

Прогресс рентгеновских методов анализа

Д.т.н. А.Г. Ревенко, председатель Комиссии по рентгеновским методам анализа ИСХ РАН, заведующий Аналитическим центром Института земной коры СО РАН, г. Иркутск

Доклад на 31 Годичной сессии Научного совета РАН по аналитической химии (Звенигород, 13 ноября 2006 г.)

Комментарий к презентации

Области применения рентгеновских лучей

1. Использование в медицине (диагностика и терапия, томография)
2. Рентгеноструктурный анализ
3. Рентгеновская дефектоскопия
4. Рентгеновская микроскопия
5. Рентгеноспектральный анализ
6. Рентгеновская астрономия

Варианты рентгеноспектрального анализа (РСА):

- Рентгеновский электронно-зондовый микроанализ (ЕРМА)
- Вариант РСА с протонным возбуждением (PIXE)
- Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

В сообщении рассмотрено состояние рентгенофлуоресцентного анализа и его вариантов:

- Традиционный вариант РФА с дисперсией по длинам волн,
- Вариант РФА с полным внешним отражением рентгеновского излучения (ТХRF),
- Энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРФА),
- РФА с использованием для возбуждения флуоресценции исследуемого образца синхротронного излучения (СИРФА),
- РФА с использованием капиллярной оптики (μ -РФА).

Современное состояние рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) характеризуется следующими тенденциями:

- уровень развития теории возбуждения рентгеновского излучения сделал возможным вычисление с высокой точностью величин относительных интенсивностей рентгеновской флуоресценции для однородных образцов

сложного химического состава;

- значительное расширение областей применения РФА, резкое увеличение количества рентгеноспектральных установок и улучшение их характеристик;
- более эффективное применение современных ЭВМ в РФА;
- существенное увеличение областей применения полупроводниковых детекторов;
- разработка и использование установок на основе полного внешнего отражения рентгеновского излучения;
- возможности использования синхротронного излучения для возбуждения рентгеновской флуоресценции;
- практическое применение капиллярных волноводов.

Воспользуемся данными из обзора коллег J. Injuk и R. Van Grieken [1]. Эти авторы подготовили обзор на основе рефератов из “Chemical Abstracts” за период 1991-2000 гг. На рисунке (3-й слайд) показана динамика изменения общего количества публикаций по РСА с 1970 по 2000 г. На следующем рисунке приведены данные по публикациям, связанным с РФА за период с 1990 по 2000 г. (рис. 1 Комментария).

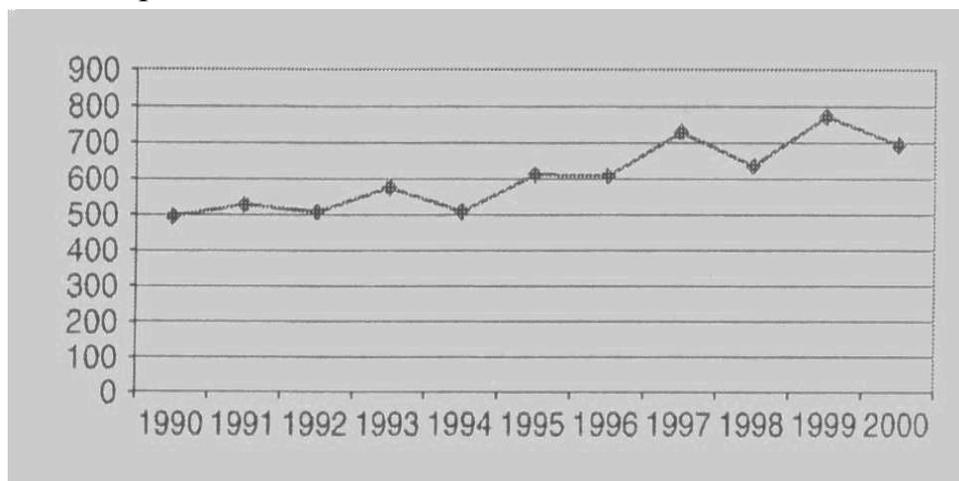


Рис. 1. Количество публикаций, связанных с РФА за период с 1990 по 2000 г.

Основные выводы по этим диаграммам:

- Ежегодное количество публикаций по РСА превысило 5000.
- Только по РФА в год 700-800 публикаций.

КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ МИКРОСПЕКТРОМЕТРОВ

На следующих слайдах (4-7-й) представлены компоненты для рентгеновских микро-спектрометров, для которых отмечен существенный прогресс в последние годы. Более подробную информацию о капиллярных рентгеновских волно-

водах можно найти в следующих публикациях [2-8].

Сконструирован ряд моделей спектрометров, в которых капиллярные линзы и полулинзы используются в качестве коллимирующих систем [2]. На слайде № 5 показан вариант использования линз, который предоставляет уникальную возможность получения изображения в трёх направлениях. Первая линза фокусирует излучение от источника на образец; фокус второй линзы совмещён с фокусом первой. Вторая линза обычно “воспринимает” только излучение, исходящее из фокусного пятна первой линзы. Изображение в трёх направлениях получается при перемещении образца вдоль трёх направлений. Эта возможность важна для электроники, при анализе картин, ювелирных изделий и т.д. Применение поликапиллярных линз очень важно в случае непосредственного определения рентгенофлуоресцентным методом некоторых элементов в костях и тканях человека.

