

DOI: 10.18721/JPM.12307
УДК 538.911+902/904

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИСТОРИЧЕСКОМ МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ

**Н.Н. Преснякова¹, А.Л. Васильев^{1,2},
Е.Ю. Терещенко^{1,2}, Е.Б.Яцишина¹**

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, Российская Федерация;

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Российская Федерация

Представлен методологический подход к комплексным электронно-микроскопическим исследованиям металлических объектов культурного наследия, разработанный в процессе изучения различных экспонатов из ведущих музеев России. Применение предложенного методологического подхода позволило как историкам, так и археологам получать углубленную детальную информацию, в значительной мере дополнившую данные, имеющиеся на сегодняшний день.

Ключевые слова: металлический артефакт, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, комплексное исследование

Ссылка при цитировании: Преснякова Н.Н., Васильев А.Л., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б. Особенности применения электронно-микроскопических методов в историческом металловедении // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2019. Т. 12. № 3. С. 92–100. DOI: 10.18721/JPM.12307

ELECTRON-MICROSCOPIC METHODS IN HISTORICAL METALLURGY: FEATURES OF THE USE

**N.N. Presniakova¹, A.L. Vasiliev^{1,2},
E.Yu. Tereschenko^{1,2}, E.B. Yatsishina¹**

¹ National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation;

² Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

A methodological approach to integrated electron microscopic studies of metal objects of cultural heritage, developed in studying various exhibits from leading museums of Russia, has been presented. The application of the proposed approach allowed both historians and archaeologists to obtain in-depth, detailed information, which greatly supplemented the data currently available.

Keywords: metal artifact, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, complex research

Citation: Presniakova N.N., Vasiliev A.L., Tereschenko E.Yu., Yatsishina E.B., Electron-microscopic methods in historical metallurgy: features of the use, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 12 (3) (2019) 92–100. DOI: 10.18721/JPM.12307

Введение

В естественнонаучных исследованиях древних металлических артефактов применяются самые разные подходы и методы. Чаще всего это физические методы, перечисленные ниже:

металлографический анализ [1];

оптико-эмиссионный спектральный анализ [2, 3];

рентгенофлуоресцентный спектральный анализ [4, 5];

электронная микроскопия (ЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ) [6, 7].

Благодаря бурному развитию приборной электронно-микроскопической базы, за последние 20 лет появились новые методы исследования различных материалов. Они нашли широкое применение и оказались крайне востребованы и в области, которая связана с изучением объектов культурного наследия [7].

Традиционно ЭМ разделяется на два основных метода: растровую (РЭМ) [8, 9] и просвечивающую (ПЭМ) [10, 11] электронную микроскопию, хотя в современных приборах возможна реализация обоих методов [12] с параллельным использованием различных детекторов: свето- и темнопольных, вторичных и обратно рассеянных электронов и, соответственно, высокоэффективных детекторов для ЭРМ. В современных электронных микроскопах, в особенности РЭМ, существует возможность использования режима низкого вакуума или естественной среды, что в большинстве случаев снимает проблему накопления электрического заряда на непроводящей поверхности образца.

В Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» нами накоплен опыт по исследованию уникальных металлических экспонатов. Комплексные исследования проводились совместно со следующими организациями:

Институт археологии РАН (ИА РАН);

Государственный исторический музей (ГИМ);

Государственный музей изобразительных искусств им. А.С. Пушкина (ГМИИ);

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского (КФУ) и другие.

В ходе проводимых исследований был разработан эффективный методологический подход на основе комплексных современных методов ЭМ. Этот подход представлен в данной работе.

Методика исследования объектов

Обычно исследования древних металлических артефактов проводятся в несколько этапов.

I. Выбор стратегии исследований. На первом этапе определяется комплекс методик, который обусловлен поставленными целями исследования и состоянием объекта изучения. Одна из основных проблем, от которой зависит программа дальнейших действий, — возможность отбора пробы небольшого объема (не более 1 мм³) для детальных РЭМ- или ПЭМ-исследований. Если такая возможность отсутствует, то приходится ограничиваться исключительно теми методами исследования, которые не требуют подготовки пробы [13–15].

