**ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
ПОРТАТИВНЫМ РФА АНАЛИЗАТОРОМ****Спиридонов Юрий Леонидович**

исследователь,

ОНРиК (Отдел научной реставрации и консервации),

Государственный Эрмитаж,

РФ, г. Санкт-Петербург

E-mail: juri.spiridonov.spb@gmail.com**LIMITS OF MEASUREMENT OF THICKNESS AND ELEMENTAL COMPOSITION
WITH A PORTABLE XRF ANALYZER****Juri Spiridonov**

Researcher,

ONRiK (Department of Scientific Restoration and Conservation),

State Hermitage,

Russia, St. Petersburg

АННОТАЦИЯ

Определение толщины приповерхностных слоев как и соответствующий элементный состав имеет приоритетное значение во всех областях человеческой деятельности, в которых нашли свое применение портативные РФА. Толщину находят методом подгонки спектра на основе Фундаментальных Параметров. Для вычисления толщины нужны не одна, как обычно, а две разные энергетические линии элемента; то есть необходимо, чтобы энергия второй линии была достаточной для ее регистрации встроенным в прибор приемником излучения. В настоящей статье выполнена оценка погрешности по разным осям и для разных случаев. Приведены несколько примеров вычисления толщины слоев и их составов (позолота меди, соли и оксиды серебра, слои на серебряных монетах и др.). Выявлены причины, определяющие необходимость выполнения достаточно трудоемкой процедуры подгонки. Показаны возможности использования данной программы для выполнения реставрационных работ.

ABSTRACT

Determination of the thickness of the near-surface layers, as well as the corresponding elemental composition, is of priority importance in all areas of human activity in which portable XRF have found their application. The thickness is found by a spectral fitting method based on the Fundamental Parameters. To calculate the thickness, you need not one, as usual, but two different energy lines of the element; that is, it is necessary that the energy of the second line be sufficient for its registration by the radiation detector built into the device. In this article, the error is estimated for different axes and for different cases. Several examples of calculating the thickness of layers and their compositions are given (gilding of copper, silver salts and oxides, layers on silver coins, etc.). Reasons are revealed that determine the need to perform a rather laborious fitting procedure. The possibilities of using this program to carry out restoration work are shown.

Keywords: XRF, Olympus Delta, PyMca**Ключевые слова:** РФА, Олимпус Дельта, Пимка**Введение**

Портативный РФА — один из тех приборов, без которых настоящие реставраторы памятников искусства не могут проработать и недели. РФА необходим, чтобы определить состав материала, наличие легкоплавких элементов, способ позолоты, метод серебрения, вид эмали, наличие или отсутствие других поверхностных слоев и др. В Лаборатории реставрации и консервации драгметаллов Государственного Эрмитажа таких приборов было два.

Портативный энергодисперсионный (ЭД) РФА также может вычислять толщину и состав некоторых поверхностных слоев. Автору известны по крайней мере два универсальные программы, которые можно применить к любому спектру любого портативного РФА: QXAS и PyMca. Программы не требуют подготовки образцов и анализируют те спектры, которые получают, вычисляя при этом толщину слоев и элементные составы. Программное обеспечение производителя при этом не удаляется. Мы использовали PyMca, потому что в сеть выложены не только сама программа, но и калибровки для разных приборов, включая Olympus Delta [1].

Olympus Delta — портативный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, обычно называемый РФА-анализатором. Источник возбуждения: рентгеновская трубка мощностью 4 Вт, анод (в нашем случае) выполнен из родия, напряжение на трубке составляет 8-40 кэВ, ток 5-200 мкА. Спектральное разрешение кремниевого дрейфового детектора (SDD) с площадью 30 мм² составляет [2] 165 эВ по линии К α Мп (5897 эВ). Нижняя граница точности по оси X определяется разбиением оси X на каналы, $40000/2048 < 20$ эВ, точность метода подгонки лежит в диапазоне 20-165 эВ.

История метода РФА

Впервые описание метода РФА было опубликовано в 1928 году Глокером и Шрайбером [3], но сам прибор был создан Фридманом и Бирксом [4] только в 1948 году. В качестве детектора Фридман и Биркс использовали счетчик Гейгера и показали достаточно высокую чувствительность к атомным числам ядер элементов.