В табл. 1 представлена информация, показывающая существенное улучшение параметров капиллярной оптики с 1985 по 2001 гг. [4].

Таблица 1

Изменение параметров капиллярной оптики с 1985 по 2001 гг.

Параметр	1985	2001	Фактор
Размер канала	~1 мм	суб-микроны	$>10^3$
Длина линзы (см)	100	~1	$\sim 10^2$
Число каналов	100-1000	>106	$>10^3$
Диаметр линзы (см)	~10	0.1	$\sim 10^3$
Минимальное фокусное расстояние (см)	~5	0.1	~ 50
Размер фокусного пятна (мкм)	~ 5000	~3	$>10^3$

Для микро-спектрометров потребовались маломощные рентгеновские трубки с острым фокусом (слайд 6). Разработаны новые модели высокоэффективных полупроводниковых детекторов, не требующих применения жидкого азота: Si-PIN детекторы и SDD кремний-дрейфовые детекторы (слайд 7).

Для последнего периода характерно существенное продвижение РФА с использованием для возбуждения флуоресценции исследуемого образца синхротронного излучения (СИРФА). На следующем слайде (№ 8) представлена диаграмма, показывающая рост яркости синхротронных рентгеновских источников

[9]. Она впечатляет. Переход от источников 2-го поколения к третьему обеспечил рост интенсивности излучения на 5 порядков. В целом же переход от мощных рентгеновских трубок с вращающимся анодом к синхротронным источникам излучения третьего поколения позволил увеличить интенсивность первичного излучения более чем на 10 порядков.

М. Watanabe и др. [10] написали главу о СИРФА в информативной свежей книге, 2004 года, подготовленной группой авторов под редакцией К. Tsuji и др. (Рецензию на эту книгу см. в [11]). Они представили информацию об основных характеристиках 63 синхротронных источников излучения из 22 стран (построенных, строящихся и запроектированных), в том числе в Японии - 11, США - 10, в России и Германии по 6, во Франции 4. Примерно половина текста этого раздела выделена для изложения характеристик синхротронных источников третьего поколения, вторая половина отведена для описания возможностей проектируемых источников четвертого поколения. Специалисты надеются на успешное решение и этой технической задачи. На слайде 9 представлена **ГЕОГРАФИЯ СИНХРОТРОННЫХ ИСТОЧНИКОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**, а на слайде 10 показана динамика роста числа ежегодных публикаций по СИРФА [1]. Последние годы стабильно в год более 250-300 статей! Попутно отметим, что вклад российских авторов в этот процесс сравнительно небольшой (2-3 %) [6,8]. Это отражает состояние материальной базы в России за последние 10-15 лет. Тем не менее, при обсуждении современного состояния СИРФА необходимо упомянуть ряд исследовательских групп, занимающихся многослойными отражателями, параболическими линзами, *graded crystals*, суперзеркалами. Это работы, выполненные в последние годы с участием А. Виноградова и И. Кожевникова (Физический институт им. Лебедева, Москва), Н. Салащенко (Институт физики микроструктур, Н. Новгород), В. Аристова (Институт технологии микроэлектроники РАН, Черноголовка), А. Снигирева, В. Протопопова (Институт физики и технологии, Москва) и др.

В настоящее время специалисты выделяют уже четыре поколения рентгеновских линз [12]. С. Дабагов отмечает, что усилиями большого числа исследователей “за последние 15 лет рентгеновская капиллярная оптика из очень красивой и простой идеи выросла в самостоятельное, интенсивно исследуемое направление в оптике“. Развитие рентгеновской аппаратуры, основанной на использовании специальных оптических элементов, позволяющих фокусировать рентгеновское излучение на относительно небольшие участки исследуемых образцов, расширяет возможности РФА. Несколько исследовательских групп и

коммерческих фирм, выпускающих аналитическое оборудование, использовали комбинации маломощных рентгеновских трубок и фокусирующих капиллярных линз и разработали конструкции рентгеновских спектрометров различного назначения. В докладе рассмотрены характеристики некоторых из предложенных моделей спектрометров, выпускаемых серийно (слайды 11-15).

Спектрометр “Фокус-М” (слайд 11) разработан в Институте рентгеновской оптики (ИРО, г. Москва) А. Щербаковым и др. [13-15]. Он снабжён рентгеновской трубкой с Мо-анодом мощностью до 50 Вт и поликапиллярной линзой с размерами фокусного пятна от 50 до 300 микрон. Исследуемый участок выбирается с помощью оптического микроскопа, образец может перемещаться в 3-х направлениях, минимальное расстояние между пробой и детектором 10 мм. В Третьяковской галерее с использованием этого микро-спектрометра исследовали икону А. Рублёва “Троица” и ряд картин художников русского авангарда, в частности Шагала, Удальцова и др. [15]. Этот же спектрометр использовали А. Esposito и др. [16] из Национальной лаборатории Фраскати (Италия) для исследования античных изделий из терракоты и другой керамики. Возможности прототипа этого прибора при изучении материалов культурного наследия обсуждены D. Benedetti и др. [17]. Они в частности анализировали образцы из стен античного подземного накопителя воды и фрагменты фресок из “Palazzo Maggi” Pompiano.

