

УДК 543.423.1

ОПТИКО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В АРХЕОЛОГИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДРЕВНИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ**Колмыков Р.П., Созинов С.А.***Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, e-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru*

В работе приведен литературный обзор современного состояния в исследовании химического состава изделий на основе меди, полученных в ходе археологических раскопок. В первой части работы обсуждается методический аспект, связанный с выбранным методом для элементного анализа исследуемых объектов оптико-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП). Во второй части работы приводятся примеры применения ОЭС-ИСП для определения элементного состава археологических находок в России и за рубежом. Причем география описанных исследований охватывает огромные пространства от французского Лувра до сибирского музея «Археология, этнография и экология Сибири». На основании данных элементного анализа можно определить принадлежность изделий к определенному рудному источнику, а также сделать выводы о технологии металлургического производства. Обзор является ярким примером междисциплинарного сотрудничества, когда для решения поставленных учеными-археологами задач привлекаются методы аналитической химии, физико-химические методы анализа, реализовать которые могут ученые-химики.

Ключевые слова: эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма, ОЭС-ИСП, медь, бронза, археология

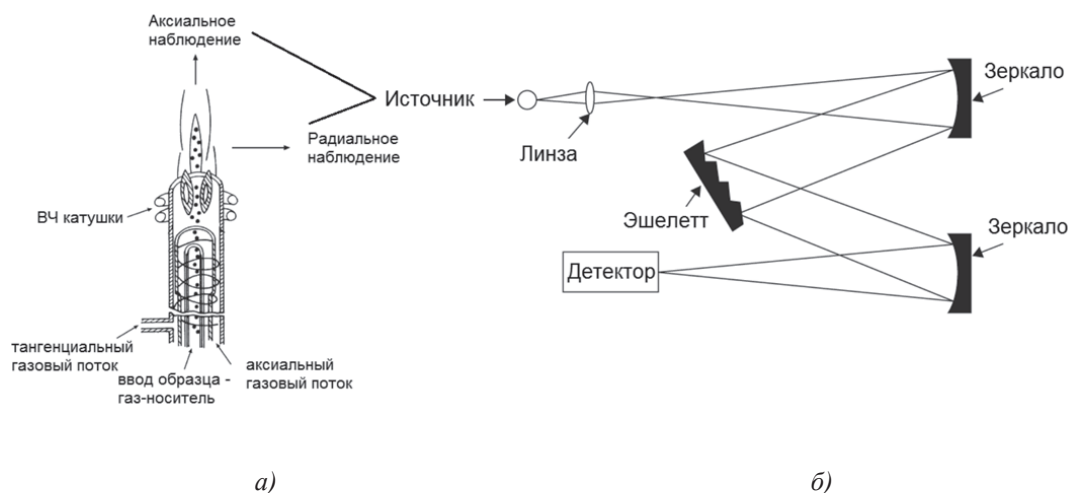
OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA IN ARCHAEOLOGY FOR ANALYSIS OF ANCIENT METAL BASED ON COPPER**Kolmykov R.P., Sozinov S.A.***Federal State Budget Scientific Institution the Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS, Kemerovo, e-mail: kolmykoff.roman@yandex.ru*

This paper is a literature review of the modern study of the chemical composition of copper-based products obtained by archaeological excavations. In the first part of the paper, the methodological aspect of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (OES-ICP, the chosen method for the elemental analysis of the investigation objects) is discussed. In the second part of the paper, the using examples are provided for ICP-OES determine of the elemental composition of archaeological finds in Russia and abroad. Moreover, the geography of the described investigations covers a huge area from the French Louvre Museum to the Siberian «Archaeology, Ethnography and Ecology of Siberia». Using the data of the elemental analysis the origin of finds can be determined to a specific source of the ore, as well as the conclusions about metallurgical production technology can be drawn. Overview is a prime example of interdisciplinary collaboration, when for solving the problems archaeologists use the methods of analytical chemistry, physical and chemical analysis techniques, which are realized by chemists.