С 1960 годов в РФА начали применять вакуумную или гелевую среду для определения легких элементов, а также использовать кристаллы фторида лития для дифракции, и хромовые и родиевые рентгенофлуоресцентные трубки (источники) для возбуждения длинноволнового диапазона. В 1970 годах был изобретен кремне-литиевый дрейфовый детектор (Si(Li)), показавший достаточно высокую чувствительность без необходимости использования кристалла-анализатора, но имеющий, однако, несколько худшее энергетическое разрешение. В начале 1990-х годов американская компания разработала кремниевый стержневой полупроводниковый детектор. Этот детектор имеет ультратонкую конструкцию окна, а некоторые из детекторов оснащены усилителем отношения сигнал/шум для повышения точности. Детекторы Si-PIN [5] имеют электронное охлаждение, поэтому жидкий азот не требуется и приборы можно использовать при обычной комнатной температуре. Хотя разрешение этих систем было выше, чем у других, и составляло изначально 280 эВ, преимущества, и в первую очередь, не использование жидкого азота, сделали их обычным выбором для применения во многих РФА-анализаторах. Самой последней разработкой в системах детектирования является кремниевый дрейфовый детектор (SDD). Этот детектор, разработанный в Германии в восьмидесятые [6], имеет электрическое охлаждение, использует ультратонкое бериллиевое окно и может храниться при нормальных температурах, обеспечивая высокую эффективность и результаты для легких элементов. Разрешение этих систем обычно находится в диапазоне от 120 до 139 эВ.

Как и многие другие современные технологии, ЭД РФА сильно продвинулся вперед благодаря развитию компьютеров и операционных систем. В первоначальных версиях рентгенофлуоресцентных анализаторов использовалось встроенное ПО, которое постоянно записывалось на электронных подсказках. В середине 1980-х уже можно было купить ЭД РФА на основе DOS, поскольку системы IBM стали пользоваться большим успехом. DOS представила

ряд радикальных улучшений в ЭД РФА, включая возможность сохранять результаты на гибких и жестких дисках. Однако, основным недостатком DOS было то, что с ней должен был работать специально обученный человек.

В начале 1990-х производители РФА перешли на операционные системы Windows. Теперь любой человек с базовыми компьютерными знаниями мог научиться эффективно использовать РФА-анализаторы, повышая интерес к ЭД РФА прежде всего в задачах контроля качества. Помимо простоты обучения и навигации, ОС Windows предлагала сохранять результаты с помощью Excel и Word. Это дало операторам приборов лучшие возможности управления данными, включая статистические возможности и возможности создания отчетов. Но с этими версиями программного обеспечения оператору требовались некоторые базовые знания и о составе образца. Чтобы измерить толщину оператор вынужден был ссылаться на ранее введенную калибровочную кривую. Этот подход остается популярным, поскольку использование калибровочных кривых и эталонов обеспечивает повышенную точность измерения.

Последняя разработка программного обеспечения вылилась в форму Фундаментального Параметра [7] (ФП) для метода РФА во второй половине 1990-х годов. Это обновление оказало наибольшее влияние на повышение роли ЭД РФА в различных задачах по контролю качества. С программным обеспечением ФП системе не требовалась полная калибровочная кривая. На базе основных параметров, где сохраняются все данные, включая скорость счета и калибровочные кривые, можно получить точные результаты с очень ограниченной подготовкой или вообще без оной. Суть метода заключается в решении системы дифференциальных уравнений, связывающих интенсивность рентгеновского излучения на определенной длине волны с концентрацией элемента в пробе (и с учетом влияния остальных элементов).

Современные межпланетные аппараты оснащаются РФА спектрометрами для определения химического состава горных пород на других планетах. При наличии у небесного тела атмосферы прибор комплектуется возбудителем рентгеновского излучения, при разреженной атмосфере или её отсутствии (например Луна, Меркурий) в качестве возбудителя могут использоваться солнечные вспышки.

