Методы и объекты химического анализа, 2007, т. 2, № 1, С. 4–29.

Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор)*

А. Г. Ревенко[1], В. А. Ревенко[2]

[1]*Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, Россия; e-mail: xray@crust.irk.ru*
[2]*Bruker AXS, Ленинский пр., 47, Москва, Россия; e-mail: vrevenko@bruker.ru*

Поступила: 28 декабря 2006 / Принята к опубликованию: 15 мая 2007

В обзоре обсуждены особенности применения рентгеноспектрального анализа при решении различных задач, связанных с изучением материалов или объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность. Рассмотрены следующие объекты анализа: иконы, фрески, картины маслом и акварели, картины на дереве, стекле, полотне, бумаге и т.д.; разнообразная посуда, украшения, орудия труда. Исследуемые 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. Очень часто изучение химического состава отдельных материалов, например, руд ряда металлов, обсидиана и др. необходимо с целью выявления источников сырья: доисторических рудников, каменоломен и т.д. Основное внимание уделено работам по исследованию пигментов, изделий из стекла, керамики и металла. Отмечено возрастающее количество публикаций по этой проблематике.

***A. G. Revenko, V. A. Revenko. Application of X-Ray Spectral Analysis to the studies of Materials of cultural heritage** – Discussed in this review were the particular features of an application of X-ray spectral analysis in solving different problems related to the study of materials and objects, which are of archaeological, historical and cultural heritage. The following objects were analyzed such as icons, frescoes, oil paintings, watercolours, pictures painted on wood, glass, canvas, paper and other materials and also various table-wares, jewellery, instruments of labour. The studied materials were leather, tissues, paper, wood, pig-ments and related materials, various glass- and ceramic wares, iron-, copper-, silver-, gold-based metal alloys, constructional materials of different origin. The study of a chemical composition of particular materials, for example, several metal ores, obsidian and others is very often necessary to determine raw material sources: pre-historical mines, quarries and others. The essential attention was given to the works related to the study of pigments, glass-, ceramic- and metal-wares. The increasing number of publications on these fields was noted.*

Ключевые слова: *рентгеноспектральный анализ · материалы культурного наследия*
Keywords: *x-ray spectral analysis · cultural heritage*

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.

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:

- 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 проводится при поддержке РФФИ, грант 04-07-90227-в

© А. Г. Ревенко, В. А. Ревенко

В ряде работ сформулированы требования, которым должен соответствовать метод для исследования материалов или объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность [1–3]:

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;
6. **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 – рентгенофлуоресцентного анализа (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. 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 Ф. Поттс в своих ежегодных обзорах в одном разделе рассматривает применение РФА в археологии и криминалистике [4–8].

Очень часто возникает необходимость изучения химического состава отдельных материалов, например, руд отдельных металлов, сырья для изготовления керамики, обсидиана и др. с целью выявления источников сырья: доисторических рудников, каменоломен и т.д. Можно привести пример из нашей практики, когда мы определяли содержания ряда микроэлементов в образцах графита ряда месторождений Прибайкалья и графитовых изделий, найденных при раскопках на стоянках первобытного человека [9, 10]. В настоящем сообщении представлены лишь некоторые показательные примеры, иллюстрирующие возможности РСА в рассматриваемой области, отобранные из публикаций последних лет. Основное внимание уделено работам по исследованию пигментов, изделий из керамики и стекла. Хотя приведённые примеры преимущественно отражают успехи РФА, тем не менее, упомянуты также некоторые публикации, авторы которых применяли другие варианты РСА.

Аппаратура

Для решения большого круга задач, связанных с исследованиями объектов культурно-исторического значения, приемлемо использование серийной рентгеноспектральной аппаратуры. Описание характеристик конкретных моделей рентгеновских спектрометров можно найти в монографиях [11–21]. Отметим, что в рассматриваемой области нашли применение различные варианты РСА, вследствие присущих им специфических возможностей: электронно-зондовый микроанализ (ЕРМА), установки с протонным возбуждением (PIXE) и с полным внешним отражением (TXRF), энергодисперсионные рентгеновские анализаторы (ЭДРФА), РФА с использованием для возбуждения флуоресценции исследуемого образца синхротронного излучения (СИРФА), РФА с использованием капиллярной оптики (микро-РФА). В данном случае вариант

“микро-РФА” характеризует размеры исследуемой области образца – от микрон до сотни микрон. Этот вариант дополняет применяемые для целей исследования объектов малых размеров EPMA и PIXE. До появления капиллярных рентгеновских линз для исследования образцов малых размеров применяли диафрагмирование первичного пучка электронов (EPMA), протонов (микро-PIXE) или рентгеновских фотонов. Вследствие существенного уменьшения интенсивности испускаемого атомами исследуемого образца рентгеновского излучения такой вариант в случае РФА был неэффективным.

В монографиях и обзорах по отдельным вариантам РСА есть и примеры, иллюстрирующие возможности метода для решения задач, возникающих в археологии и искусствоведении [2–8, 14, 16, 21]. Остановимся на новых возможностях современной рентгеноспектральной аппаратуры.

Разработка рентгеновских спектрометров, основанных на использовании специальных оптических элементов, позволяющих фокусировать рентгеновское излучение на относительно небольшие участки исследуемых образцов, расширяет возможности РФА и повышает его привлекательность для исследования объектов, имеющих историческую и культурную ценность. Несколько исследовательских групп и коммерческих фирм, выпускающих аналитическое оборудование, использовали комбинации маломощных рентгеновских трубок и фокусирующих капиллярных линз и предложили конструкции рентгеновских спектрометров различного назначения. Для последнего десятилетия характерно бурное развитие и рентгеновской оптики, и детекторов, и источников возбуждения. Всё это и позволило обеспечить своего рода прорыв в рассматриваемой области исследований. Рассмотрим характеристики отдельных моделей микро-РФА спектрометров.

Один из вариантов спектрометра для микро-РФА разработан К. Янссенсом и др. [22, 23] в лаборатории Антверпенского университета. Использована мощная рентгеновская трубка с вращающимся Mo-анодом. Режимы её работы: 45 кВ/400 мА или 60 кВ/300 мА, т.е. мощность до 18 кВт. В спектрометре предусмотрено два режима измерения: пошаговое сканирование образца относительно пучка с регистрацией спектра в каждой точке и непрерывное сканирование (динамичный режим). Представлены примеры исследования древнеримской посуды.

Спектрометр “Фокус-М” разработан в Институте рентгеновской оптики (ИРО, г. Москва) А. Щербаковым и др. [24, 25]. Он снабжён рентгеновской трубкой с Mo-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 М. Шагала, Н.А. Удальцова и др. [26]. Этот же спектрометр использовали А. Эспозито и др. [27] из Национальной лаборатории Фраскати (Италия) для исследования античных изделий из терракоты и другой керамики. Возможности прототипа этого прибора при изучении материалов культурного наследия обсуждены Д. Бенедетти и др. [28]. Они, в частности, анализировали образцы из стен античного подземного накопителя воды и фрагменты фресок из “Палаццо Магги” Помпьяно.

Спектрометры “μEDX-1200”, “μEDX-1300” и “μEDX-1400” предложены фирмой Шимадзу. Режим работы рентгеновской трубки: потенциал от 5 до 50 кВ, сила тока от 1 до 1000 mA. Поликапиллярная линза позволяет получить фокусное пятно до 50 микрон (правда, только для излучения с энергией 8 кэВ). Возможно определение всех элементов от Al до U (для модели “μEDX-1300” – от Na до U).

Спектрометр “Eagle III μ-Probe” разработан фирмой Рёнтгенаналитик Месстекник ГмбХ, Германия [29–31]. Его паспортные характеристики близки к тем, что представлены ИРО и фирмой Шимадзу: монокапиллярная линза с фокусным пятном 300 микрон и поликапиллярные линзы с диаметром пятна от 20 до 40 микрон; материал анода Rh, возможны Mo и W. Предусмотрено исследование образцов больших размеров. Шаг координатного столика 1,5 микрона.

Г. Виттиглио и др. [32] разработали свой вариант микро-РФА спектрометра для применения его непосредственно в музейных помещениях (спектрометр COPRA). Использовались монокапиллярная и поликапиллярные линзы. Лучшие результаты получены для поликапиллярных линз. Маломощная рентгеновская трубка работала в режиме 40 кВ, 0,2 или 0,7 мА. Спектрометр установлен в Академии Изящных искусств в г. Вене, Австрия.

На рис. 1 представлен общий вид мобильного микро-РФА спектрометра ARTAX, предназначенного для исследования предметов искусства и археологии (фирма Брукер) [33–37]. Он оснащён поликапиллярной линзой, обеспечивающей размер пучка 75–100 мкм. Особенность конструкции заключается в том, что его измерительный блок можно помещать непосредственно перед объектом или над ним, что

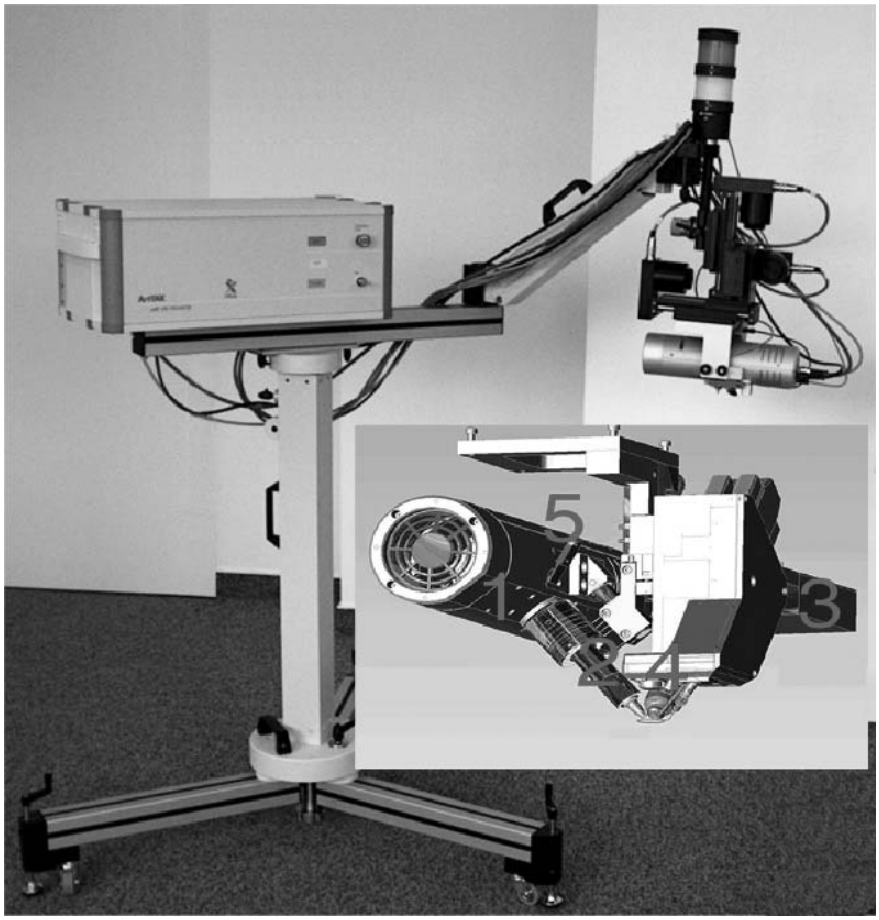

Рис. 1. Мобильный μ-РФА спектрометр ARTAX, Германия. 1 – рентгеновская трубка; 2 – поликапиллярная линза; 3 – SDD детектор; 4 – CCD камера, лазерный луч; 5 – фильтр.

позволяет проводить измерение образцов любого размера или сложной геометрии (картины, вазы, скульптуры и т.п.). Спектрометр ARTAX в настоящее время работает в нескольких десятках музеев и университетов. В частности, это Национальная галерея искусств в Вашингтоне, Британский музей, Национальный музей в Сеуле, Финская национальная галерея, Королевский институт культурного наследия в Брюсселе, С.-Петербургский Эрмитаж, МГУ. С помощью данного прибора уже выполнен ряд интересных исследований:

1. Изучение рукописей И.-С. Баха, И.-В. Гёте (“Фауст”), В.-А. Моцарта (“Золотая флейта”) по “отпечаткам” спектров и сопоставлению их хронологии.
2. Для подготовки реставрации был проведён анализ различных участков картины Пьеро ди Козимо “Святое семейство” из Дрезденской галереи и определены использованные в ней пигменты голубого, 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 изучение тончайших металлических листов, широко используемых в технике изготовления таких изделий. С помощью РФА в составе таких листов были обнаружены так называемое “древнее зелёное золото”, содержащее 30% меди, чистое серебро и сусальное золото (лист золота, сплавленный с листом серебра).

Известны спектрометры для микро-РФА, в которых флуоресценция возбуждается синхротронным излучением [2, 21, 38–41]. Рентгенофлуоресцентная микро-спектрометрия широко используется на синхротронах Hasylab и BESSY-II (Германия), ESRF (Гренобль, Франция), SPring-8 (Япония) и др. Так, например, в спектрометре, предназначенном для

использования на бимлайн синхротроне BESSY-II [39], применён видоизменённый вариант схемы М. Кумахова [42]: линза на пути излучения от источника до образца заменена полулинзой, перед детектором поставлен поликапиллярный конический коллиматор. Полуширина фокуса этого коллиматора – 20 мкм для рабочего расстояния 1,2 мм. Авторы применили этот спектрометр для исследования слоёв красок на полотнах индийских мастеров 18 века.

Большинство разработанных спектрометров используются для количественного анализа путём сканирования поверхности, измерений вдоль заданного направления или отдельных участков образца. Несмотря на существенно больший размер пучка первичного излучения, применение перечисленных моделей спектрометров имеет важное преимущество по сравнению с приборами для электронно-зондового микроанализа. Оно заключается в отсутствии необходимости вакуума в камере образца. Это преимущество особенно важно при исследовании биологических образцов. К этому следует добавить большую глубину проникновения первичного излучения в образец, более низкий уровень фона и соответственно лучшие значения пределов обнаружения. Важно отметить также, что для непроводящих материалов нет необходимости нанесения на исследуемую поверхность тонкого проводящего слоя, как в ЕРМА.

Микро-РФА спектрометры, в которых для возбуждения флуоресценции применяется синхротронное излучение, для многих элементов обеспечивают предел обнаружения на уровне десятых долей ppm [43]. Возможность облучения образцов пучком очень малого размера позволяет получать ценную информацию для выяснения их происхождения. Использование монохроматизированного микроскопического рентгеновского пучка открывает новые возможности для исследования материала, с помощью таких вариантов, как рентгеновская дифракция или абсорбционная рентгеновская спектрометрия. Высокая интенсивность первичного излучения синхротронных микропучков делает возможным микроанализ органических материалов на уровне следов элементов (например, можно исследовать бумагу, пигменты, рассеянные в органическом связующем веществе), а также материалов, богатых силикатами, таких, как керамика или стекло.

Для металлических материалов (например, изготовленных из бронзы, Fe, Ag, Au или сплавов из этих металлов) целесообразнее использовать лабораторные микро-РФА спектрометры. Одним из преимуществ этих спектрометров является возможность выполнять локальный количественный анализ объектов, размер, форма или природа которых не совместима с вакуумом и небольшими камерами для образцов, используемыми в большинстве стандартных микроаналитических методов, таких как ЕРМА и микро-PIXE. В этом отношении возможности микро-РФА сопоставимы с подобными возможностями для PIXE с внешним пучком.

