

НАУЧНЫЕ СОВЕЩАНИЯ ПО РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ КАК ОТРАЖЕНИЕ ПРОЦЕССА СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Ю.Г. Лаврентьев

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3
micropo@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 23 мая 2013 г.,
после исправления – 22 июля 2013 г.

Изложена история Всесоюзных, а затем и Всероссийских научных совещаний по рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектральному анализу. К ним относятся: «Совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов» (1935-1964 гг.), «Совещания по рентгеновской спектроскопии» (1955-1988 гг.), «Совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям» (1968-1993 гг.), «Совещания по рентгеноспектральному анализу» (1986-2011 гг.). По материалам этих совещаний рассмотрен процесс становления и развития в нашей стране рентгеноспектрального микроанализа, начиная с момента его возникновения. В заключение приведена сводка наиболее существенных достижений отечественного рентгеноспектрального микроанализа.

Ключевые слова: научное совещание, рентгеноспектральный анализ, рентгеноспектральный микроанализ, аппаратура, методические разработки, программное обеспечение.

Лаврентьев Юрий Григорьевич – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ, электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ и его применение в области наук о Земле.

Опубликовано 200 печатных работ, в том числе 4 изобретения.

Введение

Данная статья входит в цикл работ, цель которых отразить историю Всесоюзных, а затем и Всероссийских научных совещаний по рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектральному анализу (РСА), а также проследить по материалам этих совещаний процесс становления и развития одного из важнейших аналитических методов, основанных на использовании рентгеновских спектров. В предшествующей статье [1] в качестве такого метода был выбран рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), в настоящей работе предметом исследования служит рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), в первую очередь электронно-зондовый РСМА. Выбраны совещания, проходившие под руководством организационных структур Академии наук СССР, а затем РАН, ответственных за развитие рентгеновских методов исследования в нашей стране. В разные отрезки времени к ним относились: Комиссия по рентгенографии, Научный совет по проблеме «Рентгеновская и электронная спектроскопия», Научный совет по аналитической химии и др. Рассмотренные совещания охваты-

вают практически весь период применения РСА в нашей стране, начиная с середины 30-х годов прошлого столетия и по настоящее время, а для РСМА – всё время существования метода с момента его возникновения в середине 50-х годов. Основное внимание уделено научно-методическим исследованиям в области РСМА, аппаратные и прикладные разработки освещаются выборочно. Большую помощь автору при подготовке данной работы оказали статья М.М. Уманского [2], обобщившего опыт проведения рентгеновских совещаний в СССР вплоть до 1979 года, и статья К.И. Нарбутта «Развитие отечественной рентгеновской спектроскопии» [3].

Зарождение рентгеновской спектроскопии

Сто лет назад, в 1913 году были опубликованы работы российского кристаллографа Ю.В. Вульфа [4] и английских исследователей В.Г. и В.Л. Брэггов [5]. Дифракция рентгеновских лучей на монокристалле описывалась в них как результат отражения от рабочей кристаллографической плоскости с помощью

простого соотношения, получившего название уравнения Вульфа – Брэггов. Уравнение легло в основу кристалл-дифракционной спектрометрии, и первым, исключительно важным результатом, положившим начало новому исследовательскому и аналитическому методу, явилось открытие Г.Д.Дж. Мозли зависимости между длиной волны характеристического излучения элемента и его порядковым номером в Периодической системе. Первая статья (из двух) с описанием установленной закономерности, получившей название закона Мозли, вышла в свет также в 1913 году [6].

