиц исследуемого материала и неомогенности анализируемого материала. Для анализа керамики основополагающими являются вопросы пробоотбора и пробоподготовки. Согласно данным работы [63] при приготовлении суспензий средний размер частиц измельченной керамики не должен превышать 10 мкм для количественного анализа. Кислотное разложение различными смесями кислот (HCl , HNO_3 , HF) не позволяет полностью перевести исследуемый образец в раствор, однако этот способ разложения можно использовать для характеристики глинистой составляющей керамических изделий за счет отделения нерастворимых кислотоустойчивых минералов.

При исследовании неолитической керамики Байкальской Сибири с помощью спектрометров S2 Picofox и S4 T-Star (Bruker, Германия), установленных в центре коллективного пользования “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН [43, 72], использовали два способа пробоподготовки, включающих кислотное выщелачивание для

характеристики глинистой составляющей и мокрое измельчение для определения валового химического состава керамики. Методика прошла проверку путем анализа аттестованных СО, сравнением полученных результатов с данными, полученными методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и классическим РФА, а также в межлабораторных исследованиях [6]. Показано, что анализ раствора керамики после кислотного разложения позволяет определять Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Ba и Pb и является более информативным для разбивки керамики на группы [7].

Микрорентгенофлуоресцентный анализ. Использование оборудования с поликапиллярной оптикой для РФА позволяет проводить измерения в локальной зоне образцов разнообразной формы и размера (от нескольких миллиметров до метра) без их разрушения, что актуально при археологических исследованиях [73, 74], при этом не требуется специальная подготовка проб (кроме обработки поверхности [75]). Возможности локального анализа с разрешением до 20 мкм позволяют в случае исследования керамики отдельно изучать состав глиняной матрицы и включений, а также анализировать различные слои глазури, пигментов и керамической основы [76–78]. Например, в работе [77] удалось различить четыре разновидности черных пигментов, использовавшихся в керамике бронзового века, обнаруженной на территории современного Ирана.

Получение точных результатов для неоднородных материалов требует многократных измерений [76], что делает способ неоптимальным для рутинного анализа. Количественное определение макросостава образца методом микроРФА возможно только для гомогенного образца [79] и с использованием СО [80] при условии соответствия размера частиц градуировочных и анализируемых образцов [81]. Часто метод микроРФА применяется для качественного анализа [82] либо для классификации образцов в комбинации с хемометрическими подходами [83, 84]. Такой подход позволяет проводить анализ большого числа образцов без подготовки с целью выбора образцов для дальнейшего количественного анализа другими методами (масс-спектрометрия, нейтронно-активационный анализ) либо на стационарных рентгенофлуоресцентных спектрометрах, а также в комбинации с методом рентгеновской порошковой дифрактометрии для характеристики фазового состава [85]. В ряде случаев также применяются портативные варианты микро-РФА-спектрометров [86, 87].

Особый интерес представляет проведение картирования керамических образцов с помощью микроРФА. В этом случае можно получить информацию о неоднородности образца (после соответствующей подготовки поверхности) [83, 88, 89]. В работе [83] предложен алгоритм отдельного количественного анализа глиняной пасты и минеральных включений. Ограничение предложенного подхода — необходимость использования синхротронного источника первичного рентгеновского излучения.

Применение микрорентгенофлуоресцентного спектрометра M4 Tornado (Bruker, Германия), установленного на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, в исследованиях неолитической керамики Байкальской Сибири позволило нам получить карты распределения элементов по срезам керамических фрагментов с разрешением до 25 мкм и изучить химический состав минеральных включений. Эти результаты использованы для изучения неоднородности керамики. Так, с помощью микроРФА обнаружены вторичные изменения распределения Са и Р, а также минеральные включения с высоким содержанием марганца. Данные микроРФА хорошо согласуются с данными, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионной приставкой [8].

Использование хемометрики для изучения происхождения керамики. Одним из наиболее популярных подходов к изучению происхождения археологических объектов является определение химического состава материала и его обработка хемометрическими методами. Несмотря на большое количество методов, используемых для анализа керамики, сочетание РФА и методов машинного обучения становится все более распространенным для привязки археологических образцов к конкретным местам происхождения. Эта популярность обусловлена относительной простотой и доступностью РФА, его неdestructивным характером, возможностью проведения в полевых условиях и широким спектром определяемых элементов. Современные хемометрические методы включают в себя методы кластеризации, классификации и многомерной регрессии. Выбор конкретных методов исследования зависит от решаемой задачи. Методы машинного обучения (хемометрические методы в контексте химического анализа) позволяют выявлять сложные и неочевидные корреляции между объектами и их характеристиками в большом объеме данных, предоставляемых РФА [90].

Наиболее простой и распространенный метод, применяемый для изучения происхождения керамики, — кластерный анализ. В некоторых работах представлено совместное использование ЭД РФА и кластерного анализа для исследования археологической керамики Южной Индии [91, 92], а также керамики Бразилии XVII и XIX веков [93] и доколониальной керамики из Мараньяна [94]. Портативный РФА и кластерный анализ использованы для характеристики древнеегипетских глиняных фигурок из Саккары [50] и керамических изделий позднемикенского Каструли (Греция) [95], а также керамики железного века, найденной в западной Польше [96], и коринфских амфор Гелы (Сицилия, Южная Италия) VI—V века до н. э. [97].