Для небольших объектов (таких, как, например, монеты), которые можно было бы анализировать целиком на обычном рентгенофлуресцентном спектрометре, использование прибора с небольшим пучком также обеспечивает некоторые преимущества. Небольшой рентгеновский пучок позволяет анализировать объект в различных точках, например, проверить, все ли его части сделаны из одного и того же материала, или же исследовать однородность используемого материала. Обычно РФА искривленных или каких-либо других неровных поверхностей может привести к погрешностям количественного определения (особенно для металлических материалов) [44, 45]. Для таких объектов, при небольшом пучке, выбирают места на объекте, которые больше всего отвечают критерию идеальной, ровной и полированной поверхности, обычно необходимой для воспроизводимых количественных измерений. В случае исследования корродированных объектов только небольшой участок нарушенной поверхности надо удалить, чтобы открыть нижележащий первоначальный материал. Это очень важно при исследовании объектов, имеющих художественную или историческую ценность. Практические примеры применения μ-РФА и энергодисперсионных спектрометров для таких анализов представлены в [2, 46–48].

Исследования картин и пигментов [2, 3, 26, 28, 33-35, 39, 46-108]

Пигменты (от лат. *pigmentum* – краска) представляют собой окрашенные органические или неорганические соединения, применяемые в виде тонких порошков для изготовления красок [49]. Неорганические пигменты делятся на природные минеральные краски (охра, сурик, киноварь, мел, ляпис-лазурь и др.) и искусственные (сажа, белила, ультрамарин и др.).

Химический состав большинства неорганических пигментов известен. В ряде работ можно найти информацию об окраске отдельных соединений [3, 79, 105, 106]. 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. Содержания примесных элементов могут дать информацию о происхождении специфических красителей и технологии их производства. Так как хронология появления и использования большинства пигментов известна, 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.

При проведении идентификации пигментов с помощью РФА или EPMA 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 свидетельствовать о присутствии зелёных или голубых пигментов. Поэтому наблюдение в рентгеновском спектре линий элемента-индикатора 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 пигментных слоёв. Это, например, лак, основа или подложка, на которые нанесены пигменты слой за слоем. На рис. 2 показано поперечное сечение слоёв краски полихромной скульптуры XVI-века (М. Мантлер, [107]). Компоненты каждого из слоёв будут влиять на регистрируемый спектр. Например, яркие рентгеновские K-линии Zn в случае применения цинковых белил будут в регистрируемом спектре менее интенсивными, чем более слабые L-линии Pb [13] в случае использования белого свинца в верхних красочных слоях. В подобных случаях интерпретация полученного спектра затруднена. В работе И. Бриссо [51] рассмотрен вариант решения этой проблемы в случае применения метода PIXE – вариация энергии протонного пучка.

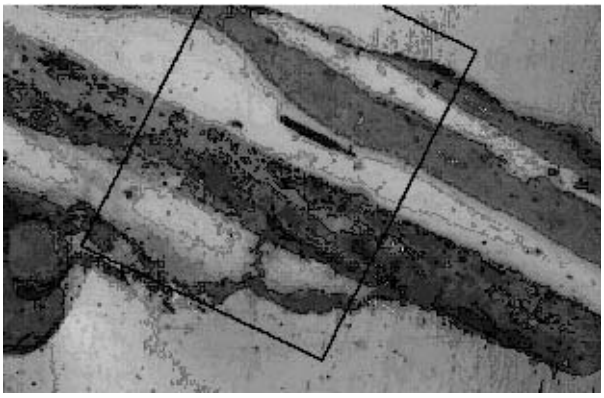

Рис. 2. Поперечное сечение слоёв краски полихромной скульптуры XVI-века [107].

Р. Чезарио и др. [47, 52–54, 61–63, 73, 78] в последние 5–6 лет предложили ряд моделей рентгеновских спектрометров для исследования картин и фресок. Для определения содержаний S и Cl в красочном слое фресок они предложили портативный спектрометр, включающий рентгеновскую трубку с Ca-анодом (6 кВ, 0,1 мА) и Si-PIN-детектор. На этом спектрометре можно было возбуждать также излучение Si, Al, Mg. Для анализа пигментов красок и фресок использовался другой спектрометр, первоначально разработанный для анализа античных сплавов Au, Ag и Cu [47, 78, 53, 63]. В этом спектрометре применяли W-анод, 30–35 кВ и 0,2 мА.

На рис. 3 представлена схема передвижной микро-РФА установки, с помощью которой возможен анализ больших картин непосредственно в музеях [46]. Рисунок показывает, как можно объединить поликапиллярную оптику и компактную рентгеновскую трубку, чтобы получить маленькое фокусное пятно на большой картине, например, имеющее 100 мкм в диаметре. Это устройство

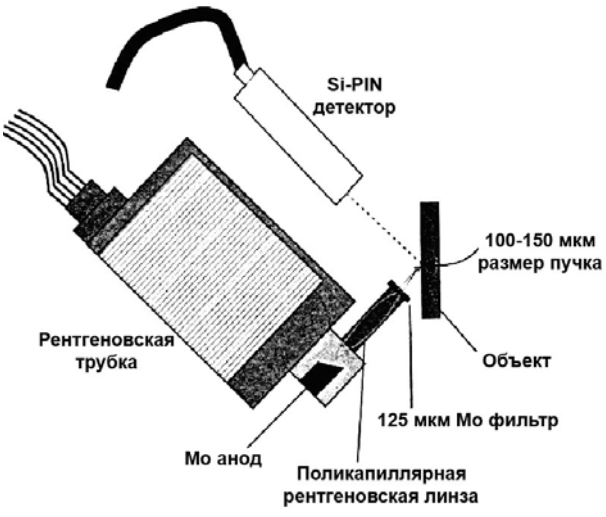

Рис. 3. Схема передвижной микро-РФА установки [46].

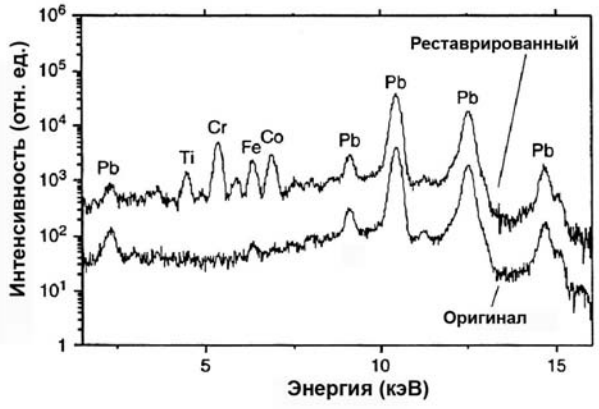

Рис. 4. Спектры двух окрашенных участков (оригинального и после реставрации) [46].

Рис. 5. Участки на картине, исследованные с помощью микро-РФА установки [46].

достаточно стабильное, что позволяет перемещать прибор между лабораторией и музеем без существенного нарушения юстировки линзы. Использование фокусирующей оптики обеспечивает следующие преимущества: с одной стороны, оптика захватывает большее число фотонов от рентгеновского источника, чем в случае простого выделения конфигурации облучаемой площадки с помощью диафрагм; с другой стороны, поток фотонов большей плотности фокусируется на участки меньшей площади, что позволяет применять для возбуждения источники излучения меньшей мощности.

Представленный на рис. 4 спектр иллюстрирует полезность этого спектрометра при разграничении оригинальных и реставрированных участков картины, окрашенных одним и тем же цветом, если первоначальные пигменты существенно отличаются по химическому составу от пигментов, использованных в более поздний период. Исследование участков, отмеченных на картине цифрами 1–4 (рис. 5), 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 – Ca, Mn, Fe, Zn, Pb (умбра). На рис. 4 сопоставлены рентгеновские спектры двух смежных участков, выбранных вблизи участка 1. Участок, на котором выполнялись реставрационные работы (подновление), явно отличается наличием Ti, Cr и Co в его составе от участка с оригинальными красками 17-го века.

М. Мантлер и др. [107, 108] обсудили некоторые теоретические аспекты и ограничения РФА: глубины, с которых получают информацию для слоистых материалов, получение характеристик для неоднородных материалов, определение содержаний элементов с малыми атомными номерами. Рассмотрена также и проблема повреждения исследуемых объектов рентгеновским излучением. В более поздней работе М. Мантлера и др. [108] отмечается, что для варианта ЭДРФА при использовании рентгеновских трубок мощностью до 100 Вт при типичной экспозиции 100 с не наблюдалось видимых нарушений на исследуемых картинах и иллюстрированных рукописях, в то время как для стандартных спектрометров с дисперсией по длинам волн в случае облучения излучением рентгеновских трубок мощностью до 3 кВт в течение нескольких минут заметно пожелтение исследуемых объектов, проявление ломкости и даже механические повреждения.

Исследования керамики [48, 57, 59, 61, 97, 107-178]

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

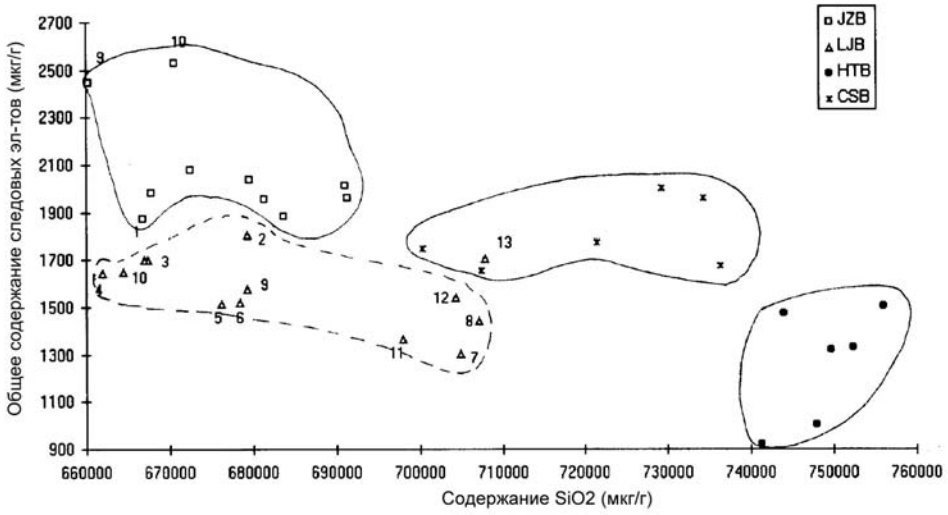

Рис. 6. График зависимости между содержаниями SiO_2 (мкг/г) и общим содержанием следов элементов от Cr_2O_3 до BaO (мкг/г) [112]

(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 [49].

Майолика* из шести мест Европы анализировалась – Ж. Лябреком и др. [147] с помощью простой рентгеноспектральной установки с радиоизотопом при времени измерения 1000 с. Эта керамика предварительно классифицировалась по стилю и географическому происхождению, а также по результатам измерения термолюминесценции. Исследователи использовали данные рентгеноспектральных определений Pb, Rb, Sr и Zn и определений содержания основных компонентов для подтверждения происхождения керамики. Выводы из результатов определения примесных и основных компонентов хорошо согласовывались между собой; исключением были данные по содержанию свинца, вероятно, потому, что глиняные формы загрязнялись при удалении Pb-Sn эмали**

ЭДРФА использовался для оценки содержаний Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr и Pb на поверхности 48 образцов китайского фарфора [110]. 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. Определение основных компонентов было предпринято для того, чтобы оценить кластерные характеристики изделий, дискриминантный анализ использовался для распознавания времени и происхождения фарфора. Эти же авторы [114] 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.

Р. Льюнг и др. [112] исследовали образцы античного китайского фарфора из разных провинций. Они определяли содержания ряда основных и примесных элементов – Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr и Ba. На рис. 6 представлены

* **Майолика** – вид керамики из цветной обожжённой глины с крупнопористым черепком, покрытой глазурью. Для майолики характерна яркая роспись по непрозрачной глазури или по белой обмазке под прозрачной глазурью. **Глазурь** (нем. Glasur, от Glass – стекло) – стекловидное защитно-декоративное покрытие на керамике, закреплённое обжигом (прозрачное или непрозрачное, бесцветное или окрашенное) [49].

** **Эмаль** (от фр. *email*; др.-рус. финифть) – прозрачное стеклообразное покрытие, наносимое на металлический предмет и закрепляемое обжигом. Известны знаменитые византийские, грузинские, русские, японские, французские (лиможские) эмали и др. [49].

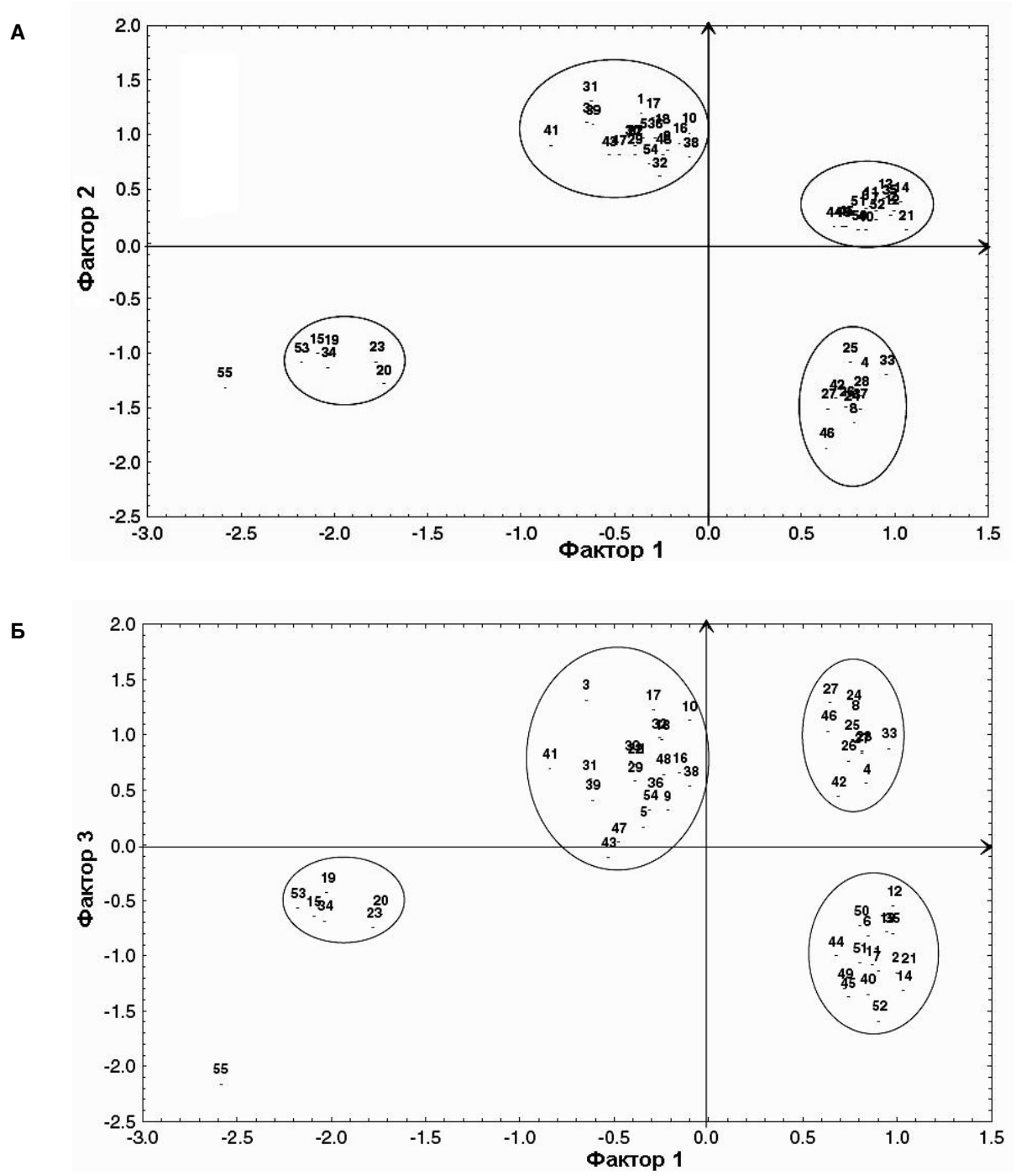

Рис. 7. Классификация археологического фарфора из Сирии [172]. А) Связь между факторами 1 и 2; Б) Связь между факторами 1 и 3.