Keywords: emission spectrometry, inductive coupled plasma, ICP-OES, copper, bronze, archaeology

Исторически сложилось, что одной из первейших задач аналитической химии в археологии было определение элементного состава металлических изделий для отнесения их к сырьевым источникам, соответственно, восстановления географии ремесла и торговли [13]. В таком случае на первый план выходит определение характерного состава рудного источника, а не искусственной лигатуры. Содержание таких характерных элементов может достигать нескольких процентов. Еще одной, не менее важной, целью археологии является установление технологического уровня исследуемого отрезка времени. В данном случае уже первостепенно определение искусственной лигатуры. Для эффективно-

го решения таких задач необходим метод прямого определения элементного состава, позволяющий проводить анализ в диапазоне концентраций от десятков процентов до следовых. Подавляющее большинство прикладных методов используют стандартное оборудование, которое хорошо описано в специальных изданиях, посвященных аналитической химии [8, 12, 16–18, 21, 31]. Авторы работы задались целью составления краткого и понятного для широкого круга читателей обзора применения одного из инструментальных методов аналитической химии, полностью удовлетворяющего обозначенным потребностям археологии, оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП).



а) Схема кварцевой горелки, используемой в спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [25];
б) Схема оптической части эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой [16]

Методический аспект

ОЭС-ИСП – экспрессный и универсальный метод для широких диапазонов концентраций определяемых элементов. Для некоторых элементов пределы обнаружения метода доходят до 10^{-7} вес. %. Более того, такие малые концентрации примесных элементов возможно определить с концентрациями основных компонентов одновременно.

В настоящее время существует целый ряд таких спектрометров: PlasmaQuant PQ9000 (Аналитик Йена, Германия), iCAP 7000 series (Термо Сайентифик, США), ICPE-9000 (Шимадзу, Япония), Optima 7300 (Перкин Элмер, США), ICP 720 (Вариан Медикал Системс, Канада), Agilent 5100 (Аджилент, США) и др.

Источником излучения для получения оптических спектров в таких приборах служит высокотемпературная плазма, температура которой достигает $8000\text{--}10000^\circ\text{C}$. Очевидно, что при таких высоких температурах любой нормальный материал будет быстро плавиться и испаряться, но с изобретением горелки со специальной конструкцией эта проблема была решена.

Типичная плазменная горелка состоит из трех концентрических кварцевых трубок, с медными катушками, обмотанными вокруг верхней части горелки снаружи (рисунок а). Газ аргон, образующий плазму, входит в горелку через центральную трубу. Гораздо больший объем аргона подается между внешней и внутренней трубкой, а также снаружи корпуса горелки для

эффективного охлаждения рабочего объема эмиссионного блока спектрометра. Плазма в горелке поднимается от кварцевой трубки тороидальным потоком охлаждающего газа. Нагревание поддерживается высокочастотным переменным током, проходящим через медные катушки вокруг факела. Под этим воздействием заряженные частицы в плазме совершают круговые движения по линиям магнитной индукции. Температура трения, вызванного этим движением в газе, составляет несколько тысяч градусов, что обеспечивает достаточную ионизацию плазмы.

Исследуемый образец впрыскивается в горячую плазму в виде раствора, переносимого потоком аргона, как правило, при помощи перистальтического насоса. При высоких температурах факела все соединения, как правило, полностью диссоциируют и переходят в возбужденное состояние, так что они сильно излучают характерные линии, которые затем разлагаются специальными оптическими диспергаторами (например, эшелетт). Регистрация спектров в современных спектрометрах происходит при помощи специальных полупроводниковых детекторов (рисунок б).

Таким образом, реализуется возможность одновременного определения 20 и более элементов в одном образце при одновременном измерении.

В настоящее время, благодаря своей конструкции, современные ИСП-спектрометры позволяют наблюдать аналитические сигналы определяемых элементов в широких оптических диапазонах. Например, iCAP 6500

предоставляет возможность работы в диапазоне длин волн от 166 до 847 нм. Ультрафиолетовый диапазон 166–375 нм имеет очень важное значение для количественного определения таких важных элементов, как фосфор и сера.

Возможность аксиального наблюдения плазмы, реализуемая в большинстве современных исследовательских ИСП-спектрометров, позволяет существенно снизить пределы обнаружений определяемых элементов. Таким образом, для определяемых в ходе анализа сплавов на медной основе железа, кобальта, никеля, золота, олова, сурьмы, мышьяка, кремния, фосфора пределы обнаружения достигают одной миллиардной весовой доли в растворе; для хрома, марганца, кадмия, серебра, цинка и алюминия – одной десятой миллиардной доли соответственно.