Погрешность подгонки

В методе подгонки требуется подобрать спектр, который менее всего отличается от оригинала, используя готовый прибор (источник и приемник) и внешний софт. Задача метода: исходя из исходных данных вычислить слои и их составы, при том, что глубина анализа составляет 15 микрон максимум.

Спектр — диаграмма, в которой ось X (ось характеристических энергий) разбита на 2048 (в нашем случае) равных интервалов, а по оси Y отложено количество фотонов, энергия которых (зарегистрированная приемником излучения) попадает в

определенный интервал (Рис. 1). Высоты (интенсивности) К, L и М линий каждого элемента связаны между собой и с глубиной анализа.

Рисунок 1. РФА спектр Образца 3.

На основе исходного спектра можно получить:

- 1) толщину и состав слоев, используя метод ФП (непосредственный метод)
- 2) похожий спектр, используя метод ФП и меняя начальные условия (подгонка)
- 3) похожий спектр, используя метод Монте-Карло (подгонка)

Первый (непосредственный) метод, на наш взгляд, не нашел широкого применения из-за малой информативности спектра. Приемлемого программного обеспечения долго не существовало и для ФП подгонки, и для подгонки по методу Монте-Карло. Ситуация изменилась лишь в 2006-09 гг. и на сегодняшний день нам известны уже две программы подгонки по ФП: QXAS, PyMca [8], а также одна программа подгонки по методу Монте-Карло: XMI-MSIM [9]. Все программы рассматривают прибор как рентгеновские источник и приемник с определенными характеристиками и строят соответствующие базовую линию, а также первичное - вторичное - третичное соударения.

Подгонкой по методу Монте-Карло нам воспользоваться нельзя из-за невысокой мощности имеющегося в распоряжении компьютера. Что касается подгонки по ФП, то еще не было случая, чтобы разные слои и их составы приводили к одинаковому спектру, но теоретически такое возможно. С другой стороны распространенных элементов основы совсем немного, особенно среди памятников искусства: железо, медь, серебро, золото, олово и алюминий. Не много и распространенных поверхностных слоев: золото, серебро, слои на серебряных монетах и внешние покрытия (лак или коррозия или что-нибудь еще). Конечное число элементов основы умноженное на конечное число покрытий дает конечное число спектров.

Толщину слоя можно определить, если выполнить подгонку одновременно по двум линиям (К и L или L и М), говоря иначе, если в слое определенного элемента много и в периодической таблице он располагается в определенных местах. Для Олимпус Дельта это соответствует примерно элементам от стронция и ниже, из металлов основы сюда попадают серебро, золото и олово.

В рассматриваемом случае (Рис 1), ширина пика на уровне половины амплитуды равна примерно 200 eV, следовательно, дисперсия σ составляет $\text{FWHM}/2,355 = 85 \text{ eV}$.

погрешность одного измерения по оси X: $\sigma = 85 \text{ eV}$

Метод точно определяет наличие или отсутствие какого-либо элемента. Например, алюминия.

положение пика по оси X: $85/\sqrt{N} = 85/\sqrt{10000} = 1 \text{ eV}$ и меньше

Поскольку ось Y логарифмическая, относительная ошибка подгонки по Y оценивается минимум как 5%, а в реальности составляет 10% и выше.

ошибка подгонки по Y: $\Delta Y/Y = 5\text{-}10\%$

Даже в случае использования в качестве образца алюминия $\Delta Y/Y$ равна 6%, в случае меди — уже 1%, а в случае серебра — 0,4%. Ошибка подгонки по оси Y существенно больше, чем ошибка по оси X.

Примеры подгонки

Всего было измерено шесть образцов. Толщину слоя можно вычислить, если основной металл образца — серебро, золото и олово. В двух первых образцах присутствует золото, в четырех остальных — серебро. Метод подгонки спектра позволяет вычислять слои, глубина которых в сплавах менее 15 мкм. Далеко не все результаты нам очевидны, в частности, непонятно, почему так мало ртути (1%) присутствует при золочении меди (Образец 1).

