УДК 543.422.8

ОЦЕНКА ВЗАИМНЫХ ВЛИЯНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ МАТЕРИАЛОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ ИЗ СТЕКЛА

А.Г. Ревенко

Институт земной коры СО РАН 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128 <u>xray@crust.irk.ru</u>

Поступила в редакцию 11 февраля 2009 г.

Обсуждены особенности применения рентгеноспектрального анализа при решении различных задач, связанных с изучением материалов или объектов из стекла, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность. Рассмотрены следующие объекты анализа: разнообразная посуда и украшения, красящие пигменты для стекла, стеклообразные покрытия на керамике и др. Очень часто изучение химического состава отдельных материалов, например, обсидиана или исходного сырья для производства стекла необходимо с целью выявления его источников. Отмечено возрастающее количество публикаций по этой проблематике. Основное внимание уделено технологии подготовки образцов к анализу и проблеме неоднородности исследуемых материалов, а также способам перевода экспериментальных интенсивностей в концентрации определяемых элементов. результаты влияний Представлены оценки взаимных элементов при рентгенофлуоресцентном анализе некоторых видов стекла.

Ключевые слова: рентгеноспектральный анализ, оценка взаимных влияний элементов, материалы культурного наследия из стекла

Ревенко Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, заведующий Аналитическим центром Института земной коры СО РАН, г. Иркутск.

Область научных интересов – рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов и объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность.

Автор более 280 научных публикаций.

Введение

При решении задач, связанных с сохранением объектов культурного наследия, требуется выполнение на постоянной основе большого объёма аналитических исследований, целью которых является:

- 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.

В ряде работ сформулированы требования, которым должен соответствовать метод для исследования материалов или объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность [1-7]: это недеструктивность, экспрессность и производительность, универсальность, гибкость, чувствительность и многоэлементность.

Потенциальные возможности рентгеноспектрального метода анализа (РСА) и усилия большого числа исследователей широкое применение обеспечили ему при исследовании рассматриваемых объектов. В литературе можно найти примеры применения РСА и его варианта - рентгенофлуоресцентного анализа (**ΡΦΑ**) для исследования таких художественных объектов, как картины на стекле, разнообразная посуда, украшения и др. Работа аналитика при исследовании рассматриваемых материалов похожа на работу криминалиста. В обоих случаях приходится восстанавливать картину того, что и как происходило по мельчайшим крупицам 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 [8-10]. Ещё одно обстоятельство представляет особую важность: по результатам работы делаются выводы, от которых зависит судьба людей (у криминалистов) или идей (у аналитиков, исследующих рассматриваемые материалы). Поэтому очень важно обеспечить получение истинных результатов.

В обзоре представлена лишь малая доля примеров, иллюстрирующих возможности РСА в рассматриваемой области применения, отобранных из публикаций последних лет. уделено внимание работам Основное по исследованию изделий из стекла, глазури и для красящих пигментов стекла. Хотя приведённые примеры преимущественно отражают успехи РФА, тем не менее, некоторые публикации, авторы которых в своих исследованиях применяли другие варианты РСА (например, EPMA, PIXE), также упомянуты. Я восхищён успехами коллег в применении РФА для решения этих задач. Но при чтении некоторых работ у меня возникали вопросы. В частности, я не нашёл в литературе примеров тшательной оценки проблемы взаимных влияний элементов в случае РФА материалов из стекла. В настоящем сообщении представлены примеры теоретической оценки влияния химического состава проб на интенсивности рентгеновской флуоресценции и Приведены результаты рассеяния. наших расчётов для образцов стекла, глазури и майолики разнообразного химического состава. Отметим, что мы ограничивались при выборе образцов для расчёта в основном двумя правилами:

1. Сумма содержаний определяемых элементов должна быть близка к 100 мас. %.

2. Содержания отдельных элементов в них должны быть по возможности максимальными или минимальными, чтобы можно было зафиксировать весь диапазон изменения взаимных влияний элементов.

Общая характеристика стекла

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 [11, 12]. Предположительно технология его производства зародилась либо из развития технологии получения керамики, либо при изменении технологии из стеклообразных шлаков производства меди или свинца [12]. Стекло обычно получают из кварца с добавлением соединений Na, Κ Pb для снижения И температуры плавления, стабилизирующих реагентов, таких как известь или окись алюминия, чтобы повысить долговечность стекла и избежать растворимости его в воде, а также красителей (Cu, Mn, Co) и замутняющих компонентов (Sn, Sb). Цветные стёкла могут быть красными, голубыми,

зелёными т.д. Иногда изготавливают и К. и др. [2] бесцветные стёкла. Janssens отмечают, что хотя изделия ИЗ стекла встречаются в археологических раскопах не так часто, металлические как 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 Следовательно, предприятий. результаты химического анализа осколков стекла, добытых при археологических раскопках, могут быть весьма полезными при исследовании технологии производства стекла и путей его перемешения при торговле изделиями из стекла в разные исторические периоды. Потенциальные возможности РФА послужили основой широкого его использования при исследованиях таких материалов.

Аппаратура

Для решения большого круга задач, связанных с исследованиями объектов культурноисторического значения, приемлемо использование серийной рентгеноспектральной аппаратуры. Описание характеристик конкретных моделей рентгеновских спектрометров можно найти в монографиях [13-25]. Отметим, что различные версии РСА, вследствие присущих им специфических возможностей, нашли применение рассматриваемой области исследований: в электронно-зондовый микроанализ (EPMA), установки с протонным возбуждением (PIXE) и с полным внешним отражением (TXRF), энергодисперсионные рентгеновские анализаторы **(ЭДРФА)**, ΡΦΑ С использованием лпя возбуждения флуоресценции исследуемого образца синхротронного излучения (СИРФА) и РФА с использованием капиллярной оптики (µ-РФА). Вариант "микро-РФА" характеризует размеры исследуемой области образца - от микрометров до сотни микрометров. Он дополняет применяемые для целей исследования объектов малых размеров ЕРМА и РІХЕ. До появления капиллярных рентгеновских линз для исследования образцов малых размеров применяли диафрагмирование первичного пучка электронов (EPMA), протонов (микро-PIXE) или рентгеновских фотонов. Однако вследствие существенного уменьшения интенсивности испускаемого атомами исследуемого образца рентгеновского излучения такой вариант в случае ΡΦΑ неэффективным. был Разработка рентгеновских спектрометров, основанных на использовании капиллярной оптики, позволяющей рентгеновское фокусировать излучение на относительно небольшие участки исследуемых

ΡΦΑ образцов. расширило возможности и привлекательность повысило его для исследования объектов, имеющих историческую и культурную ценность. Несколько исследовательских групп и коммерческих фирм, аналитическое оборудование, выпускающих использовали комбинации маломощных трубок фокусирующих рентгеновских И капиллярных линз и предложили конструкции спектрометров рентгеновских различного назначения. Для последнего десятилетия характерно бурное развитие и рентгеновской оптики, и детекторов, и источников возбуждения. Всё это и позволило обеспечить своего рода рассматриваемой области прорыв в исследований. Характеристики отдельных моделей микро-РФА спектрометров подробно рассмотрены в [3-7, 23-32].

Исследование римского стекла

При исследовании небольших осколков стекла можно использовать микроаналитические методы. Электронно-зондовый микроанализ (ЕРМА) может быть успешно применён при определении содержаний основных и некоторых примесных (более 0.1 мас. %) элементов [2-4], однако он не позволяет получать данные по следовым элементам. Эту задачу можно решить, применяя рентгеновские микро-РФА спектрометры.

работ Краткий обзор ранних по применению PIXE для исследования химического состава римского стекла сделан в работе Swann С.Р. [33]. В римский период (с первого по шестой изготавливали стекло века) натриевоизвесткового состава (период натрона), для которого характерны низкие концентрации Мд и К. Типичный его состав: 66-72 SiO₂, 16-18 Na₂O и 7-8 мас. % СаО. Для римского стекла содержания основных компонентов обычно достаточны для подтверждения его генетической принадлежности. В табл. 1, а представлены средние содержания и стандартные отклонения для основных элементов двух групп образцов стекла из Qumran (в мас. %), полученные по результатам измерений для 86 фрагментов стёкол Janssens К. и др. [34, 35]. Подчёркнуты существенные различия по содержаниям СаО для двух групп образцов стекла. Аналогично в табл. 1, b приведены данные для неосновных элементов. В данном случае для исследованных групп стекла существенно отличаются содержания CuO, SnO₂, Sb₂O₅ и PbO.

Для объяснения исключительного хронологического и географического постоянства в химическом составе римского стекла были сформулированы три гипотезы [2]:

а) всё римское стекло производилось в одном или нескольких местах (первичное производство) на Среднем Востоке (в Сирии или северной части Египта) и доставлялось кораблями в виде болванок во все части империи для переплавки и получения изделий различной формы (вторичное производство);

 б) производство стекла строго контролировалось и оно всегда изготавливалось из одинакового (высокого качества) сырья;

в) широко распространение имела повторная переделка стекла.