Залогом успешного аналитического определения элементного анализа является правильная пробоподготовка (полное вскрытие пробы). Существует несколько методов кислотного растворения металлических сплавов, базирующихся на использовании раствора царской водки (смеси соляной и азотной кислот), соляной или азотной кислоты по отдельности. Взгляды на проведение кислотного растворения у исследователей различны. Очевидно что, при растворении в соляной кислоте или в царской водке существует риск неполного перехода серебра в раствор. Однако исследователи в работе [13] показали, что при отклонении от традиционного соотношения азотной и соляной кислот в царской водке от 1:3 до 3:5 соответственно можно получить стабильный аналитический сигнал, удовлетворительный для определения содержания серебра в растворе. Также для увеличения растворимости определяемых компонентов возможно добавление комплексообразователей в раствор пробы. В работах [6, 7] в качестве кислотного растворителя использовался раствор азотной кислоты, удовлетворяющий определению небольших концентраций серебра и золота на уровне сотых-тысячных весовых долей процента в исследуемом материале. Были получены удовлетворительные результаты.

Существенных матричных эффектов при работе с растворами проб в диапазоне концентрации меди от 20 до 200 мг/л не наблюдали ни в работе [13], ни в работах [6, 7].

Стабильность градуировочных характеристик определяет точность проведения количественного анализа. Для того чтобы уве-

личить краткосрочную точность, которая существенно зависит от самого исследователя образца, используют введение в раствор анализируемой пробы внутренний стандарт, как правило, это ионы скандия (индия), очень редко встречающихся элементов в земной коре. Долгосрочная прецизионность, влияние на которую оказывает инструментальный дрейф, проверяется при помощи стандартного раствора с известными концентрациями определяемых элементов. В обычной аналитической практике, если дрейф определяемого аналитического сигнала превышает 5%, анализ останавливается и выполняется новая калибровка. Однако при использовании современного оборудования такое событие в лаборатории настоящая редкость.

При приготовлении стандартных образцов для увеличения качества анализа учитывается приблизительное соотношение определяемых компонентов в исследуемых образцах. Таким образом, из государственных стандартных образцов (ГСО) и аттестованных мультиэлементных смесей (МЭС) готовятся растворы для калибровки спектрометра приблизительно схожие по составу с аналитическими пробами. В экспериментах используется особо чистая вода, прошедшая многоступенчатую систему очистки, и реактивы аналитической чистоты (например, марки «ОСЧ» для стран СНГ, A.C.S. для США).

Практический аспект – применение в археологии

Описанные преимущества метода сделали его применение в археологии очевидным, что подтверждает обзор мировой и отечественной периодической литературы. Например, в работе [19] изучался химический состав древних монет. В работе [20] проводится исследование медных и бронзовых изделий широкого диапазона времени от раннего бронзового века до средних бронзовых веков побережья Йемена и Эфиопии. Объекты исследования выполнены из чистой меди, мышьяковой и оловянной бронзы. Исследование проведено с использованием различных физико-химических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионный анализ (ЭДС), ОЭС ИСП.

Работа [22] посвящена обзору по исследованию римских бронзовых артефактов в том числе и методом оптико-эмиссионной спектроскопии. В работах [13, 20, 24] также исследуются различные историче-

ские артефакты, изготовленные из сплавов на медной основе.

В работе [24] исследовался элементный состав (Cu, Pb, Sn, Fe, Ni, Ag, Sb, As, Cr, Co, Au, Mn, Zn, Mo, Bi, Cd, V) коллекции монет, изготовленных в провинциях Римской Империи. В результате проведенных исследований монеты были разделены на 2 группы по материалу, из которого они изготовлены: чистая оловянная бронза (87 вес. % меди, 10 вес. % олова, 0,2 вес. % свинца) и свинцово-оловянная бронза (78 вес. % меди, 10 вес. % олова, 11 вес. % свинца).