Метод главных компонент (principal component analysis, PCA) применен для визуальной классификации образцов керамики по данным, полученным с помощью портативного РФА (керамика среднего голоцена Египта [98], керамика раннесредневековой Южной Тосканы [51], керамика эпохи энеолита (LV—XXX века до н. э.) Турции [99]), ЭД РФА (древняя керамика с бразильского побережья реки Амазонки [100]), ВД РФА (средиземноморская архаическая финикийская и пуническая керамика VIII—VI века до н. э. [101], амфоры Мессины и Милаццо IV—II века до н. э. [102], архаическая и эллинистическая мелкозернистая керамика из археологических раскопок в Мессине, Катании, Лентини и Сиракузах [103]) и РФА ПВО (неолитическая керамика Байкальской Сибири [6], статуэтки из древнего поселения майя Ла-Бланка в Петене, Гватемала [104]).

Наиболее точные хемометрические методы для классификации образцов использованы в работах [105, 106]. В работе [105] оценивается потенциал портативного ЭД РФА и обработки данных с помощью графической кластеризации для оценки происхождения 73 амфор, предназначенных для транспортировки, из археологических раскопок Вольгерры (Италия). Исследование показало пригодность данного подхода, о чем свидетельствует 75.35% правильной классификации. Метод частичных наименьших квадратов (partial least squares, PLS) успешно применен для классификации и поиска различий между двумя очень похожими группами керамики со стоянки Халаско (Мексика) [106]. В работе [107] методы искусственных нейронных сетей (Artificial Neural Network, ANN) и линейного дискриминантного анализа (Linear Discriminant Analysis, LDA) успешно применены в сочетании с данными РФА и рентгеновской порошковой дифрактометрии для привязки происхождения образцов керамики к различным греческим колониям на Сицилии.

В работе [7] предложена комбинация метода РФА ПВО и хемометрических методов (PCA, кластерный анализ методом k-средних, метод опорных векторов (Support Vector Machine, SVM)) для изучения образцов неолитической керамики Байкальской Сибири. Создана база данных образцов керамики, включающая 10 элементов-индикаторов, для последующей классификации по географическому происхождению и типу орнаментации. Это исследование показало, что PCA (рис. 1) не может использоваться в качестве основного метода для целей изучения происхождения, однако может выявить некоторые закономерности в данных.

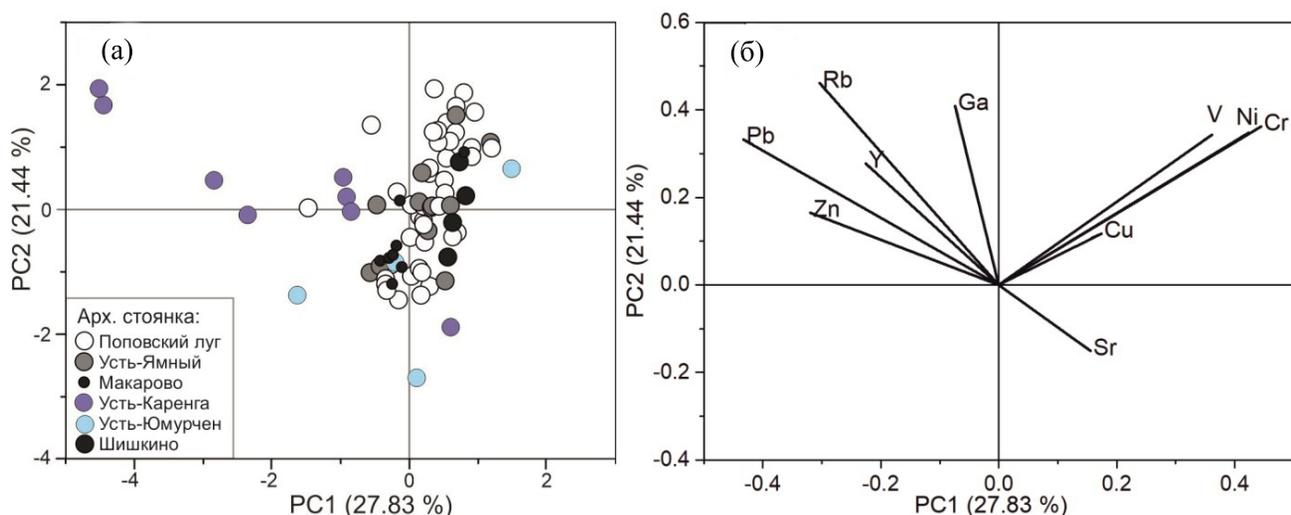


Рис. 1. Графики счетов (а) и нагрузок (б), рассчитанные для химического состава образцов керамики по археологической стоянке методом главных компонент.

Методы SVM и кластерного анализа k-средних позволили классифицировать большинство образцов керамики по археологическим стоянкам и типам с высокой точностью. Применение хемометрических методов показало также сходство некоторых образцов, обнаруженных на близко расположенных участках. Методы SVM и кластерного анализа k-средних очень хорошо работают при анализе происхождения керамических образцов (точность более 80%). Исследование показало, что неконтролируемый метод кластеризации, такой как PCA, может использоваться для начальной оценки матрицы, тогда как методы кластерного анализа k-средних или SVM следует применять в качестве основных методов для изучения происхождения образцов.