На слайде 15 представлен общий вид мобильного микро-РФА спектрометра ARTAX, предназначенного для исследования предметов искусства и археологии (фирма Bruker AXS) [18-22]. Он оснащён поликапиллярной линзой, обеспечивающей размер пучка 75-100 мкм. Особенность конструкции заключается в том, что его измерительный блок можно помещать непосредственно перед или над объектом, что позволяет проводить измерение образцов неограниченного размера или сложной геометрии (к примеру, картины, вазы, скульптуры). Спектрометр ARTAX в настоящее время работает в нескольких десятках музеев и в университетах (в частности, это Национальная галерея искусств, Вашингтон, Британский музей, Национальный музей в Сеуле, Финская национальная галерея, Королевский институт культурного наследия в Брюсселе, а также Эрмитаж в С.-Петербурге и МГУ, Москва). С помощью данного прибора уже выполнен ряд интересных исследований:

1. Изучение рукописей Баха, Гёте «Фауст», Моцарта «Золотая флейта» по “отпечаткам” спектров и сопоставлению их хронологического порядка.

2. В целях реставрации был проведён анализ различных областей картины Пьеро ди Козимо «Святое семейство» из Дрезденской галереи и определены пигменты, использованные в оттенках голубого и синего, красного, коричневого и телесного цветов.

3. Исследование Гёттингенского алтаря францисканской церкви, датированного 1424 годом (музей земли Нижняя Саксония, г. Ганновер). Двустворчатый триптих является самым большим в мире расписанным алтарем из всех представленных в музеях. Основной задачей данной работы было изучить тончайшие металлические листы, которые широко используются в качестве высокохудожественной техники оформления. С помощью РФ анализа были определены так называемое древнее зелёное золото (30% Cu), чистое серебро и сусальное золото (лист золота, сплавленный с листом серебра).

Несколько примеров микро-РФА спектрометров, основанных на применении для возбуждения флуоресценции синхротронного излучения описаны в [8].

Применение РСА для исследования материалов культурного наследия

Наша страна – Россия обладает богатым культурным наследием. Оно включает как сравнительно крупные объекты, например, здания, памятники, так и объекты относительно малых размеров, в том числе осколки изделий из стекла и керамики, украшения, монеты и др. Всё это – фундамент настоящего и будущего нашей культуры. Нет необходимости останавливаться на этом подробно. Известные события, связанные с хищениями предметов культурного наследия из Эрмитажа, послужили дополнительным стимулом при подготовке доклада по этой проблеме для международной конференции по рентгеновскому анализу, посвящённой 30-летию применения РФА в Монголии (Улан-Батор, сентябрь 2006 г.) [23] и для включения части этого материала в настоящий доклад.

Специалисты отмечают, что даже в западноевропейских странах разрушение материальных объектов культурного наследия происходит быстрее, чем их реставрация, консервация и изучение. Причин этому много. Это и необходимость больших финансовых расходов, и неблагоприятные изменения в состоянии окружающей среды, войны и стихийные бедствия, наконец, недопонимание и простое небрежение. При решении задач, связанных с сохранением объектов культурного наследия, требуется выполнение на постоянной основе большого объёма аналитических исследований, целью которых является (слайд 17):

- Определение химического состава;

- Выяснение времени и места создания изделия и установление авторства;
- Подтверждение подлинности отдельных объектов;
- Диагностические исследования материала таких объектов перед консервацией или выбором материалов при реставрации.

Работа аналитика при исследовании рассматриваемых материалов похожа на работу криминалиста. В обоих случаях приходится восстанавливать картину того, что и как происходило по мельчайшим крупичкам сохранившегося материала. Добытый материал желательно сохранить. Очевидно, не зря известный специалист по РФА Ph. Potts в своих ежегодных обзорах в одном разделе рассматривает применение РФА в археологии и криминалистике [24-29].

В ряде работ сформулированы требования, которым должен соответствовать метод для исследования материалов или объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность [30-32] (слайд 18):

- 1. недеструктивность**, т.е. метод должен обеспечивать физическую целостность материала или объекта. Очень часто ценные объекты желательно исследовать таким образом, чтобы не осталось ни малейших видимых нарушений; обычно при этом исключается отбор пробы или же эта операция сводится к минимуму.
- 2. экспрессность и производительность**, с тем чтобы можно было исследовать большое число аналогичных объектов или же для одного объекта получить данные для большого числа точек на его поверхности; это качество особенно ценно, так как оно открывает возможность различать среди общих трендов в данных особенные объекты и группы точек;
- 3. универсальность**, чтобы с помощью одной установки можно было бы исследовать большинство материалов и объектов разнообразной формы и размеров с минимальной предварительной обработкой;
- 4. гибкость**, или возможность с одной аппаратурой получать информацию о среднем химическом составе, плюс к этому локальную информацию для небольших участков (например, миллиметровых или микронных размеров) в случае неоднородных материалов;
- 5. чувствительность**, классификация объектов и другие типы исследований их происхождения могли быть выполнены не только по информации для основных элементов, но и также для следовых элементов;

б. многоэлементность, так чтобы в результате одного измерения одновременно получать информацию по большинству элементов и, что более важно, и по тем элементам, которые ранее не предполагалось исследовать.