Таблица 1, а

Средние содержания и стандартные отклонения результатов определений для основных элементов двух групп образцов стекла из Qumran (в мас. %) (K. Janssens et al., 1996 [34])

Компонент	Группа 1	Группа 2
Na ₂ O	16.5±0.5	17.0±0.5
MgŌ	0.2±0.1	0.1±0.1
Al ₂ O ₃	2.5±0.1	2.4±0.3
SiO ₂	69.6±0.7	71.6±0.8
P ₂ O ₅	0.1±0.04	<0.1
SO₃	0.1±0.1	0.2±0.1
CI	0.8±0.1	1.1±0.1
K ₂ O	0.8±0.1	0.6±0.1
CaO	<u>8.4±0.5*</u>	<u>5.9±0.8</u>
TiO ₂	0.1±0.02	<0.1
MnO	0.4±0.1	0.8±0.3
Fe ₂ O ₃	0.5±0.1	0.4±0.1

Таблица 1, b.

Средние содержания и стандартные отклонения результатов определений для неосновных элементов двух групп образцов стекла из Qumran (в ppm), K. Janssens, 1996 [34]

Компонент	Группа 1	Группа 2
Cr ₂ O ₃	22±5	30±20
NiO	8±1	9±4
CuO	<u>143±36</u>	<u>13±9</u>
ZnO	32±21	19±7
Rb ₂ O	12±2	12±2
SrO	595±99	540±38
Y_2O_3	9±2	7±2
ZrO ₂	86±13	71±9
Mo ₂ O ₃	3±2	2±2
SnO ₂	<u>117±33</u>	<u>52±29</u>
Sb ₂ O ₅	<u>281±127</u>	<u>17±26</u>
BaO	165±26	129±56
Ta ₂ O ₅	18±3	3±3
PbO	<u>128±26</u>	<u>16±14</u>

Примечание: * - выделены существенные различия для двух групп образцов стекла

Для оценки этих гипотез предпринято систематическое изучение и анализ свыше 250 стеклянных осколков из пяти мест Римской империи: Tongeren и Oudenburg в Бельгии, Maastricht в Нидерландах, Rouen во Франции и Cologne и Trier в Германии [2]. Из полученных данных сделаны следующие заключения:

- за исключением неосновных и следовых элементов, связанных с цветом стекла (Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, Sb), все исследованные стеклянные фрагменты показали одинаковый состав; отмечено, что в пределах 600-летнего периода стекло всегда изготавливалось из одинакового или очень близкого по составу сырья; - в то время как с первого по четвертый век Sb использовалась в качестве обесцвечивателя, в более поздний период она применялась недолго и была заменена Mn;

- для стекла более позднего периода (пятый и шестой века) обычно характерны более высокие содержания следовых компонентов, чем для более раннего периода;

- в различных местах зафиксировано умышленное использование латуни (Cu-Zn) или бронзы (Cu-Sn-Pb) или родственных руд для окрашивания стекла.

Результаты этих исследований, в общем, поддержали гипотезу (а) и опровергли гипотезу (б), в то же время были также получены данные о широком применении в конце этого периода повторной переделки стекла вместе С изменениями в технологии его производства. Образцы римского стекла исследовались также в работах [36-52]. Интересные данные. подтверждающие взаимодействие металлургов и производителей античного стекла представлены в работе Mass J.L. и др. [53]. Freestone I.C. и др. [54] рассмотрели возможность иных схем производства стекла античные времена, в отличающихся от предлагаемых в работе [2]. Небольшое число работ посвящено исследованию образцов более древнего стекла

сарматского стекла из России [56], из нижней Саксонии и Гессе [57].

Информацию об изменениях в технологии производства стекла в средние века, а также о работах по исследованию химического состава этих стёкол рентгеноспектральным методом можно найти в работах [2, 58-86]. На рис. 1 схематически показаны наиболее важные периоды и субпериоды в развитии технологии производства стекла в Северо-западной Европе [84]. В одной из последних работ О. Schalm и др. [83] представлена иерархическая классификация осколков оконного стекла, основанная на содержании его основных компонентов (рис. 2). На этом рисунке HLLA – стекло с высоким содержанием известняка и низким щелочей.

В работах [34, 41, 65, 87-92] исследовано изменение химического состава стекла под воздействием различных факторов, связанных с окружающей средой.

При исследованиях происхождения стекла при оценке принадлежности конкретных ипи образцов к той или иной группе изделий очень часто используется факторный анализ [2, 38, 62, 64, 73, 75, 93-116]. Такой подход успешно исследованиях применяется при и других материалов. представляющих историческую ценность, например, керамики и красящих



[55], либо стекла из других мест: образцы пигментов [5-7].

Рис. 1. Схема последовательных периодов в истории развития технологии производства стекла [84]



Рис. 2. Классификация осколков оконного стекла, основанная на содержании основных компонентов [83]

Исследование обсидианов

В ряде работ исследовались природные вулканические стёкла – обсидианы [95-131]. Они образуются при застывании вязкой кислой лавы. В природе встречаются обсидианы разного цвета: красного, чёрного, серого, иногда с красивым отливом (рис. 3). Тёмноокрашенный обсидиан образуется при быстром охлаждении расплавов липаритового состава) [118]. Химический состав: ~ 75 мас. % SiO₂, примеси окислов Al, Na, K, Ca, Fe и Mg, а также 0,1-0,3 мас. % воды. Обсидианы, образовавшиеся из одного лавового потока обычно химически однородны, а для месторождений состав несколько разных отличается. Обсидиан состоит слегка ИЗ прозрачного, оптически изотропного стекловатого вещества и часто содержит мелкие включения рудных минералов И газовых пузырьков.



Рис. 3. Обсидиановый стержень со стоянки Сехитимин/Карс, Восточная Анатолия [118]

В географическом смысле обсидиан весьма распространён. Он обнаружен во всех главных вулканических зонах Земли. Являясь ценным материалом для изготовления каменных орудий, обсидиан добывался во многих местах. Этот материал, имеющий большую твёрдость (7 единиц по шкале Мооса; более твёрдый, чем кремень) пользовался большим спросом. Торговля обсидианом распространялась широко, иногда на километров тысячи от его месторождений. Со времени нижнего палеолита он использовался для поделок, в частности для изготовления ножей, наконечников стрел и других острых режущих и колющих изделий. Отметим, что образцы обсидиана легко полируются.

Очень часто возникает необходимость изучения химического состава обсидиана с целью выявления источников его добычи и путей транспортировки. Bellot-Gurlet L. и др. [96, 97] для установления источников обсидиана из Южной Америки использовали результаты анализа, полученные с помощью PIXE. Образцы после отбора очищались от посторонних частиц. Обычно их размеры не превышали нескольких сантиметров с толщиной менее 0.5-1 см. Осколки обсидиана помещались в эпоксидную смолу и полировались с помощью алмазной пасты. Для более ценных образцов, которые желательно было анализировать недеструктивно, при проведении методом PIXE исследований применяли естественные поверхности. Для интерпретации результатов измерения применяли программу GUPIX. В качестве стандартных образцов (СО) применяли образцы ряде обсидиана, проанализированные в лабораторий в рамках международного проекта. работе Seelenfreund Α. B и др. [100] идентифицировали источники получения обсидиана (Северное Чили) по результатам определения содержаний Fe, Cu, Rb, Sr, Y, Zr и Ва методом РФА. Constantinescu В. и др. [98] применяли с этой целью данные PIXE, микро-РІХЕ и ЭДРФА. Они оценивали возможности идентификации источников обсидиана, применяя отношения концентраций ряда элементов. Для идентификации выбраны 7 элементов: Ti, Mn, Rb, Zr. Ba. Ce и Y. Ha рис. 4. а и 4. b представлены двухкоординатные графики рассеяния точек отношения содержаний Ті/Мп в зависимости от соотношения Rb/Zr и Ba/Ce соответственно от Y/Zr для отдельных образцов обсидиана. Обведены овалами три выделенные авторами обсидиана, отличающиеся группы происхождением.