II. Подготовка пробы. Традиционные методики подготовки — изготовление шлифов и тонких пластин для последующего микроанализа, электрохимического или ионного травления — хорошо известны [12]. Изготовление шлифов необходимо, если на поверхности исследуемого образца есть выраженный рельеф; он может привести к значительным погрешностям при определении элементного состава. Возникновение погрешности может быть обусловлено как изменением функции распределения плотности генераций рентгеновского излучения по глубине и энергетического распределения обратно рассеянных электронов, так и с различиями в поглощении характеристического рентгеновского излучения определяемых элементов в различных областях (или точках) образца из-за геометрических факторов поверхности.

Стоит отметить, что существующие на сегодняшний день программы коррекции полученных ЭРМ-данных заведомо предполагают, что поверхность образца гладкая и расположена строго перпендикулярно к электронному зонду. Поверхности же археологических объектов, зачастую, не отвечают перечисленным требованиям. Практически, на поверхностях всех металлических артефактов образуются коррозионные слои, имеющие, как правило, развитый рельеф. Их присутствие, наравне с загрязнениями, может не только значительно исказить результаты элементного анализа методом ЭРМ [16], но и привести к неверным выводам о морфологии поверхности, хотя при этом результаты исследования коррозии могут содержать полезную информацию, например, о специфике ус-

ловий археологизации артефакта [17].

Поэтому для изучения металлических артефактов рекомендуется изготовление шлифа или ламели, причем с минимальным повреждением самого артефакта. Наиболее подходящим методом подготовки пробы для этой цели служит сфокусированный ионный пучок, использующий ионы галлия или плазменный источник с ионами ксенона [17 – 21]. С помощью сфокусированного ионного пучка можно вытравливать углубления с вертикальными стенками глубиной 1 – 50 мкм, что позволяет проводить исследования по всей глубине среза, но с обязательным учетом геометрии эксперимента. Также указанный ионный пучок используется и для приготовления тонких (менее 100 нм) ламелей для ПЭМ-исследований [12]. При неинвазивном изучении поверхности с выраженным рельефом, погрешность измерений ЭРМ рекомендуется вычислять через моделирование рассеяния электронов пучка в твердом теле методом Монте-Карло, полностью задав форму рельефа поверхности.

Па. Отбор микропроб. При ЭМ-исследованиях объектов культурного наследия, размеры которых превышают размеры камеры РЭМ, или нетранспортабельных артефактов, необходим отбор микропроб с минимальными повреждениями экспонатов.

III. Исследования методом растровой электронной микроскопии. В случае низкой проводимости образца, в РЭМ возникает необходимость применять режим низкого вакуума. В приложении к металлическим артефактам отсутствие проводимости означает наличие на поверхности слоя коррозии, загрязнения или искусственного органического покрытия (например, реставрационного). В этом случае использование нескольких ускоряющих напряжений делает возможным разделение рентгеновских спектров от поверхностного слоя (коррозии и т. п.) и металлической основы. Регистрация картин дифракции обратно рассеянных электронов позволяет получать структурную информацию.

IV. Исследования методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). Для объектов исторического наследия, в частности образцов металлов и сплавов, используется весь спектр современных методов ПРЭМ и микроанализа, в том числе высокоразрешающая ПРЭМ, различные методы электронной

дифракции и микроанализа (ЭРМ). Для ПРЭМ-исследований характерна очень высокая локальность. Особенно это существенно при определении фазового состава покрытий металлических изделий, состоящих из различных компонентов. Поэтому при исследованиях сложных объектов необходимо привлечение комплементарных методов.

Результаты исследований металлических артефактов

В рамках предложенной методологии проведено исследование ряда металлических артефактов, результаты которых представлены в данном разделе.

Металлические изделия из некрополя Левадки (КФУ им. В.И. Вернадского) [15]. Задачей исследования было определение элементного состава сплавов и морфологии поверхности ряда металлических изделий из некрополя Левадки. Для этого были использованы методы РЭМ/ЭРМ, причем необходимости в подготовке проб не было, так как измерения проводились параллельно с реставрационными работами, включавшими расчистку поверхности изделий. Полученные нами результаты продемонстрировали отсутствие цинка в сплавах изученных объектов. Это означало, что при их изготовлении не использовался традиционный источник меди – римские монеты из медно-цинкового сплава.