Потенциальные возможности рентгеноспектрального метода анализа (РСА) и усилия большого числа исследователей обеспечили ему широкое применение при исследовании рассматриваемых объектов. В литературе можно найти примеры применения РСА и его варианта - РФА для исследования таких художественных объектов, как иконы, фрески, картины маслом и акварели, картины на дереве, стекле, полотне, бумаге и т.д., разнообразная посуда, украшения, орудия труда, монеты и др. При этом исследовались следующие материалы: кожа, ткани, бумага, дерево, краски и сопутствующие материалы, различные изделия из стекла и керамики, сплавы металлов на основе железа, меди, серебра, золота, строительные материалы различного происхождения (слайд 19).

Исследования картин и пигментов

Набор неорганических пигментов представлен различными типами с хорошо известным химическим составом. В ряде работ можно найти таблицы с информацией о цветовой окраске отдельных соединений. Для неорганических пигментов характерны стабильность при воздействии температур, климата и света. Для аналитиков важно, что каждый из неорганических пигментов состоит из одного или нескольких ключевых элементов. Если результаты анализа фиксируют наличие в красочном слое таких элементов в требуемых пропорциях, то это позволяет идентифицировать соответствующий пигмент. Кроме этого содержания примесных элементов могут дать информацию о происхождении и о технологии производства специфических красителей. Так как хронология появления и использования большинства пигментов хорошо известна, то в некоторых случаях можно определять примерные даты создания окрашенных исторических объектов. Вследствие ряда обстоятельств отдельные пигменты появляются в палитре художников после определённого времени, а другие исчезают до этого времени, и это даёт возможность различать оригинальные материалы, реставрированные части или подделки.

Слайды 20-23 иллюстрируют применение микро-РФА спектрометров, основанных на возбуждении флуоресценции синхротронным излучением.

При проведении идентификации пигментов с помощью РФА или ЕРМА возникает ряд проблем. Первая трудность заключается в том, что многие пигменты имеют в своём составе одинаковые ключевые элементы, например, присутствие Sb может означать, что это сурьма белая или оттенок жёлтого (Naples Yellow), а регистрация Cu может рассматриваться как вариант зелёных или голубых пигментов. Поэтому наблюдение в рентгеновском спектре линий конкретного элемента не всегда даёт однозначную информацию о наличии конкретного пигмента. Особенно в случае Cu-содержащих зелёных или Fe-содержащих жёлто-коричневых красок результаты исследования с помощью РФА получаются неспецифичными. Вторая трудность заключается в том, что красочный слой на исследуемом образце во многих случаях состоит из нескольких (более чем из одного) пигментных слоёв. Это, например, лак, основа или подложка, на которые нанесены пигменты слой за слоем. Поперечное сечение слоёв краски полихромной скульптуры XVI-века [33], представленное на слайде 24, иллюстрирует эту проблему. Компоненты каждого из слоёв будут влиять на регистрируемый спектр.

Представленный на слайде 25 спектр иллюстрирует, как микро-РФА установка может быть полезной при разграничении между оригинальными и реставрированными участками, окрашенными одним цветом, если первоначальные пигменты существенно отличаются по химическому составу от использованных в более поздний период пигментов. Исследование участков, отмеченных на картине Р. Thus цифрами 1-4, с помощью микро-РФА спектрометра показало следующее. На участке 1 отмечено наличие Fe и Pb, но не Co и Cu, что подтверждает использование индиго (органического пигмента); участок 2 содержит Fe, Hg, Sr, Pb (киноварь); участок 3 - Ca, Mn, Zn, Pb (умбра) и участок 4 содержит Ca, Mn, Fe, Zn, Pb (умбра). На рисунке сопоставлены рентгеновские спектры двух смежных участков, выбранных вблизи участка 1. Участок, на котором выполнялись реставрационные работы (подновление), явно отличается от участка с оригинальными красками 17-го века наличием Ti, Cr и Co.

На следующем слайде (№ 26) показана рентгеновская установка для исследования химического состава крупных фрагментов объектов культурного наследия. Общий вид рентгеновской установки X-Art, основанной на применении капиллярной линзы Кумахова, представлен на слайде 27 [34]. Эта установка успешно использовалась при атрибуции ряда работ художников русского авангарда в Третьяковской галерее. На слайде 28 показана ещё один вариант рент-

геновской установки, использованной при измерениях бронзовых изделий этрусков из Археологического музея Флоренции.