Negash А. и др. [111-113] исследовали обсидианы из Эфиопии. Основная цель авторов [113] (отметим, что это одна из типичных работ в этой области) - охарактеризовать по данным химического анализа обсидианы ИЗ археологических раскопок вблизи Рогс Еріс (рис. 5). Образцы датированы между 61 000 и 77 500 гг. до н.э. Исследованы также образцы обсидиана некоторых его месторождений вблизи от места раскопок. Использовался как вариант ЭДРФА, так и ВДРФА. Определяемые элементы: Ti, Mn, Fe, Ga, Zn, Rb, Sr, Y, Zr и Nb. Для градуировки использовали следующие CO: RGM-1 - риолит, JR-1 и JR-2 – обсидианы; G-2 - гранит, GSP-1, SY-2 и STM-1 сиениты; BHVO, BIR-1 и BR-N – базальты; остальные образцы – СО основных и средних горных пород QLO-1, AGV-1, W-2, SDC-1, TLM-1, SCO-1, W-2. Представленные на рис. 6 графики корреляции между Fe₂O₃ и MnO, а также Fe₂O₃ и Zr ясно показали, что артефакты из Рогс Еріс имели несколько источников, расположенных на расстоянии до 250 км. Полученные выводы согласуются с результатами исследований других авторов. Тем не менее, у Negash А. и его соавторов остались вопросы типа: "Почему не использовались для поделок образцы обсидиана из некоторых источников, расположенных вблизи Porc Epic? " То ли химический состав этих сказывался образцов обсидиана на его обработке, или же повлияли другие причины? В работе исследовались выполненной не содержания основных компонентов обсидиана. Однако, например, в изученных образцах содержание Fe₂O₃ изменялось от 2 до 10 мас. %. В работе Doelman Т. и др. [124] приведён химический состав образцов обсидиана ряда месторождений Приморья (Россия).



Рис. 4, а и 4, b. Графики рассеяния точек Ti/Mn в зависимости от соотношения Rb/Zr и Ba/Ce соответственно от Y/Zr для отдельных образцов обсидиана [98]



Рис. 5. Карта Эфиопии с указанием месторождений обсидиана (^O) и мест археологических раскопок, совпадающих с месторождениями обсидиана ([®]) [112]



Рис. 6. Корреляция между содержаниями Fe₂O₃ и Zr, а также Fe₂O₃ и MnO для артефактов из Porc Epic и геологическими источниками обсидиана

Эти данные использовались в настоящей работе при оценке взаимных влияний элементов в стёклах (полученные результаты представлены в следующем разделе). Здесь же имеет смысл привести диапазоны изменения содержаний отдельных окислов (в мас. %) для этих образцов обсидиана: Al_2O_3 - (10.5-14.9); TiO_2 - (0.1-1.6); SiO_2 _(53.55-79.65); K_2O - (0.74-5.48); CaO -(0.52-9.45); MnO - (0.04-0.54) и Fe₂O₃ - (0.09-11.7).

Используемые способы РФА

В рассмотренных публикациях нашли применение способы внешнего стандарта [41], стандарта фона [52, 56, 64, 74, 93, 132-134] и способ фундаментальных параметров [2, 42, 59, 73, 77, 135-139]. При использовании SEM варианта применяют стандартный вариант ZAF [56, 86, 89], приемлемый в случае электронного возбуждения. Сох G.A. и Pollard A.M. [137] предложили программу для ЭВМ, в которой реализован упрощённый вариант способа фундаментальных параметров (они пренебрегли различия массовых коэффициентов vчётом поглощения первичного излучения и вкладом эффекта избирательного возбуждения). Авторы опробовали этот вариант на образцах стекла с содержанием ZnO до 0.4, CuO до 3 и PbO до 0.7 мас. %. Medicus G. и Ackermann G. [138, 139] разработали методику программное И обеспечение для введения поправок на взаимные влияния элементов в случае стёкол, основанные на способе фундаментальных параметров в варианте с применением концепции эффективной длины волны. Р. Нoffmann.и др. [60] также отмечали необходимость введения поправок на различие в массовых коэффициентах поглощения вариациях содержаний Pb в случае при исследования цветных бусинок. Тем не менее, в

ряде работ нет никакой информации об используемых авторами способах перевода измеренных интенсивностей аналитических линий в концентрации определяемых элементов [30, 35, 61]. Представляется крайне важным сообщать данные о существенных деталях применяемых способов анализа. Для способа внешнего стандарта, например, необходимо хотя бы перечислить используемые стандарты сравнения. Справедливость этого требования покажем далее на ряде конкретных примеров.

С точки зрения взаимных влияний элементов стёкла близки к некоторым типам горных пород. Существенно отличаются эти материалы (стёкла и горные породы) в случае добавления больших количеств таких компонентов, как PbO, SnO₂, CuO, Co, Mn и др., изменяющих его характеристики, например, красящих компонентов.

Рассмотрим далее результаты оценок теоретических интенсивностей аналитических линий некоторых элементов, определяемых в стекле, а также интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного характеристического (например, RhK_α). излучения анода Теоретические интенсивности вычислены С использованием персонального компьютера и программы, представленной работе в Финкельштейна А.Л. и Афонина В.П. [140]. Алгоритм, используемый в этой программе, предусматривал возможность учёта вклада эффектов избирательного возбуждения 2-го и 3-го порядка, а также дополнительной доли, связанной с вкладом рассеяния излучения на атомах анализируемого образца. Результаты теоретических вычислений вклада фото- и ожегенерирование рентгеновской электронов в опубликованы флуоресценции Афониным, Павлинским и др. [13, 141-143]. Было отмечено, что величина вклада этого фактора пренебрежимо мала в большинстве реальных аналитических задач (от десятых долей процента до нескольких процентов). По этой причине в настоящей работе вклад фото- и оже-электронов в интенсивности флуоресценции аналитических линий не учитывался.

В табл. 2 представлены результаты расчёта, выполненного нами для среднего состава двух образцов античного стекла из химический Qumran [34], состав которых представлен в табл. 1, а и 1, b (группе 1 соответствует образец GI 1, а группе 2 - GI 2). Расчёт выполнен для следующих условий проведения анализа: Rh-анод, 50 кB, d₀ = 100 мкм Ве, образец сравнения СГД-1А. В таблице приведены относительные удельные (I^{rel}) аналитических линий, интенсивности вычисленные аналогично тому, как это изложено в работах [7, 15, 144, 145].

Видно, что для этих образцов /^{rel} для всех рассмотренных аналитических линий достаточно близки, отличие в пределах от 0.3 до 6.6 % (SiK_a -0.3, CaK_{α} - 0.5, TiK_{α} - 5.8, FeK_{α} - 6.1, ZnK_{α}- 5.2, ВаК_а- 6.6, RhK_{акг}- 5.3 и RhK_{анкг}- 3.1). Аналогичные оценки, выполненные для 4 образцов обсидиана (химический состав приведён в работе [124]), показали существенно больший разброс величин I^{ee} (см. табл. 2). Для всех аналитических линий, за исключением CaK_{α} и TiK_{α} , минимальные значения /^{гег} получены для образца Obs B (только для CaK_αлинии I^{rel} этого образца максимально), а максимальные для Obs G. Отличие величин /^{rel} составило (в %): SiK_α - 12.5, CaK_α - 22.7, TiK_α - 5.6, FeK_α - 21.1, ZnK_α - 65.7, BaK_α - 74.7, RhK_{ακr} - 77.4 μ RhK_{анкт} - 49,7. В качестве примера в этой же таблице приведены величины /^{rel} для 7 СО горных пород – обсидиана NBS278, риолитов JR-1, JR-2, RGM-1, андезита AGV-1, базальта BR и гранита GA. Содержания основных породообразующих элементов этих СО [146], а также 4 образцов

обсидиана из [124], приведены в табл. 3. Некоторые из этих СО использованы при калибровке методик РФА, используемых для исследований образцов стекла [74, 1131. Полученные данные показывают необходимость учёта взаимных влияний элементов даже при отсутствии в образцах красящих компонентов. В табл. 4 приведён химический состав образцов античного мозаичного стекла [40], для которых в табл. 5 представлены результаты расчёта І^{ге} для аналитических линий в диапазоне длин волн от СиК_а до ВаК_а. Видно, что величины І^{геі} для таких аналитических линий, как SnK_a и BaK_a изменяются в 4 раза.

Для состава прозрачных красок характерны существенные изменения содержаний PbO. Так, например, содержание свинца для стеклянных объектов 16-го и начала 17-го веков обычно ниже 10 мас. %, в то время как со второй половины 17-го века его содержание возрастает, хотя стёкла с низким содержанием свинца полностью не исчезают, см. табл. 6 [77]. Авторы этой работы отмечают, что в эмалях 19-го века не выявлено образцов с содержанием PbO ниже 15 мас. %. Из приведённых в табл. 6 данных видны изменения содержаний тенденции других компонентов, в частности K_2O , CaO, SiO₂ и P_2O_5 . Р. Hoffmann и др. [58] отмечают, что применение данных полуколичественного РФА позволяет ответить на многие вопросы, связанные с происхождением и видом красящих пигментов стекла. На рис. 7 показаны рентгеновские спектры стёкол различной окраски, а в табл. 7 приведён уровень концентраций красящих элементов.