Бронзовые статуи из ГМИИ им. А.С. Пушкина [20]. В рамках изучения бронзовых статуй «Танцующий Амур» и «Иоанн Креститель», предположительно созданных Донателло (около 1386 – 1466 гг.), методами РЭМ/ЭРМ уточнялся состав металлической основы с целью проверки авторства. Габариты обеих статуй значительно превосходили размеры камеры для РЭМ-исследований, поэтому был проведен отбор микропроб: у статуи «Иоанн Креститель» из нескольких областей внутренней поверхности, а у статуэтки «Танцующий амур» – из каверны вблизи крепежного штифта в стопе. Микропробы были помещены в эпоксидную смолу и отшлифованы. Оказалось, что статуя «Иоанн Креститель» изготовлена из медного сплава, содержащего цинк (менее 23 ат.%), олово (менее 4,3 ат.%) и свинец (менее 7,0 ат.%), типичного для бронзовой скульптуры Донателло периода 1400 – 1430-х гг. (согласно литературным данным). Статуэтка «Танцующий амур» бы-



ла изготовлена из более популярного в этот период сплава, состоящего из меди (менее 63 ат.%), олова (менее 36 ат.%) и свинца (менее 1 ат.%), что не позволило уточнить его атрибуцию.

Наконечник копья Новосвободненской культуры 3000 – 2900 гг. до н.э. из ГИМ [17]. Целью исследования было определение элементного состава и микроструктуры верхнего слоя наконечника копья из раскопок кургана у станицы Царская (современное название – станица Новосвободная), из коллекции отдела археологических памятников ГИМ. Методами РЭМ/ЭРМ изучались поверхность и срезы металла основы и верхнего слоя. Установлено, что наконечник копья был выполнен из медно-мышьякового сплава (медь – 95,9 ат.%; мышьяк – 4,1 ат.%), а верхний слой имел сложный слоистый состав, дополнительно включающий серу, углерод и кислород, причем на поверхности были обнаружены кристаллы халькозита, несвойственные для коррозии медных сплавов:



Такой состав определяется особыми условиями археологизации объекта в сернистой атмосфере, которые способствовали естественному преобразованию коррозионного слоя меди в сульфидные минералы.

Влияние кремации на слой амальгамного золочения медных изделий X века (ГИМ) [21]. В работе проводился сравнительный анализ морфологии и состава приповерхностной области различных золоченых медных изделий X века. Это были, во-первых, изделия из кремационных захоронений, во-вторых, – из культурного слоя поселения. В первом случае изучались идол из кургана «Черная могила» (раскопки Д.Я. Самоквасова 1872 – 1873 гг., г. Чернигов) и ажурный наконечник ремня (найден в результате раскопок В.А. Городцова в 1901 г. у деревни Михайловское Московской области). Во втором случае исследовалась фибула круглая – застежка для одежды (раскопки В.В. Мурашёвой 1995 г. Гнездовского археологического комплекса, Смоленская область, Россия).

Сложная форма предметов предполагала нанесение золочения методом ртутного амальгамирования, однако в изделиях, подвергшихся кремации, исследования поверхности, проведенные различными методами, не выявили наличия ртути. Возникшее

предположение, что ртуть могла сохраниться на границе раздела металла основы (меди) и слоя золочения, потребовало изучения слоя сплава Cu-Au по глубине. Поскольку толщина слоя золота в объектах превышала 50 мкм, изучались микропробы, отобранные в зонах с наилучшей сохранностью слоя золочения. Методами РЭМ/ЭРМ были получены карты распределения элементов по глубине, которые также не показали наличия ртути в предметах из кремации, но выявили усиление пористости приповерхностной области, содержащей золото. Аналогичные исследования образца из культурного слоя (в фибуле) показали присутствие ртути во всем слое позолоты. Следовательно, отсутствие ртути в слое амальгамного золочения было вызвано вторичным нагревом изделия при кремации, который привел к полному испарению ртути.

Крест-энколпион XII века. Изделие декорировано чернью. Оно было найдено в Суздальском ополье, поступило из ИА РАН [19].

Крест-энколпион – это предмет личного благочестия, ковчег в форме креста, использовавшийся для хранения частицы мощей и других реликвий. Комплексные исследования этого артефакта методами РЭМ/ЭРМ, ПЭМ, ПРЭМ и электронной дифракции включали определение элементного состава основного металла (рис. 1, а, области 1 и 3) и черни (рис. 1, а, область 2), уточнение технологии декорирования, а также изучение влияния коррозии на приповерхностные слои объекта. Данные РЭМ/ЭРМ, полученные от поверхности объекта без предварительной подготовки пробы, не позволили точно определить состав чернения и коррозионного слоя, поэтому исследования были проведены на ламелях, полученных сфокусированным ионным пучком.