* * *

Таким образом, изучение химического состава керамики имеет свои методические особенности при использовании различных вариантов РФА. Круг определяемых элементов и точность результатов РФА зависят не только от способа подготовки проб, содержания аналита, градуировочных процедур, но и от используемого оборудования (даже в пределах одного варианта РФА характеристики

рентгеновской трубки, система детектирования могут быть различны). С учетом этого в рамках обзора трудно привести конкретные показатели точности определения элементов в разных типах керамики, однако многие из приведенных работ включают сравнение данных метода РФА с данными методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционной спектрометрии и др., результатами анализа стандартных образцов.

На рис. 2 в виде схемы представлен наш опыт использования метода РФА при комплексном исследовании археологических материалов эпохи каменного века для исторической реконструкции хозяйственной деятельности населения Байкальской Сибири: кратко описана методика подготовки проб, а также основные достоинства и ограничения каждого из вариантов. В совокупности с обзором литературы наш опыт позволяет предложить схему анализа керамических фрагментов, включающую определение основного валового химического состава керамики из сплавленных с боратом лития стекол методом ВД РФА или ЭД РФА; определение микроэлементного состава из спрессованных таблеток методом ВД РФА или ЭД РФА либо из суспензий методом РФА ПВО; анализ раствора после кислотного выщелачивания методом РФА

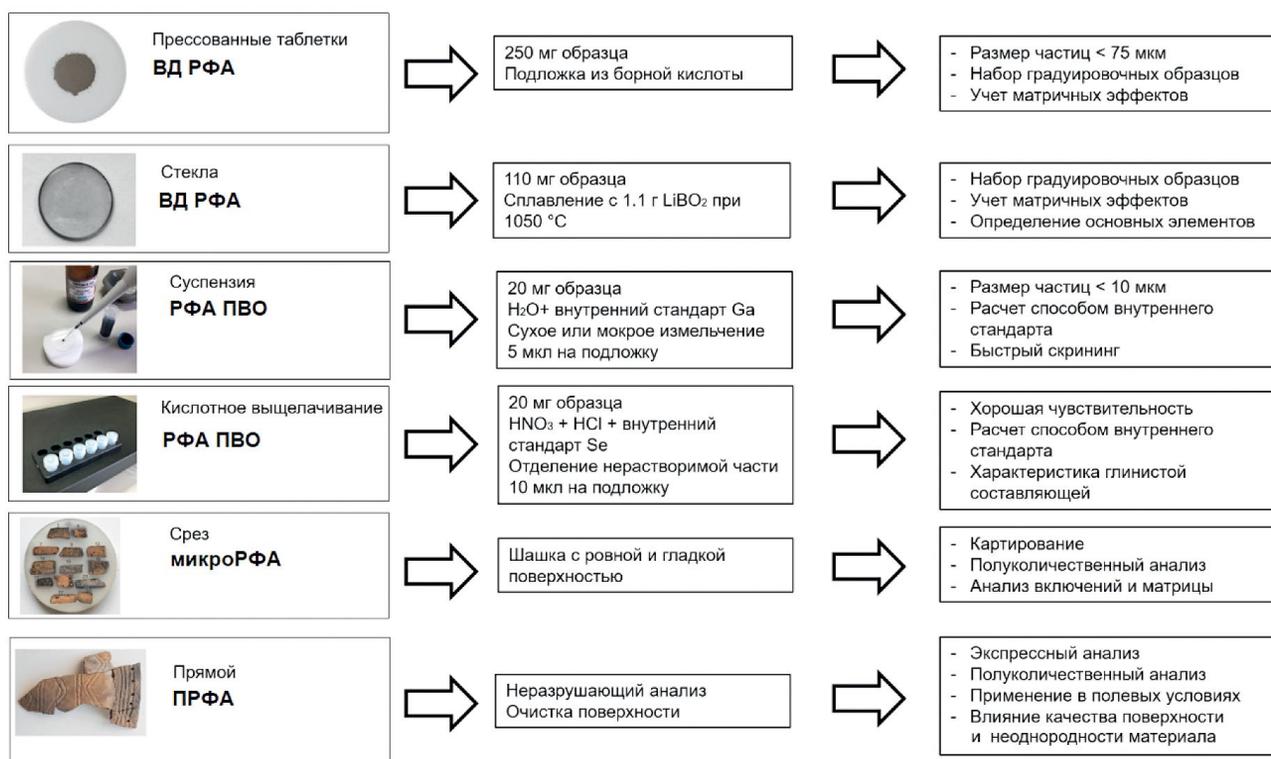


Рис. 2. Опыт применения различных вариантов РФА к исследованию химического состава неолитической керамики Байкальской Сибири.