Некоторые проблемы, связанные с химическим составом голубых стёкол из древнего Египта, обсуждены в работе Т. Rehren [147]. S.J. Fleming и др. [39] отмечают существенное повышение фона при использовании метода PIXE для цветных стёкол. Это связано с повышенными содержаниями элементов с высокими Z, например, Sb и Pb.

Таблица 2

Относительные удельные интенсивности (*I*^{rel}) аналитических линий для образцов стекла (образец сравнения СГД-1А)

Образец	SiKα	CaKα	TiKα	FeKα	ZnKα	BaKα	RhK _{akr}	RhK _{αнкг}
СГД-1А	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
GI 1	1.149	0.991	1.046	1.212	1.608	1.698	1.728	1.428
GI 2	1.146	0.996	1.107	1.286	1.691	1.810	1.820	1.472
Obs P	1.146	0.890	1.091	1.247	1.570	1.674	1.681	1.397
Obs B	1.052	1.070	1.091	1.083	1.055	1.073	1.079	1.030
Obs G	1.183	0.872	1.082	1.274	1.748	1.875	1.914	1.542
Obs K	1.163	0.935	1.143	1.311	1.653	1.685	1.723	1.400
NBS278	1.099	0.877	1.081	1.246	1.607	1.191	1.251	1.123
JR-1	1.146	0.905	1.123	1.313	1.740	1.874	1.887	1.510
JR-2	1.148	0.905	1.126	1.320	1.755	1.892	1.906	1.519
RGM-1	1.127	0.910	1.115	1.280	1.641	1.732	1.764	1.444
AGV-1	1.046	0.978	1.103	1.165	1.279	1.306	1.330	1.189
GH	1.150	0.898	1.112	1.295	1.693	1.833	1.843	1.487

Таблица 3

Химический состав образцов обсидиана и СО, мас. %

Образец	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P_2O_5	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Obs P	3.61	0.01	12.11	74.66	0.01	5.21	1.11	0.21	0.054	2.4
Obs B	3.0	0.01	14.91	53.55	0.01	0.74	9.45	1.6	0.164	11.72
Obs G	3.13	0.01	10.72	79.65	0.01	5.48	0.52	0.07	0.04	0.09
Obs K	3.15	0.01	10.51	72.46	0.01	4.21	1.27	0.26	0.04	1.96
NBS278	4.84	0.23	14.15	72.97	0.036	4.16	0.983	0.245	0.052	2.04
JR-1	4.1	0.09	12.89	75.41	0.02	4.41	0.63	0.1	0.1	0.96
JR-2	4.03	0.05	12.82	75.65	0.01	4.45	0.45	0.09	0.11	0.86
RGM-1	4.07	0.275	13.72	73.45	0.048	4.3	1.15	0.267	0.036	1.86
AGV-1	4.26	1.53	17.15	58.84	0.49	2.92	4.94	1.05	0.09	6.77
GH	3.85	0.03	12.5	75.8	0.01	4.76	0.69	0.08	0.05	1.34

Таблица 4

Химический состав образцов мозаичного стекла [40], мас. %

Образец	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃
G111	11.24	60.4	8.23	0.50	0.30	0.01	8.45	3.82	0.05
G112	22.43	61.8	7.23	0.42	0.89	0.11	0.10	0.01	2.13
G113	16.79	67.0	7.23	0.80	0.84	0.12	0.28	0.02	1.64
G114	22.78	62.2	7.00	0.71	0.82	0.09	0.14	0.01	1.52
G115	25.42	61.8	5.03	0.30	1.33	0.22	0.09	0.02	1.00
G116	24.31	60.8	7.13	0.63	0.71	0.78	0.35	0.11	0.24
G117	24.10	60.6	7.13	0.53	0.68	1.07	0.57	0.19	0.18
G118	23.42	61.1	7.16	0.54	0.73	1.01	0.58	0.14	0.18
G119	22.73	60.8	8.44	0.82	1.13	0.10	0.11	0.01	0.41
G120	17.89	63.0	11.01	0.93	1.08	0.11	0.13	0.04	0.09
G121	17.60	63.3	7.91	0.66	1.05	1.45	1.66	0.07	0.31
G122	14.34	54.8	7.63	1.08	2.49	3.78	6.83	2.47	0.06
G123	18.43	63.6	7.84	1.43	1.22	0.32	1.62	0.01	0.01
G124	13.76	65.6	5.15	0.48	1.67	2.47	4.90	0.57	0.35
G125	13.13	70.8	5,63	1.43	0.67	-	0.01	-	0.04
G126	12.45	66.7	7.82	2.59	0.65	2.39	-	0.01	0.11
G127	11.11	71.8	6.61	2.08	0.81	0.07	0.01	-	0.01
G128	14.61	75.2	4.71	0.07	1.61	0.19	-	-	-
G129	10.38	66.8	9.11	0.69	2.26	2.95	0.20	0.02	0.05

Таблица 5

Относительные удельные интенсивности ($I^{\rm rel}$) аналитических линий для образцов стекла (Rh-анод, 50 кB, d₀ = 100 мкм Be, образец сравнения СГД-1А)

Образец	CuKα	ZnKα	PbL _{β1}	SrKα	SnKα	BaKα	RhKακΓ	RhKαнкг
G111	1.088	1.090	0.925	0.666	0.438	0.353	0.504	0.948
G112	1.528	1.541	1.565	1.594	1.429	1.007	1.578	1.426
G113	1.471	1.483	1.496	1.503	1.372	1.043	1.480	1.364
G114	1.527	1.540	1.563	1.588	1.276	1.122	1.572	1.406
G115	1.616	1.630	1.647	1.681	1.602	1.303	1.673	1.440
G116	1.567	1.580	1.535	1.529	1.479	1.362	1.500	1.325
G117	1.548	1.560	1.483	1.451	1.372	1.250	1.402	1.283
G118	1.538	1.550	1.477	1.444	1.371	1.247	1.395	1.281
G119	1.506	1.519	1.540	1.566	1.552	1.403	1.564	1.357
G120	1.426	1.437	1.453	1.474	1.487	1.429	1.478	1.300
G121	1.426	1.435	1.304	1.192	1.054	0.985	1.095	1.135
G122	1.060	1.056	0.813	0.631	0.455	0.391	0.504	0.885
G123	1.425	1.434	1.369	1.252	1.125	1.098	1.149	1.158
G124	1.278	1.280	1.136	0.835	0.641	0.585	0.691	0.968
G125	1.524	1.537	1.574	1.620	1.676	1.621	1.646	1.386
G126	1.356	1.364	1.252	1.265	1.286	1.254	1.278	1.168
G127	1.450	1.461	1.486	1.522	1.563	1.522	1.539	1.322
G128	1.657	1.671	1.680	1.730	1.790	1.745	1.758	1.433
G129	1.321	1.328	1.187	1.184	1.183	1.164	1.188	1.121

Таблица 6

Средние величины и стандартные отклонения компонентов стекла (мас. %) в прозрачных эмалях (S. Rohrs, H. Stege, 2004 [77])

	1500-1649	гг.(<i>N</i> = 269)	1650-1799	гг. (N = 45)	19 век ((N = 75)
Компоненты	Среднее значение	σ	Среднее значение	σ	Среднее значение	σ
Al ₂ O ₃	2.4	0.8	2.8	0.9	1.3	1.2
SiO ₂	61.8	10.6	60.8	10.8	48	9.3
P_2O_5	0.3	0.5	0.03	0.09	0.06	0.3
CI	0.6	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4
K ₂ O	4.6	2.1	5.5	2.8	8	3.9
CaO	4.5	2.1	3.1	2.1	1.7	1.7
TiO ₂	0.06	0.06	0.04	0.03	0.01	0.02
SrO	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
BaO	0.17	0.2	0.09	.09	0.1	0.2
PbO	2.5	3.8	13.8	12.4	32.4	8.2
Σ (окрашивающие оксиды)	7.8	4.3	9.3	6	2.8	3.1

N – число измерений для отдельных фрагментов



Рис. 7. Рентгеновские спектры стёкол различной окраски, Р. Hoffmann и др. [58]

Содержания красящих элементов в цветных стёклах

Таблица 7

Цвет	Fe	Cu	Sr	Sn	Sb	Ba	Pb
Молочно-				+++			++
белый							
Белый	++		+		+++		
Жёлтый				+++			+++
Зелёный			+	+++			+++
Красно-бурый	++	+	+	++			+++
Оранжевый		+++		++	+++	+	
Пурпурный		+		+++	+++		+++
Чёрный	+++			++	+	++	++
Голубой	+++	++			+	+	
Жёлтоватый	++		+++	+	+	++	

Примечание: +++ - элемент доминирует; ++ - средняя концентрация; + - низкая концентрация.