Определено, что материал основы креста – свинцово-цинково-оловянная бронза, а инкрустации – сульфид меди с включениями свинца. На этом основании было высказано предположение, что инкрустация выполнялась расплавлением порошка сульфида меди, который был помещен в углубления на поверхности, образующие рисунок.

Заключение

По результатам представленных исследований можно заключить, что цен-

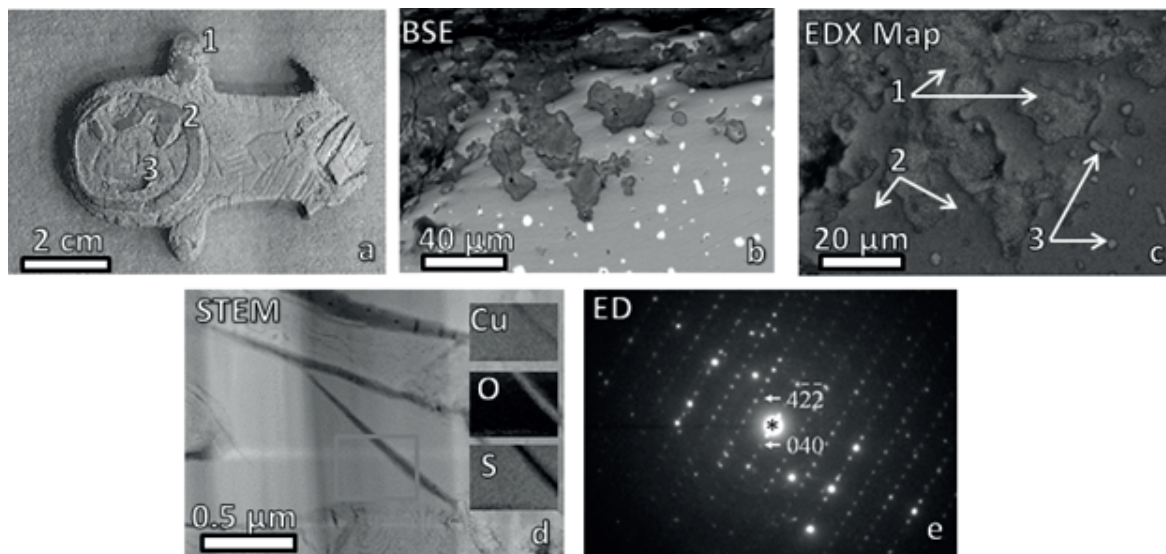


Рис. 1. Результаты комплексных ЭМ-исследований энколпиона XII века (ИА РАН):

a – фотография объекта (*1* – зона шлифа торца креста; *2*, *3* – области чернения и металла основы, соответственно); *b* – РЭМ-изображение шлифа энколпиона, полученное в ОРЭ; *c* – интегральная карта распределения химических элементов от области шлифа (стрелками указаны области Sn-O-P (*1*), Cu (*2*) и Pb (*3*)); *d* – темнопольное ПРЭМ-изображение ламели из области чернения с указанной площадью картирования и картами распределения химических элементов; *e* – ЭД от области чернения (Cu_2S в проекции [102])

ность методов электронной микроскопии в приложении к историческому металловедению заключается в возможности получения подробной разнонаправленной информации об изучаемых металлических артефактах, которая позволяет сделать новые исторические выводы. При этом существенным достоинством является минимальное воздействие на экспонаты.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность коллегам из Государственного исторического музея, Музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина, Института археологии РАН и Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского за

предоставленные образцы и плодотворные дискуссии в ходе исследований, которые позволили оптимизировать используемые методические подходы.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№17-29-04129 п. Д), Российского научного фонда (№17-18-01399 – пп. В и Г), Тематического плана НИЦ «Курчатовский институт» (пп. А и Б) и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части развития методологического подхода).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рындина Н.В. О периодизации древнейшего металлообрабатывающего производства Юго-Восточной Европы (неолит – энеолит) // Вестник Московского университета. 1992. Т. 8. № 6. С. 62–75.
2. Селимханов И.Р. Историко-химические и аналитические исследования древних пред-

метов из медных сплавов // Академия наук АзССР. 1960. № 93. С. 183–185.