Образец 1 (позолоченная медь)**Таблица 1.****Состав и толщина слоев в Образце 1**

Слой	Толщина, мкм	Состав, wt%
Ртутная позолота	1,2	Au 99 + Hg 1
Медь	10 ⁴	Cu 100

Если определяется ртуть, значит мы имеем дело с одной из трех причин: либо медь позолочена с помощью ртутной амальгамы, горячей или холодной, либо ртуть осталась в золоте после очистки (амальгамация). Распространенным способом золочения является горячая ртуть, холодная (где ртуть используется как адгезив) встречается редко и непонятно, почему толщина позолоты всего 1,2 мкм, а количество ртути всего 1%.

Золочение амальгамой (огневое золочение) — это процесс, при котором на металлические поверхности наносится смесь золота и ртути. Предварительно золото измельчают до тонких пластинок или зерен, нагревают докрасна и затем бросают в ртуть, тоже нагретую, но еще не дымящуюся. Смесь перемешивают железным стержнем, пока золото полностью не абсорбируется. На этом этапе отношение ртути к золоту составляет шесть-восемь к одному. Чтобы отделить лишнюю ртуть, амальгаму, когда она остынет, продавливают через замшу. Золото остается на замше, образуя желтовато-серебристую массу с консистенцией масла, ртуть улетучивается, оставляя пленку.

Анализ огневого золочения самых разных периодов и регионов дает толщину золота от 2 до 10 мкм. Из-за диффузии золотое покрытие толщиной менее 1–2 мкм создает лишь частичное изменение цвета, толщина более 10 мкм ведет к ненужным расходам, и, как показывают эксперименты, остается неравномерной даже после полировки. Толщина сусального золочения, нанесенного с помощью холодного клея, равна толщине одного листа, что составляло в Новое Время (именно такой возраст у Образца 1) 0,1–0,4 мкм [10]. Связь золота и основы здесь тоже скорее химическая, а не механическая.

Амальгамация основана на способности металлов при смачивании их ртутью образовывать с ней сплавы (амальгамы). Амальгамию применяют для извлечения серебра, золота, платины и других металлов из руд или концентратов [11]. Отношение Hg:Au 4-15:1 оценивается при амальгамировании цельной руды. В некоторых странах можно найти соотношение 50:1 (Индонезия). Сам процесс амальгамирования высвобождает до 60% ртути в атмосферу. Для мелкозернистого аллювиального золота Hg добавляется после предварительного концентрирования. Отношение ртути к золоту составляет всего <1-2: 1.

Образец 2 (рисунок золотом по меди)**Таблица 2.****Состав и толщина слоев в Образце 2**

Слой	Толщина, мкм	Состав, wt%
Позолота	26	Au 84 - Hg 5,25 - Ag 10,5 - и т.д.
Основа	10 ³	Cu 100

Толщина позолоты здесь, наоборот, толще, чем ожидалось, что можно объяснить спецификой рисунка.

Образец 3 (серебро высокой пробы)**Таблица 3.****Состав и толщина слоев в Образце 3**

Слой	Толщина, мкм	Состав, wt%
Соли и оксиды	1	Cl 86 + Al 14
Серебро	3*10 ³	Ag 97 + Cu 2,4 + Ni 0,32 + Au 0,13 + Pb 0,14 + т.д.

Не самым очевидным в данном образце является наличие хлора (хлорид серебра) и связанное с этим побурение, а не потемнение серебра из-за серы (сульфид серебра). Реакция серебра и хлора:

протекает при температуре 150-200 °С, т.е. пусть медленно, но идет уже при комнатной температуре. Хлор может приводить к разрушению металла (т.н. охрупчиванию). Алюминий порождается источником рентгена и закрытым окном (коллиматором).

Образец 4 (серебряная монета 1)**Таблица 4.****Состав и толщина слоев в Образце 4**

Слой	Толщина, мкм	Состав, wt%
Соли и оксиды	0,8	Ca 100
Основной металл	10 ³	Cu 65 - Ag 34 - Fe 1,2 - Au 0,5 - Pb 0,3 - т.д.

Содержание серебра располагает к поверхностным слоям, но никаких слоев не обнаружено. Кальций может быть частью известняка или мела.