ПВО для характеристики глинистой составляющей; сканирование среза керамики для изучения неоднородности и оценки состава глины в областях, свободных от других минеральных включений методом микроРФА; хемометрическую обработку данных для классификации образцов. Для реконструированных сосудов и керамических фрагментов, которые нельзя разрушать, возможен приближенно-количественный анализ методом ПРФА.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-78-10084 (<https://rscf.ru/project/19-78-10084/>). Образцы керамики со стоянок Байкальской Сибири предоставлены Д.Л. Шергиным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердников И.М., Лохов Д.Н. Керамика в археологии: описание, анализ, методы исследования. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2014. 163 с.
2. Čechák T., Hložek M., Musílek L., Trojek T. X-ray fluorescence as a tool for investigating archaeological finds // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2007. V. 580. № 1. P. 717. DOI: 10.1016/j.nima.2007.05.133
3. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгено-спектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. № 1. С. 4.
4. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Какие аналитические приборы производят в России? // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 4. С. 369. DOI: 10.31857/S0044450221040137
5. Пашкова Г.В., Мухамедова М.М., Чубаров В.М., Мальцев А.С., Амосова А.А., Демонтерова Е.И., Михеева Е.А., Шергин Д.Л., Пеллинен В.А. Сравнительный анализ методов рентгенофлуоресцентного определения элементного состава археологической керамики из малых навесок // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 1. С. 20. DOI: 10.15826/analitika.2020.25.1.001
6. Maltsev A.S., Pashkova G.V., Fernández-Ruiz R., Demonterova E.I., Shuliumova A.N., Umarova N.N., Shergin D.L., Mukhamedova M.M., Chubarov V.M., Mikheeva E.A. Characterization of archaeological ceramics from eastern Siberia by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and principal component analysis // Spectrochim. Acta B. 2021. V. 175. Article 106012. DOI: 10.1016/j.sab.2020.106012
7. Maltsev A.S., Umarova N.N., Pashkova G.V., Mukhamedova M.M., Shergin D.L., Panchuk V.V., Kirsanov D.O., Demonterova E.I. Combination of total-reflection X-ray fluorescence method and chemometric techniques for provenance study of archaeological ceramics // Molecules. 2023. V. 28. № 3. Article 1099. DOI: 10.3390/molecules28031099
8. Pashkova G.V., Statkus M.A., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Abdrashitova I.V., Belozerova O.Y., Chubarov V.M., Amosova A.A., Maltsev A.S., Demonterova E.I., Shergin D.L. A workflow for uncertainty assessment in elemental analysis of archaeological ceramics: A case study of neolithic coarse pottery from Eastern Siberia // Heritage. 2023. V. 6. P. 4434. DOI: 10.3390/heritage6050234
9. Коваль В.Ю. Первичная фиксация массового керамического материала (на памятниках эпохи Средневековья и раннего железного века лесной зоны Восточной Европы). М.: ИА РАН, 2016. 128 с.
10. Глушков И.Г. Керамика как исторический источник. Новосибирск: ИАЭТ СО РАН, 1996. 328 с.
11. Краснова Т.Н. Исследование причин разрушения археологической керамики вследствие некачественной реставрации // Журн. ин-та наследия. 2020. Т. 20. № 1. С. 11. DOI: 10.34685/НИ.2020.77.73.010
12. Hall M. X-ray fluorescence-energy dispersive (ED-XRF) and wavelength dispersive (WD-XRF) spectrometry / The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis / Ed. Hunt A. Oxford University Press, 2016. P. 341. DOI: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.21
13. Boulanger M.T., Fehrenbach S.S., Glascock M.D. Experimental evaluation of sample-extraction methods and the potential for contamination in ceramic specimens // Archaeometry. 2013. V. 55. № 5. P. 880. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2012.00706.x
14. De La Fuente G.A. Post-depositional chemical alterations in archaeological ceramics: A critical review and implications for their conservation // Boletín del Laboratorio de Petrología y Conservación Cerámica. 2008. V. 1. № 2. P. 21.
15. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
16. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31. № 3. P. 264. DOI: 10.1002/xrs.564
17. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 231.
18. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции / Методы рентгеноспектрального анализа / Под ред. Лонщика С.В. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5.
19. Klein M., Jesse F., Kasper H.U., Golden A. Chemical characterization of ancient pottery from Sudan by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), electron microprobe analyses (EPMA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // Archaeometry. 2004. V. 46. № 3. P. 339. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2004.00162.x