зависимости между содержаниями SiO_2 и общими содержаниями микрокомпонентов (от Cr_2O_3 до BaO), которые позволили чётко разделить образцы фарфора на четыре группы. Авторы продемонстрировали, что данные о химическом составе фарфора можно использовать в качестве "отпечатков пальцев", позволяющих различать фарфор различного происхождения. Аналогичные результаты получены в работах [117–125, 140–146, 160–166, 172–174]. В качестве примера на рис. 7 показана классификация археологического фарфора из Тель-Альрамада, Сирия, выполненная Е. Бакрайи [172]. Он исследовал 54 археологических образца фарфора, отобранного при раскопках недалеко от Дамаска. При обработке

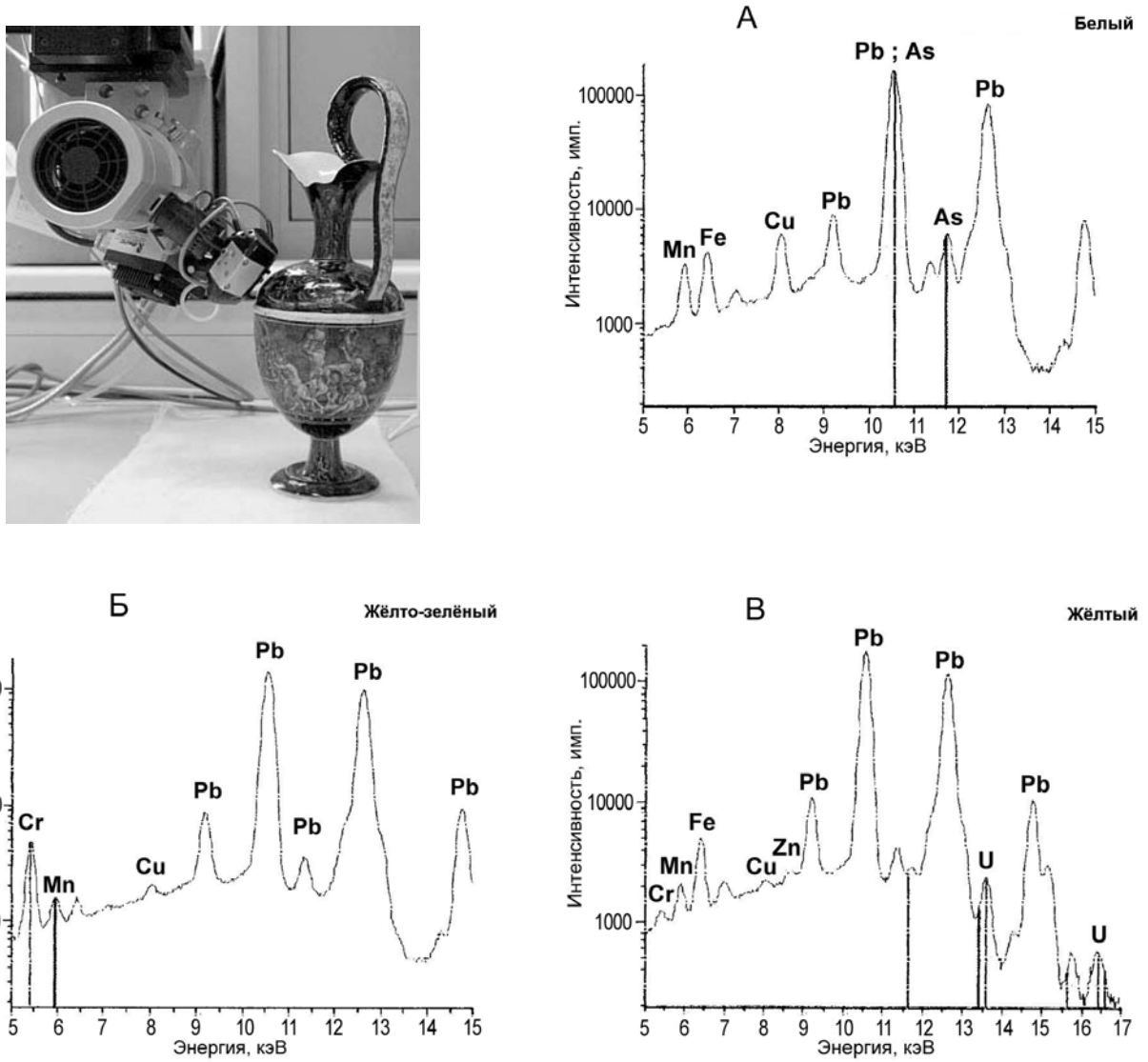

Рис. 8. Исследование многоцветного кувшина [33].

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). Представленные на рис. 7а и 7б зависимости между различными факторами свидетельствуют о существенном отличии бразильского фосфора от образцов сирийского фарфора.

Результаты исследования многоцветного кувшина, датированного 1564 г., с помощью мобильного микро-РФА спектрометра ARTAX представлены на рис. 8 [33]. Измерения позволили идентифицировать арсенат свинца как компонент непрозрачных белых участков эмали кувшина в отличие от эмалей 16-го века, которые содержали оксид олова в наполнителе, обогащённом свинцом. Эмаль с зелёным оттенком содержала Cr, который является маркёром изделий 19-го века. Кроме того, в прозрачной желтоватой эмали из этого фрагмента обнаружен в значительных количествах уран, который добавлялся в стекло и использовался при получении эмали, начиная с 30-х годов восемнадцатого 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.

Представляет интерес предпринятое в [127, 131, 142] сопоставление нескольких методов, широко используемых в настоящее время для решения рассматриваемых в обзоре задач. В частности, А.

Пиллаем [127] рассмотрены преимущества и недостатки методов РФА, PIXE и ICP-MS. Это также сделано А. Хейн и др. [131] на примере анализа археологической керамики методами РФА, ICP-OES, ICP-MS и нейтронно-активационного анализа. Методы сравнивались по значениям пределов обнаружения, правильности и воспроизводимости получаемых результатов. Показано хорошо согласие между результатами использования разных методов, хотя пробоподготовка и способы градуирования методик существенно различались. Так, для ICP-OES и ICP-MS многокомпонентные растворы готовили разбавлением международных стандартных растворов или моноэлементных растворов. В лаборатории Барселонского университета для определения содержаний основных и примесных элементов методом РФА 0,3 г образца смешивали с 5,7 г $LiBO_4$ и сплавляли в высокочастотной индукционной печи. Для определения микрокомпонентов прессовали таблетки. В университете г. Палермо перед проведением РФА прессовали таблетки из гомогенизированного порошкового материала. Для градуирования методик использовали более 50 международных стандартных геологических образцов [142]. Методика выбора оптимального по химическому составу набора стандартных образцов для определения параметров уравнений связи при РФА керамических материалов предложена Е. Очандио-Карда [151].

Материалы из стекла [2, 32, 48, 56, 59, 85, 179-220]

Термин “стекло” является общим для широкого класса материалов. Это, в первую очередь, техническое стекло, получаемое по современным технологиям. Далее это природное стекло – обсидиан, материалы со стеклообразной фазой типа фаянса, глазури, египетской сини и др. Стекло появилось на Среднем Востоке около 5000 лет назад, по-видимому, вследствие развития технологии получения керамики или же при изменении технологии производства Cu или Pb из стеклообразных шлаков [179]. Стекло обычно получают из SiO_2 с добавлением соединений Na, K и Pb для снижения температуры плавления, а также стабилизирующих реагентов, таких, как известь или оксид алюминия, которые делают его нерастворимым в воде. При варке стекла могут добавляться красители (оксиды Cu, Mn, Co) и замутняющие компоненты (оксиды Sn и Sb). Цветные стёкла могут быть красными, голубыми и т.д. К. Янссенс и др. [2] отмечают, что использование предметов из силикатного стекла известно ещё с доисторических времён, хотя изделия из стекла встречаются в археологических раскопах реже, чем изделия из металлов или камня. Результаты химического анализа осколков стекла, добытых при археологических раскопках, могут быть полезными при исследовании технологии производства стекла и путей его перемещения при торговле изделиями из стекла в разные исторические периоды. Потенциальные возможности РФА послужили основой широкого его использования при исследованиях таких материалов.

При исследовании небольших осколков стекла можно использовать микроаналитические методы. Электронно-зондовый микроанализ успешно применяют при определении содержаний основных и некоторых примесных (> 0,1%) элементов стекла [2], однако он не позволяет определять микрокомпоненты. Эту задачу можно решить, применяя рентгеновские микро-РФА спектрометры.

В римский период (1-й – 6-й века) изготавливали стекло натриево-известкового состава, для которого характерны низкие концентрации магния и калия. Типичный его состав: 66–72% SiO_2, 16–18% Na_2O и 7–8% CaO. Для идентификации римского стекла обычно достаточно определить содержания его основных компонентов. К. Янссенс и др. [180] исследовали элементный состав 86 фрагментов стёкол из Кумрана, Иордания (табл. 1). Обращают на себя внимание существенные различия содержаний компонента основы – CaO, а также примесей CuO, SnO_2, Sb_2O_5 и PbO в двух группах образцов стекла. Для объяснения исключительного хронологического и географического постоянства химического состава 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 сырья высокого качества;

в) широкое распространение имела повторная переделка стекла.

Для оценки этих гипотез предпринято систематическое изучение и анализ свыше 250 стеклянных осколков из пяти мест Римской империи: г. Тонгерена и Оуденбурга в Бельгии, г. Маастрихта в Нидерландах, г. Руана во Франции и г. Кёльна и Триера в Германии [2]. Из полученных данных сделаны следующие заключения:

Таблица 1. Средние содержания и стандартные отклонения для основных (в %) и неосновных (в ppm) элементов двух групп образцов стекла из Qumran, K. Janssens et al., 1996 [180]

Компонент	Группа 1	Группа 2
основные элементы		
Na_2O	16,5±0,5	17,0±0,5
MgO	0,2±0,1	0,1±0,1
Al_2O_3	2,5±0,1	2,4±0,3
SiO_2	69,6±0,7	71,6±0,8
P_2O_5	0,1±0,04	<0,1
SO_3	0,1±0,1	0,2±0,1
Cl	0,8±0,1	1,1±0,1
K_2O	0,8±0,1	0,6±0,1
CaO	8,4±0,5*	5,9±0,8
TiO_2	0,1±0,02	<0,1
MnO	0,4±0,1	0,8±0,3
Fe_2O_3	0,5±0,1	0,4±0,1
неосновные элементы		
Cr_2O_3	22±5	30±20
NiO	8±1	9±4
CuO	143±36	13±9
ZnO	32±21	19±7
Rb_2O	12±2	12±2
SrO	595±99	540±38
Y_2O_3	9±2	7±2
ZrO_2	86±13	71±9
Mo_2O_3	3±2	2±2
SnO_2	117±33	52±29
Sb_2O_5	281±127	17±26
BaO	165±26	129±56
Ta_2O_5	18±3	3±3
PbO	128±26	16±14

Примечание: * – подчёркнуты существенные различия для двух групп образцов стекла

- за исключением неосновных и примесных 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 1–4 веках сурьма использовалась для обесцвечивания стекла, в более поздний период сурьму заменил марганец;
- для стекла более позднего периода (5–6 века) обычно характерны более высокие содержания следовых компонентов, чем для более раннего периода;
- в различных местах зафиксировано использование латуни (Cu-Zn), 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. 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, 34, 184–187, 201, 203, 205, 206, 209–217]. Для образцов прозрачных стёкол характерны существенные изменения содержаний PbO. Содержание свинца для стеклянных объектов 16-го и начала 17-го веков обычно ниже 10%, со второй половины 17-го века содержание этого элемента возрастает, хотя стёкла с низким содержанием свинца полностью не исчезают (табл. 2). Авторы работы [34] отмечают, что в эмалях 19-го века не выявлено образцов с содержанием PbO ниже 15%. Из приведённых в табл. 2 данных видны также тенденции в изменении содержаний других компонентов, в частности K_2O, CaO, SiO_2, P_2O_5.

Некоторые проблемы, связанные с химическим составом голубых стёкол из древнего Египта, обсуждены Т. Регреном [192]. Изделия из Богемского стекла 16 века исследовались М.Уэгстейном и др. [182] с помощью TXRF спектрометра EXTRA II. Авторы сравнивали несколько стеклянных изделий близких по времени и месту изготовления. На подложку из плексигласа помещали несколько десятков микрограмм стекла с крупностью частиц порядка нескольких микрон. На рис. 9 представлены TXRF-спектры для трёх образцов стекла (A, B и C), полученные в этой работе. Видно отличие интенсивностей Mn и Fe, K и Ca, а также следов Rb, Sr и Pb. Существенное отличие содержаний ряда элементов для исследуемых образцов позволило однозначно ответить на поставленные исследователями вопросы об их принадлежности даже при использовании простой подготовки проб и качественной оценке интенсивностей пиков отдельных линий. П. Вобрашек и др. [188] изучали кельтские стёкла различного цвета (3–1-й века до н.э.) с помощью ЭДРФА. П. Хоффманн и др. [185] при исследовании белых, оранжевых, зелёных и коричневых стеклянных бусин из женских захоронений 6–8 веков н.э. пришли к

Таблица 2. Средние величины и стандартные отклонения компонентов стекла в прозрачных эмалях, S. Rohrs, H. Stege, 2004 [34]

Компонент	1500–1649 (*N* = 269)		1650–1799 (*N* = 45)		19 век (*N* = 75)	
	Среднее значение	σ	Среднее значение	σ	Среднее значение	σ
Al_2O_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
Cl	0,6	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4
K_2O	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	0,09	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

Примечание: *N* – число измерений для отдельных фрагментов

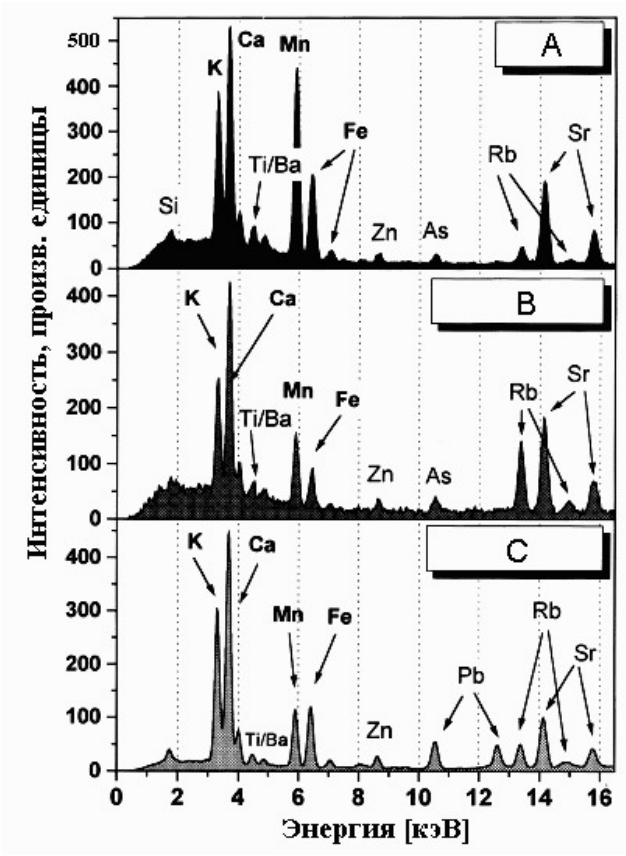

Рис. 9. TXRF-спектры трёх образцов стекла (W-анод, экспозиция 200 с), [182].