Изделия из Богемского стекла 16-го века исследовали Wegstein М. и др. [148] с помощью ТХRF спектрометра EXTRA II. На подложку из плексигласа помещали несколько десятков микрограмм стекла с крупностью частиц порядка нескольких микрометров. Авторы сравнивали несколько стеклянных изделий близких по времени и месту изготовления. На рис. 8 представлены изображение вазы из Богемского стекла и TXRF-спектры для трёх образцов стекла (А, В и С), полученные в этой работе. Видно отличие интенсивностей Mn и Fe, K и Ca, а также следов Rb, Sr и Pb.



Рис. 8. Ваза из богемского стекла (а) и TXRF-спектры трёх образцов стекла (b) [148]

Существенное отличие содержаний ряда образцов элементов для исследуемых позволило однозначно ответить на поставленные исследователями вопросы об их принадлежности даже при использовании простой подготовки проб и качественной оценке интенсивностей пиков отдельных линий. Р. Wobrauschek и др. [135, 136] изучали кельтские стёкла различного цвета (третийпервый века до н.э.) с помощью ЭДРФА. Hoffmann Р. и др. [60] при исследовании белых, оранжевых, зелёных и коричневых стеклянных бусин из женских захоронений 6-8 веков н.э. пришли к заключению о том, что надёжные оценки можно сделать только с использованием нескольких аналитических методов: ЭДРФА, сканирующей электронной микроскопии, ЕРМА и рентгеновской дифракции.

Результаты исследования с помошью мобильного микро-РФА спектрометра ARTAX многоцветного кувшина, датированного 1564 г., показали ошибочность такой датировки [27]. Измерения позволили идентифицировать арсенат свинца как компонент непрозрачных белых участков эмали кувшина в отличие от эмалей 16-го века, которые содержали оксид Sn в наполнителе, обогащённом Pb. Эмаль с зелёным оттенком содержала Cr, который является маркёром при датировании изделий 19-го века. Кроме того, в прозрачной желтоватой эмали из этого фрагмента обнаружен в значительных количествах уран. Известно, что U добавлялся в стекло и использовался при получении эмали, только начиная с 30-х годов 18-го века. Даже эта качественная информация показывает, что принятая музеем датировка кувшина (16 век) должна быть отвергнута. Этот вывод хорошо согласуется с результатами искусствоведческих исследований кувшина.

В ряде работ представлены результаты изучения радужного стекла [149, 150]. Такой эффект получается, если на материал основы нанести очень тонкий слой стекла с существенно отличающимся коэффициентом преломления. Радужное стекло вызывает постоянный интерес для общественных и частных коллекций со времени начала его производства. Самые известные производители этого типа стекла Тиффани в США (патент 1881 г.) и Лоэтц в 1898 Австрии (патент г.) [150]. Из-за возрастающего потока подделок активизировались разработчики объективных методов классификации и оценки происхождения подобных образцов стекла, основывающихся не только на эстетических и стилевых критериях, но и на результатах исследования их химического состава.

Исследования показали, что толщина поверхностного слоя радужного стекла Тиффани составляет 50-100 мкм, для радужного стекла из Лоэтца 100-300 мкм и для образцов современного стекла 100-250 мкм. В табл. 8 представлены данные по химическому составу артефакта

радужного стекла из Лоэтца (результаты для SEM-EDS и РФА). Видно существенное отличие основы и покрытия по содержаниям Ca, Ag и Pb. Естественно, это различие химического состава сказывается на величине относительных (*I*^{rel}) аналитических удельных интенсивностей линий образца радужного стекла и основы (табл. 9). Особенно значимо это отличие для аналитических линий, расположенных С коротковолновой стороны от L-краёв поглощения Рb, например, для AgK_α-линии .

Аzzoni С.В. и др. [151] использовали ЕРМА при исследовании витражного стекла из монастыря 15-го века (Италия). Исследуемые стёкла определены как калий-кальциевые с добавлением P_2O_5 и низким содержанием SiO₂. Garcia-Heras М. и др. [152] исследовали методами РФА, ЭДРФА и рентгенофазового анализа цветные стёкла, изготовленные во 2 веке до н.э. Wolf S. и др. изучали химический состав и технологию производства цветных стёкол 5-6 веков н.э. с помощью волнового РФА [153].

Проблема неоднородности исследуемых материалов

В [31, 32] 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. Для цветных стёкол исследователи отмечали наличие в однородной стеклянной матрице небольших сферул из металлической меди [55, 154], размером менее микрометра. Отмечается, что размер частиц, содержащих медь, в диапазоне от менее 50 нм до нескольких сот нанометров определяет цветовой оттенок стекла [47]. Такие колебания крупности частиц не порождают проблем для большинства аналитических линий в рентгеновском диапазоне. Однако следует иметь ввиду, что для отдельных образцов старинного стекла возможны вкрапления размером в десятки микрон [55].

При решении некоторых археологических задач желательно выполнить измерения без образцов. изменения исходных При этом отдельные осколки стекла могут не отвечать образца: требованиям идеального гладкая поверхность, насыщенный слой, однородность и др. В интересной работе Roedel T. и др. [29] 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 более 1 мм. Отмечена сложная зависимость интенсивности

Химический состав артефакта радужного стекла из Лоэтца (образец L35b) [150], мас. %

Таблица 8

Материал	Na	Si	CI	K	Са	Ag	0	Pb
Стекло-основа	2.4	34.3	0.4	12.0	5.4	-	44.7	0.4
Слой радужного стекла	2.0	30.7	0.7	11.0	0.6	1.1	39.5	14.4

Таблица 9

Относительные удельные интенсивности (*I*^{el}) аналитических линий образца радужного стекла (Rh-анод, 50 кB, d₀ = 100 мкм Ве, образец сравнения СГД-1А)

Материал	NaKα	SiKα	CIKα	KKα	CaKα	AgKα	PbLα
Стекло-основа	1.112	1.314	0.984	0.906	0.741	1.286	1.275
Слой радужного стекла	1.002	1.104	0.776	0.661	0.557	0.317	0.741

флуоресцентного излучения от этого фактора. На поведение интенсивности влияли обший химический состав стекла, конфигурация и объём диапазон энергий и характеристики частиц. применяемых поликапиллярных линз. Всё это невозможно учесть простыми приёмами. В этой работе экспериментально подтверждены выводы Н.Ф. Лосева и др. [155, 156] о том, что для частиц класса "грубых" влияние крупности частиц существенно снижается. Так, например, при крупности частиц в 1 относительное MM стандартное отклонение. связанное С неоднородностью образца, было в пределах 15 %, что сопоставимо с результатами, полученными 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.

В заключение необходимо отметить тот факт, что для образцов стекла с большим содержанием свинца или олова толщина насыщенного слоя даже для коротковолнового излучения составляет всего лишь десятки микрометров. Так, например, для SnK_α в глазури величина d < 100 мкм. Это существенно отличается от аналогичной величины для горных пород - более 1500 мкм (CRM SGD-1). Точно толщина тонкого слоя. также изменяется Например, если для горных пород критерию тонкого слоя соответствует 22 и 1 мкм для SnK_{α} и СиК_а, то для глазури получим 0.17 и 0.01 мкм соответственно.

Заключение

Анализ примеров применения для рентгеновских методов исследования материалов или объектов из стекла, имеющих археологическую, историческую ипи художественную ценность показал, что в ряде случаев разработанные ранее методики РФА, ориентированные на решение других задач, можно использовать в рассматриваемой области без существенных изменений. Это, в частности, относится к изделиям из вулканического стекла (обсидиана) и образцам римского стекла. Подобные задачи решались в лабораториях геологического профиля в заводских и лабораториях стекольной промышленности. В некоторых случаях удовлетворительные решения авторам удавалось найти, только применяя сочетание нескольких методов. Несколько иначе выглядит задача исследования, 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. Очень важно, что исследователи активно работают над составлением баз данных по различным видам стекла и в зависимости от места его изготовления. Результаты теоретической оценки взаимных влияний элементов при рентгенофлуоресцентном анализе некоторых видов стекла, выполненные в настоящей работе, показали необходимость учёта взаимных влияний элементов (I^{rel}) относительные удельные интенсивности аналитических линий для некоторых элементов только для исследованных образцов изменялись при переходе от античного стекла и обсидианов к образцам мозаичного или радужного стекла в 2-5 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Proc. of the Intern. Workshop on Ion-Beam Analysis in the Arts and Archaeology. France, February, 1985 - editorial / Ch. Lahanier [et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. B 14. P. VII-VIII.

2. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry / K. Janssens [et al.] // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29, № 1. P. 73-91.

3. Janssens K.H.A., Adams F.C.V., Rindby A. Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis. Chichester: Wiley-Interscience, 2002.