Исследования керамики

Термин “**керамика**” произошёл от греч. *keramos* – глина (*keramike* – гончарное искусство). В настоящее время керамика – это изделия и материалы, полученные спеканием глин и их смесей с минеральными добавками или неорганическими соединениями. По структуре обычно различают грубую керамику (кирпич и др.), тонкую с однородной мелкозернистой структурой (например, фарфор), пористую (фаянс, терракота, майолика и др.) и высокопористую (теплоизоляционные керамические материалы). По применению керамика подразделяется на строительную (кирпич, черепица, облицовочная плитка), бытовую (посуда, художественные изделия, умывальники) и огнеупоры

Yu и Miao [35] использовали ЭДРФА для исследования поверхности 66 образцов китайского фарфора на 13 элементов. Это следующие элементы: Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Rb, Sr, Y и Zr. В предложенной авторами методике на этапе приготовления излучателя поверхности исследуемых объектов очищались от любых потенциальных загрязнителей. Как правило, с этой целью применялся спирт. Непосредственно после очистки поверхности исследуемый объект помещался в держатель образца спектрометра. Вид спектров для образца фарфора представлен на слайде 29. Анализ основных компонентов по полученным в этой работе данным был предпринят для того, чтобы оценить кластерные характеристики и дискриминантный анализ использовался для распознавания времени и происхождения фарфора. Эти же авторы [36] использовали ЭДРФА при определении содержаний Mn и Co в белом и голубом фарфоре, так как отношение концентраций этих элементов оказалось значимым параметром при атрибуции или определении происхождения фарфора.

Leung и др. [37] исследовали образцы античного китайского фарфора из разных провинций. Они определяли содержания ряда основных и следовых элементов: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr и Ba. На слайде 30 представлен график зависимости между содержаниями SiO₂ (мкг/г) и общим содержанием следов элементов от Cr₂O₃ до BaO (мкг/г). Чётко выделяются четыре группы образцов фарфора. Авторы продемонстрировали, что данные по химическому составу фарфора можно использовать в качестве “отпечатков пальцев”, позволяющих различать фарфор различного происхож-

дения. Аналогичные результаты получены в ряде других работ. В качестве примера на слайде 31 показана классификация археологического фарфора из Tel-Alramad, Сирия, выполненная Вакрај [38]. Он исследовал 54 археологических образца фарфора, отобранного при раскопках недалеко от Дамаска. При обработке результатов определения содержаний 17 элементов автор использовал статистические методы, кластерный и факторный анализы. К этим образцам был добавлен один фрагмент бразильского фарфора в качестве контрольного образца (№ 55). Как на рисунке слева, на котором показана связь между факторами 1 и 2, так и на рисунке справа (связь между факторами 1 и 3) этот образец чётко отличается от исследуемых образцов сирийского фарфора.

Стёкла и строительные материалы

Термин “стекло” является общим для широкого класса материалов. Это, в первую очередь, материал, называемый стеклом в настоящее время. Далее природное стекло – обсидиан, материалы со стеклообразной фазой типа фаянса, глазури, египетской сини и др. Основные стеклообразующие компоненты – оксиды Si, B, Al, P и т.д. и оксиды металлов – Li, K, Mg, Pb и т.д. Стекло появилось в древнем Египте или на Среднем Востоке около 5-6 тысяч лет назад [39, 40]. Предположительно технология его производства зародилась либо из развития технологии получения керамики, либо при изменении технологии из стеклообразных шлаков производства меди или свинца [40]. Стекло обычно получают из кварца с добавлением соединений Na, K и Pb для снижения температуры плавления, стабилизирующих реагентов, таких как известь или окись алюминия, чтобы избежать растворимости его в воде, а также красителей (Cu, Mn, Co) и замутняющих компонентов (Sn, Sb). Цветные стёкла могут быть красными, голубыми и т.д. Иногда изготавливают бесцветные стёкла. Janssens K. и др. [41] отмечают, что хотя изделия из стекла встречаются в археологических раскопках не так часто, как металлические или каменные артефакты, тем не менее, использование предметов из силикатного стекла известно ещё с доисторических времён. Химический состав стекла определяется составом используемого сырья и состоянием технологии его производства. Естественно, что технология существенно зависит от конкретного периода изготовления стекла и географического местоположения стекольных предприятий. Следовательно, результаты химического анализа осколков стекла, добытых при археологических раскопках, могут быть весьма полезными при исследовании технологии производства

стекла и путей его перемещения при торговле изделиями из стекла в разные исторические периоды.

Для стекла римского периода (1-й – 6-й века) характерны низкие соотношения магний/калий сода-известкового состава. Типичный его состав 66-72 % SiO_2 , 16-18 % Na_2O и 7-8 % CaO . Для римского стекла содержания основных компонентов обычно достаточны для подтверждения его генетической принадлежности. В таблице на слайде 32 представлены средние содержания и стандартные отклонения для основных элементов двух групп образцов стекла из Qumran (в %), полученные по результатам измерений для 86 фрагментов стёкол Janssens и др., 1996 [41]. Подчёркнуты существенные различия по содержаниям CaO для двух групп образцов стекла. Аналогично в таблице на слайде 33 приведены данные для неосновных элементов. В данном случае для исследованных групп стекла существенно отличаются содержания CuO , SnO_2 , Sb_2O_5 и PbO .