Датой непосредственного рождения РСА в нашей стране до последнего времени считался 1932 год. На эту дату указывали К.И. Нарбутт [7], сообщив об организации на Московском заводе «Редзлем» качественного анализа на редкие и редкоземельные элементы, и Н.П. Ильин [8], который основывался на публикации методической статьи Н.Д. Борисова [9]. Восстановление забытых, к сожалению, фактов позволяет отнести это событие на более ранний срок. Убедительным доказательством служат три статьи, ссылки на которые обнаружил А.Г. Ревенко в «Дополнении к русскому переводу» монографии Р. Глокера [10]. Авторство статей принадлежит сотрудникам Ленинградской физико-технической лаборатории (Л. Ф. Т. Л.) во главе с Н.Я. Селяковым (отметим, что под его руководством работали в то время будущие академики А.И. Алиханов, М.И. Корсунский, Г.В. Курдюмов). Две методические статьи 1926 года опубликованы в Трудах Л. Ф. Т. Л. [11, 12] – практически недоступном в наши дни издании. Третья статья по практическому применению метода увидела свет в 1930 г. в только что основанном, а ныне хорошо известном Журнале физической химии [13].

Первые совещания по рентгеновскому анализу

В начале 30-х годов рост исследований с применением рентгеновских лучей заметно усилился. Это было время, когда отечественная промышленность непрерывно наращивала ассортимент и объём выпускаемой продукции, соответственно развивалась современная аналитическая служба, в том числе, с помощью рентгеновских методов. Довольно быстро назрела необходимость в научном обсуждении вопросов рентгеновского анализа. Первое Всесоюзное совещание по рентгенографии состоялось в 1935 году в Днепропетровске. В сборнике материалов совещания [14] к РСА относились только две статьи в разделе «Рентгеновский химический анализ». Одна из них – М.И. Корсунский «Рентгеновская спектроскопия в применении к химическому анализу» [14, с. 410] – даёт общее описание метода и предназначена, видимо, для ознакомления участников совещания. Содержание второй – Н. Борисов, Я. Фогель и Д. Клемперт «Количественный рентгеновский анализ

хрома методом спектров флуоресценции» [14, с. 420] – видно из названия, но она имеет незавершённый характер. Как интересный факт отметим, что будущие лидеры рентгеновской спектроскопии в Советском Союзе И.Б. Боровский и М.А. Блохин занимались в то время не только исследованием рентгеновских спектров, что следует из названия их статьи в сборнике: «Рентгенографическое исследование метамиктного состояния цирконов» [14, с. 453].

Второе Всесоюзное совещание под названием «Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов» удалось организовать только после войны в 1948 г. [15], и в дальнейшем совещания с таким названием созывались систематически через 2-3 года по большей части в Ленинграде. Организатором неизменно являлась Комиссия по рентгенографии при Президиуме АН СССР. Это были представительные собрания, в работе которых принимало участие от 400 до 700 человек, но преобладали специалисты по рентгенографии, рентгеноструктурному анализу и электронографии. Рентгеновская спектроскопия, включая РСА, занимала подчинённое положение. Всё же число докладов спектральной направленности непрерывно увеличивалось от совещания к совещанию [1] в соответствии с растущим распространением рентгеноспектральных лабораторий в стране. Тематически доклады по РСА отражали процесс перехода от использования первичных рентгеновских спектров с фотографической регистрацией к использованию вторичных (флуоресцентных) спектров с ионизационной регистрацией.

Возникновение рентгеноспектрального микроанализа, первые совещания по рентгеновской спектроскопии

На V Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов в июне 1955 года произошло знаменательное событие: И.Б. Боровский и Н.П. Ильин сообщили о создании нового аналитического метода с исключительно высокими перспективами [16]. Доклад носил название «Новый метод рентгеноспектрального исследования химического состава в микрообъёме сплавов». К сожалению, в сборнике материалов Совещания [17] сообщение о данном докладе отсутствует. Речь шла о методе, который сейчас чаще всего называют электронно-зондовым рентгеноспектральным микроанализом. Сам И.Б. Боровский называл его обычно (см., например, [18]) методом рентгеноспектрального локального анализа. Впервые аналитики получили возможность вести прицельный анализ микрообласти твёрдого тела размером порядка 1 мкм, да ещё без разрушения образца. Техническое воплощение блестящей идеи было, мягко говоря, не слишком

совершенным, и дальнейшие разработки были направлены в первую очередь на совершенствование приборной базы.