4. Zucchiatti A. X-ray spectrometry in archaeometry // X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances / [Eds. K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken]. Chichester, Wiley& Sons. 2004. P. 533-551.

5. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования материалов культурного наследия // Proc. of Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar: University Press, 2006. Р. 23-52.

6. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. № 1. С. 4-29.

7. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия из стекла // Proc. Intern. Conf. on Contemporary Physics - ISCP-IV. Ulaanbaatar: University Press, 2007. С. 225-247.

8. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry / Ph.J. Potts [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. P. 1076-1107.

9. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry / M. West [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2007. V. 22. P. 1304-1332.

10. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry / M.J. West [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23. P. 1409-1437.

11. Большой энциклопедический словарь / [Под ред. А.М. Прохорова]. 2-е изд. С.-Пб., Норинг: Научное изд-во "Большая Российская энциклопедия", 2002. 1434 с.

12. Guerra M.F. Elemental analysis of coins and glasses // Appl. Radiat. Isot. 1995. V. 46, № 6/7. P. 583-588.

13. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. 227 с.

14. Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П. Афонин [и др]. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. 173 с.

15. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО "Наука", 1994. 264 с.

16. Jenkins R., Gould R.W., Gedcke.Quantitative D. X-Ray Spectrometry. Inc.: NY, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, 1995. 485 p.

17. Lachance G.R. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application. NY:

Wiley-Interscience, 1995. 400 p.

18. Johansson S.A.E. Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE). NY: Wiley-Interscience, 1995. 434 p.

19. Klockenkamper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York: John Wiley & Sons, 1997. 245 p.

20. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.

21. Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ природных объектов / Л.А. Павлова [и др]. Новосибирск: ВО "Наука", 2000. 224 с.

22. Handbook of X-Ray Spectrometry. 2nd edn. / [Eds. R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz]. New York: Marcel Dekker, 2002. 1016 p.

23. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances / [Eds. K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken]. Chichester: John & Wiley, 2004. 603 p.

24. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / [Eds. B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff]. Springer, 2006. 863 p.

25. Focus-1 x-ray fluorescent spectrometer / A.S. Shcherbakov [et al]. // Proc. SPIE. 2000. V. 4155. P. 131-137.

26. Haberkorn R., Beck H.P.nBasics, Possibilities and Limitations of the Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis // Mikrochim. Acta. 2000. V. 133. P. 51-58.

27. ArtTAX – a new mobile spectrometer for energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects / H. Bronk [et al]. // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 371. P. 307-316.

28. Shcherbakov A.S., Cheremisin S.M., Ozerov V.S. X-ray fluorescent spectrometer Focus M // Proc. SPIE. 2002. V. 4765. P. 211-212.

29. 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. V. 31. P. 16-26.

30. Vittiglio G., Bichlmeier S., Klinger P. A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2004. B 213. P. 693–698.

31. Revenko A.G. Применение вариантов рентгенофлуоресцентного анализа С возбуждением синхротронным излучением и микрофлуоресценции С использованием капиллярной оптики: современное состояние и тенденции развития // Proc. Intern. Conf. "Intern. School on Contemporary Physics - ISCP-III ". Ulaanbaatar: МУИС-ийн Хэвдэх уйлдвэрт хэвлэв, 2005. P. 224-237.

32. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary

lenses and synchrotron radiation // Spectrochim. Acta. Part B. 2007. V. 62. P. 567-576.

33. Swann C.P. Review of the recent application of the Nuclear Microprobe to art and archaeology // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1995. B 104. P. 576-583.

34. Corrosion phenomena in electron, proton and synchrotron microprobe analysis of Roman glass from Qumran, Jordan / K. Janssens [et al]. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1996. B 109/110. P. 690-695.

35. Micro and Surface Analysis in Art and Archaeology / De Raedt I. [et al]. // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 257-265.

36. Cox G.A., Pollard A.M. X-ray fluorescence analysis of ancient glass: the importance of the sample preparation // Archaeometry. 1977. V. 19. P. 45-54.

37. Sanderson D.C.W., Hunter J.R., Warren S.E. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of 1st millennium AD glass from Britain // J. Archaeol. Sci. 1984. V. 11. P. 53-69.

38. Aerts A., Janssens K., Adams F. Trace-level microanalysis of Roman glass from Khirbet Qumran, Israel. J. Archaeol. Sci. 1999. V. 26. P. 883-891.

39. Fleming S.J., Swann C.P. Roman mosaic glass: a study of production processes, using PIXE spectrometry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1999. B 150. P. 622-627.

40. Thermoluminescence (TL) characterisation and dating feasibility of ancient glass mosaic / C. Chiavari [et al]. // Quaternary Science Reviews. 2001. V. 20. P. 967-972.

41. Analysis of ancient glass using ion beams and related techniques / S. Kossionides [et al]. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2002. B 195. P. 408-413.

42. Falcone R., Renier A., Verita M. Wavelengthdispersive X-ray fluorescence analysis of ancient glasses // Archaeometry. 2002. V. 44, № 4. P. 531-542.

43. X-rays in art and archaeology: An overview / M. Schreiner [et al]. // Powder Diffract. 2004. V. 19, № 1. P. 3-11.

44. Natron as a flux in the early vitreous materials industry: sources, beginnings and reasons for decline / A. Shortland [et al]. // J. Archaeol. Science. 2006. V. 33. P. 521-530.

45. Paynter S. Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham // J. Archaeol. Sci. 2006. V. 33. P. 1037-1057.

46. Gomez-Tubio B. PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments / B. Gomez-Tubio [et al]. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2006. B 249. P. 616-621.

47. Roman coloured and opaque glass: a chemical and spectroscopic study / R. Arletti [et al]. // Appl. Phys. 2006. A 83. P. 239-245.

48. The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass / M.S. Tite [et al]. // J. Archaeol. Sci. 2006. V. 33. P. 1284-1292.

49. Archaeometrical studies of Roman imperial age glass from Canton Ticino / R. Arletti [et al]. // Archaeometry. 2008. V. 50, № 4. P. 606-626.

50. Polychrome glass from Etruscan sites: first non-destructive characterization with synchrotron μ -XRF, μ -XANES and XRPD / R. Arletti [et al]. // Appl. Phys. 2008. V. A 92. P. 127-135.

51. Bingham P.A., Jackson C.M. Roman bluegreen bottle glass: chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling // J. Archaeol. Science. 2008. V. 35, № 2. P. 302-309.

52. Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portable XRF spectrometer for glass / K. Tantrakarn [et al]. // X-Ray Spectrom. 2009. V. 38. N. 2. P. 121-127.

53. Mass J.L., Wypyski M.T., Stone R.E. Malkata and Lisht glassmaking technologies: Towards a specific link between Second Millennium BC metallurgists and glassmakers // Archaeometry. 2002. V. 44, № 1. P. 67-82.

54. Freestone I.C., Ponting M., Hughes M.J. The origins of Byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus // Archaeometry. 2002. V. 44, № 2. P. 257-272.

55. Chemical analyses of Bronze Age glasses from Frattesina di Rovigo, Northern Italy / I. Angelini [et al]. // J. Archaeol. Science. 2004. V. 31. P. 1175– 1184.

56. Hall M.E., Yablonsky L. Chemical analysis of Sarmatian glass beads from Pokrovka, Russia // J. Archaeol. Sci. 1998. V. 25. P. 1239-1245.

57. Chemistry and technology of prehistoric glass from Lower Saxony and Hesse / G. Hartmann [et al]. // J. Archaeol. Sci. 1997. V. 24. P. 547-559.

58. Hoffmann P., Buchta-Hohm S., Sasse B. Bestimmung der farbgebenden Komponenten in alamannischen Glasperlen mit Hilfe der zerstörungfreien Röntgenfluorescenzanalyse // Fresenius Z. Anal. Chem. 1988. Bd. 331. P. 423-427.

59. Hoffmann P. Analytical determination of colouring elements and of their compounds in glass beads from graveyards of the Merovings' time // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. V. 349. P. 320-333.

60. Stapleton C.P., Freestone I.C., Bowman S.G.E. Composition and origin of Early Mediaeval opaque red enamel from Britain and Ireland // J. Archaeol. Sci. 1999. V. 26. P. 913-921.

61. Chemical Composition of Glass Beads of the Merovingian Period from Graveyards in the Black Forest, Germany / P. Hoffmann [et al]. // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29, № 1. P. 92-100.

62. Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods / Ž. Šmit [et al]. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2000. B 161-163. P. 718-723.

63. Moioli P., Seccaroni C. Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29, № 1. P. 48–52.

64. A study of eighteenth century glass vessels from central Europe by x-ray fluorescence analysis / J. Kunicki-Goldfinger [et al]. // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29, № 4. P. 310-316. 65. Kuisma-Kursula P. Accuracy, Precision and Detection Limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the Multi-Elemental Analysis of Medieval Glass // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29. P. 111-118.