3. Черных Е.Н. Древняя металлообработка на юго-западе СССР. М.: Наука, 1976. 304 с.

4. Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А. Перспективы исследования археологических предметов с помощью РФА-спектрометрии



- (на примере M4 Tornado, Bruker, Германия) // Фотография. Изображение. Документ. 2013. № 4 (4). С. 80–87.
5. **Hall E.T., Metcalf D.M.** Methods of chemical and metallurgical investigations of ancient coinage // The Royal Numismatic Society. 1972. No. 8. P. 446.
6. **Dillman P., Bellot-Gurlet L., Nenner I.** (Eds.) Nanoscience and cultural heritage. France: Atlantis Press, 2016. 321 p.
7. **Васильев А.Л., Ковальчук М.В., Яцишина Е.Б.** Исследование объектов культурного наследия методами электронной микроскопии // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 845–857.
8. **Giumlia-Mair A., Keall E., Stock S., Shugar A.** Copper-based implements of a newly identified culture in Yemen // Journal of Cultural Heritage. 2000. Vol. 1. No. 1. Pp. 37–43.
9. **Косолапов А.И.** Естественнонаучные методы в экспертизе произведений искусства. СПб.: Изд-во Государственного Эрмитажа, 2010. 170 с.
10. **Jose-Yacamán M., Rendon L., Arenas J., Pushe M.C.S.** Maya blue paint: an ancient nanostructured material // Science. 1996. Vol. 273. No. 5272. Pp. 223–225.
11. **Pompa P., Martiradonna L., Della Torre A., Della Sala F., Manna L., De Vittorio M., Calabi F., Cingolani R., Rinaldi R.** Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control // Nature Nanotechnology. 2006. Vol. 1. Pp. 126–130.
12. **Williams D.B., Carter C.B.** Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. USA: Springer, 2009. 832 p.
13. **Лобода А.Ю., Антипенко А.В., Колобылина Н.Н., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б.** Технология изготовления деталей конского снаряжения в предскифское время // Матер. Междунар. научн. конф. «Боспорские чтения». Вып. 19. Ред.-сост. Зинько В.Н., Зинько Е.А. Симферополь, Керчь, 2018. С. 268–274.
14. **Trifonov V.A., Shishlina N.I., Loboda A.Yu., Kolobylyina N.N., Tereschenko E.Yu., Yatsishina E.B.** The production of thin-walled jointless gold beads from the Maikop culture megalithic tomb of the early bronze age at Tsarskaya in the North Caucasus: results of analytical and experimental research // Archaeometry. 2019. Vol. 61. No. 1. Pp. 117–130.
15. **Антипенко А.В., Колобылина Н.Н., Лобода А.Ю., Терещенко Е.Ю., Мульд С.А., Смекалова Т.Н., Яцишина Е.Б.** Исследование химического состава металлических изделий из могильника Левадки // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 4. С. 677–682.
16. **Лобода А.Ю., Терещенко Е.Ю., Антипенко А.В., Ретивов В.М., Пресняков М.Ю., Колобылина Н.Н., Кондратьев О.А., Шишлина Н.И., Яцишина Е.Б., Кашкаров П.К.** Методы определения элементного состава металла археологических объектов при коррозионных наслоениях и в ограниченных условиях пробоотбора материала // Поволжская археология. 2018. № 4 (26). С. 203–221.
17. **Лобода А.Ю., Колобылина Н.Н., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Терещенко Е.Ю., Шишлина Н.И., Яцишина Е.Б., Кашкаров П.К.** Комплексное исследование слоя покрытия наконечника копья из кургана № 1 могильника у станицы Новосвободная // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 320–327.
18. **Колобылина Н.Н., Грешников Э.А., Васильев А.Л., Терещенко Е.Ю., Зайцева И.Е., Макаров Н.А., Кашкаров П.К., Яцишина Е.Б., Ковальчук М.В.** Электронно-микроскопические исследования древнерусского декорированного чернью креста-энколпиона XII века // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 543–550.
19. **Грешников Э.А., Терещенко Е.Ю., Зайцева И.Е., Велигжанин А.А., Дороватовский П.В., Демкив А.А., Шушунов М.Н., Колобылина Н.Н., Лобода А.Ю., Яцишина Е.Б.** Древнерусский крест-тельник из селища Суворотское-1 в Суздальском Ополье (опыт комплексного технологического исследования) // Труды V (XXI) Всероссийского археологического съезда в Барнауле – Белокурихе. Сборник научных статей в 3 тт. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2017. Т. 3. С. 23–27.
20. **Глазков В.П., Коваленко Е.С., Мурашев М.М., Подурец К.М., Велигжанин А.А., Колобылина Н.Н., Расторгуев В.А., Тулубенский М.Г., Терещенко Е.Ю., Кашкаров П.К., Яцишина Е.Б., Ковальчук М.В.** Исследование бронзовых статуй «Иоанн Креститель» и «Танцующий Амур» из фондов ГМИИ им. А.С. Пушкина // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 4. С. 670–676.
21. **Лобода А.Ю., Колобылина Н.Н., Терещенко Е.Ю., Мурашева В.В., Шевцов А.О., Васильев А.Л., Ретивов В.М., Кашкаров П.К., Яцишина Е.Б., Ковальчук М.В.** Исследование технологии золочения «идола» из кургана «Черная могила» (X век) // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 992–1000.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПРЕСНЯКОВА Наталья Николаевна — инженер-исследователь Национального исследовательского центра (НИЦ) «Курчатовский институт», Москва, Российская Федерация. 123182, Российская Федерация, г. Москва, пл. Акад. Курчатова, 1
kolobylina@gmail.com