Также в 1955 году произошло ещё одно важное событие. По инициативе председателя Комиссии по рентгенографии Г.С. Жданова в составе Комиссии была организована секция и создано Первое совещание по рентгеновской спектроскопии [3, 19]. Перед секцией стояли две основные задачи [19]. Во-первых, по тонкой структуре рентгеновских спектров исследовать распределение электронов по энергетическим состояниям с перспективой подойти к решению проблемы создания веществ с заданными свойствами. Во-вторых, использовать рентгеноспектральный анализ для определения элементарного состава вещества. Важнейшим условием для решения поставленных задач признавалось обеспечение действующих лабораторий современной рентгеноспектральной аппаратурой.

Первое совещание по рентгеновской спектроскопии (Москва, 1955 г.), фактически всесоюзное, открыло серию подобных совещаний, которые более тридцати лет служили средством научной апробации и обмена опытом. Основные сведения о них собраны в табл. 1. До середины 60-х годов научные совещания «По применению...» и по рентгеновской спектроскопии шли параллельно во времени, а тематика докладов спектрального направления была во многом сходной. Численно докладов по исследованию тонкой структуры спектров на первых порах было значительно больше, чем докладов по РСА.

На Втором совещании по рентгеновской спектроскопии (Москва, 1957 г.) председателем секции рентгеновской спектроскопии был избран М.А. Блохин [3]. На Совещании также состоялся основополагающий доклад о новом методе анализа: Н.П. Ильин, И.Б. Боровский и др. «Рентгеноспектральные исследования химического состава в микрообъёмах сплавов» [21, с. 1415]. При подведении итогов было отмечено [22], что «настоящее совещание прошло на несомненно более высоком научном уровне, чем предыдущее». О работе Третьего совещания (Одесса, 1957 г.) известно очень мало. М.М. Уманский в своём обзоре [2] сообщает: «Основное внимание уделялось аппаратуре. Работал семинар по рентгеновской спектроскопии».

Создание и развитие аппаратурной базы РСМА

На последующих совещаниях докладов по РСМА сначала было немного (можно сказать, штучные доклады) и в своём большинстве они были направлены на наиболее актуальную в то время задачу – разработку и совершенствование аппаратуры. На IV Совещании по рентгеновской спектроскопии (Ростов-на-Дону, 1959 г.) были представлены сообщения о разработках Н.П. Ильина

«Универсальный рентгеновский спектрограф для исследования микросостава РСАШ-ЗДС» [23, с. 367], А.М. Соловьёва и В.Н. Верцнера (ГОИ) «Прибор для рентгеноспектрального микроанализа» [23, с. 362]. На V Совещании (Харьков, 1961 г.) – доклад С.А. Дицмана «Исследование области микрофокусного источника в рентгеновском микроанализаторе» [24, с. 923], который по существу тоже относился к аппаратурным вопросам. Однако доклад Н.П. Ильина «О возможности проведения РСМА состава без эталонов» [24, с. 929] представлял собой первое методическое сообщение по количественному РСМА. Поправочная функция при расчете концентраций элементов отыскивалась с учётом поглощения в рамках предложенной модели эффективной глубины и с учётом характеристической флуоресценции; под анализом без эталонов понималось использование в качестве образцов сравнения чистых металлов. Общий интерес вызвало сообщение Х.Ш. Каплуновича – представителя недавно созданного Специального конструкторского бюро рентгеновской аппаратуры (**СКБ РА**) – «Разработка аппаратуры для рентгеновского спектрального анализа». На VI Совещании (Одесса, 1962 г.) кроме доклада сотрудников Института металлургии АН СССР – С.А. Дицман, В.Г. Богданов и З.Н. Сморгкова «Двухканальный рентгеновский микроанализатор» [25, с. 427] – появились сообщения о первых промышленных приборах: Ю.М. Кушнир, Д.В. Фетисов и др. «Усовершенствование растрового электронного микроскопа – рентгеновского локального микроанализатора и некоторые его применения» [25, с. 415] и М.М. Ильин, А.М. Соловьёв и др. «Промышленный прибор для РСМА МАР-1» [25, с. 420].