66. Mantler M., Schreiner M. X-Ray analysis of objects of Art and Archaeology // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 247, № 3. P. 635-644.

67. Trace analysis for distinguishing between Venetian and façon-de-Venise glass vessels of the 16th and 17th century / I. De Raedt [et al]. // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 1012-1017.

68. Heck M., Hoffmann P. Analysis of Early Medieval Glass Beads – The Raw Materials to Produce Green, Orange and Brown Colours // Mikrochim. Acta. 2002. V. 139. P. 71-76.

69. PIXE/PIGE characterization of medieval glass / Ž. Šmit [et al]. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2002. B 189. P. 344-349.

70. Veiga J.P., Figueiredo M.O. Sixteenth century tubular glass beads: non-destructive chemical characterization using synchrotron radiation XRF // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31. P. 300-304.

71. Heck M., Hoffmann P. Coloured opaque glass beads of the Merovingians // Archaeometry. 2000. V. 42, № 2. P. 341-357.

72. Heck M., Rehren Th., Hoffmann P. The production of lead-tin yellow at merovingian schleitheim (Switzerland) // Archaeometry. 2003. V. 45, № 1. P. 33-44.

73. Change in silica sources in Roman and post-Roman glass / A. Aerts [et al]. // Spectrochim. Acta. 2003. B 58. P. 659-667.

74. Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 1: raw materials, sands and non-vitreous finds / U. Casellato [et al]. // J. Cultural Heritage. 2003. V. 4, №. 4. P. 337-353.

75. Chemical composition and deterioration of glass excavated in the 15th-16th century fishermen town of Raversijde (Belgium) / O. Schalm [et al]. // Spectrochim. Acta. 2004. B 59. P. 1647-1656.

76. EPMA and μ -SRXRF analysis and TEMbased microstructure characterization of a set of Roman glass fragments / P. Fredrickx [et al]. // X-Ray Spectrom. 2004. V. 33. P. 326-333.

77. 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. V. 33, № 6. P. 396-401.

78. Spread of façon-de-Venise glassmaking through central and western Europe / Ž. Šmit [et al]. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2004. B 213. P. 717-722.

79. Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 2: vitreous finds and sands / S. Bianchin [et al]. // J. Cultural Heritage. 2005. V. 6, № 1. P. 39-54.

80. Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 3: vitreous finds and crucibles / S. Bianchin [et al]. // J. Cultural Heritage. 2005. V. 6, № 2. P. 165-182.

81. Medieval and renaissance glass technology in Tuscany. Part 4: the XIVth sites of Santa Cristina

(Gambassi-Firenze) and Poggio Imperiale (Siena) / N. Brianese [et al]. // J. Cultural Heritage. 2005. V. 6, № 3. P. 213-225.

82. Quantitative analysis of 16-17th century archaeological glass vessels using PLS regression of EPXMA and μ-XRF data / P. Lemberge [et al]. // J. Chemometrics. 2005. V. 14, № 5-6. P. 751-763.

83. Composition of 12-18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings / O. Schalm [et al]. // Spectrochim. Acta. 2007. B 62. P. 663-668.

84. Schreiner M., Melcher M., Uhlir K. Scanning electron microscopy and energy-dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage // Anal. and Bioanal. Chem. 2006 V. 387, № 3. P. 737-747.

85. Schibille N. , Marll F., Rehren Th. Characterization and provenance of late antique window glass from the Petra Church in Jordan // Archaeometry. 2008. V. 50, № 4. P. 627-642.

86. Cagno S., Janssens K., Mendera M. Compositional analysis of Tuscan glass samples: in search of raw material fingerprints // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. P. 1389-1395.

87. Cox G.A., Ford B.A. The long term corrosion of glass by ground water // J. Materials Science. 1993. V. 28. P. 5643-5647.

88. Schalm O., Janssens K., Caen J. Characterization of the main causes of deterioration of grisaille paint layers in 19th century stained-glass windows by J.-B. Capronnier // Spectrochim. Acta. 2003. B 58. P. 589-607.

89. A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian region (Spain) and its consolidation treatment / M.-T. Domenech-Carbo [et al]. // Microchim. Acta. 2006. V. 154. P. 123-142.

90. Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis / B. Kanngieβer [et al]. // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23. P. 814-819.

91. Joosten I., van Bommel M.R. Critical evaluation of micro-chemical analysis of archaeological materials. Experiences from the Netherlands Institute for Cultural Heritage // Microchim. Acta. 2008. V. 162. P. 433-446.

92. Degradation processes in colourless Roman glass: cases from the Bocholtz burial / D.J. Huisman [et al]. // J. Archaeol. Science. 2008. V. 35. P. 398-411.

93. Energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of modern coloured glasses from Marinha Grande (Portugal) / P. Valério [et al]. // X-Ray Spectrom. 2003. V. 32. P. 396-401.

94. PIXE analysis of Chinese Ru celadon made in the 11-12th centuries / B. Zhang [et al]. // X-ray Spectrom. 2006. V. 35, № 1. P. 27-32.

95. Vazquez C., Escola P. X-ray fluorescence analysis of obsidian objects from Catamarca, Argentina // J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters. 1995. V. 200, № 5. P. 373-384.

96. PIXE analysis and fission track dating of obsidian from South American prehispanic cultures

(Colombia, Ecuador) / L. Bellot-Gurlet [et al]. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1999. B 150. P. 616-621.

97. A PIXE/fission-track dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Colombia and Ecuador / L. Bellot-Gurlet [et al].// J. Archaeol. Sci. 1999. V. 26. P. 855-860.

98. Constantinescu B., Bugoi R., Sziki G. Obsidian provenance studies of Transylvania's Neolithic tools using PIXE, micro-PIXE and XRF // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2002. B 189. P. 373-377.

99. Separation and Analysis of Theran Volcanic Glass by INNA, XRF and EPMA / P. Schmid [et al]. // Mikrochim. Acta. 2000. V. 133. P. 143-149.

100. The provenance of archaeological obsidian artifacts from Northern Chile determined by source-induced X-ray fluorescence / A. Seelenfreund [et al]. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. V. 251, № 1. P. 15-19.

101. Sources of archaeological volcanic glass in the Primorye (Maritime) province, Russian Far East / Y.V. Kuzmin [et al]. // Archaeometry. 2002. V. 44, № 4. P. 505-515.

102. Francaviglia V. Ancient obsidian sources on Pantelleria (Italy) // J. Archaeol. Sci. 1988. V. 15. P. 109-122.

103. Hughes R.E. Intrasource chemical variability of artefact-quality obsidians from the Casa Diablo area, California // J. Archaeol. Sci. 1994. V. 21. P. 263-271.

104. Tykot R.H. Characterization of the Monte Arci (Sardinia) obsidian sources // J. Archaeol. Sci. 1997. V. 24. P. 467-479.

105. Shackley M.S. Geochemical differentiation and prehistoric procurement of obsidian in the Mount Taylor Volcanic Field, northwest New Mexico // J. Archaeol. Sci. 1998. V. 25. P. 1073-1082.

106. Shackley M.S. Gamma rays, X-rays and stone tools: some recent advances in archaeological geochemistry // J. Archaeol. Sci. 1998. V. 25. P. 259-270.

107. Fralick Ph.W., Stewart J.D., MacWilliams A.C. Geochemistry of West-central Chihuahua obsidian nodules and implications for the derivation of obsidian artefacts // J. Archaeol. Sci. 1998. V. 25. P. 1023-1038.

108. Chemical characterization of obsidians from different Mediterranean sources by non-destructive SEM-EDS analytical method / P. Acquafredda [et al]. // J. Archaeol. Sci. 1999. V. 26. P. 315-325.

109. Hall M., Kimura H. Quantitative EDXRF studies of obsidian sources in Northern Hokkaido // J. Archaeol. Sci. 2002. V. 29. P. 259-266.

110. Rosen S.A., Tykot R.H., Gottesman M. Long distance trinket trade: Early Bronze Age obsidian from the Negev // J. Archaeol. Sci. 2005. V. 32. P. 775-784.

111. Negash A., Shackley M.S. Geochemical provenance of obsidian artefacts from the MSA site of Porc Epic, Ethiopia // Archaeometry. 2006. V. 48, № 1. P. 1-12.

112. Negash A., Shackley M.S., Alene M. Source provenance of obsidian artifacts from Early Stone Age (ESA) site of Melka Konture, Ethiopia // J. Archaeol. Sci. 2006. V. 33. P. 1647-1650.

113. Geochemical sources for the terminal Pleistocene/early Holocene obsidian artifacts of the site of Beseka, central Ethiopia / A. Negash [et al]. // J. Archaeol. Sci. 2007. V. 34. P. 1205-1210.