20. *Bouquillon A.* Heaven and Earth – ‘Madonne col Bambino’ and ‘Rustiques figulines’ // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2004. V. 79. № 2. P. 161.
DOI: 10.1007/s00339-004-2507-3
21. *Zhu D., Cheng H.S., Lin J.W., Yang F.J.* PIXE study on the provenance of Chinese ancient porcelain // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B.* 2006. V. 249. P. 633.
DOI: 10.1016/j.nimb.2006.03.070
22. *Gazulla M.F., Vicente S., Orduña M., Ventura M.J.* Chemical analysis of very small-sized samples by wavelength-dispersive X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.* 2012. V. 41. № 3. P. 176.
DOI: 10.1002/xrs.2381
23. *Ravisankar R., Naseerutheen A., Raja Annamalai G., Chandrasekaran A., Rajalakshmi A., Kanagasabapathy K.V., Prasad M.V.R., Satpathy K.K.* The analytical investigations of ancient pottery from Kaveripakkam, Vellore dist, Tamilnadu by spectroscopic techniques // *Spectrochim. Acta A.* 2014. V. 121. P. 457.
DOI: 10.1016/j.saa.2013.10.110
24. *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. V. 26. № 3. P. 440.
DOI: 10.1002/gea.20353
25. *Moroni B., Conti C.* Technological features of Renaissance pottery from Deruta (Umbria, Italy): An experimental study // *Appl. Clay Sci.* 2006. V. 33. № 3-4. P. 230.
DOI: 10.1016/j.clay.2006.05.002
26. *Fabbi B., Gualtieri S., Mingazzini C., Spadea P., Casadio P., Costantini R., Malisani G.* Archaeometric investigations of sgraffito ceramic tiles (fifteenth-sixteenth centuries) recovered from excavations in Udine (North-East Italy) // *Archaeometry.* 2000. V. 42. № 2. P. 317.
DOI: 10.1111/j.1475-4754.2000.tb00884.x
27. *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. V. 127. № 4. P. 542.
DOI: 10.1039/B109603F
28. *Орузбаева Г.Т., Касымова М.Т.* Исследования древней и средневековой керамики Кыргызстана рентгенофлуоресцентным анализом // *Изв. вузов. Строительство.* 2019. № 3. С. 101.
DOI: 10.32683/0536-1052-2019-723-3-101-108
29. *Beltrame M., Liberato M., Mirão J., Santos H., Barulas P., Branco F., Gonçalves L., Candeias A., Schiavon N.* Islamic and post Islamic ceramics from the town of Santarém (Portugal): The continuity of ceramic technology in a transforming society // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2019. V. 23. P. 910.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2018.11.029
30. *Georgiou C.D., Sun H.J., McKay C.P., Grintzalis K., Papapostolou I., Zisimopoulos D., Panagiotidis K., Zhang G., Koutsopoulou E., Christidi G.E., Margiolaki I.* Evidence for photochemical production of reactive oxygen species in desert soils // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. Article 7100.
DOI: 10.1038/ncomms8100
31. *Longobucco R.* Determination of major and minor constituents in ceramic materials by X-ray spectrometry // *Anal. Chem.* 1962. V. 34. P. 1263.
DOI: 10.1021/ac60190a021
32. *Müller N.S., Hein A., Georgakopoulou M., Kilikoglou V., Kiriati E.* The effect of inter- and intra-source variation: A comparison between WD-XRF and NAA data from Cretan clay deposits // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2018. V. 21. P. 929.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.09.023
33. *Menne J., Holzheid A., Heilmann C.* Multi-scale measurements of neolithic ceramics – A methodological comparison of portable energy-dispersive XRF, wavelength-dispersive XRF, and microcomputer tomography // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 931.
DOI: 10.3390/min10100931
34. *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 Spectrom.* 2017. V. 46. № 3. P. 186.
DOI: 10.1002/xrs.2745
35. *Ichikawa S., Matsumoto T., Nakamura T.* X-ray fluorescence determination using glass bead samples and synthetic calibration standards for reliable routine analyses of ancient pottery // *Anal. Methods.* 2016. V. 8. № 22. P. 4452.
DOI: 10.1039/c6ay01061j
36. *Hein A., Dobosz A., Day P.M., Kilikoglou V.* Portable ED-XRF as a tool for optimizing sampling strategy: The case study of a Hellenistic amphora assemblage from Paphos (Cyprus) // *J. Archaeol. Sci.* 2021. V. 133. Article 105436. DOI: 10.1016/j.jas.2021.105436
37. *Papachristodoulou C., Oikonomou A., Ioannides K., Gravani K.* A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 573–574. P. 347.
DOI: 10.1016/j.aca.2006.02.012
38. *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.
DOI: 10.1002/xrs.2394
39. *Tsolakidou A., Kilikoglou V.* Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 374. № 3. P.566.
DOI: 10.1007/s00216-002-1444-2
40. *Buxeda i Garrigos J., Cau Ontiveros M.A., Kilikoglou V.* Chemical variability in clays and pottery from a traditional cooking pot production village: Testing assumptions in