Образец 5 (серебряная монета 2)**Таблица 5.****Состав и толщина слоев в Образце 5**

Слой	Толщина, мкм	Состав, wt%
Соли и оксиды	0,1	Cl 100
Основной металл	10 ³	Ag 91,7 + Cu 5,9 + Au 0,92 + Pb 0,53 + т.д.

В данном образце необычным является опять же хлор. Поверхностных слоев не обнаружено.

Образец 6 (серебряная монета 3)**Таблица 6.****Состав и толщина слоев в Образце 6**

Слой	Толщина, мкм	Состав, wt%
Слой 1	3	Ag 85 - Cu 14
Слой 2	3	Ag 81 - Cu 18
Слой 3	10 ³	Ag 63 - Cu 29

В образце 6 (серебряная монета) наконец удалось вычислить слои. Наличие или отсутствие слоев определяется по несоответствию или соответствию высот линий KL3 и KN2, KN3 (рис.2). Луч рентгена (РФА и не только) — это пучок фотонов определенной энергии и метод подгонки не регистрирует плотность материала, что было бы желательно для серебряных монет.

Три причины использовать метод подгонки

Можно определить три основные причины использования метода подгонки спектра. Метод позволяет оценить:

- состав и толщину поверхностных слоев (включая коррозию и эмаль)
- позолоту, ее толщину и, иногда, метод золочения
- слои на серебряных монетах

Рассмотрим эти причины подробнее, начиная с первой — определение состава и толщины поверхностных слоев. Метод подгонки может определить, например, все основные составные части эмали (или стекла), а именно — бром, кремний и свинец — и тем самым вычислить тип эмали (стекла), а иногда и ее (его) возраст. Метод подгонки позволяет ответить

на вопрос: это сульфид или хлорид серебра. Вместе с тем РФА спектр совершенно никак не зависит от морфологии и плотности. Например, ЭД электронного микроскопа может найти соотношение серебра и серы (2 : 1), но естественное оно или искусственное можно определить только по фотографиям электронного микроскопа.

Рассмотрим пример с позолотой. С помощью РФА спектра можно вычислить толщину слоя позолоты, а в некоторых случаях и метод золочения. Если под слоем золота есть слой свинца и олова, то позолота выполнена с помощью мягкого припоя [9]. Если под слоем позолоты есть слой меди и серебра, то позолота сделана с помощью твердого припоя. Наличие ртути означает, что позолота выполнена с помощью ртутной амальгамы. Если же не обнаруживается ничего, кроме металла основы, то значит, что был использован один из следующих методов золочения: сусальное золочение, золочение истощением, золочение диффузированием, золочение с помощью гальваники, золочение посредством напыления. При анализе античной статуи, покрытой сусальным золотом, метод подгонки спектра определил бы толщину позолоты (количество золота в микронах) и состав свинцовистой бронзы под ним.

Анализ диадемы позволил бы определить толщину золотого покрытия и состав сплава золото-серебро-медь. Спектры железной нецке вычислили бы золото и без РФА в электронном микроскопе, и, причем, точнее.

Последний пример относится к серебряным монетам. Серебряно-медные монеты — это дендриты меди и застывшее между ними серебро. Характерный размер дендритов — около 100 мкм, соответственно, средний состав сплава может быть измерен на площади в единицы миллиметров. Какое-то количество металлов растворяется друг в друге. Растворимость меди в серебре при 779° С (температура эвтектики) равна 8,8 wt% [13], растворимость серебра в меди при 779° С — 8,0 wt%.

На особенности обогащения поверхностного слоя на монетах обращали внимание многие. Еще в 1960 году Холл [14] писал: “Причина обогащения неясна. Кажется вероятным, что менее благородный металл выщелачивается в течение сотен лет при захоронении во влажной почве, но это осложняется эффектами диффузии внутри самой монеты”. Время в секундах за 2000 лет составляет $2000 \cdot 364 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 = 62\,899\,200\,000 = 6.3 \cdot 10^{10}$ сек, диффузию можно и нужно учитывать. В 19 веке время стало бы меньше всего на порядок (10^9).