В [8, 42, 43] обращалось внимание на то, что в случае применения СИРФА и микро-РФА спектрометров при исследовании порошковых материалов очень резко встаёт проблема неоднородности. Отмечалось, что некоторые авторы, использующие эти варианты РФА, некритично применяют способ фундаментальных параметров.

При решении некоторых археологических задач желательно выполнить измерения без изменения исходных образцов. При этом отдельные осколки стекла могут не отвечать требованиям идеального образца: гладкая поверхность, насыщенный слой, однородность и др. В интересной работе Roedel и др. [44] представили краткий обзор публикаций по оценке влияния крупности частиц на результаты РФА. Сами авторы исследовали влияние крупности частиц на результаты количественного анализа стёкол в случае применения энергодисперсионной микро-РФА спектрометрии. Они оценили это влияние для частиц с размерами от 50 мкм и до > 1 мм. Отмечена сложная зависимость интенсивности флуоресцентного излучения от этого фактора. На поведение интенсивности влияли общий химический состав стекла, конфигурация и объём частиц, диапазон энергий и характеристики применяемых поликапиллярных линз. Всё это невозможно учесть простыми приёмами. В этой работе экспериментально подтверждены выводы Н.Ф. Лосева и др. [45, 46] о том, что для частиц класса “грубых” влияние крупности частиц существенно снижается. Так, при крупности частиц в 1 мм относительное стандартное отклонение, связанное с неоднородностью образца было в пределах 15 %, что сопоставимо с результатами, по-

лученными для “идеальных” образцов. При измерениях для проб с меньшими размерами частиц, особенно в диапазоне от 100 до 300 мкм получены неудовлетворительные результаты, которые можно было рассматривать только как качественные данные. Уменьшение размеров частиц до 50 мкм обеспечивало получение приемлемой правильности.

Исследования рукописей и старинных книг

Исторические чернила содержат наряду с компонентами, ответственными за их цвет, например, углерод/сажа в тёмно-коричневых чернилах и Fe в железо-галльских чернилах, и т.д., также и примеси различного происхождения. Эти незначительные компоненты чернил могут формировать своеобразные отпечатки, которые позволяют судить о технологии производства чернил, и это позволяет исследовать выполненные другими чернилами дополнения, чередования и фальсификации, если таковые были.

Железо-галльские чернила в основном состоят из FeSO_4 и органического материала (слайд 38). Из неосновных компонентов важно наличие Mn, Cu и Zn. Описание технологии приготовления таких чернил можно найти в работах [20, 21]. Количественное определение содержаний элементов-индикаторов позволяет получать картину типа “отпечатков пальцев”. Возникающие при рентгенофлуоресцентных исследованиях рукописей проблемы заключаются в следующем. Толщина слоя чернил на бумаге рукописи существенно изменяется. В дополнение к этому, часть чернил диффундирует в бумагу. Бумага, в свою очередь, содержит в небольших количествах Fe, Cu и Zn и другие элементы и имеет волокнистую структуру. Излучение этих элементов складывается с излучением исследуемых элементов чернил при РФА измерениях. На слайде 36 показана схема, использованная Malzer и др. [21] при исследовании чернил. В качестве модели анализируемого объекта принята трёхслойная система: чернила, чернила и бумага, бумага. Для оценки поверхностной плотности чернил и бумаги использована подложка из Y и Ti. Авторы этой работы уделили большое внимание проблеме неоднородности таких аналитических объектов. Стандартное отклонение интенсивности флуоресценции для бумаги составило 20-40 % при измерениях для одной точки. Для суммарного спектра, зарегистрированного по 10 точкам, стандартное отклонение было ~10 % и не уменьшалось существенно при дальнейшем увеличении точек измерения. Таким образом, при исследовании конкретных чернил потребовалось выполнение измерений, по

крайней мере, по 10 точкам. На слайде 37 показаны фрагменты исследованных рукописей.

Металлургия, сплавы и монеты

В докладе проблемы исследования этих материалов рассмотрены очень кратко.

Milazzo и Cicardi [47] сообщили об анализе античных металлических объектов. Они отметили следующие проблемы, возникающие при исследовании таких образцов:

- коррекция на рельеф поверхности для образцов неправильной формы;
- определение истинного состава металлической основы под слоем патины.

Авторы предложили использовать относительные интенсивности линий флуоресцентного излучения определяемых элементов, предположив, что влияние указанных факторов будет одинаковым для рассматриваемых элементов. В ряде работ рассматривалось влияние коррозии на результаты РФА.

Vichlmeier и др. [48] использовали спектрометр COPRA [49] для анализа исторических золотых медалей и римских монет. Результаты исследований монет различного времени выпуска представлены в большом числе работ [23].

При анализе медных сплавов необходимо учитывать наличие неоднородностей на микронном уровне. Эта проблема исследовалась в работе Constantinides и др. [50] на примере образцов, имитирующих по химическому составу античные бронзы и латунь.