В работе [29] проводилось исследование химического состава оружейных изделий, принадлежащих иудейским легионам Римской Империи, который сравнивался с типичными составами бронзового оружия Европы первого века нашей эры. В исследовании определялись 14 компонентов, из которых состояли медные сплавы (сера, олово, мышьяк, цинк, сурьма, свинец, кадмий, кобальт, никель, золото, марганец, железо, серебро и медь). Висмут и фосфор не определялись. Результаты исследований позволили заключить, что состав исследованных оружейных изделий не отличался существенным образом от составов, характерных для европейской части Римской империи. Латунные изделия содержали большие количества цинка (до 25 вес. %) и совсем небольшие олова и свинца, что указывает на использование смитсонита (цинковый шпат, $ZnCO_3$) при производстве сплава. Еще одним доказательством этого являются следовые количества марганца и железа, также определенных в оружейных изделиях европейской зоны. Средний Восток не имеет месторождений смитсонита. На данной территории существуют месторождения сфалерита, который имеет уже другой примесный состав (кадмий, железо). Соответственно, это является доказательством того, что оружие иудейских отрядов Римской Империи было произведено в мастерских Европы, поэтому и составы изделий, датированных первым веком нашей эры, не отличаются. Оружие, изготовленное из бронз, по химическому составу содержит большое количество олова (до 11 вес. %).

В работе [32] проводится исследование бронзовых изделий от средних веков до нашего времени, представляющих художественную ценность. А в работе [23] описывается применение методов математической статистики в археологии для обработки результатов элементного анализа, полученных при помощи ОЭС-ИСП. Ко-

личественно определено содержание меди и сопутствующих элементов (As, Ag, Bi, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn) в бронзовых слитках бронзового века, найденных на территории Словении. Такие слитки использовались в качестве полупродукта для производства военных и бытовых изделий. В работе произвели многомерную оценку полученных данных методом принципиального компонентного анализа. Выяснили, что эти слитки представляют собой сплавы меди с железом и мышьяком, содержащие в меньшем количестве никель и сурьму. Далее, на базе результатов многомерного анализа, были выдвинуты предположения о технологических процессах, проводимых при получении этих слитков. А также было показано, что нет никаких принципиальных различий между составом таких слитков, найденных в разных точках Словении.

Содержание примесей в меди колебалось от 0,28% до более 19%. Назревал существенный вопрос: естественный ли это состав или же изделия намеренно очищены. Чтобы ответить на него, в работе сфокусировали внимание на содержании железа, которое является своеобразным маркером обработки медной руды [15].

На основании анализа медного сырья и древних методов его обработки было произведено моделирование элементного состава медных изделий. Было найдено, что низкое содержание железа (несколько десятых долей процента и ниже) в медных изделиях соответствует использованию для производства этих изделий оксидов меди [14, 26].

С другой стороны, содержание железа в сульфидных рудах меди, им богатых, может быть уменьшено до нескольких десятых процента многостадийным процессом очистки сырья.

Далее при помощи металлографического анализа [28] двух слитков (одного с высоким содержанием примесей, другого – с минимальным) было установлено, что они изготовлены из сульфидной руды. Таким образом, было установлено, что в древности существовал сложный многостадийный способ очистки меди.

В работе [27] был исследован химический состав слитков из одиннадцати захоронений в Словении и одного в Австрии начиная с позднего бронзового века с помощью метода ОЭС-ИСП. В 112 плосковыпуклых медных слитках обнаружены низкие концентрации (не более 2%) мышьяка (основная примесь), сурьмы, никеля. При исследовании образцов, принадлежащих

к другому временному интервалу (11–10 вв. до н.э.), общие количества As, Sb (основная примесь), Ni, Co колебались в интервале 0,5–70%. Исходя из определенных содержаний этих элементов был сделан вывод о том, что в 11–10 вв. до н.э. для выплавки меди использовались блеклорудные отложения, в то время как в более ранний период использовался халькопирит (CuFeS_2). Оба типа характерны для восточных месторождений альпийской руды.

В Сибирском федеральном округе России также ведутся исследования поселений древних жителей территории. Сотрудники Лаборатории археологии Института экологии человека и Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии провели исследование древней металлообработки и металлургического производства [30]. Например, за период 2009–2014 гг. создан банк данных элементного состава сплавов на медной основе, состоящий более чем из 270 результатов анализа бронз (разными методами) [5].