Слои с разным составом серебра на серебряных монетах регистрируются далеко не всегда. РФА спектр позволяет измерить состав на глубину 10-15 микрон от поверхности, а на такой глубине никаких

слоев может и не быть. Наличие слоев, можно идентифицировать по несоответствию высот линий KL3 и KN2, KN3 (Таблица 6). Если слои существуют, то общее количество серебра Ag составляет: $Ag = Ag_{\text{bulk}} + Ag_{\text{surface}}$, причем поверхностный слой Ag_{surface} занимает максимум $\sim 300 \text{ мкм}^3 / \text{мм} = 10\%$ серебра, что существенно меньше, чем возможная разница в составах монет.

Д.Уокер [15] в середине 1970-х годов занимался оценкой сплава 5000 римских монет с помощью РФА, результаты его исследований опубликованы в трех монографиях. Как заметил М.Пойнтинг [16], измерения Уокера могут отличаться от реальности на десятки процентов. Сам М.Пойнтинг сверлил монеты сбоку (с гурта, если он был) и исследовал стружки.

В 2004 годах вышла статья Л.Бек и К [17], в которой поверхностному составу сопоставляется процентное содержание серебра в диаграмме сплава. Бек и К построили экспериментальную кривую (Рис. 3, синим) и предложили свое объяснение явлению: доли серебра на поверхности соответствуют долям из диаграммы серебро-медь: 92%, 72% и 18%, потому что это, как пишет Бек и К, “равновесная структура” (equilibrium conditions). На диаграмме (Рис. 3) также показано экспериментальное измеренное значение двух составов серебра (core & surface) из работы Хрнича и К [18], которое не укладывается в трактовку данного явления, предложенного Бек и К.

Рисунок 3. Экспериментальная кривая Л.Бек и К (синия) и содержание серебра в core и surface из статьи Хрнича (красный треугольник)

Ни диаграмма сплава, ни диффузия пока не дают полного объяснения. Можно лишь доказать на большом количестве примеров, что содержание серебра на поверхности больше, чем содержание серебра внутри (кривая изогнута вверх от прямой $x=y$). РФА

определяет слои с повышенным содержанием серебра только на самой поверхности ($< 15 \text{ мкм}$), но определяет с точностью до нескольких процентов элементного состава. Если в спектре РФА слоев нет совсем, нужно или проводить новое исследование, или искать какое-либо другое утверждение.

В настоящее время выпускается великое множество сплавов серебра и меди в любой взаимной пропорции, но нам известно про самостоятельное название лишь двух из них: Стерлинг (92,5; 7,5) и Сибуити^[9] (25; 75). Цвет сплавов серебра и меди меняется: от металлик (100% серебро) через белесый и красноватый (примерно середина) до медно-красного (100% медь).

В заключение отметим, что программное обеспечение PyMca используется в различных научных центрах по всему миру. Например, в статье [19] с помощью PyMca рассчитана толщина ртутной позолоты на серебро-медной основе. Отмечается, что самое сложное — основа бесконечной толщины, поскольку сам метод конечный (как и в нашем случае). Первый доклад о PyMca было сделано на конференции не по физике, по языку Python (Python Multichannel Analyzer). PyMca разработана группой программного обеспечения ESRF (Европейский синхротрон) и обычно представляется Армандо Соле [20]. Мона Лиза на логотипе объясняется тем, что “the support of multilayered samples and of X-ray tubes was greatly influenced by the use of PyMca by the Centre de Recherche et Restauration des Musées de France (C2RMF) to analyze X-ray spectra obtained from that masterpiece”, — умению анализировать

многослойные образцы программа обязана Центру исследований и реставрации музеев Франции и Моне Лизе лично.

Выводы

Многие портативные РФА позволяют рассчитывать лишь элементный состав заранее подготовленного пеллета, хотя используя другой метод — метод подгонки — могли бы считать и больше, и с хорошей погрешностью. Кроме известных ограничений РФА (учитываются элементы $\geq \text{Al}$ и сам метод поверхностный) у подгонки есть свои ограничения: 1) результат зависит от качества (что измеряется погрешностью), 2) толщину слоя можно измерить там, где металлами основы являются серебро, золото или олово. Но и с учетом этих ограничений указанный метод хорошо себя зарекомендовал, например, при определении толщины позолоты, определения слоев на серебряных монетах, а также других поверхностных слоев. Широкое применение данного метода подгонки РФА требует дополнительного развития соответствующего программного обеспечения и подготовки специалистов в данной области анализа.