заключению о том, что надёжные оценки могут быть сделаны с использованием нескольких аналитических методов: ЭДРФА, сканирующей электронной микроскопии, EPMA и рентгеновской дифракции. В ряде работ исследовались природные вулканические стёкла – обсидианы [183, 189, 196–198, 208, 220]. Л. Белло-Гурле и др. [183] для установления источников обсидиана из Южной Америки использовали результаты анализа, полученные с помощью PIXE. А. Силенфреунд и др. [198] идентифицировали источники получения обсидиана (Северное Чили) по результатам определения содержаний Fe, Cu, Rb, Sr, Y, Zr и Ba методом РФА. Б. Константинеску и др. [196] применяли с этой целью данные PIXE, микро-PIXE и ЭДРФА. Они оценивали возможности идентификации источников обсидиана по соотношению концентраций ряда элементов.

В работах [41, 221, 222] 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 Т. Родела и

др. [31] представлен краткий обзор публикаций по оценке влияния крупности частиц на результаты РФА. Авторы этой работы исследовали влияние крупности частиц на результаты количественного анализа стёкол в случае применения энергодисперсионной микро-РФА спектрометрии. Они оценили это влияние для частиц с линейными размерами от 50 мкм и до >1 мм. Отмечена сложная зависимость интенсивности флуоресцентного излучения от этого фактора, а также от общего химического состава стекла, конфигурации и объёма частиц, диапазона энергий и характеристики применяемых поликапиллярных линз. Корректный учёт указанных влияний затруднен. Экспериментально подтверждены выводы Н.Ф. Лосева и др. [223, 224] о том, что для частиц класса "грубых" влияние крупности частиц существенно снижается. Так, для частиц с линейными размерами 1 мм относительное стандартное отклонение, обусловленное неоднородностью образцов, составляло около 0,15, что сопоставимо с погрешностями анализа "идеальных" образцов. Однако, результаты анализа образцов с меньшими линейными размерами частиц (100–300 мкм) оказались неудовлетворительными, их можно было рассматривать только как качественные оценки. Дальнейшее уменьшение размеров частиц (до 50 мкм) обеспечивало получение приемлемой правильности результатов анализа.

Металлургия, сплавы и монеты [45, 48, 56, 69, 179, 225–280]

Известно, что металлургия и изделия из металла играли, и продолжают играть в истории человечества важную роль. Следы металлургического производства обнаруживают при раскопках стоянок человека, датируемых 7–8 тысячелетиями до нашей эры. От сравнительно примитивных медных украшений до разнообразных бронз и далее – к изделиям из железа и стали – вот этапы развития производства и использования металлов. Металл стал своеобразным индикатором исторических эпох. Номенклатура рассматриваемых в этом разделе материалов достаточно обширна: сплавы на основе Fe, Cu, Ag, Au; припои, монеты, статуэтки, металлургические шлаки, серебряные сосуды, золото этрусков, металлические нити и др.

М. Милаццо и С. Чикарди [45] сообщили об анализе античных металлических объектов и отметили, что необходимо вводить коррекцию на рельеф поверхности для образцов неправильной формы и принимать меры для определения истинного состава металлической основы под слоем патины. Предложено использовать относительные интенсивности линий характеристического рентгеновского излучения определяемых элементов, исходя из предположения о том, что влияние указанных факторов для всех элементов будет одинаковым. Влияние коррозии на результаты РФА рассматривалось также в статьях [225, 233, 239, 245, 264]. Работы [56, 230] содержат результаты исследования методом PIXE с протонным пучком диаметром 500 мкм золотых изделий из античной Трои – предметов, относящихся к начальному этапу освоения человечеством технологии изготовления ювелирных изделий. С. Бихлмайер и др. [247] использовали спектрометр COPRA [32] для анализа исторических золотых медалей и римских монет. Результаты исследований монет различного времени выпуска представлены также в [179, 267–280].

На примере образцов, имитирующих по химическому составу античные бронзы и латунь, И. Константинидес и др. [245] показали, что при анализе сплавов Cu необходимо учитывать наличие неоднородностей на микронном уровне.

Рукописи и старинные книги [32, 36, 37, 60, 281–293]

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

Пионерские работы Т. Кахилл и др. [281, 282], выполненные с применением PIXE, показали, что рентгеноспектральный анализ чернил является новым информативным методом изучения истории раннего книгопечатания (начиная со второй половины 15-го столетия). А. Ночел и др. [286], а также Г. Моммсен и др. [284] сравнивали концентрации Cu и Pb в чернилах Гутенбергской библии с другими подобными страницами рукописей и книг.

Описание технологии изготовления железо-галловых чернил, которые в основном состоят из $FeSO_4$ и органического вещества, можно найти в работах [36, 37]. Из неосновных элементов существенно наличие Mn, Cu и Zn, которые могут служить элементами-индикаторами происхождения чернил. Возникающие при рентгенофлуоресцентных исследованиях рукописей проблемы заключаются в

следующем. Толщина слоя чернил на бумаге рукописи существенно изменяется. К тому же 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 указанных элементов-примесей при рентгеноспектральных измерениях складывается с излучением исследуемых элементов чернил.

На рис. 10 показана схема, использованная В. Мальзером и др. [37] при исследовании чернил. В качестве модели анализируемого объекта принята трёхслойная система: только чернила, чернила и бумага, только бумага. Для оценки поверхностной плотности чернил и бумаги использована подложка из Y и Ti. Авторы этой работы уделили внимание проблеме неоднородности таких аналитических объектов. Относительное стандартное отклонение интенсивности рентгеновской флуоресценции для бумаги составило 0,2–0,4 при измерениях в одной точке. Для суммарного спектра, зарегистрированного по 10 точкам, относительное стандартное отклонение составило ~0,10 и заметно не уменьшалось при дальнейшем увеличении числа точек измерения. Таким образом, при исследовании конкретных чернил потребовалось выполнение измерений, по крайней мере, по 10 точкам.

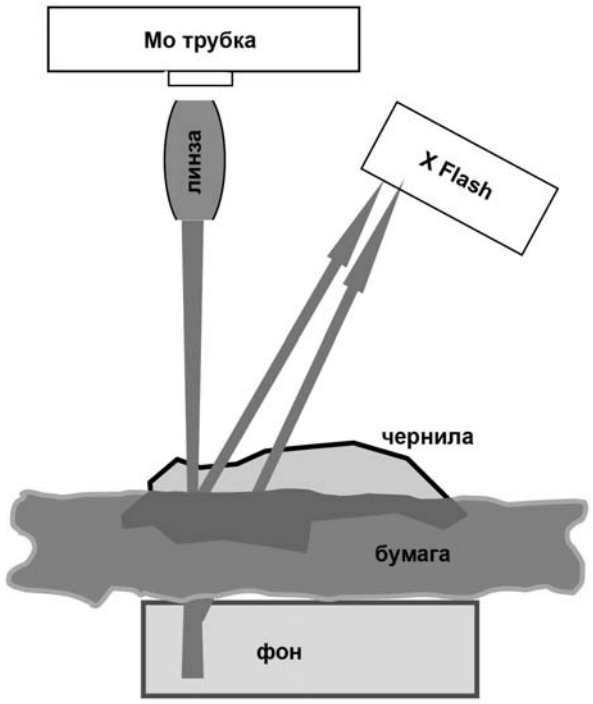

Рис. 10. Схема, использованная при исследовании чернил. Спектрометр ARTAX [37]

Разное [30, 38, 294–312]

Ряд авторов исследовали образцы окаменевших костей древних людей [38, 295–300]. Использовались различные версии РФА: СИРФА [38, 299], PIXE [294, 295], TXRF [298], ЭДРФА и РФА [297, 300]. Р. Хеджес рассмотрел основные процессы, изменяющие материал костей в погребениях [296]. Р. Хаберкорн и др. исследовали вкрапления окаменевших первичных водорослей семейства строматолитов в яшме [30]. На рис. 11 выделены участки с пониженным содержанием в водорослях SiO_2 и повышенным содержанием Fe (при минерализации водорослей Fe замещает Si в минерале). Микро-СИРФА успешно применили для получения информации о климатических изменениях и воздействии климата на окружающую среду и археологические материалы, определяя содержания P, Br, Sr, Y в образцах сталагмитов из одной альпийской пещеры [301]. Отобранные на глубине 1200 м образцы позволили оценить влияние солнечного излучения в голоцене!

Т. Мартинез и др. выполнили исследования ряда материалов, отобранных в солнечной пирамиде (Мексика) [302]. Р. Ван Грикен и др. исследовали химический состав частиц пыли из воздуха музейных помещений Венеции (Италия) и Вены (Австрия) (исторические здания из известняка), а также Центра изобразительных искусств Норвича (Великобритания, современное здание из стекла и алюминия) [303]. Используя возможности метода EPMA, авторы пришли к заключению о происхождении различных частиц в помещениях и о возможном влиянии этих частиц на сохранность экспонатов. Марганцевые микровключения в античных кирпичных стенах исследованы в работе [304]. Содержания следовых элементов в образцах кирпича и кровельной черепицы определялись методом ЭДРФА и сравнивались с аналогичными данными для образцов античного римского кирпича [305]. Происхождение и химический состав образцов терракоты изучали авторы работ [84, 294]. Характеристики экспериментального известкового раствора на основе полимерной смолы, разработанного для защиты исторических каменных фонтанов Испании, исследовали с применением SEM/EDS и спектрофотометрии в видимой области спектра [306]. Результаты исследования драгоценных и поделочных камней (гранат, жадеит) изложены в статьях [307, 308]. Метод PIXE применяли при сравнении исторических и специально изготовленных из кремня орудий [309].

М. Мюллер и др. [310] показали перспективность

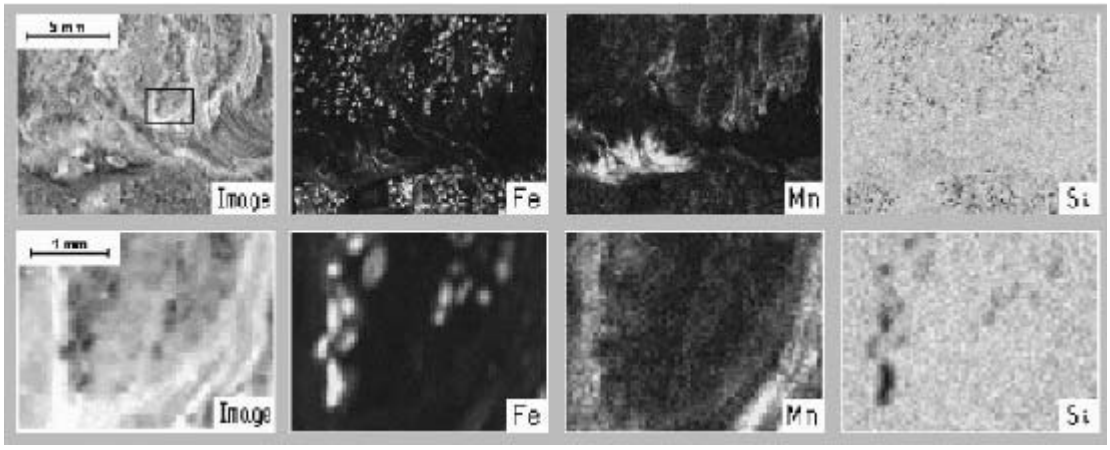

Рис. 11. Изображения участков образца из яшмы (слева) и рентгеновские изображения (карты) [30]. Высоким интенсивностям рентгеновской флуоресценции соответствует большая яркость, низким – затемнение.

использования микрофлуоресцентного СИРФА и микропучковой дифракции при исследовании и идентификации археологических текстильных волокон (отмечено наличие шерстяных и льняных волокон). Трудности, возникающие при работе с археологическими текстильными материалами, обсуждены В. Новик и др. [311]. Синхротронный микропучок монохроматического рентгеновского излучения применяли П. Мартинетто и др. [312] для классификации образцов древнеегипетской косметики. Положительные результаты удалось получить при сочетании методов микро-РФА, микродифракции и микро-XANES.

Заключение

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 качества применяемой аппаратуры, так и возросшее внимание общества к этим проблемам. 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 решения таких задач необходимо привлечение современного арсенала теоретических и экспериментальных разработок. В некоторых случаях только сочетание нескольких методов позволяет найти удовлетворительные решения.

Литература

1. *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., Sect. B – 1986. – 14. – P. 1.
2. *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, № 1. – P. 73–91.
3. *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.
4. *Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Streli Ch., West M., Wobrauschek P.* Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2001. – 16. – P. 1217–1237.
5. *Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Streli Ch., West M., Wobrauschek P.* Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2002. – 17. – P. 1439–1455.
6. *Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Streli Ch., West M., Wobrauschek P.* Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2003. – 18. – P. 1297–1316.
7. *Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Marshall J., Streli Ch., West M., Wobrauschek P.* Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2004. – 19. – P. 1397–1419.