ВАСИЛЬЕВ Александр Леонидович — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт», начальник лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Москва, Российская Федерация. 123182, Российская Федерация, г. Москва, пл. Акад. Курчатова, 1; 119333, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский проспект, 59
a.vasiliev56@gmail.com

ТЕРЕЩЕНКО Елена Юрьевна — кандидат физико-математических наук, заместитель начальника лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт», старший научный сотрудник Института кристаллографии им. А.В. Шубникова (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Москва, Российская Федерация. 123182, Российская Федерация, г. Москва, пл. Акад. Курчатова, 1; 119333, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский проспект, 59
elenatereschenko@yandex.ru

ЯЦИШИНА Екатерина Борисовна — кандидат философских наук, начальник лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках, заместитель директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Российская Федерация. 123182, Российская Федерация, г. Москва, пл. Акад. Курчатова, 1
Yatsishina_EV@nrcki.ru

REFERENCES

1. Ryndina N.V., O periodizatsii drevneyshego metalloobrabatyvayushchego proizvodstva Yugo-Vostochnoy Yevropy (neolit — eneolit) [On periodization of the most ancient metal-working production in the South-East Europe (neolith — eneolith)], Bulletin of Moscow University. 8 (6) (1992) 62–75.
2. Selimkhanov I.R., Istoriko-khimicheskiye i analiticheskiye issledovaniya drevnikh predmetov iz mednykh splavov [Historical-chemical and analytical studies of ancient things made of copper alloys], Akad. nauk AzSSR. 93 (1960) 183–185.
3. Chernykh E.N., Drevnyaya metalloobrabotka na yugo-zapade SSSR [The ancient metal-working in the South-West of the USSR], Nauka, Moscow, 1976.
4. Saprykina I.A., Pelgunova L.A., Perspektivy issledovaniya arkheologicheskikh predmetov s pomoshchyu RFA-spektrometrii (na primere M4 Tornado, Bruker, Germaniya) [The prospects for research of archaeological objects using RF-spectrometry (Tornado, Bruker, Germany, as an example)], Fotography. Image. Document. (4 (4)) (2013) 80–87.
5. Hall E.T., Metcalf D.M., Methods of chemical and metallurgical investigations of ancient coinage, The Royal Numismatic Society. (8) (1972). 446.
6. Dillman P., Bellot-Gurlet L., Nenner I., Nanoscience and cultural heritage, Atlantis Press, France, 2016.
7. Vasilyev A.L., Kovalchuk M.V., Yatsishina E.B., Electron microscopy methods in studies of cultural heritage sites, Crystallography Reports. 61 (6) (2016) 845–885.
8. Giumlia-Mair A., Keall E., Stock S., Shugar A., Copper-based implements of a newly identified culture in Yemen, Journal of Cultural Heritage. 1 (1) (2000) 37–43.
9. Kosolapov A.I., Yestestvennonauchnyye metody v ekspertize proizvedeniy iskusstva [Natural-scientific methods in the expertise of works of art], The State Hermitage Publishing, St. Petersburg, 2010.
10. Jose-Yacamán M., Rendon L., Arenas J., Maya blue paint: an ancient nanostructured material, Science. 273 (5272) (1996) 223 – 225.
11. Pompa P., Martiradonna L., Della Torre A., et al., Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control, Nature



Nanotechnology. 1 (2006) 126–130.