Список литературы:

1. Charmed Pymca, <http://www.getty.edu/museum/conservation/papers/pymca.html>, (дата обращения 29.04.21)
2. User manual “Delta™ Family: Handheld XRF Analyzers”, [https://www.olympus-ims.com/ru/downloads/detail/?0\[downloads\]\[id\]=276828278](https://www.olympus-ims.com/ru/downloads/detail/?0[downloads][id]=276828278), (дата обращения 29.04.21)
3. Glocker R., Schreiber H. Quantitative Röntgenspektroanalyse mit Kalterregung des Spektrums // *Annalen der Physik*. 1928. № 8 (390). С. 1089–1102. DOI: 10.1002/andp.19283900805
4. Friedman, H., Birks, L.S., 1948. A Geiger Counter Spectrometer for X-Ray Fluorescence Analysis. *Review of Scientific Instruments* 19, 323–330. <https://doi.org/10.1063/1.1741258>
5. Dalla Betta G.F. и др. Si-PIN X-ray detector technology // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1997. Т. 395. № 3. С. 344–348.
6. Gatti, E., Rehak, P., 1984. Semiconductor drift chamber — An application of a novel charge transport scheme. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 225, 608–614. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(84\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0167-5087(84)90113-3)
7. Kawai J., Yamasaki K., Tanaka R. Fundamental Parameter Method in X-Ray Fluorescence Analysis // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2019. С. 1–14. doi 10.1002/9780470027318.a9666
8. Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, Ph., Susini, J., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>.
9. XMI-MSIM The definitive manual, <http://lvserv.ugent.be/xmi-msim/xmi-msim-manual.pdf>, (дата обращения 29.04.21).
10. Anheuser, K. (1997). The practice and characterization of historic fire gilding techniques. *JOM*, 49(11), 58–62. <https://doi.org/10.1007/s11837-997-0015-6>
11. Lacerda L.D., & Salomons, W. (1998). The Use of Mercury Amalgamation in Gold and Silver Mining. In *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?* (pp. 1–13). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58793-1_1.
12. James T.G. H. Gold technology in ancient Egypt // *Gold Bull*. 1972. Т. 5. № 2. С. 38–42.
13. Hansen, Max, Rodney P. Elliott, and Francis A. Shunk. *Constitution of binary alloys*. New York: McGraw-Hill, 1958, ISBN 978-0931690181
14. Hall E.T. X-Ray Fluorescent Analysis Applied To Archaeology // *Archaeometry*. 1960. № 1 (3). С. 29–35. doi: 10.1111/j.1475-4754.1960.tb00514.x
15. Walker D.R. *The metrology of the Roman silver coinage*. Oxford: British Archaeological Reports. 1977, ISBN 9780904531688

16. Butcher K., Ponting M., Evans J., Pashley V. and Somerfield C. (2014). The Metallurgy of Roman Silver Coinage : From the Reform of Nero to the Reform of Trajan. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press.
17. Beck L. [и др.]. Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2004. № 1–2 (226). С. 153–162. doi 10.1016/j.nimb.2004.06.044
18. Hrnjić M. [и др.]. Non-destructive identification of surface enrichment and trace element fractionation in ancient silver coins // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2020. (478). С. 11–20. doi 10.1016/j.nimb.2020.05.019
19. Campanella, L., Ferretti, M., Polese, C., García, C.R., Sabatini, I., 2013. Non-destructive Approach to Multilayer Objects: XRF Analysis of Gilt and Enamelled Metals of the Medieval Cross of Rosciolo. Procedia Chemistry 8, 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.035>
20. Viguerie L. de, Sole V.A., Walter P. Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings // Anal Bioanal Chem. 2009. Т. 395. № 7. С. 2015–2020.