8. *Potts Ph.J., Ellis A.T., Kregsamer P., Streli Ch., Vanhoof Ch., West M., Wobrauschek P.* Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2005. – 20. – P. 1124–1154.
9. *Ineshin E.M., Sekerin A.P., Tihonov P.S., Revenko A.G.* Exotic types of raw material Pleistocene-early Holocene artifacts of the valley Vitim river area (Baikal Siberia) and their means of transportation // Current Research in the Pleistocene. – 1997. – 15. – P. 70–71.
10. *Инешин Е.М., Секерин А.П., Ревенко А.Г.* Экзотические виды сырья артефактов позднего плейстоцена бассейна реки Витим (Байкальская Сибирь) и пути его транспортировки // Матер. VI годовой итоговой сессии Института археологии и этнографии СО РАН. – Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 1998.
11. *Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф.* Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. – 227 с.
12. *Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И.* Рентгенофлуоресцентный анализ. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. – 173 с.
13. *Ревенко А.Г.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: ВО "Наука", 1994. – 264 с.
14. *Jenkins R., Gould R.W., Gedcke D.* Quantitative X-Ray Spectrometry, 2nd edn. Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, Hong Kong, 1995. – 485 p.
15. *Lachance G.R.* Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application. Wiley: New York, 1995. – 400 p.
16. *Johansson S.A.E.* Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE). Wiley-Interscience: New York, 1995. – 434 p.
17. *Klockenkamper R.* Total-reflection X-ray fluorescence analysis. John Wiley & Sons: New York, 1997. – 245 p.
18. *Борходоев В.Я.* Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. – 279 с.
19. *Павлова Л.А., Белозёрова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф.* Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. – Новосибирск: ВО "Наука", 2000. – 224 с.
20. *Handbook* of X-Ray Spectrometry. 2nd edn. / Eds. R.E. Van Grieken and A.A. Markowicz. – New York: Marcel Dekker, 2002. – 1016 p.
21. *X-Ray* Spectrometry: Recent Technological Advances / Eds. K. Tsuji, J. Injuk and R. Van Grieken. – Chichester: John & Wiley, 2004. – 603 p.
22. *Janssens K., Vekemans B., Vincze L., Adams F., Rindby A.* A micro-XRF spectrometer based on a rotating anode generator and capillary optics // Spectrochim. Acta, Part B. – 1996. – 51, № 13. – P. 1661–1678.
23. *Vekemans B., Janssens K., Vincze L., Aerts A., Adams F., Hertogen J.* Automated segmentation of m-XRF image sets // X-Ray Spectrom. – 1997. – 26, № 6. – P. 333–346.
24. *Shcherbakov A.S., Cheremisin S.M., Danichev V.V., Ozerov V.S.* Focus-1 x-ray fluorescent spectrometer // Proc. SPIE. – 2000. – 4155. – P. 131–137.
25. *Shcherbakov A.S., Cheremisin S.M., Ozerov V.S.* X-ray fluorescent spectrometer Focus M // Proc. SPIE. – 2002. – 4765. – P. 211–212.
26. *Shcherbakov A., Sineychuk A., Lubavskaya E.* Application of local X-Ray fluorescent analysis for paint element composition definition in painting // European Conf. on X-Ray Spectrometry EXRS 2006. – Paris, France. – 2006. – P. 127.
27. *Esposito A., Cappuccio G., Gonnella F., Gorghinian A., Jaia A.* XRF applied to archealogical samples // European Conf. on X-Ray Spectrometry EXRS 2006. – Paris, France. – 2006. – P. 142.
28. *Benedetti D., Alessandri I., Bergese P., Bontempi E., Colombi P., Garipoli D., Pedrazzani R., Zanola P., Depero L.E.* Laboratory Microbeam Analysis applied to Cultural Heritage Studies // Microchim. Acta. – 2006. – 155. – P. 101–104.
29. *Bichlmeier S., Janssens K., Heckel J., Gibson D., Hoffmann P., Ortner H.M.* Component selection for a compact micro-XRF spectrometer // X-Ray Spectrom. – 2001. – 30, № 1. – P. 8–14.
30. *Haberkorn R., Beck H.P.* Basics, Possibilities and Limitations of the Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis // Mikrochim. Acta. – 2000. – 133. – P. 51–58.
31. *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. – P. 16–26.
32. *Vittiglio G., Bichlmeier S., Klinger P., Heckel J., Fuzhong W., Vincze L., Janssens K., Engström P., Rindby A., Dietrich K., Jembrih-Simbürger D., Schreiner M., Denis D., Lakdar A., Lamotte A.* A compact μ-XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 693–698.
33. *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.
34. *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, № 6. – P. 396–401.
35. *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, № 2. – P. 273–282.
36. *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, № 4. – P. 234–239.
37. *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, № 4. – P. 229–233.
38. *Janssens K., Vincze L., Vekemans B., Williams C.T., Radtke M., Haller M., Knöchel A.* The non-destructive determination of REE in fossilized bone using synchrotron radiation induced K-line X-ray microfluorescence analysis // Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – 363. – P. 413–420.
39. *Kanngieser B., Malzer W., Reiche I.* A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up – First archaeometric applications // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2003. – 211. – P. 259–264.
40. *Vincze L., Riekel C.* Status and perspectives of capillary optics at a third-generation synchrotron radiation source // X-ray Spectrom. – 2003. – 32, № 3. – P. 208–214.
41. *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.

42. *Kumakhov M.A.* Capillary optics and their use in x-ray analysis // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 5. – P. 343–348.
43. *Adams F., Janssens K., Snigirev A.* Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources // J. Anal. At. Spectrom. – 1998. – 13. – P. 319–331.
44. *Китов Б.И., Смагунов А.В., Портнов М.А.* Влияние качества поверхности образца на интенсивность аналитической линии при рентгенофлуоресцентном анализе // Журн. аналит. химии. – 1990. – 45, № 10. – С. 1927–1933.
45. *Milazzo M., Cicardi C.* Simple methods for quantitative X-ray fluorescence analysis of ancient metal objects of archaeological interest // X-ray Spectrom. – 1997. – 26, № 4. – P. 211–216.
46. *Gao N., Janssens K.* Polycapillary X-ray optics // In book: X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Eds. K. Tsuji, J. Injuk and R. Van Grieken. – Chichester: Wiley & Sons, 2004. – P. 89–110.
47. *Cesareo R., Brunetto A., Castellano A., Medina M.A.R.* Portable equipment for X-ray fluorescence analysis // In book: X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Eds. K. Tsuji, J. Injuk and R. Van Grieken. - Chichester: Wiley & Sons, 2004. – P. 307–341.
48. *Adams F., Adriaens A., Aerts A., De Raedt I., Janssens K., Schalm O.* Micro and Surface Analysis in Art and Archaeology // J. Anal. At. Spectrom. – 1997. – 12. – P. 257–265.
49. *Большой* энциклопедический словарь. 2-е изд. / Под ред. А.М. Прохорова. – С.-Пб., Норинг: Научное изд-во “Большая Российская энциклопедия”, 2002. – 1434 с.
50. *Swann C.P.* Review of the recent application of the Nuclear Microprobe to art and archaeology // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1995. – 104. – P. 576–583.
51. *Brissaud I., Lagarde G., Midy P.* Study of multilayers by PIXE technique. Application to paintings // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1996. – 117. – P. 179–185.51.
52. *Cesareo R., Gigante G.E., Canegallo P., Castellano A., Iwanczyk J.S., Dabrowski A.* Applications of non-cryogenic portable EDXRF systems in archaeometry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 1996. – 380. – P. 440–445.
53. *Gigante G.E., Cesareo R.* Non-destructive analysis of ancient metal alloys by in situ EDXRF transportable equipment // Radiat. Phys. Chem. – 1998. – 51, № 4–6. – P. 689–700.
54. *Castellano A., Cesareo R.* A portable instrument for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1997. – 129. – P. 281–283.
55. *Von Bohlen A., Meyer F.* Microanalysis of old violin varnishes by total-reflection X-Ray fluorescence // Spectrochim. Acta, Part B. – 1997. – 52. – P. 1053–1056.
56. *Swann C.P., Betancourt P.P., Fleming S., Floyd C.R.* PIXE analysis of Trojan gold jewelry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1997. – 130. – P. 320–323.
57. *Cesareo R., Castellano A., Gigante G.E., Marabelli M., Rosales M.A., Santopadre P., Silva da Costa M.* Portable instruments for EDXRF-analysis in Archaeometry // 5th Int. Conf. Non Destruct. Test. Study Conserv. Works Art. – Hungarian Chem. Soc., Budapest. – 1996. – P. 183–192.
58. *Diana M., Moioli P., Seccaroni C.* Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 1998, 3315 (Scientific Detection of Fakery in Art), 42.
59. *Longoni A., Fiorini C., Leutenegger P., Sciuti S., Fronterotta G., Strüder L., Lechner P.* A portable XRF spectrometer for non-destructive analysis in Archaeometry // Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A. – 1998. – 409. – P. 395–400.
60. *Ferrero J.L., Roldan C., Ardid M., Navarro E.* X-ray fluorescence analysis of yellow pigment in altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 1999. – 422, № 1–3. – P. 868–873.
61. *Cesareo R., Castellano A., Boccolieri G., Marabelli M.* A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur and chlorine in frescoes and stone monuments // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1999. – 155. – P. 326–330.
62. *Cesareo R., Gigante G.E., Castellano A.* Thermoelectrically cooled semiconductor detectors for non-destructive analysis of works of art by means of energy dispersive X-ray fluorescence // Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A. – 1999. – 428. – P. 171–181.
63. *Cesareo R., Castellano A., Marabelli M., Bandera S., Fiorini C., Longoni A., Gigante G.E.* The golden altar of S. Ambrogio in Milan; non destructive XRF analysis with a portable apparatus // Int. Conf. Sci. Technol. Safeguard Cult. Herit. Med. Basin, Elsevier: Amsterdam. – 1999. – P. 541–545.
64. *Brissaud I., Guilly A., Lagarde G., Midy P., Calligaro T., Salomon J.* Determination of the sequence and thickness of multilayers in an easel painting // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1999. – 155. – P. 447–451.
65. *Klockenkamper R., von Bohlen A.* Survey of sampling techniques for solid suitable for microanalysis by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 1999. – 14. – P. 571–576.
66. *Kirby C.S., Decker S.M., Macander N.K.* Comparison of color, chemical and mineralogical compositions of mine drainage sediments to pigment // Environ. Geol. – 1999. – **37**, № 3. – P. 243–254.
67. *Moioli P., Seccaroni C.* Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 1. – P. 48–52.
68. *Aloupi E., Karydas A.G., Paradellis T.* Pigment Analysis of Wall Paintings and Ceramics from Greece and Cyprus. The Optimum Use of X-Ray Spectrometry on Specific Archaeological Issues // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 1. – P. 18–24.
69. *Leutenegger P., Longoni A., Fiorini C., Strüder L., Kemmer J., Lechner P., Sciuti S., Cesareo R.* Works of art investigation with silicon drift detectors // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2000. – 439, № 2–3. – P. 458–470.
70. *Neelmeijer A., Brissaud I., Calligaro T., Demortier G., Hautojärvi A., Mäder M., Martinot L., Schreiner M., Tuurnala T., Weber G.* Paintings – a Challenge for XRF and PIXE analysis // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 1. – P. 101–110.
71. *Uda M., Sassa S., Taniguchi K., Nomura S., Yoshimura S., Kondo J., Iskander N., Zaghloul B.* Touch-free in situ investigation of ancient Egyptian pigments // Naturwissenschaften. – 2000. – 87. – P. 260–263.
72. *Klockenkamper R., von Bohlen A., Moens L.* Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 1. – P. 119–129.
73. *Cesareo R., Borlino C.C., Stara G., Brunetti A., Castellano A., Buccolieri G., Marabelli M., Giovagnoli A.M., Gorghinian A., Gigante G.E.* A portable EDXRF apparatus for the analysis of sulphur and chlorine on frescoes and stony monuments // J. Trace Microprobe Tech. – 2000. – 18. – P. 23–33.
74. *Čecháк T., Gerndt J., Musílek L., Kopecká I.* Analysis of fresco paintings by X-ray fluorescence method // Radiat. Phys. Chem. – 2001. – 61. – P. 717–719.
75. *Edreira M.C., Feliu M.J., Fernández-Lorenzo C., Martín J.* Roman wall paintings characterization from *Cripta del Museo* and *Alcazaba* in Merida (Spain): chromatic, energy dispersive

X-ray fluores-cence spectroscopic, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopic analysis // Anal. Chim. Acta. – 2001. – 434. – P. 331–345.
76. *Ferrero J.L., Roldán C., Juanes D., Rollano E., Morera C.* Analysis of pigments from Spanish works of art using a portable EDXRF spectrometer // X-ray Spectrom. – 2002. – 31. – P. 441–447.
77. *Absil J., Garnir H.-P., Strivay D., Oger C., Weber G.* Study of color centers induced by PIXE irradiation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 198. – P. 90–97.
78. *Cesareo R.* Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni in Padua // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2003. – 211. – P. 133–137.
79. *Hochleitner A., Desnica V., Mantler M., Schreiner M.* Historical pigments: a collection analyzed with X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis in order to create a database // Spectrochim. Acta, Part B. – 2003. – 58. – P. 641–649.
80. *Desnica V., Furic K., Hochleitner A., Mantler M.* A comparative analysis of five chrome green pigments based on different spectroscopic techniques // Spectrochim. Acta, Part B. – 2003. – 58. – P. 681–687.
81. *Edreira M.C., Feliu M.J., Fernandez-Lorenzo C., Martin J.* Spectroscopic analysis of Roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta, Merida, Spain // Talanta. – 2003. – 59. – P. 1117–1139.
82. *Heck M., Rehren Th., Hoffmann P.* The production of lead-tin yellow at Merovingian Schleitheim (Switzerland) // Archaeometry. – 2003. – 45, № 1. – P. 33–44.
83. *Colombini M.P., Giachi G., Modugno F., Pallecchi P., Ribechini E.* The Characterization of Paints and Waterproofing Materials from the Shipwrecks Found at the Archaeological Site of the Etruscan and Roman Harbour of Pisa (Italy) // Archaeometry. – 2003. – 45, № 4. – 659–674.
84. *Maravelaki-Kalaitzaki P., Kallithrakas-Kontos N.* Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete // Anal. Chim. Acta. – 2003. – 497. – P. 209–225.
85. *Schreiner M., Fruhmann B., Jembrih-Simburger D., Linke R.* X-rays in art and archaeology: An overview // Powder Diffract. – 2004. – 19, No. 1. – P. 3-11.
86. *Mantler M., Klikovits J.* Analysis of art objects and other delicate samples: Is XRF really nondestructive? // Powder Diffract. – 2004. – 19, № 1. – P. 16–19.
87. *Kallithrakas-Kontos N., Maravelaki-Kalaitzaki P.* EDXRF as an analytical tool in art: Case studies from pigment identification and treatment assessment // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2004. – 262, № 3. – P. 713–719.
88. *Creagh D.C., Otieno-Alego V.* The use of radiation for the study of material of cultural heritage significance // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 670–676.
89. *Denker A., Opitz-Coutureau J.* Paintings – high-energy protons detect pigments and paint-layers // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 677–682.
90. *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., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 699–702.
91. *Reiche I., Radtke M., Berger A., Görner W., Ketelsen Th., Merchel S., Riederer J., Riesemeier H., Roth M.* Spatially resolved synchrotron-induced X-ray fluorescence analyses of metal point drawings and their mysterious inscriptions // Spectrochim. Acta, Part B. – 2004. – 59, № 10–11. – P. 1657–1662.
92. *Del Rio M.S., Martinetto P., Somogyi A., Reyes-Valerio C., Dooryhée E., Peltier N., Alianelli L., Moignard B., Pichon L., Calligaro T., Dran J.-C.* Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment // Spectrochim. Acta, Part B. – 2004. – 59, № 10–11. – P. 1619–1625.
93. *Paulus J., Knuutinen U.* Cadmium colours: composition and properties // Appl. Phys. – 2004. – A 79, № 2. – P. 397–400.
94. *Cesareo R., Castellano A., Buccolieri G., Quarta S., Marabelli M., Santopadre P., Leole M., Brunetti A.* Portable equipment for energy dispersive fluorescence analysis of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 703–706.
95. *Cesareo R., Castellano A., Buccolieri G., Quarta S., Marabelli M.* Giotto in the Chapel of the Scrovegni: EDXRF analysis of the golden haloes with portable equipment // X-Ray Spectrom. – 2004. – 33. – P. 289–293.
96. *Weber G., Martinot L., Strivay D., Garnir H.P., George P.* Application of PIXE and PIGE under variable ion beam incident angle to several fields of archaeometry // X-ray Spectrom. – 2005. – 34, № 4. – P. 297–300.
97. *Borgia I., Brunetti B., Giulivi A., Sgamellotti A., Shokouhi F., Oliaiy P., Rahighi J., Lamehi-Rachti M., Mellini M., Viti C.* Characterisation of decorations on Iranian (10th–13th century) lusterware // Appl. Phys. – 2004. – A 79. – P. 257–261.
98. *Reiche I., Britzke R., Bukalis G., Reinholz U., Weise H.-P., Gadebusch R.D.* An external PIXE study: Mughal painting pigments // X-ray Spectrom. – 2005. – 34, № 1. – P. 42-45.
99. *Kanngiesser A., Malzer W., Rodriguez A.F., Reiche I.* Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup // Spectrochim. Acta, Part B. – 2005. – 60, № 1. – P. 41–47.
100. *Civici N., Demko O., Clark R.J.H.* Identification of pigments used on late 17th century Albanian icons by total reflection X-ray fluorescence and Raman microscopy // J. Cultural Heritage. – 2005. – 6, № 2. – P. 157–164.
101. *Paternoster G., Rinzivillo R., Nunziata F., Castelucci E.M., Lofrumento C., Zoppi A., Felici A.C., Fronterotta G., Nicolais C., Piacentini M., Sciuti S., Vendittelli M.* Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses // J. Cultural Heritage. – 2005. – 6, № 2. – P. 21–28.
102. *Verbi F.M., Pereira-Filho E.R., Bueno M.I.M.S.* Use of X-Ray Scattering for studies with Organic Compounds: a Case Study Using Paints // Microchim. Acta. – 2005. – 150. – P. 131–136.
103. *Desnica V., Schreiner M.* A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects // X-ray Spectrom. – 2006. – 35, № 5. – P. 280–286.
104. *Castellano A., Buccolieri G., Quarta S., Donativi M.* Portable EDXRF surface mapping of sulfate concentration on Michelangelo's David // X-ray Spectrom. – 2006. – 35, № 5. – P. 276–279.
105. *Reiche I., Radtke M., Berger A., Görner W., Merchel S., Riesemeier H., Bevers H.* Spatially resolved synchrotron radiation induced X-ray fluorescence analyses of rare Rembrandt silverpoint drawings // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. – 2006. – 83. – P. 169–173.
106. *Roldán A., Coll J., Ferrero J.* EDXRF analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times // J. Cultural Heritage. – 2006. – 7, № 2. – P. 134–138.
107. *Mantler M., Schreiner M.* X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29. – P. 3–17.
108. *Mantler M., Schreiner M.* X-Ray analysis of objects of Art and Archaeology // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2001. – 247, № 3.