Заключение

1. На Европейской конференции по рентгеновской спектрометрии EXRS 2006 (июнь 2006 г., Paris, France) 42 доклада из 287 посвящены применению рентгеновских методов к исследованию объектов культурного и исторического значения. Это отражает как общее улучшение аппаратуры, так и возросшее внимание общества к этим проблемам.
2. Анализ примеров применения рентгеновских методов для исследования таких объектов показал, что в ряде случаев разработанные ранее методики РФА, ориентированные на решение других задач, можно использовать в рассматриваемой области без существенных изменений. Это относится

к изделиям из керамики и стекла, сплавам и металлургическим шлакам. Подобные задачи решались в лабораториях геологического профиля и в заводских лабораториях стекольной и металлургической промышленности. Несколько иначе выглядит задача исследования картин и рукописей, а также анализ некоторых материалов без изменения образцов в случае применения микро-РФА спектрометров. Для удовлетворительного решения таких задач необходимо привлечение современного арсенала теоретических и экспериментальных разработок. Отмечено, что в некоторых случаях только применение сочетания нескольких методов позволило найти удовлетворительные решения.

Литература

1. Injuk J., Van Grieken R. Literature trends in X-ray emission spectrometry for the period 1990-2000 - a review // *X-Ray Spectrom.* 2003. V. 32. No. 1. P. 35-39.
2. Kumakhov M.A. Capillary optics and their use in x-ray analysis // *X-Ray Spectrom.* 2000. V. 29, No. 5. P. 343-348.
3. Kumakhov M.A. X-ray capillary optics: history of development and present status // *Proc. SPIE.* 2000. V. 4155. P. 2 -12.
4. Kumakhov M.A. Status of polycapillary optics and perspectives // *Proc. SPIE.* 2002. V. 4765. P. 20-25.
5. Ревенко А.Г., Дабагов С.Б. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1999-2000 гг. (обзор) // *Заводская лаборатория.* 2002. Т. 68, № 5. С. 3-14.
6. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis in Russia: its present and perspective // *Proc. 8th Analytical Russian-German-Ukranian Symposium (ARGUS).* 31 August-5 September 2003. P. 127-137.
7. Kumakhov M.A. Polycapillary optics and its applications // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5943. P. 102-115.
8. Revenko A.G. An application of synchrotron X-ray fluorescence analysis and micro-fluorescence using capillary x-ray optics: present and perspectives // *Proc. Intern. Conf. "International School on Contemporary Physics - ISCP-III "*. Ulaanbaatar: МУИС-ийн Хэвдэх уйлдвэрт хэвлэв, 2005. P. 224-237.
9. Als-Nielsen J., McMorrow D., *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley, New York, 2001.
10. Watanabe M., Isoyama G. New Synchrotron radiation Sources // in: "X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances". Eds. K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken. John Wiley, 2004. 603 p. (P. 29-47).
11. Ревенко А.Г. Рецензия на книгу "X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances" // *Аналитика и контроль*, 2004, N 4. - С. 403-405.
12. Дабагов С.Б. Каналирование нейтральных частиц в микро- и нанокapиллярах // *Успехи физических наук.* 2003. Т. 173, № 10. P. 1083-1106.
13. Shcherbakov A.S., Cheremisin S.M., Danichev V.V., Ozerov V.S. Focus-1 x-ray fluorescent spectrometer // *Proc. SPIE*, 2000, 4155, 131-137.
14. A.S. Shcherbakov, S.M. Cheremisin, V.S. Ozerov. X-ray fluorescent spectrometer Focus M // *Proc. SPIE*, 2002, 4765, 211-212.
15. A. Shcherbakov, A. Sineychuk, E. Lubavskaya. Application of local X-Ray fluorescent analysis for paint element composition definition in painting // In "Book of abstracts: European Conf. on X-Ray Spectrometry EXRS 2006. Paris, France. 2006. P. 127.