12. **Williams D.B., Carter C.B.**, Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. US, Springer, 2009.

13. **Loboda A.Yu., Antipenko A.V., Kolobylyna N.N., et al.**, The technology of manufacturing details of horse equipment in the pre-Scythian time, Proc. of the Internat. Sci. Conf. “Bosporus Readings”, Iss. 19, Ed. by Zinko V.N., Zinko E.A., Simferopol, Kerch (2018) 268–274.

14. **Trifonov V.A., Shishlina N.I., Loboda A.Yu., et al.**, The production of thin-walled jointless gold beads from the Maikop culture megalithic tomb of the early bronze age at Tsarskaya in the North Caucasus: results of analytical and experimental research, Archaeometry. 61 (1) (2019) 117–130.

15. **Antipenko A.V., Kolobylyna N.N., Loboda A.U., et al.**, Investigations of the chemical composition of the metal finds from the Levadki necropolis, Crystallography Reports. 63 (4) (2018). 699–704.

16. **Loboda A.Yu., Tereschenko E.Yu., Antipenko A.V., et al.**, Local and integral techniques in metal compositional analysis of archeological objects with surface corrosion layers and small sample quantities, The Volga River Region Archaeology. (4 (26)) (2018) 203–221.

17. **Loboda A.Y., Kolobylyna N.N., Veligzhanin A.A., et al.**, Complex study of the spearhead

superficial crust from burial mound No. 1 near Novosvobodnaya village, Crystallography Reports. 63 (2) (2018) 295–301.

18. **Kolobylyna N.N., Greshnikov E.A., Vasilyev A.L., et al.**, Electron microscopy study of an Old Russian (XII century) encolpion cross with black inlay, Crystallography Reports. 62 (4) (2017) 529–536.

19. **Greshnikov E.A., Tereschenko E.Yu., Zaytseva I.E., et al.**, Drevnerusskiy krest-telnik iz selishcha Syvorotskoye-1 v Suzdalskom Opoliye (opyt kompleksnogo tekhnologicheskogo issledovaniya) [Old Russian cross-vest from Suvorotskoye-1 settlement in the Suzdal Opoliye (The experience of complex technological study), Transactions of the 5th (21) All-Russian Archeology Congress in Barnaul – Belokurikha. The collection of scientific papers in 3 volumes, Vol. 3 (2017) 23–27.

20. **Glazkov V.P., Kovalenko Ye.S., Murashev M.M., et al.**, Study of bronze statues “John the Baptist” and “Dancing Cupid” from the collections of the Pushkin State Museum, Crystallography Reports. 63 (4) (2018) 692–698.

21. **Loboda A.Y., Kolobylyna N.N., Tereshchenko E.Y., et al.**, Study of the gilding technology of the “Idol” from the 10th century mound “Chernaya Mogila” (“Black Grave”). Crystallography Reports. 63 (6) (2018) 1034–1042.

Received 28.06.2019, accepted 09.07.2019.

THE AUTHORS

PRESNIAKOVA Natalia N.

National Research Centre “Kurchatov Institute”

1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russian Federation
kolobylyna@gmail.com

VASILIEV Alexander L.

National Research Centre “Kurchatov Institute”,

Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences

1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russian Federation
59 Leninskiy Ave., Moscow, 119333, Russian Federation
a.vasiliev56@gmail.com

TERESCHENKO Elena Yu.

National Research Centre “Kurchatov Institute”,

Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences

1 Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russian Federation
59 Leninskiy Pr., Moscow, 119333, Russian Federation
elenatereschenko@yandex.ru

YATSISHINA Ekaterina B.

National Research Centre "Kurchatov Institute"

1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russian Federation

Yatsishina_EB@nrcki.ru