– P. 635–644.
109. *Pappalardo G., de Sanoit J., Musumarra A., Calvi G., Marchetta C.* Feasibility study of a portable PIXE system using a ^{210}Po alpha source // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1996. – 109/110. – P. 214-217.
110. *Yu K.N., Miao J.M.* Locating the origins of blue and white porcelains using EDXRF // Appl. Radiat. Isot. – 1997. – 48, № 7. – P. 959–963.
111. *LaBrecque J.J., Vaz J.E., Cruxent J.M., Rosales P.A.* A simple radioisotope X-ray fluorescence method for provenance studies of archaeological ceramics employing principal component analysis // Spectrochim. Acta, Part. B. – 1998. – 53, № 1. – P. 95–100.
112. *Leung P.L., Stokes M.J., Li M.T.W., Peng Z., Wu Sh.* EDXRF Studies on the Chemical Composition of Ancient Porcelain Bodies from Linjiang, Jiangxi, China // X-Ray Spectrom. – 1998. – 27, № 1. – P. 11–16.
113. *Zucchiatti A., Cardoni F., Prati P., Lucarelli F., Mandò P.A., Martino G.P.* PIXE analysis of pottery from the recovery of a renaissance wreck // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1998. – 136–138. – P. 893–896.
114. *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. – P. 19–23.
115. *Swann C.P., Caspi S., Carlson J.* Six stirrup handled Moche ceramic vessels from pre-Colombian Peru: a technical study applying PIXE spectrometry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1999. – 150. – P. 571–575.
116. *Reiche I., Vignaud C., Calligaro T., Salomon J., Menu M.* Comparative analysis of odontolite, heated fossil ivory and blue fluorapatite by PIXE/PIGE and TEM // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2000. – 161–163. – P. 737–742.
117. *Pillay A.E., Punyadeera C., Jacobson L., Eriksen J.* Analysis of Ancient Pottery and Ceramic Objects Using X-Ray Fluorescence Spectrometry // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 1. – P. 53–62.
118. *Leung P.L., Luo H.* A study of Provenance and Dating of Ancient Chinese Porcelain by X-Ray Fluorescence Spectrometry // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 1. – P. 34–38.
119. *Wu J., Leung P.L., Li J.Z., Stokes M.J., Li M.T.W.* EDXRF studies on blue and white Chinese Jingdezhen porcelain samples from the Yuan, Ming and Qing dynasties // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 3. – P. 239–244.
120. *Mirti P.* X-ray microanalysis discloses the secrets of Ancient Greece and Roman pottery // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29. – P. 63–72.
121. *Garcна-Heras M., Blackman M.J., Fernбndes-Ruiz R., Bishop R.L.* Assessing ceramic compositional data: a comparison of total reflection X-ray fluorescence and instrumental neutron activation analysis on late iron age Spanish Celtiberian ceramics // Archaeometry. – 2001. – 43, № 3. – P. 325–347.
122. *Mason R.B., Tite M.S., Paynter S., Salter C.* Advances in polychrome ceramics in the Islamic world of the 12th century AD // Archaeometry. – 2001. – 43, № 2. – P. 191–209.
123. *Mirti P., Davit P.* Technological characterization of Campanian pottery of type A, B and C and of regional products from Ancient Calabria (Southern Italy) // Archaeometry. – 2001. – 43, № 1. – P. 19–33.
124. *Mommsen H.* Provenance determination of pottery by trace element analysis: Problems, solutions and applications // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2001. – 247, № 3. – P. 657–662.
125. *Buxeda i Garrigys J., Kilikoglou V., Day P.M.* Chemical and mineralogical alteration of ceramics from a Late Bronze Age kiln at Kommon, Crete: the effect on the formation of a reference group // Archaeometry. – 2001. – 43, № 3. – P. 349–371.
126. *Appoloni C.R., Quicones F.R.E., Aragro P.H.A., dos Santos A.O., da Silva L.M., Barbieri P.F., do Nascimento Filho V.F., Coimbra M.M.* EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics // Radiation Phys. and Chem. – 2001. – 61. – P. 711-712.
127. *Pillay A.E.* Analysis of archaeological artefacts: PIXE, XRF or ICP-MS? // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2001. – 247, № 3. – P. 593–595.
128. *Hall M.E.* Pottery Styles During the Early Jomon Period: Geochemical Perspectives on the Moroiso and Ukishima Pottery Styles // Archaeometry. – 2001. – 43, № 1. – P. 59–75.
129. *Scott D.A.* The application of scanning X-ray fluorescence microanalysis in the examination of cultural materials // Archaeometry. – 2001. – 43, № 4. – P. 475–482.
130. *Yoon Y.Y., Lee K.Y., Chung K.S., Yang M.K., Kim K.H.* Classification of Korean old potteries by trace elements analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2001. – 248, № 1. – P. 89–92.
131. *Hein A., Tsolakidou A., Iliopoulos I., Mommsen H., Buxeda i Garrigys J., Montana G., Kilikoglou V.* Standardisation of Elemental Analytical Techniques Applied to Provenance Studies of Archaeological Ceramics: An Inter Laboratory Calibration Study // Analyst. – 2002. – 127, № 4. – P. 542–553.
132. *Ramos S.S., Reig F.B., Adelantado J.V.G., Marco D.J.Y., Carbo A.D.* Study and dating of medieval ceramic tiles by analysis of enamels with atomic absorption spectroscopy, X-Ray fluorescence and electron probe microanalysis // Spectrochim. Acta, Part B. – 2002. – 57, № 4. – P. 689–700.
133. *Robertson J.D., Neff H., Higgins B.* Microanalysis of ceramics with PIXE and LA-ICP-MS // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 378–381.
134. *Zucchiatti A., Bouquillon A., Lanterna G., Lucarelli F., Mando P.A., Prati P., Salomon J., Vaccari M.G.* PIXE and m-PIXE analysis of glazes from terracotta sculptures of the della Robbia workshop // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 358–363.
135. *Koh Choo C.K., Kim K.H., Lee Y.E., Kim J.S.* A scientific study of Choson white ware: early porcelain from a royal kilt at Kwangju Usanni // Archaeometry. – 2002. – 44, № 2. – P. 199–212.
136. *Wang Q., Andrews K.C.* Technological investigation of the decorative coatings on Yangshao pottery from Henan, China // Archaeometry. – 2002. – 44, № 2. – P. 241–250.
137. *Maniatis Y., Tsirtsoni Z.* Characterization of a black residue in a decorated Neolithic pot from Dikili Tash, Greece: an unexpected result // Archaeometry. – 2002. – 44, № 2. – P. 229–239.
138. *Al-Saad Z.* Chemical composition and manufacturing technology of a collection of various types of Islamic glazes excavated from Jordan // J. Archaeol. Sci. – 2002. – 29. – P. 803–810.
139. *Duffy K.I., Carlson J.H., Swann C.P.* A study of green-glazed ware from England and South Carolina, USA (1760–1780) // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 369–372.
140. *Hall M., Maeda U., Hudson M.* Pottery Production on Rishiri Island, Japan: Perspectives from X-Ray Fluorescence Studies // Archaeometry. – 2002. – 44, № 2. – P. 213–228.
141. *Wu J., Leung J.P.L., Li Z., Stokes M.J.J.* EDXRF studies on Chinese Yue ware // X-Ray Spectrom. – 2002. – 31, № 6. – P. 408–413.
142. *Tsolakidou A., Kilikoglou V.* Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled

plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – 374. – P. 566–572.
143. *Ferrence S.C., Betancourt Ph.P., Swann Ch.P.* Analysis of Minoan white pigments used on pottery from Kommos, Palaikastro, Mochlos and Knossos // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B. – 2002. – 189. – P. 364–368.
144. *Buxeda I Garrigós J., Cau Ontiveros M.A., Kilikoglou V.* Chemical variability in clays and pottery from a traditional cooking pot production village: testing assumptions in Pereruela // Archaeometry. – 2003. – 45, № 1. – P. 1–17.
145. *Cariati F., Fermo P., Gilardoni S., Galli A., Milazzo M.* A new approach for archaeological ceramics analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. – 2003. – 58. – P. 177–184.
146. *Barone G., Crupi V., Galli S., Majolino D., Migliardo P., Venuti V.* Spectroscopic investigation of Greek ceramic artefacts // J. Molecular Structure. – 2003. – 651–653. – P. 449–458.
147. *LaBrecque J.J., Vaz J.E., Cruxent J.M.* Further investigation of majolica ceramics assigned to the Puebla (Mexico) provenance by radioisotope induced x-ray fluorescence // X-ray Spectrom. – 2003. – 32. – P. 25–28.
148. *Mazzocchin G.A., Agnoli F., Colpo I.* Investigation of roman age pigments found on pottery fragments // Anal. Chim. Acta. – 2003. – 478. – P. 147–161.
149. *Mazzocchin G.A., Agnoli F., Mazzocchin S.* Investigation of roman age "bulk pigment" found in Vicenza // Anal. Chim. Acta. – 2003. – 475. – P. 181–190.
150. *Petit-Dominguez M.D., Garcia-Gimenez R., Rucandio M.I.* Chemical Characterization of Iberian Amphorae and Tannin Determination as Indicative of Amphora Contents // Microchim. Acta. – 2003. – 141. – P. 63–68.
151. *Ochandio-Cardo E., Sagrado S., Ramis-Ramos G.* Systematic Procedure for the Preparation of Sets of Calibration Standards for X-Ray Fluorescence Analysis of Ceramic Materials // X-Ray Spectrom. – 1998. – 27. – P. 401–406.
152. *Eramo G., Laviano R., Muntoni I.M., Volpe G.* Late Roman cooking pottery from the Tavoliere area (Southern Italy): raw materials and technological aspects // J. Cultural Heritage. – 2004. – 5, № 2. – P. 157–165.
153. *Padilla Alvarez R., Van Espen P., Godo Torres P.P.* The suitability of XRF analysis for the classification of archaeological ceramics, as compared to INNA // European Conf. on X-Ray Spectrometry EXRS 2006. – Paris, France. – 2006. – P. 145.
154. *Bouquillon A.* Heaven and Earth – "Madonne col Bambino: and "Rustiques figulines" // Appl. Phys. – 2004. – A 79. – P. 161–166.
155. *Figueiredo M.O., Silva T.P., Veiga J.P., Dias Diogo A.M., Trindade L.* Archaeology of Lisbon Old City: ceramic crucibles from pre-XVIIIth century metallurgical foundries // App. Phys. – 2004. – A 79. – P. 327–329.
156. *Roldán C., Coll J., Ferrero J. L., Juanes D.* Identification of overglaze and underglaze cobalt decoration of ceramics from Valencia (Spain) by portable EDXRF spectrometry // X-ray Spectrom. – 2004. – 33, № 1. – P. 28–32.
157. *Pappalardo G., Costa E., Marchetta C., Pappalardo L., Romano F.P., Zucchiatti A., Prati P., Mandò P.A., Migliori A., Palombo L., Vaccari M.G.* Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems // Spectrochim. Acta., Part B. – 2004. – 59. – P. 183–188
158. *De Benedetto G.E., Acquafredda P., Masieri M., Quarta G., Sabbatini L., Zambonin P.G., Tite M., Walton M.* Investigation of Roman lead glaze from Canosa: results of chemical analyses // Archaeometry. – 2004. – 46, № 4. – P. 615–624.
159. *Padeletti G., Fermo P., Gilardoni S., Galli A.* Technological study of ancient ceramics produced in Casteldurante (central Italy) during the Renaissance // Appl. Phys. – 2004. – A 79. – P. 335–339.
160. *Alaimo R., Bultrini G., Fragala I., Giarrusso R., Montana G.* Microchemical and microstructural characterization of medieval and post-medieval ceramic glaze coatings // Appl. Phys. – 2004. – A 79. – P. 263–272.
161. *Klein M., Jesse F., Kasper H.U., Gölden A.* Chemical characterization of ancient pottery from Sudan by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), electron microprobe analyses (EMPA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // Archaeometry. – 2004. – 46, № 3. – P. 339–356.
162. *Roumié M., Waksman S.Y., Nsouli B., Reynolds P., Lemaître S.* Use of PIXE analysis technique for the study of Beirut amphora production in the Roman period // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 215. – P. 196–202.
163. *Gliozzo E., Fortina C., Turbanti I.M., Turchiano M., Volpe G.* Cooking and painted ware from San Giusto (Lucera, Foggia): The production cycle, from the supply of raw materials to the commercialization of Products // Archaeometry. – 2005. – 47, № 1. – P. 13–29.
164. *Feliu M.J., Edreira M.C., Martín J.* Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics // Anal. Chim. Acta. – 2004. – 502. – P. 241–250.
165. *Barone G., Lo Giudice A., Mazzoleni P., Pezzino A.* Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily) // Archaeometry. – 2005. – 47, № 4. – P. 745–762.
166. *Maritan L., Mazzoli C., Michielin V., Bonacossi D.M., Luciani M., Molin G.* The provenance and production technology of Bronze Age and Iron Age pottery from Tell Mishrifeh/Qatna (Syria) // Archaeometry. – 2005. – 47, № 4. – P. 723–744.
167. *Boivin N.* Comments on A. Jones, "Archaeometry, and materiality: Materials-based analysis in theory and practice", Archaeometry, 46(3), 327–338, 2004, and reply. Comments I: post-textual archaeology and archaeological science // Archaeometry. – 2005. – 47, № 1. – P. 175–207.
168. *Chapoulie R., Delery C., Daniel F., Vendrell-Saz M.* Cuera seca ceramics from al-Andalus, Islamic Spain and Portugal (10th–12th centuries AD): investigation with SEM-EDX and cathodoluminescence // Archaeometry. – 2005. – 47, № 3. – P. 519–534.
169. *Fortina C., Barbone A. S., Memmi I.T.* Sienese "archaic" majolica: a technological study of ceramic bodies and coatings // Archaeometry. – 2005. – 47, № 3. – P. 535–555.
170. *Ricci C., Borgia I., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Fabbri B., Burla M.C., Polidori G.* A study on late medieval transparent-glazed pottery and archaic majolica from Orvieto (central Italy) // Archaeometry. – 2005. – 47, № 3. – P. 557–570.
171. *Bultrini G., Fragala I., Ingo G.M., Lanza G.* Characterization and reproduction of yellow pigments used in central Italy for decorating ceramics during Renaissance // Appl. Phys. – 2006. – A 83. – P. 557–565.
172. *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, No. 3. – P. **190-194.**
173. *Zhang B., Cheng H.S., Zhao W.J., Gao Z.Y., Li G.X., Xie J.Z., Guo M., Yang F.J.* PIXE analysis of Chinese Ru celadon made in the 11–12th centuries // X-Ray Spectrom. – 2006. – 35. – P.