- Pereruela // *Archaeometry*. 2003. V. 45. № 1. P. 1.
DOI: 10.1111/1475-4754.00093
41. *Ichikawa S., Nakamura T.* X-ray fluorescence analysis with micro glass beads using milligram-scale siliceous samples for archeology and geochemistry // *Spectrochim. Acta B*. 2014. V. 96. P. 40.
DOI: 10.1016/j.sab.2014.04.002
 42. *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.* 2011. V. 41. № 1. P. 16.
DOI: 10.1002/xrs.1371
 43. *Иванов А.В., Демонтерова Е.И., Ревенко А.Г., Шарыгин И.С., Козырева Е.А., Алексеев С.В.* История и современное состояние аналитических исследований в Институте земной коры СО РАН: центр коллективного пользования “Геодинамика и геохронология” // *Геодинамика и тектонофизика*. 2022. Т. 13. № 2. 0582.
DOI: 10.5800/GT-2022-13-2-0582
 44. *Скузоватов С.Ю., Белозерова О.Ю., Васильева И.Е., Зарубина О.В., Канева Е.В., Сокольникова Ю.В., Чубаров В.М.* Центр коллективного пользования “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН: современное состояние методов изучения вещества на микро- и макроуровне // *Геодинамика и тектонофизика*. 2022. Т. 13. № 2. 0585.
DOI: 10.5800/GT-2022-13-2-0585
 45. *Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринов В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л.* Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19. № 2. С. 130.
DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.009
 46. *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) // *Spectrochim. Acta B*. 2016. V. 122. P. 62.
DOI: 10.1016/j.sab.2016.06.001
 47. *Hunt A.M.W., Speakman R.J.* Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics // *J. Archaeol. Sci.* 2015. V. 53. P. 626.
DOI: 10.1016/j.jas.2014.11.031
 48. *Frahm E., Doonan R.C.P.* The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology // *J. Archaeol. Sci.* 2013. V. 40. P. 1425.
DOI: 10.1016/j.jas.2012.10.013
 49. *Frahm E.* Ceramic studies using portable XRF: From experimental tempered ceramics to imports and imitations at Tell Mozan, Syria // *J. Archaeol. Sci.* 2018. V. 90. P. 12.
DOI: 10.1016/j.jas.2017.12.002
 50. *Braekmans D., Boschloos V., Hameeuw H., Van der Perre A.* Tracing the provenance of unfired ancient Egyptian clay figurines from Saqqara through non-destructive X-ray fluorescence spectrometry // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 1207.
DOI: 10.1016/j.microc.2018.12.029
 51. *Bonizzoni L., Galli A., Gondola M., Martini M.* Comparison between XRF, TXRF, and PXRF analyses for provenance classification of archaeological bricks // *X-Ray Spectrom.* 2013. V. 42. № 4. P. 262.
DOI: 10.1002/xrs.2465
 52. *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 // *J. Archaeol. Sci.* 2011. V. 38. P. 3483.
DOI: 10.1016/j.jas.2011.08.011
 53. *Forster N., Grave P., Vickery N., Kealhofer L.* Non-destructive analysis using PXRF: Methodology and application to archaeological ceramics // *X-Ray Spectrom.* 2011. V. 40. P. 389.
DOI: 10.1002/xrs.1360
 54. *Aimers J.J., Farthing D.J., Shugar A.N.* Handheld XRF analysis of Maya ceramics: A pilot study presenting issues related to quantification and calibration / *Handheld XRF for Art and Archaeology* / Eds. Shugar A.N., Mass J. L. Leuven University Press, 2013. P. 423.
DOI: 10.2307/j.ctt9qdzfs.17
 55. *Lemière B.* A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry // *J. Geochem. Explor.* 2018. V. 188. P. 350.
DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.02.006
 56. *Conrey R.M., Goodman-Elgar M., Bettencourt N., Seyfarth A., Van Hoose A., Wolff J.A.* Calibration of a portable X-ray fluorescence spectrometer in the analysis of archaeological samples using influence coefficients // *Geochem.: Explor., Environ., Anal.* 2014. V. 14. P. 291.
DOI: 10.1144/geochem2013-198
 57. *Кабатов С.А., Курочкина С.А., Алибеков С.Я.* Использование естественнонаучных методов для анализа керамики селища Вёжи Костромской области (по археологическим материалам 2015 года) / *Археология Подмосковья: материалы научного семинара*. Вып. 13 / Под ред. Эгнатовой А.В. М.: ИА РАН, 2017. С. 188.
 58. *Ceccarelli L., Rossetti I., Primavesi L., Stoddart S.* Non-destructive method for the identification of ceramic production by portable X-rays Fluorescence (pXRF). A case study of amphorae manufacture in central Italy // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2016. V. 10. P. 253.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2016.10.002
 59. *Hein A., Kilikoglou V.* Compositional variability of archaeological ceramics in the eastern Mediterranean and implications for the design of provenance studies // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2017. V. 16. P. 564.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.03.020
 60. *LeMoine J.B., Halperin C.T.* Comparing INAA and pXRF analytical methods for ceramics: A case study