Было бы уместным отметить здесь, что по стилю проведения совещания того времени заметно отличались от нынешних. Заседания напоминали, скорее, научные семинары. Время на доклад жёстко не ограничивалось, вопросы к докладчику и обсуждение доклада были непременным атрибутом. По числу вопросов, по содержанию и оживлённости возникавшей дискуссии можно было судить о степени интереса к заслушанному сообщению. Подобная обстановка активизировала участников и создавала дискуссионную атмосферу. Особенно полезной она была для молодых исследователей, позволяя приобщаться к профессиональным знаниям в живом общении. К сожалению, развитие метода и неизбежный рост числа докладов ведут к разрушению условий, в которых возможен открытый обмен мнениями. Сокращается и жёстко лимитируется время, отведённое на выступления, сокращается, а то и ликвидируется время на вопросы и обсуждение, доклады разбиваются по секциям или вовсе переводятся в разряд стендовых. Всё это – этапы неизбежной платы за развитие, через которые, как будет видно из последующего материала, приходится идти и рентгеноспектральным методам, в том числе и РСМА.

Таблица 1

Совещания по рентгеновской спектроскопии

Название совещания (в соответствии с программой)	Время и место проведения	Число докладов (стендовых)	Публикация материалов
Совещание по рентгеновской спектроскопии	25 – 26 января 1955 года Москва	16	[19,20]
II Всесоюзное совещание по рентгеновской спектроскопии	31 января – 4 февраля 1957 года Москва	33	[21,22]
III Совещание по рентгеновской спектроскопии	1 – 5 июня 1957 года Одесса	?	?
Совещание по рентгеновской спектроскопии	29 июня – 6 июля 1959 года Ростов-на-Дону Ростовский госуниверситет	51	[23]
Совещание по рентгеновской спектроскопии	30 января – 4 февраля 1961 года Харьков Политехнический институт	61	[24]
VI Совещание по рентгеновской спектроскопии	2 – 10 июля 1962 года Одесса Педагогический институт	93	[25]
VII Совещание по рентгеновской спектроскопии	23 – 30 сентября 1963 года Ереван Ереванский госуниверситет	112 Пленар. 11 РСА 44 РСп* 57	[26]
VIII Совещание по рентгеновской спектроскопии	26 июня– 3 июля 1966 года Апатиты Академгородок	188 Пленар. 11 РСА 89 РСп 88	[28-30]
IX Совещание по рентгеновской спектроскопии	8 – 14 февраля 1971 года Иваново-Франковск Педагогический институт	147 Пленар. 25 РСА 56 РСп 66	[37, 38]
X Всесоюзное совещание по рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектральному анализу	11 – 13 сентября 1973 года Алма-Ата Академия наук Казахской ССР	86 Пленар. 11 РСА 35 РСп 40	[39-41]
XI Всесоюзное совещание по рентгеновской спектроскопии	12 – 16 сентября 1975 года Ростов-на-Дону Ростовский госуниверситет	164 Пленар. 9 РСА 73 РСп 82	[44-46]
Всесоюзное совещание «50 лет отечественного рентгеновского приборостроения» и XII Всесоюзное совещание по рентгеновской спектроскопии	26 – 29 сентября 1978 года Ленинград ЛНПО «Буревестник»	375	[48, 49]
XIII Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии	9 – 13 сентября 1981 года Львов Львовский госуниверситет	255 (157) Пленар. 8 РСА 36 РСп 54	[51-53]
XIV Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии	3 – 5 октября 1984 года Иркутск Турбаза «Прибайкальская»	266 Пленар. 7 РСА 40 (92) РСп 28 (99)	[55, 56]
XV Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии	10 – 13 октября 1988 года Ленинград ЛНПО «Буревестник»	302 Пленар. 2 РСА 10 (92) РСп 12 (186)	[60]

Примечание: *РСп – рентгеновская спектроскопия; ? – данные неизвестны.