27–32.
174. *Giannotta C., Laganara C., Laviano R., Mangone A., Traini A.* Medieval Islamic-type pottery from Siponto (Italy): an integrated physical-chemical and mineralogical investigation // X-Ray Spectrom. – 2006. – 35, № 6. – P. 338–346.
175. *Romano F.P., Pappalardo G., Pappalardo L., Garraffo S., Gigli R., Pautasso A.* Quantitative non-destructive determination of trace elements in archaeological pottery using a portable beam stability-controlled XRF spectrometry // X-Ray Spectrom. – 2006. – 35. – P. 1–7.
176. *Yoon S.-D., Yun Y.-H.* Waste glass and fly ash derived glass-ceramic // J. Mater. Sci. – 2006. – 41. – P. 4315–4319.
177. *Gianoncelli A., Castaing J., Bouquillon A., Polvorinos A., Walter P.* Quantitative elemental analysis of Della Robbia glazes with a portable XRF spectrometer and its comparison to PIXE methods // X-Ray Spectrom. – 2006. – 35, № 6. – P. 365–369.
178. *Barba A., Gazulla M.F., Gymez M.P., Orduca M.* Characterisation of cobalt-containing ceramic pigments by WD-XRF and XRD // X-Ray Spectrom. – 2006. – 35, № 6. – P. 383–389.
179. *Guerra M.F.* Elemental analysis of coins and glasses // Appl. Radiat. Isot. – 1995. – 46, № 6/7. – P. 583–588.
180. *Janssens K., Aerts A., Vincze L., Adams F., Yang C., Utui R., Malmqvist K., Jones K.W., Radtke M., Garbe S., Lechtenberg F., Knöchel A., Wouters H.* Corrosion phenomena in electron, proton and synchrotron microprobe analysis of Roman glass from Qumran, Jordan // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1996. – 109/110. – P. 690–695.
181. *Bonizzoni L., Galii A., Milazzo M.* Analysts of the stained glasses of Certosa di Pavia // X-Ray Spectrom. – 2002. – 31. – P. 35–38.
182. *Wegstein M., Urban H., Rostam-Khani P., Wittershagen A., Kolbesen B.O.* Total reflection x-ray fluorescence spectrometry, a powerful tool for semiquantitative analysis of archaeological glass samples // Spectrochim. Acta, Part B. – 1997. – 52. – P. 1057–1061.
183. *Bellot-Gurlet L., Calligaro Th., Dorighel O., Dran J.-C., Poupeau G., Salomon J.* PIXE analysis and fission track dating of obsidian from South American prehispanic cultures (Colombia, Ecuador) // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1999. – 150. – P. 616–621.
184. *Fleming S.J., Swann C.P.* Roman mosaic glass: a study of production processes, using PIXE spectrometry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1999. – 150. – P. 622–627.
185. *Hoffmann P., Bichlmeier S., Heck M., Theune C., Callmer J.* Chemical Composition of Glass Beads of the Merovingian Period from Graveyards in the Black Forest, Germany // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, No. 1. – P. 92-100.
186. *Šmit • ., Pelicon P., Vidmar G., Zorko B., Budnar M., Demortier G., Gratuze B., Šturm S., Nečemer M., Kump P., Kos M.* Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2000. – 161–163. – P. 718–723.
187. *Kunicki-Goldfinger J., Kierzek J., Kasprzak A., Malozewska-Bucko B.* A study of eighteenth century glass vessels from central Europe by x-ray fluorescence analysis // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 4. – P. 310–316.
188. *Wobrauschek P., Halmetschlager G., Zamini S., Jokubonis C., Trnka G., Karwowski M.* Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Celtic Glasses // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29, № 1. – P. 25–33.
189. *Schmid P., Peltz C., Hammer V.M.F., Halwax E., Ntaflos Th., Nagl P., Bichler M.* Separation and Analysis of Theran Volcanic Glass by INNA, XRF and EPMA // Mikrochim. Acta. – 2000. – 133. – P. 143–149.
190. *Jembrih D., Schreiner M., Peev M., Krejsa P., Clausen Ch.* Identification and Classification of Iridescent Glass Artifacts with XRF and SEM/EDX // Mikrochim. Acta. – 2000. – 133. – P. 151–157.
191. *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. – 29. – P. 111–118.
192. *Rehren T.H.* Aspects of the production of cobalt-blue glass in Egypt // Archaeometry. – 2001. – 43, No. 4. – P. 483-489.
193. *Lamehi-Rachti M., Oliaiy P., Rahighi J., Shokouhi F., Fakhrai M.* Application of PIXRF in the analysis of archaeological glazed tiles // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2001. – 184. – P. 430–436.
194. *De Raedt I., Janssens K., Veeckman J., Vincze L., Vekemans B., Jeffries T.E.* Trace analysis for distinguishing between Venetian and faзon-de-Venise glass vessels of the 16th and 17th century // J. Anal. At. Spectrom. – 2001. – 16. – P. 1012–1017.
195. *Chiavari C., Martini M., Sibilia E., Vandini M.* Thermoluminescence (TL) characterisation and dating feasibility of ancient glass mosaic // Quaternary Science Reviews. – 2001. – 20. – P. 967–972.
196. *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., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 373–377.
197. *Kuzmin Y.V., Popov V.K., Glascock M.D., Shackley M.S.* Sources of archaeological volcanic glass in the Primorye (Maritime) province, Russian Far East // Archaeometry. – 2002. – 44, № 4. – P. 505–515.
198. *Seelenfreund A., Miranda J., Dinator M.I., Morales J.R.* The provenance of archaeological obsidian artifacts from Northern Chile determined by source-induced X-ray fluorescence // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. – 251, № 1. – P. 15–19.
199. *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. – 44, № 1. – P. 67–82.
200. *Freestone I.C., Ponting M., Hughes M.J.* The origins of Byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus // Archaeometry. – 2002. – 44, № 2. – P. 257–272.
201. *Heck M., Hoffmann P.* Analysis of Early Medieval Glass Beads – The Raw Materials to Produce Green, Orange and Brown Colours // Mikrochim. Acta. – 2002. – 139. – P. 71–76.
202. *Kossionides S., Kokkoris M., Karydas A.G., Paradellis T., Kordas G., Moraitou G.* Analysis of ancient glass using ion beams and related techniques // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B. – 2002. – 195. – P. 408–413.
203. *Šmit • ., Pelicon P., Holc M., Kos M.* PIXE/PIGE characterization of medieval glass // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – B 189. – P. 344–349.
204. *Veiga J.P., Figueiredo M.O.* Sixteenth century tubular glass beads: non-destructive chemical characterization using synchrotron radiation XRF // X-Ray Spectrom. – 2002. – 31. – P. 300–304.
205. *Aerts A., Velde B., Janssens K., Dijkman W.* Change in silica sources in Roman and post-Roman glass // Spectrochim. Acta, Part B. – 2003. – 58. – P. 659–667.
206. *Casellato U., Fenzi F., Guerriero P., Sitran S., Vigato P.A., Russo U., Galgani M., Mendera M., Manasse A.* Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 1: raw materials, sands and non-vitreous finds // J. Cultural

Heritage. – 2003. – 4, No. 4. – P. 337–353.
207. *Jokubonis C., Wobrauschek P., Zamini S., Karwowski M., Trnka G., Stadler P.* Results of quantitative analysis of Celtic glass artefacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry // Spectrochim. Acta, Part B. – 2003. – 58. – P. 627–633.
208. *Doelman T., Kononenko N., Popov B., Summerhayes G., Torrence R., Bonetti R., Guglielmetti A., Manzoni A., Oddone M.* Acquisition and movement of volcanic glass in the Primorye region of Far Eastern Russia // Россия и АТР. – 2004. – 4, № 10. – P. 112–124.
209. *Fredrickx P., De Ryck I., Janssens K., Schryvers D., Petit J.-P., Döcking H.* EPMA and м-SRXRF analysis and TEM-based microstructure characterization of a set of Roman glass fragments // X-Ray Spectrom. – 2004. – 33. – P. 326–333.
210. *Šmit •., Janssens K., Schalm O., Kos M.* Spread of façon-de-Venise glassmaking through central and western Europe // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 717–722.
211. *Bianchin S., Brianese N., Casellato U., Fenzi F., Guerriero P., Vigato P.A., Nodari L., Russo U., Galgani M., Mendera M.* Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 2: vitreous finds and sands // J. Cultural Heritage. – 2005. – 6, № 1. – P. 39–54.
212. *Bianchin S., Brianese N., Casellato U., Fenzi F., Guerriero P., Vigato P.A., Battagliarin M., Nodari L., Russo U., Galgani M., Mendera M.* Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 3: vitreous finds and crucibles // J. Cultural Heritage. – 2005. – 6, № 2. – P. 165–182.
213. *Lemberge P., De Raedt I., Janssens K.H., Wei F., Van Espen P.J.* Quantitative analysis of 16–17th century archaeological glass vessels using PLS regression of EPXMA and μ-XRF data // J. Chemometrics. – 2005. – 14, № 5–6. – P. 751–763.
214. *Wolf S., Kessler C.M., Stern W.B., Gerber Y.* The composition and manufacture of early medieval coloured window glass from Sion (Valais, Switzerland) – a roman glass-making tradition or innovative craftsmanship? // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 361–380.
215. *Jackson C.M.* Making colourless glass in the Roman period // Archaeometry. – 2005. – 47, № 4. – P. 763–780.
216. *Silvestri A., Molin G., Salviulo G.* Roman and medieval glass from the Italian area: bulk characterization and relationships with production technologies // Archaeometry. – 2005. – 47, № 4. – P. 797–816.
217. *Azzoni C.B., Di Martino D., Marchesi V., Messiga B., Riccardi M.P.* Colour attributes of medieval window panes: microanalyses on stained glass windows from Pavia Carthusian Monastery // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 381–388.
218. *Dal Bianco B., Bertoncello R., Milanese L., Barison S.* Glass corrosion across the Alps: a surface study of chemical corrosion of glasses found in marine and ground environments // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 351–360.
219. *Zhang B., Cheng H.S., Zhao W.J., Gao Z.Y., Li G.X., Xie J.Z., Guo M., Yang F.J.* PIXE analysis of Chinese Ru celadon made in the 11-12th centuries // X-ray Spectrom. – 2006. – 35, № 1. – P. 27–32.
220. *Negash A., Shackley M.S.* Geochemical provenance of obsidian artefacts from the MSA site of Porc Epic, Ethiopia // Archaeometry. – 2006. – 48, № 1. – P. 1–12.
221. *Revenko A.G.* Specific features of XRF techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // 18-th International Conference "X-ray Optics and Microanalysis ICXOM-2005". – Frascati, Roma, Italy. – 2005. – P. 118.
222. *Ревенко А.Г.* Варианты РФА с возбуждением синхротронным излучением и микрофлуоресценция с использованием капиллярной оптики: тенденции развития // Тез. докл. V Всерос. конф. по РСА. – Иркутск, ИЗК СО РАН, Институт геохимии СО РАН, ИГУ. – 2006. – С. 6.
223. *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. – 29, № 4. – С. 421–426.
224. *Лосев Н.Ф.* Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. – М.: Наука, 1969. – 336 с.
225. *Swann C., Fleming S., Jaksic M.* Recent application of PIXE spectrometry in archaeology. I. Characterization of bronzes with special consideration of corrosion processes on data reliability // Nucl. Instrum. Meth. – 1992. – B 64. – P. 499.
226. *Blengino J.-M., Keddam M., Labbe J.P., Robbiola L.* Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment // Corrosion Science. – 1995. – 37, № 4. – P. 621–643.
227. *Querrй G., Bouquillon A., Calligaro T., Dubus M., Salomon S.* PIXE analysis of jewels from an Achaemenid tomb (IVth century BC) // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1996. – 109/110. – P. 686–689.
228. *Weldon M., Carlson J., Reedy S., Swann C.P.* Application of PIXE to the study of Renaissance style enamelled gold jewelry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1996. – 109/110. – P. 653–657.
229. *Ruvalcaba-Sil J.L., Demortier G.* Scanning RBS-PIXE study of ancient artifacts from South America using a microbeam // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1997. – 130. – P. 297–302.
230. *Swann C.P.* Recent applications of nuclear microprobes to the study of art objects and archaeological artifacts // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1997. – 130. – P. 289–296.
231. *Robbiola L., Blengino J.-M., Fiaud C.* Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys // Corrosion Science. – 1998. – 40, № 12. – P. 2083–2111.
232. *Joosten I., Jansen J.B.H., Kars H.* Geochemistry and the past: estimation of the output of a Germanic iron production site in the Netherlands // J. Geochem. Expl. – 1998. – 62. – P. 129–137.
233. *Robbiola L., Portier R.* Electron and microscopy and EDX analysis in the investigation of the decuprification phenomena in Cu–Sn alloys: a comparison between archaeological and synthetic bronzes / Eds. H.A. Calderon, Yacaman // Electron Microscopy. – 1998. – III. – P. 289.
234. *Dietrich D., Heger P., Bäucker E., Nuys G.J., Grafe T., Urban G.* SEM-, EDS- and GDOES investigations for the identification of historical ferrous ore and slag from *Sternmühlenthal* valley in the outskirts of Chemnitz // Fresenius J. Anal. Chem. – 1998. – 361, № 6–7. – P. 701–703.
235. *Longoni A., Fiorini C., Leutenegger P., Sciuti S., Fronterotta G., Strüder L., Lechner P.* A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. – 1998. – A 409. – P. 407–409.
236. *Vittiglio G., Janssens K., Vekemans B., Adams F., Oost A.* A compact small-beam XRF instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value // Spectrochim. Acta, Part B. – 1999. – 54. – P. 1697–1710.
237. *Smit Z., Budnar M., Pelicon P., Zorko B., Knific T., Istenic J., Trampuz-Orel N., Demortier D.* Analyses of Gold Artifacts