16. A. Esposito, G. Cappuccio, F. Gonnella et al. XRF applied to archeological samples // In "Book of abstracts: European Conf. on X-Ray Spectrometry EXRS 2006. Paris, France. 2006. P. 142.
17. Benedetti D., Alessandri I., Bergese P. et al. Laboratory Microbeam Analysis applied to Cultural Heritage Studies // *Microchim. Acta*, 2006, 155, 101-104.
18. Bronk H., Röhrs S., Bjeoumikhov A., Langhoff N., Schmalz J., Wedell R., Gorny H.-E., Herold A., Waldschläger U. ArtTAX – a new mobile spectrometer for energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – 371. – P. 307-316.
19. Röhrs S., Stege H. Analysis of Limoges painted enamels from the 16th to 19th centuries by using a portable micro x-ray fluorescence spectrometer // *X-Ray Spectrom.* – 2004. – 33, No. 6. – P. 396-401.
20. Hahn O., Oltrogge D., Bevers H. Coloured prints of the 16th century: non-destructive analyses on coloured engravings from Albrecht Dürer and contemporary artists // *Archaeometry.* – 2004. – 46, No. 2. – P. 273 - 282.
21. Hahn O., Malzer W., Kanngiesser B., Beckhoff B. Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry // *X-ray Spectrom.* – 2004. – 33, No. 4. – P. 234-239.
22. Malzer W., Hahn O., Kanngiesser B. A fingerprint model for inhomogeneous ink-paper layer systems measured with micro-x-ray fluorescence analysis // *X-Ray Spectrom.* – 2004. – 33. – P. 229-233.
23. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования материалов культурного наследия // *Proc. Intern. Conf.*
24. Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Strelj Ch., West M., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2001. – 16. – P. 1217-1237.
25. Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Strelj Ch., West M., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – 17. – P. 1439-1455.
26. Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Strelj Ch., West M., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2003. – 18. – P. 1297-1316.
27. Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Strelj Ch., West M., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – 19. – P. 1397-1419.
28. Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Strelj Ch., Vanhoof Ch., West M., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2005. – 20. – P. 1124-1154.
29. Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Strelj Ch., Vanhoof Ch., West M., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2006. – 21. – P. 1076-1107.
30. Lahanier Ch., Amsel G., Heitz Ch., Menu M., Andersen H.H. Proceedings of the International Workshop on Ion-Beam Analysis in the Arts and Archaeology, Pont-A-Mousson, Abbaye des Premontres, France, February 18-20, 1985-editorial // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* – 1986. – B 14. – P. 1.
31. Janssens K., Vittiglio G., Deraedt I., Aerts A., Vekemans B., Vincze L., Wei F., Deryck I., Schalm O., Adams F., Rindby A., Knöchel A., Simionovici A., Snigirev A. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry // *X-Ray Spectrom.* – 2000. – 29, No. 1. – P. 73-91.
32. Zucchiatti A. X-ray spectrometry in archaeometry // In book: *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. Eds. K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken. – Chichester: Wiley & Sons, 2004. – P. 533-551.
33. Mantler M., Schreiner M. X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology // *X-Ray*

- Spectrom., 2000, 29, 3-17.
34. Serebryakov A.S., Demchenko E.L., Koudryashov V.I., Sokolov A.D. Energy dispersive X-ray fluorescent (ED XRF) analyzer X-Art for investigation of artworks // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 2004, B 213, 699-702.
 35. Yu K.N., Miao J.M. Locating the origins of blue and white porcelains using EDXRF // Appl. Radiat. Isot., 1997, 48(7), 959-963.
 36. Yu K.N., Miao J.M. Retrospective study of the feasibility of using EDXRF for the attribution of blue and white porcelains // X-Ray Spectrom., 1999, 28(1), 19-23.
 37. Leung P.L., Stokes M.J., Li M.T.W. et al. EDXRF Studies on the Chemical Composition of Ancient Porcelain Bodies from Linjiang, Jiangxi, China // X-Ray Spectrom., 1998, 27(1), 11-16.
 38. Bakraji E.H. Application of multivariate statistical methods to classify archaeological pottery from Tel-Alramad site, Syria, based on x-ray fluorescence analysis // X-ray Spectrom., 2006, 35(3), 190-194.
 39. *Большой энциклопедический словарь*. 2-е изд. / Под ред. А.М. Прохорова. – С.-Пб., Норинг: Научное изд-во “Большая Российская энциклопедия”, 2002. – 1434 с.
 40. *Guerra M.F.* Elemental analysis of coins and glasses // Appl. Radiat. Isot. – 1995. – 46, No. 6/7. – P. 583-588.
 41. Janssens K., Aerts A., Vincze L. et al. Corrosion phenomena in electron, proton and synchrotron microprobe analysis of Roman glass from Qumran, Jordan // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 1996, B 109/110, 690-695.
 42. A.G. Revenko. Specific features of XRF techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // In “Book of abstracts: 18-th International Conference “X-ray Optics and Microanalysis ICXOM-2005”. Frascati-Roma, 2005, 118.
 43. Ревенко А.Г. Варианты РФА с возбуждением синхротронным излучением и микрофлуоресценция с использованием капиллярной оптики: тенденции развития // В кн. "Тез. докл. V Всерос. конф. по РСА. 2006. Иркутск: ИЗК СО РАН, инст-т геохимии СО РАН, ИГУ, 6.
 44. Roedel T.C., Bronk H., Haschke M. Investigation of the influence of particle size on the quantitative analysis of glasses by energy-dispersive micro x-ray fluorescence spectrometry // X-Ray Spectrom., 2002, 31, 16-26.
 45. Н.Ф. Лосев, А.Н. Глотова, В.П. Афонин. О влиянии крупности частиц порошковой пробы на интенсивность аналитических линий при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. 1963, 29(4), 421-426.
 46. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969, 336 с.
 47. M. Milazzo, C. Cicardi. Simple methods for quantitative X-ray fluorescence analysis of ancient metal objects of archaeological interest // X-ray Spectrom., 1997, 26(4), 211-216.
 48. S. Bichlmeier, K. Janssens, J. Heckel et al. Comparative material characterization of historical and industrial samples by using a compact micro-XRF spectrometer // X-Ray Spectrom., 2002, 31(1), P. 87-91.
 49. G. Vittiglio, S. Bichlmeier, P. Klinger et al. A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 2004, B 213, 693–698.
 50. Constantinides I., Adriaens A., Adams F. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials // Applied Surface Science, 2002, 189, 90-101.