- with Classic Maya wares // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2021. V. 36. Article 102819.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2021.102819
61. *Johnson J.* Accurate measurements of low Z elements in sediments and archaeological ceramics using portable X-ray fluorescence (PXRF) // *J. Archaeol. Method Theory.* 2012. V. 21. P. 563.
DOI: 10.1007/s10816-012-9162-3
 62. *Marino M.D., Stoner W.D., Fargher L.F., Glascock M.D.* Comparing three sample preparation techniques for portable X-ray fluorescence: A case study of Coarse Orange ceramic jars, Veracruz, Mexico // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2022. V. 41. Article 103315.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2021.103315
 63. *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. P. 1003.
DOI: 10.1006/jasc.1996.0178
 64. *García-Heras M., Blackman M.J., Fernández-Ruiz R., Bishop R.L.* Assessing ceramic compositional data: A comparison of total reflection X-ray fluorescence and instrumental neutron activation analysis on Late Iron Age Spanish Celtiberian ceramics // *Archaeometry.* 2001. V. 43. P. 325.
DOI: 10.1111/1475-4754.00020
 65. *Bohus L.S., de Antczak M.M.M., Greaves E.D., Antczak A., Bermudez J., Kasztovszky Z., Poirier T., Simónits A.* Incipient archaeometry in Venezuela: Provenance study of pre-Hispanic pottery figurines // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 265. P. 247.
DOI: 10.1007/s10967-005-0816-4
 66. *Fernández-Ruiz R., García-Heras M.* Study of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: Semi-quantitative approach // *Spectrochim. Acta B.* 2007. V. 62. P. 1123.
DOI: 10.1016/j.sab.2007.06.015
 67. *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 (Petal, Guatemala) // *Radiat. Phys. Chem.* 2014. V. 97. P. 275.
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.12.016
 68. *Cariati F., Fermo P., Gilardoni S., Galli A., Milazzo M.* A new approach for archaeological ceramics analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2003. V. 58. P. 177.
DOI: 10.1016/s0584-8547(02)00253-7
 69. *Allegretta I., Ciasca B., Pizzigallo M.D.R., Lattanzio V.M.T., Terzano R.* A fast method for the chemical analysis of clays by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // *Appl. Clay Sci.* 2019. V. 180. Article 105201.
DOI: 10.1016/j.clay.2019.105201
 70. *Fernández-Ruiz R., García-Heras M.* Analysis of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence: Quantitative approaches // *Spectrochim. Acta B.* 2008. V. 63. P. 975.
DOI: 10.1016/j.sab.2008.06.004
 71. *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.
 72. *Мальцев А.С., Пашкова Г.В.* Применение метода рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (TXRF) к геологическим объектам: опыт лаборатории TXRF (ЦКП “Геодинамика и геохронология”) // *Геодинамика и тектонофизика.* 2022. Т. 13. № 2. Article 0601.
DOI: 10.5800/GT-2022-13-2s-060
 73. *Adams F., Adriaens A., Aerts A., De Raedt I., Janssens K., Schaim O.* Micro and surface analysis in art and archaeology // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 257.
DOI: 10.1039/A606091I
 74. *Pella P.A., Lankosz M.* Highlights of X-ray spectrometry for microanalysis // *X-ray Spectrom.* 1997. V. 26. P. 327.
DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199711/12)26:6<327::AID-XRS230>3.0.CO;2-5
 75. *Kazakis N.A., Sakalis A.J., Tsiafakis D., Tsirliganis N.C.* Island of andros pottery in argilos? Archaeometric study using μ -XRF and multivariate statistical analysis // *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* 2015. V. 15. № 3. P. 73.
DOI: 10.5281/zenodo.18359
 76. *Holakooei P., de Lapérouse J.-F., Carò F., Röhrs S., Franke U., Müller-Wiener M., Reiche I.* Non-invasive scientific studies on the provenance and technology of early Islamic ceramics from Afrasiyab and Nishapur // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2019. V. 24. P. 759.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2019.02.029
 77. *Eftekhari N., Holakooei P., Sayyadshahri H., Vaccaro C.* Four shades of black: Non-invasive scientific studies on the painted potteries from Shahr-i Sokhta, eastern Iran // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2018. V. 22. P. 100.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2018.09.012
 78. *Berthold C., Zimmer K.B., Scharf O., Koch-Brinkmann U., Bente K.* Nondestructive, optical and X-ray analytics with high local resolution on ATTIC white-ground lekythoi // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2017. V. 16. P. 513.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2016.02.008
 79. *Chaves R.C., Lima A., Coroado J., Teixeira A., Vilariques M., Leal N., Karra A., Monge Soares A.M.* Medieval and early modern ceramics from Azemmour (Morocco)-Textural, mineralogical and chemical analysis // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2018. V. 21. P. 1152.
DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.10.037
 80. *Demirsar Arli B., Simsek Franci G., Kaya S., Arli H., Colombari P.* Portable X-ray fluorescence (p-XRF) uncertainty estimation for glazed ceramic analysis: Case of Iznik tiles // *Heritage.* 2020. V. 3. P. 130.
DOI: 10.3390/heritage3040072
 81. *Papadopoulou D.N., Zachariadis G.A., Anthemidis A.N., Tsirliganis N.C., Stratis J.A.* Comparison of a