Работа [11] посвящена исследованию бронзолитейной площадки на поселении ирменской культуры Медынино-1 в Кузнецкой котловине, работа [9] – исследованию поселения Исток, работа [2] – исследованию могильников Журавлево-1 и Ваганово-2, а работа [10] – исследованию бронзовых артефактов Северного Приангарья.

В работах [6, 7] представлена методика элементного анализа бронзовых изделий с широко варьируемым составом. Построение методики было основано на ряде опубликованных работ и нормативных документов, например [1, 3, 4].

В работе [30] представлены результаты анализа артефактов, найденных в курганных могильниках Алчедат I и Некрасово II. В результате исследований выделено несколько групп металлических изделий в зависимости от материала изготовления: «чистая» медь, мышьяковая бронза, оловянная бронза, оловянисто-мышьяковая бронза, оловянисто-свинцовая бронза, оловянисто-мышьяковисто-свинцовая бронза. Наибольший процент медных изделий фиксируется для металла Алчедата I (42%), наименьший – в Некрасово II (3%). Оловянистая бронза – основной тип сплава для материалов Некрасово II, но меньше всего предметов из оловянной бронзы в числе погребального инвентаря Алчедата I (25%). Группа оловянисто-мышьяковых бронз представлена в наибольшей степени в материалах Алчедата I (19%), оловянисто-свинцовистые

бронзы встречены в коллекциях Некрасово II, как и многокомпонентный сплав меди с оловом, мышьяком и свинцом.

Как отмечено в работе, некоторые данные противоречат имеющимся в историографии представлениям о тагарской металлургии, что позволяет наметить определенные проблемы исследования марийского металла, решение которых позволит приблизиться к более глубокому пониманию тагарской культуры и получить актуальные данные для сопоставления с металлом скифского времени сопредельных территорий.

Заключение

Данный обзор показывает, что работа в области исследования элементного состава медных археологических находок актуальна как минимум по двум причинам: исторической (определение рудного источника и технологии производства) и аналитико-методической. Последняя причина заключается в исследовании бронзовых артефактов, отличных по составу от традиционных современных сплавов на медной основе. Из обзора ясно, что в качестве легирующих добавок к меди добавлялись: сурьма, мышьяк, олово, свинец, цинк и даже золото и серебро. Такой широкий спектр лигатур требует тщательной проработки для определения содержания микропримесей в этих сплавах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-06-02325А.

Список литературы

1. Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А., Арак М.Н., Шихарева Н.П. Анализ катодной меди на спектрометрах серии iCAP 6000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – № 3. Т. 77. – С. 11–13.
2. Герман П.В., Савельева А.С. Новые данные о бронзах Северного Приангарья. III археологический конгресс. Екатеринбург; Ханты-Мансийск: ИздатНаукаСервис, 2010. – С. 81–82.
3. ГОСТ 31382–2009. Медь. Методы анализа. – М.: Стандартинформ, 2010. – 90 с.
4. Избаш О.А., Байрачная О.В., Кобелевская Т.В. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа бронз и сплавов на основе алюминия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. – 2007. – Т. 73. – С. 95–100.
5. Ковтун И.В. Основные научные результаты лаборатории археологии ИЭЧ СО РАН (2004–2014 гг.). Материалы научной сессии ИЭЧ СО РАН 2014 года. – Кемерово: Изд-во ИЭЧ СО РАН, 2014. – Вып. 6. – С. 76–82.
6. Колмыков Р.П. Оптико-эмиссионный спектральный анализ бронзовых артефактов Кемеровской области // Вестник Кемеровского государственного университета. – 015. – 2(62). Т. 5. – С. 165–168.
7. Колмыков Р.П. Оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в исследовании артефактов бронзовой эпохи Кемеровской области // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. № 6. – С. 158–161.