from Slovenia // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2000. – 161–163. – P. 753–757.
238. *Fleming S.J., Swann C.P.* Distinguishing Between Native and Smelted Coppers Using PIXE Spectrometry: A Case History from Early Colonial America // Nucl. Instrum. Meth. – 2000. – B 161–163. – P. 709–713.
239. *Wadsak M., Constantinides I., Vittiglio G., Adriaens A., Janssens K., Schreiner M., Adams F.C., Brunella P., Wuttmann M.* Multianalytical Study of Patina Formed on Archaeological Metal Objects from Bliesbruck-Reinheim // Microchim. Acta. – 2000. – 133. – P. 159–164.
240. *Ehrhardt K.L., Nash S.K., Swann C.P.* Metal-forming practices among the seventeenth century Illinois, 1640-1682 // Materials Characterization. – 2000. – 45. – P. 275–288.
241. *Constantinides I., Gritsch M., Adriaens A., Hutter H., Adams F.* Microstructural characterisation of five simulated archaeological copper alloys using light microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray microanalysis and secondary ion mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. – 2001. – 440. – P. 189–198.
242. *Heimann R.B., Kreher U., Spazier I., Wetzel G.* Mineralogical and chemical investigations of bloomery slags from prehistoric (8th century BC to 4th century AD) iron production sites in Upper and Lower Lusatia, Germany // Archaeometry. – 2001. – 43, № 2. – P. 227–252.
243. *Bischel M.S., Carlson J.H., Fennimore D.L., Swann Ch.P.* Cast iron pot from Deerfield, MA, USA: A PIXE study // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 334–339.
244. *Enguita O., Climent-Font A., Garcна G., Montero I., Fedi M.E., Chiari M., Lucarelli F.* Characterization of metal threads using differential PIXE analysis // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 328–333.
245. *Constantinides I., Adriaens A., Adams F.* Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials // Appl. Surf. Sci. – 2002. – 189. – P. 90-101.
246. *Павлова Л.А., Павлов С.М., Горюнова О.И.* Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ металлических изделий эпохи бронзы // Аналитика и контроль. – 2002. – 6, № 4. – С. 360-365.
247. *Bichlmeier S., Janssens K., Heckel J., Hoffmann P., Ortner H.M.* Comparative material characterization of historical and industrial samples by using a compact micro-XRF spectrometer // X-Ray Spectrom. – 2002. – 31, № 1. – P. 87-91.
248. *Lascalea G.E., Pifferetti A., De Rapp F.M.E., De Reca N.E.W., Northover J.P.* The material characterization of a Santamarian ceremonial axe // Archaeometry. – 2002. – 44, № 1. – P. 83–94.
249. *Meeks N., La Niece S., Estévez P.* The technology of early platinum plating: a gold mask of the La Tolita culture, Ecuador // Archaeometry. – 2002. – 44, № 2. – P. 273–284.
250. *Brothers IV J.H., Grime G.W., Swann Ch.P.* Albemarle Iron Works (1771–1772): Why did this operation fail? // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 340–343.
251. *Bugoi R., Cojocaru V., Constantinescu B., Constantin F., Grambole D., Herrmann F.* Micro-PIXE study of gold archaeological objects // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2003. – 257, № 2. – P. 375–383.
252. *Adelantado J.V.G., Eres M.A.F., Algarra F.M.V., Vicente J.P., Reig F.B.* Application of SEM/EDX and metallographic techniques to the diachronic study (6th–18th century) of metallurgical materials found in archaeological excavations on the island of Ibiza (Spain) // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – 375. – P. 1161–1168.
253. *Newbury B., Stephenson B., Almer J., Notis M., Haeffner D., Stephenson B., Cargill III G.S.* Synchrotron applications in archaeometallurgy: Analysis of high zinc brass astrolabes // Powder Diffract. – 2004. – 19, № 1. – P. 12–15.
254. *Araujo M.F., de Barros L., Teixeira A.C., de Melo A.A.* EDXRF study of Prehistoric artefacts from Quinta do Almaraz (Cacilhas, Portugal) // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 741–746.
255. *Benedetti D., Valetti S., Bontempi E., Piccioli C., Depero L.E.* Study of ancient mortars from the Roman Villa of Pollio Felice in Sorrento (Naples) // Appl. Phys. – 2004. – A 79. – P. 341–345.
256. *Zaghis F., Molin G., Salviulo G., Calliari I., Ramous E., Gangemi G.* A new setting for the northern border of the Veneti: metallic finds from the Venetic site of Monte Calvario, Auronzo di Cadore // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 341–349.
257. *Tumiati S., Casartelli P., Mambretti A., Martin S., Frizzo P., Rottoli M.* The ancient mine of Servette (Saint-Marcel, Val d'Aosta, Western Italian Alps): a mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 317–340.
258. *Pantos E., Kockelmann W., Chapon L.C., Lutterotti L., Bennet S.L., Tobin M.J., Mosselmans J.F.W., Pradell T., Salvado N., Butн S., Garner R., Prag A.J.N.W.* Neutron and X-ray characterisation of the metallurgical properties of a 7th century BC Corinthian-type bronze helmet // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2005. – 239. – P. 16–26.
259. *Höppner A., Bartelheim M., Huijsmans M., Krauss R., Martinek K.-P., Pernicka E., Schwab R.* Prehistoric copper production in the Inn Valley (Austria), and the earliest copper in Central Europe // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 293–315.
260. *Giumlia-Mair A.* On surface analysis and archaeometallurgy // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2005. – 239. – P. 35–43.
261. *Giumlia-Mair A.* Copper and copper alloys in the southeastern Alps: an overview // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 275–292.
262. *Cartechini L., Rinaldi R., Kockelmann W., Bonaamore S., Manconi D., Borgia I., Rocchi P., Brunetti B., Sgamellotti A.* Non-destructive characterization of compositional and textural properties of Etruscan bronzes: a multi-method approach // Appl. Phys. – 2006. – A 83. – P. 631–636.
263. *Павлова Л.А., Павлов С.М.* Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ археологических находок Прибайкалья // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 7. – С. 718–724.
264. *Ingo G.M., De Caro T., Riccucci C., Khosroff S.* Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys // Appl. Phys. – 2006. – A 83. – P. 581–588.
265. *Bultrini G., Fragala I., Ingo G.M., Lanza G.* Minero-petrographic, thermal and microchemical investigation of historical mortars used in Catania (Sicily) during the XVII century A.D. // Appl. Phys. – 2006. – A 83. – P. 529–536.
266. *Bonizzoni L., Maloni A., Milazzo M.* Evaluation of effects of irregular shape on quantitative XRF analysis of metal objects // X-Ray Spectrom. – 2006. – 35, № 6. – P. 390–399.
267. *Al-Kofahi M.M., Al-Tarawneh K.F.* Analysis of Abbasid Dirhams Using XRF Techniques // X-Ray Spectrom. – 1997. – 26. – P. 10–14.
268. *Hajivaliei M., Garg M.L., Handa D.K., Govil K.L., Kakavand T., Vijayan V., Singh K.P., Govil I.M.* PIXE analysis of ancient Indian coins // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1999. – 150. – P. 645–650.
269. *Linke R., Schreiner M.* Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis and X-Ray Microanalysis of Medieval Silver Coins.

An Analytical Approach for Non-Destructive Investigation of Corroded Metallic Artifacts // Mikrochim. Acta. – 2000. – 133. – P. 165–170.

270. *Dacca A., Prati P., Zucchiatti A., Lucarelli F., Mando P.A., Gemme G., Parodi R., Pera R.* Combined PIXE and XPS Analysis on Republican and Imperial Roman Coins // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2000. – 161–163. – P. 743–747.
271. *Al-Kofahi M.M., Al-Tarawneh K.F.* Analysis of Ayyubid and Mamluk Dirhams Using X-Ray Fluorescence Spectrometry // X-Ray Spectrom. – 2000. – 29. – P. 39–47.
272. *Sándor Zs., Tölgyesi S., Gresits I., Káplán-Juhász M.* Qualitative and quantitative analysis of medieval silver coins by energy dispersive X-ray fluorescence method // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2000. – 246, № 2. – P. 385–389.
273. *Kallithrakas-Kontos N., Katsanos A.A., Touratsoglou J.* Trace element analysis of Alexander the Great's silver tetradrachms minted in Macedonia // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2000. – 171. – P. 342–349.
274. *Uzonyi I., Bugoi R., Sasianu A., Kiss Á.Z., Constantinescu B., Torbágyi M.* Characterization of Dyrrhachium silver coins by micro-PIXE method // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2000. – 161–163. – P. 748–752.
275. *Sandor Z., Tolgyesi S., Gresits I., Kasztovszky Z.* Determination of the alloying elements in ancient silver coins by X-ray fluorescence // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. – 254, № 2. – P. 283–288.
276. *Sandor Zs., Gresits I., Juhasz M.K.* X-ray fluorescence analysis of medieval gold coins and jewellery // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2003. – 256, № 2. – P. 283–288.
277. *Lei J., Zeng L., Tong H., Yu X., Liu J., Hu J.* Characterization of Kangxi Coins of Tsing Empire by SEM-EDS // Microchim. Acta. – 2003. – 142. – P. 123-127.
278. *Milazzo M.* Radiation applications in art and archaeometry. X-ray fluorescence applications to archaeometry. Possibility of obtaining non-destructive quantitative analyses // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 213. – P. 683–692.
279. *Vijayan V., Rautray T.R., Nayak P.K., Basa D.K.* Studies on the composition of ancient Indian punch-marked silver coins // X-ray Spectrom. – 2005. – 34, No. 2. – P. 128–130.
280. *Angelini E., Grassini S., Solorzano G., Do Nascimento Campos G., De Caro T.* Integrated approach to the characterization and conservation of artefacts of the Brazilian colonial period // Appl. Phys. – 2006. – A 83. – P. 485–491.
281. *Cahill T., Kusko B., Schwab R.N.* Analyses of inks and papers in historical documents through external beam pixe techniques // Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1981. – 181. – P. 205–210.
282. *Cahill T., Kusko B., Eldred R.A., Schwab R.N.* // Archaeometry. – 1984. – 26. – P. 3–8.
283. *Kusko B.T., Schwab R.N.* Historical analyses by PIXE // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., Sect. B. – 1987. – 22. – P. 401–406.
284. *Mommsen H., Beier Th., Dittmann H., Heimermann D., Hein A., Rosenberg A., Boghardt M., Manebutt-Benz E.-M., Halbey H.* // Archaeometry. – 1996. – 38, No. 2. – P. 347–357.
285. *Calligaro T., MacArthur J.D., Salomon J.* An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1996. – 109/110. – P. 125–128.
286. *Knochel A., Haller M.* X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation (SYXRF) // J. Trace Microprobe Techn. – 1996. – 14, № 3. – P. 461–488.
287. *Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Dekeyzer B., Cardon B., von Bohlen A., Klockenkamper R.* Pigment Investigation of a Late-Medieval Manuscript with Total Reflection X-Ray Fluorescence and Micro-Raman Spectroscopy // Analyst. – 1999. – 124, № 2. – P. 169–172.
288. *Olsson A.-M.B., Calligaro T., Colinart S., Dran J.C., Lövestam N.E.G., Moignard B., Salomon J.* Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus: Identification of pigments used for the "Book of Dead" // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2001. – 181. – P. 707–714.
289. *Remazeilles C., Quillet V., Calligaro T., Dran J.C., Pichon L., Salomon J.* PIXE elemental mapping on original manuscripts with an external microbeam. Application to manuscripts damaged by iron-gall ink corrosion // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B. – 2001. – 181. – P. 681–687.
290. *Kanngiesser B., Hahn O., Wilke M., Nekat B., Malzer W., Erko A.* Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink-corroded manuscripts // Spectrochim. Acta, Part B. – 2004. – 59, № 10–11. – P. 1511–1516.
291. *Hayez V., Denoel S., Genadry Z., Gilbert B.* Identification of pigments on a 16th century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy // J. Raman Spectrosc. – 2004. – 35, № 8–9. – P. 781–785.
292. *Ferrero J.L., Roldan C., Juanes D., Carballo J., Pereira J., Ardid M., Lluch J.L., Vives R.* Study of inks on paper engraving using portable EDXRF spectrometry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004. – 150. – P. 729–734.
293. *Rimskaya-Korsakova S.V., Sirro S.V., Serebryakov A.S.* Non-destructive investigation of old graphics paper with the use of X-Art M analyzer // European Conf. on X-Ray Spectrometry EXRS 2006. – Paris, France. – 2006. – P. 131.
294. *Zucchiatti A., Bouquillon A., Moignard B., Salomon J., Gaborit J.R.* Study of Italian Renaissance Sculptures Using an External Beam Nuclear Microprobe // Nucl. Instrum. Meth. – 2000. – B 161–163. – P. 699–703.
295. *Reiche I., Favre-Quattropani L., Calligaro Th., Salomon J., Bocherens H., Charlet L., Menu M.* Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1999. – 150. – P. 656–662.
296. *Hedges R.E.M.* Bone diagenesis: an overview of processes // Archaeometry – 2002. – 44, № 3. – P. 319–328.
297. *Babot M.P., Apella M.C.* Maize and bone: residues of grinding in Northwestern Argentina // Archaeometry. – 2003. – 45, № 1. – P. 121–132.
298. *Carvalho L., Marques A.F., Lima M.T., Reus U.* Trace elements distribution and post-mortem intake in human bones from Middle Age by total reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta, Part B. – 2004. – 59. – P. 1251–1257.
299. *Carvalho L., Marques J.P., Marques A.F., Casaca C.* Synchrotron microprobe determination of the elemental distribution in human teeth of the Neolithic period // X-Ray Spectrom. – 2004. – 33, № 1. – P. 55–60.
300. *Anjos M.J., Lopes R.T., Mendonça de Souza S.M.F., de Jesus E.F.O.* Investigation of a fossilized calotte from Lagoa Santa, Brazil, by EDXRF // X-ray Spectrom. – 2005. – 34, № 2. – P. 189–193.
301. *Frisia S., Borsato A., Susini J., Somogyi A.* Climate forcings and their influence on Alpine history as reconstructed through the application of the synchrotron-based X-ray microfluorescence on layered stalagmites // Archaeometry. – 2005. – 47, № 2. – P. 209–219.
302. *Martinez T., Martinez G., Mendoza D., Juarez F., Cabrera L.* Electronic microscopy and EDX characterization of teotihuacan

prehispanic mortar from the cave under the sun pyramid // Appl. Radiat. Isot. – 2005. – 63. – P. 705–710.
303. *Van Grieken R., Gysels K., Hoornaert S., Joos P., Osan J., Szaloki I., Worobiec A.* Characterisation of individual aerosol particles for atmospheric and cultural heritage studies // Water, Air, and Soil Pollution. – 2000. – 123. – P. 215–228.
304. *López-Arce P., Garcia-Guinea J., Fierro J.L.G.* Manganese micro-nodules on ancient brick walls // Sci. Total Environ. – 2003. – 302. – P. 267–274.
305. *Čechák T., Gerndt J., Kubelík M., Musílek L., Pavlík M.* Radiation methods in research of ancient monuments // Appl. Rad. Isot. – 2000. – 53. – P. 565–570.
306. *Roig-Salom J.-L., Doménech-Carby M.-T., de la Cruz-Cacizares J., Bolívar-Galiano F., Pelufo-Carbonell M.-J., Peraza-Zurita Ya.* SEM/EDX and vis spectrophotometry study of the stability of resin-bound mortars used for casting replicas and filling missing parts of historical stone fountains // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – 375. – P. 1176–1181.
307. *Calligaro T., Colinart S., Poirot J.-P., Sudres C.* Combined external-beam PIXE and μ-Raman characterisation of garnets used in Merovingian jewellery // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2002. – 189. – P. 320–327.
308. *Chen T.-H., Calligaro T., Pagès-Camagna S., Menu M.* Investigation of Chinese archaic jade by PIXE and μ Raman spectrometry // Appl. Phys. – 2004. – A 79. – P. 177–180.
309. *Šmit Ž., Petru S., Grime G., Vidmar T., Budnar M., Zorko B., Ravnikar M.* Usewear-induced deposition on prehistoric flint tools // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1998. – 140. – P. 209–216.
310. *Müller M., Murphy B., Burghammer M., Snigireva I., Riekel C., Gunneweg J., Pantos E.* Identification of single archaeological textile fibres from cave of letters using synchrotron radiation microbeam diffraction and microfluorescence // Appl. Phys. – 2006. – A 83. – P. 183–188.
311. *Nowik W., Desrosiers S., Surowiec I., Trojanowicz M..* The analysis of dyestuffs from first- to second-century textile artefacts found in the Martres-de-Veyre (France) excavations // Archaeometry. – 2005. – 47, № 4. – P. 835–848.
312. *Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Drakopoulos M., Dubus M., Salomon J., Simionovici A., Walter Ph.* Synchrotron X-ray microbeam studies of ancient Egyptian make-up // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2001. – 181. – P. 744–748.