- portable micro-X-ray fluorescence spectrometry with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the ancient ceramics analysis // *Spectrochim. Acta B*. 2004. V. 59. № 12. P. 1877. DOI: 10.1016/j.sab.2004.09.001
82. *Papadopoulou D., Sakalis A., Merousis N., Tsirliganis N.C.* Study of decorated archeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2007. V. 580. № 1. P. 743.
83. *Flewett S., Saintenoy T., Sepulveda M., Mosso E.F., Robles C., Vega K., Gutierrez S., Romero A., Finney L., Maxey E., Vogt S.* Micro x-ray fluorescence study of late pre-Hispanic ceramics from the western slopes of the South Central Andes region in the Arica y Parinacota region, Chile: A new methodological approach // *Appl. Spectrosc.* 2016. V. 70. № 10. P. 1759. DOI: 10.1177/0003702816654153
84. *Sakalis A.J., Kazakis N.A., Merousis N., Tsirliganis N.C.* Study of Neolithic pottery from Polyplatanos (Imathia) using micro X-ray fluorescence spectroscopy, stereoscopic microscopy and multivariate statistical analysis // *J. Cult. Herit.* 2013. V. 14. № 6. P. 485. DOI: 10.1016/j.culher.2012.11.005
85. *Jaroszewicz J., De Nolf W., Janssens K., Michalski A., Falkenberg G.* Advantages of combined μ -XRF and μ -XRD for phase characterization of Ti–B–C ceramics compared with conventional X-ray diffraction // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 391. P. 1129. DOI: 10.1007/s00216-008-2097-6
86. *Papadopoulou D., Zachariadis G., Anthemidis A., Tsirliganis N., Stratis J.* Development and optimisation of a portable micro-XRF method for in situ multi-element analysis of ancient ceramics // *Talanta*. 2006. V. 68. P. 1692. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.08.051
87. *Machado A.S., Oliveira D.F., Gama Filho H.S., Latini R., Bellido A.V.B., Assis J.T., Anjos M.J., Lopes R.T.* Archeological ceramic artifacts characterization through computed microtomography and X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.* 2017. V. 46. P. 427. DOI: 10.1002/xrs.2786
88. *González I., Romero-Baena A., Galán E., Miras A., Castilla-Alcántara J.C., Campos P.* Ceramic materials from Cuatrovitas archaeological site (Spain). A mineralogical and chemical study for determining the provenance and the firing temperature // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 166. P. 38. DOI: 10.1016/j.clay.2018.09.003
89. *Schurr M.R., Donohue P.H., Simonetti A., Dawson E.L.* Multi-element and lead isotope characterization of early nineteenth century pottery sherds from Native American and Euro-American sites // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2018. V. 20. P. 390. DOI: 10.1016/j.jasrep.2018.05.014
90. *Panchuk V., Yaroshenko I., Legin A., Semenov V., Kirsanov D.* Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review // *Anal. Chim. Acta*. 2018. V. 1040. P. 19. DOI: 10.1016/j.aca.2018.05.023
91. *Seetha D., Velraj G.* Spectroscopic and statistical approach of archaeological artifacts recently excavated from Tamilnadu, South India // *Spectrochim. Acta A*. 2015. V. 149. P. 59. DOI: 10.1016/j.saa.2015.04.041
92. *Seetha D., Velraj G.* FT-IR, XRD, SEM-EDS, EDXRF and chemometric analyses of archaeological artifacts recently excavated from Chandravalli in Karnataka State, South India // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 162. P. 114. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.03.017
93. *Araujo C.S., Appoloni C.R., Ikeoka R.A., Syman-ski L.C.P.* Study of ceramics from Brazilian slave quarters of the XVIII and XIX centuries by EDXRF and multivariate analysis // *Appl. Radiat. Isot.* 2022. V. 191. Article 110560. DOI: 10.1016/j.apradiso.2022.110560
94. *Ikeoka R.A., Appoloni C.R., Rizzutto M.A., Bandeira A.M.* Computed Radiography, PIXE and XRF analysis of pre-colonial pottery from Maranhão, Brazil // *Microchem. J.* 2018. V. 138. P. 384. DOI: 10.1016/j.microc.2017.12.020
95. *Liritzis I., Xanthopoulou V., Palamara E., Papageorgiou I., Iliopoulos I., Zacharias N., Vafiadou A., Karydas A.G.* Characterization and provenance of ceramic artifacts and local clays from Late Mycenaean Kastrouli (Greece) by means of p-XRF screening and statistical analysis // *J. Cult. Herit.* 2020. V. 46. P. 61. DOI: 10.1016/j.culher.2020.06.004
96. *Jasiewicz J., Niedzielski P., Krueger M., Hildebrandt-Radke I., Michałowski A.* Elemental variability of pre-historic ceramics from postglacial lowlands and its implications for emerging of pottery traditions – an example from the pre-roman iron age // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2021. V. 39. Article 103177. DOI: 10.1016/j.jasrep.2021.103177
97. *Barone G., Crupi V., Longo F., Majolino D., Mazzolei P., Spagnolo G., Venuti V., Aquilia E.* Potentiality of non-destructive XRF analysis for the determination of Corinthian B amphorae provenance // *X-Ray Spectrom.* V. 40. № 5. P. 333. DOI: 10.1002/xrs.1347
98. *Emmitt J.J., McAlister A.J., Phillipps R.S., Holdaway S.J.* Sourcing without sources: Measuring ceramic variability with pXRF // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2018. V. 17. P. 422. DOI: 10.1016/j.jasrep.2017.11.024
99. *Fornacelli C., Volpi V., Ponta E., Russo L., Briano A., Donati A., Giamello M., Bianchi G.* Grouping ceramic variability with pXRF for pottery trade and trends in early medieval southern tuscany. Preliminary results from the Vetricella case study (Grosseto, Italy) // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 24. P. 11859. DOI: 10.3390/app112411859
100. *Ikeoka R.A., Appoloni C.R., Scorzelli R.B., dos Santos E., Rizzutto M.D.A., Bandeira A.M.* Study of

- ancient pottery from the Brazilian Amazon Coast by EDXRF, PIXE, XRD, Mössbauer spectroscopy and Computed radiography // *Minerals*. 2022. V. 12. № 10. P. 1302. DOI: 10.3390/min12101302
101. *Amadori M.L., Del Vais C., Fermo P., Pallante P.* Archaeometric researches on the provenance of Mediterranean Archaic Phoenician and Punic pottery // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24. № 16. P. 13921. DOI: 10.1007/s11356-016-7065-7
102. *Barone G., Mazzoleni P., Ingoglia C., Vanaria M.G.* Archaeometric evidences of the 4th–2nd century BC amphorae productions in north eastern Sicily // *J. Archaeol. Sci.* 2011. V. 38. № 11. P. 3060. DOI: 10.1016/j.jas.2011.07.005
103. *Barone G., Lo Giudice A., Mazzoleni P., Pezzino A., Barilaro D., Crupi V., Triscari, M.* Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily) // *Archaeometry*. 2005. V. 47. № 4. P. 745. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2005.00230.x
104. *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) // *Radiat. Phys. Chem.* 2014. V. 97. P. 275. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.12.016
105. *Odelli E., Palleschi V., Legnaioli S., Cantini F., Raneri S.* Graph clustering and portable X-ray fluorescence: An application for in situ, fast and preliminary classification of transport amphoras // *Spectrochim. Acta B*. 2020. V. 172. Article 105966. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105966
106. *López-García P., Argote-Espino D., Fačevićová K.* Statistical processing of compositional data. The case of ceramic samples from the archaeological site of Xalasco, Tlaxcala, Mexico // *J. Archaeol. Sci. Rep.* 2018. V. 19. P. 100. DOI: 10.1016/j.jasrep.2018.02.023
107. *Barone G., Mazzoleni P., Spagnolo G.V., Raneri S.* Artificial neural network for the provenance study of archaeological ceramics using clay sediment database // *J. Cult. Herit.* 2019. V. 38. P. 147. DOI: 10.1016/j.culher.2019.02.004