114. Early Neolithic obsidians in Sardinia (Western Mediterranean): the Su Carroppu case / C. Luglie [et al]. // J. Archaeol. Sci. 2007. V. 34. P. 428-439.

115. Acquafredda P., Muntoni I.M. Obsidian from Pulo di Molfetta (Bari, Southern Italy): provenance from Lipari and first recognition of a Neolithic sample from Monte Arci (Sardinia) // J. Archaeological Science. 2008. V. 35. P. 947-955.

116. Bellot-Gurlet L., Dorighel O., Poupeau G. Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited // J. Archaeol. Sci. 2008. V. 35. P. 272-289.

117. Characterization of archaeological obsidians from Lagartero, Chiapas Mexico by PIXE / S. Rivero-Torres [et al]. // J. Archaeol. Sci. 2008. V. 35. P. 3168-3171.

118. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. Пер. с англ. М: Техносфера, 2006. 576 с.

119. Nelson D.E., D'Auria J.M., Bennett R.B. Characterization of Pacific northwest coast obsidian by X-ray fluorescence analysis // Archaeometry. 1975. V. 17. P. 85-97.

120. High-precision non-destructive X-ray fluorescence method applicable to establishing the provenance of obsidian artifacts / R.D. Giaque [et al]. // X-ray Spectrom. 1993. V. 22. P. 44-53.

121. Williams-Thorpe O. Obsidian in the Mediterranean and Near East: a provenancing success story // Archaeometry. 1995. V. 37. P. 217–248.

122. Differences in coloured obsidians from Sierra de Pachuca, Mexico / D. Tenorio [et al]. // J. Archaeol. Sci. 1998. V. 25. P. 229-234.

123. Roth B.J. Obsidian source characterization and Hunter-gatherer mobility: an example from the Tucson basin // J. Archaeol. Sci. 2000. V. 27. P. 305-314.

124. Acquisition and movement of volcanic glass in the Primorye region of Far Eastern Russia / T. Doelman [et al]. // Россия и АТР. 2004. V. 4, № 10. P. 112-124.

125. Eerkens J.W., Rosenthal J.S. Are obsidian subsources meaningful units of analysis?: temporal and spatial patterning of subsources in the Coso Volcanic Field, southeastern California // J. Archaeol. Sci. 2004. V. 31. P. 21-29.

126. Acquafredda P., Paglionico A. SEM-EDS microanalyses of microphenocrysts of Mediterranean obsidians: a preliminary approach to source discrimination // European J. of Mineralogy. 2004. V. 16. P. 419-429.

127. PIXE characterization of Western Mediterranean and Anatolian obsidians and Neolithic

provenance studies / F.-X.L. Bourdonnec [et al]. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2005. B240, № 1-2. P. 595-599.

128. Carter T., Shackley M.S. Sourching obsidian from neolithic Cataloyuk (Turkey) using energy dispersive X-ray fluorescence // Archaeometry. 2007. V. 49, № 3. P. 437-454.

129. Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Peru / N. Craig [et al]. // J. Archaeol. Sci. 2007. V.34, № 12. P. 2012-2024.

130. De Francesco A.M., Crisci G.M., Bocci M. Non-destructive analytic method using xrf for determination of provenance of archaeological obsidians from the Mediterranean area: A comparison with traditional xrf methods // Archaeometry. 2008. V. 50, No 2. P. 337-350.

131. Archaeological volcanic glass from the site of Rocchicella (Sicily, Italy) / M.R. Iovino [et al]. // Archaeometry. 2008. V. 50, No 3. P. 474-494.

132. Bonizzoni L , Galii A., Milazzo M. Direct evaluation of self-absorption effects in dark matrices by Compton scattering measurements // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29, № 6. P. 443-448.

133. Non destructive EDXFR analyses of old glasses of Certosa di Pavia / L. Bonizzoni [et al]. // Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro. 2000. V. 6. P. 65-67.

134. Bonizzoni L, Galii A., Milazzo M. Analysts of the stained glasses of Certosa di Pavia // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31. P. 35-38.

135. Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Celtic Glasses / P. Wobrauschek [et al]. // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29, № 1. P. 25-33.

136. Results of quantitative analysis of Celtic glass artefacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry / C. Jokubonis [et al]. // Spectrochim. Acta. 2003. B 58. P. 627-633.

137. Cox G.A., Pollard A.M. Computer programmes for the correction of matrix effects in the XRF analysis of glass, ceramics and related silicate systems // J. Archaeol. Sci. 1981. V. 8. P. 121-131.

138. Medicus G., Ackermann G. Beitrag zur physikalischen Matrixkorrektur bei der Rontgenfluorescenzanalyse von Massen- und Spezialglasern auf silicatischer Basis // Fresenius Z. Anal. Chem. 1986. V. 325. P. 667-675.

139. Medicus G., Ackermann G. Universal method for X-ray fluorescence analysis of glasses, rocks, refractories and raw materials // Fresenius J. Anal. Chem. 1991. V. 339. P. 226-229.

140. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции // Методы рентгеноспектрального анализа / [Отв. ред. С.В. Лонцих]. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5-11.

141. Павлинский Г.В., Владимирова Л.И. О роли фото- и оже-электронов в возбуждении рентгеновской флуоресценции // Аппар. и методы рентг. анализа. Л.: Машиностроение, 1988. Вып. 37. С. 65-69.

142. Pavlinsky G.V., Dukhanin A.Yu.Calculation of photo- and Auger electron contribution to X-ray fluorescence excitation of elements with low atomic number // X-Ray Spectrom. 1994. V. 23, № 5. C. 221-228.

143. Pavlinsky G.V., Dukhanin A.Yu. Choice of optimum conditions for X-ray excitation of elements with low atomic number // X-Ray Spectrom. 1995. V. 24, № 6. P. 293-297.

144. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31, № 3. P. 264-273.

145. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, почв и донных отложений // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 231-246.

146. Govindaraju K. Geostandards Newsletter. 1994. 18 (Special Issue). 158 pp.

147. Rehren T.H. Aspects of the production of cobalt-blue glass in Egypt // Archaeometry. 2001. V. 43, № 4. P. 483-489.

148. Total reflection x-ray fluorescence spectrometry, a powerful tool for semiquantitative analysis of archaeological glass samples / M. Wegstein [et al]. // Spectrochim. Acta. 1997. B 52. P. 1057-1061.

149. Identification and Classification of Iridescent Glass Artifacts with XRF and SEM/EDX / D. Jembrih [et al]. // Mikrochim. Acta. 2000. V. 133. P. 151-157.

150. Mantler M., Schreiner M. X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology // X-Ray Spectrom. 2000. V. 29. P. 3-17.

151. Colour attributes of medieval window panes: microanalyses on stained glass windows from Pavia Carthusian Monastery / C.B. Azzoni [et al]. // Archaeometry. 2005. V. 47, № 2. P. 381-388.

152. Pre-Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula: a chemico-physical characterisation study / M. Garcia-Heras [et al]. // J. Archaeol. Sci. 2005. V. 32. P. 727-738.

153. The composition and manufacture of early medieval coloured window glass from Sion (Valais, Switzerland) – a roman glass-making tradition or innovative craftsmanship? / S. Wolf [et al]. // Archaeometry. 2005. V. 47, № 2. P. 361-380.

154. Mirti P., Davit P., Gulmini M. Colourants and opacifiers in seventh and eighth century glass investigated by spectroscopic techniques // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 372 P. 221–229.

155. Лосев Н.Ф., Глотова А.Н., Афонин В.П. О влиянии крупности частиц порошковой пробы на интенсивность аналитических линий при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. 1963. Т. 29, № 4. С. 421-426.

156. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.

THE ESTIMATION OF INTERELEMENT EFFECTS IN STUDYING GLASS MATERIALS OF CULTURAL HERITAGE BY X-RAY SPECTRAL ANALYSIS

Revenko A.G.

Discussed are special features of the X-ray spectral analysis in solving different problems, related to the study of glass materials or objects, which are of archaeological, historical or artistic value. The following objects were considered: various dishes and jewellery, colour pigments for glass, paintings on glass, vitreous coating of ceramics and others. The study of a chemical composition of particular materials, for example, obsidian or raw materials for the production of glass is necessary very often in order to determine their sites. Essential attention was given to the technology of sample preparation for analysis and the problem of inhomogeneity of materials under study, and also techniques for the conversion of experimental intensities into concentrations of elements determined. The analysis of the examples of X-ray method applications for the study of the objects considered showed that in a number of cases the earlier-developed XRF techniques, concentrated on the solution of other problems, can be used in the field considered without substantial changes. The similar problems were solved in geological and research laboratories in glass industry. The increasing number of publications on these topics is noted.

Key words: x-ray spectral analysis, estimation of the interelement effects, glass materials of cultural heritage