8. Отто М. Современные методы аналитической химии. – Москва: Техносфера, 2008. – 544 с.
9. Савельева А.С. Металл поселения Исток в Кузнецкой котловине: результаты рентгенофлуоресцентного анализа // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: История, филология. 2010. Т. 9. Вып. 5: Археология и этнография. С. 56–62.
10. Савельева А.С., Герман П.В. Металл ирменской культуры Кузнецкой котловины (по материалам могильников Журавлево-1 и Ваганово-2) // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – Кемерово, 2014. – Вып. 4. – С. 133–139.
11. Соколов П.Г., Савельева А.С., Фрибус А.В. Бронзолитейная площадка на поселении ирменской культуры Медынино-1 в Кузнецкой котловине (предварительное сообщение). Роль естественнонаучных методов в археологических исследованиях. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – С. 321–324.
12. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – Москва: Техносфера, 2007. – 368 с.
13. Bourgarit D., Mille B. The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission spectrometry: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater. *Meas. Sci. Technol.* 2003. – vol. 14. – P. 1538.
14. Bourgarit D. Chalcolithic copper smelting. *Crucible*, 2007. – vol. 12. – p. 33.
15. Craddock P.T., Meeks N.D. Iron in ancient copper. *Archaeometry*, 1987. – vol. 29, no 2. – P. 187–204.
16. Dean J. R. Practical inductively coupled plasma spectroscopy. – John Wiley & Sons, 2005. – 184 p.
17. Ebdon L., Evans E. H. An introduction to analytical atomic spectrometry. – John Wiley & Sons, 1998. – 193 p.
18. Ewing G.W. Instrumental methods of chemical analysis. – McGraw-Hill, 1985. – 538 p.
19. Fierascu R.C., Dumitriu I., Ion M.L., Catangiu A., Ion R.M.: Surface and Analytical Techniques Study of Romanian Coins. *European Journal of Science and Theology*, 2009. – vol. 5 (1). – P. 17–28.
20. Giumlia-Mair A., Keall E. J., Shugar A.N., Stock S. Investigation of a Copper-based Hoard from the Megalithic Site of al-Midamman, Yemen. *Interdisciplinary Approach Journal of Archaeological Science*, 2002. – vol. 29. – P. 195.
21. Hill S.J. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications. – John Wiley & Sons, 2008. – 427 p.
22. Ion R.M., Boros D., Ion M.L., Dumitriu I., Fierascu R.C., Radovici C., Florea G., Bercu C. Combined Spectral Analysis (EDXRF, ICP-AES, XRD, FTIR) for Characterization of Bronze Roman Mirror. *Metalurgia International*, 2008. – vol. 13 (5). – P. 61–65.
23. Klemenc S., Budič B., Zupan J. Statistical evaluation of data obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for archaeological copper ingots. *Analytica Chimica Acta*, 1999. – vol. 389. – P. 141–150.
24. Lonnqvist K.K.A. A Second Investigation into the Chemical Composition of the Roman Provincial (Procuratorial) Coinage of Judaea, AD 6–66*. *Archaeometry*, 2003. – vol. 45. – P. 45.
25. Pollard A.M., Heron C. *Archaeological chemistry*. – Royal Society of Chemistry, 2008. – 438 p.
26. Merkel J.F. Summary of experimental results for Late Bronze Age copper smelting and refining. *Masca Journal Philadelphia, Pa*, 1983. – vol. 2, no 6. – P. 173–178.
27. Orel N.T., Drglin T. ICP-AES comparative study of some Late Bronze Age hoards: Evidence for low impurity bronzes in the Eastern Alps. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005. – vol. 239, no 1, P. 44–50.
28. Paulin A., Smolej A. O tehnologiji pridobivanja bakra v evropi v bronasti dobi. 1. Del: Arheoloska odkritja in preiskava vzorcev bakra. *Rudarsko-metalurški zbornik*, 1993. – vol. 40, no. 1–2. – pp. 203–219.
29. Ponting M., Segal I. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analyses of Roman military copper-alloy artefacts from the excavations at Masada, Israel. *Archaeometry*, 1998. – vol. 40. – p. 109.
30. Saveleva A.S., German P.V., Kolmykov R.P., Bobrova L.Yu. Metal of the Tagar culture (copper based alloys from sites of the Mariinsk forest-steppe) *Ancient Metallurgy of the Sayan-Altai and East Asia*. Vol. 1. Abakan – Ehime: Ehime University Press, 2015. – P. 61–64.
31. Thompson M. *Handbook of inductively coupled plasma spectrometry*. – Springer Science & Business Media, 2012. – 288 p.
32. Young M.L., Schnepf S., Casadio F., Lins A., Meighan M., Lambert J.B., Dunand D.C. Matisse to Picasso: a compositional study of modern bronze sculptures. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. – vol. 395. – P. 171–184.