Работа VII Совещания (Ереван, 1963 г.) впервые проходила по двум секциям: секция РСА и аппаратуры, а также секция рентгеновской спектроскопии. По числу представленных докладов секции были уравновешены. Разделение на секции и примерный паритет между ними соблюдался и на последующих совещаниях. Тематика докладов по РСМА не выходила из уже сложившегося русла. Наряду с докладом большой группы авторов: Ю.М. Кушнир, Д.В. Фетисов и др. «Промышленный образец растрового электронного микроскопа – рентгеновского локального микроанализатора» в программе представлен доклад Н.П. Ильина «Рентгеноспектральный микроанализатор РАМС-2к».¹ Правда, в материалах Совещания (не в программе!) напечатана статья методического характера: И.Б. Боровский и Т.А. Куприянова «Введение поправок при построении концентрационных кривых по диффузионным слоям» [26, с. 863]. В ней дана рекомендация размещать образец в приборе таким образом, чтобы учитывать градиент концентраций при регистрации излучения.

Развитие методов количественного анализа, распространение РСМА на новые объекты

Более подробного освещения заслуживает VIII Совещание по применению рентгеновых² лучей к исследованию материалов. Во-первых, число докладов спектрального направления достигло на нём своего максимума, причём число докладов по РСА (совместно с аппаратурой) даже несколько превосходило число докладов по рентгеновской спектроскопии. Во-вторых, это было последнее совещание, на котором спектральное и рентгенографическое направления присутствовали совместно. Хотя совещания «По применению ...» проводились ещё до 1979 года [2], рентгеноспектральной секции на них больше не было. Специалисты по спектрам полностью переключились на собственные совещания. Заметно увеличилось число докладов по РСМА (примерно 20 % от общего числа докладов по РСА), но наиболее показательны изменения в их тематике. Наряду с уже традиционными сообщениями о разработке и совершенствовании аппаратуры были представлены [27, с. 174] методические работы по распространению метода на новые для того времени объекты: тонкие металлические плёнки на различных подложках (Г.Н. Ронами и И.Б. Боровский) и непроводящие природные объекты, в том числе, прозрачные минералогические шлифы (Н.П. Ильин и К.В. Юркина). Впервые появились доклады по применению РСМА для решения производственных задач, например, на электровакуумном производстве (А.А. Олейников, С.А.

Топорков и др. [27, с. 176]) или при исследовании дендритной неоднородности в никелевых сплавах (Т.В. Егоршина [27, с. 177]). В своём пленарном докладе И.Б. Боровский остановился на перспективах РСМА при определении физических параметров, характеризующих процессы миграции атомов в твёрдых телах [27, с. 9].

VIII Совещание по рентгеновской спектроскопии (Апатиты, 1966 г.) также сопровождалось новшеством, свидетельствующим о повышении статуса мероприятия. Впервые были напечатаны тезисы докладов [28], что позволяло участникам заранее знакомиться с содержанием представленных сообщений. Кроме того, часть докладов преимущественно аналитического направления стала публиковаться в сборнике «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», регулярно издаваемом СКБ РА [30]. Явное развитие получил РСМА: заметные обновления произошли в традиционных направлениях, появились исследования, открывающие для метода новые возможности. В двух докладах большой группы авторов (Ю.М. Кушнир, Д.В. Фетисов и др. [28, с. 76-79]) сообщалось о разработке РЭМП-3 – прибора, сочетающего в себе растровый электронный микроскоп с рентгеновским микроанализатором. Всё же его особенность – электростатическая электронная оптика – не получила дальнейшего развития в микрозондовом приборостроении. Тенденция распространения рабочего диапазона рентгеновских спектрометров на всё более длинноволновую область выразилась в изучении отражения мягкого рентгеновского излучения (О.А. Ершов, А.П. Лукирский [28, с. 155]; А.И. Козлёнков [29, с. 931]), в создании метода дифференциальных отражательных фильтров (И.Б. Боровский, А.П. Лукирский [28, с.159]) и в разработке рентгеновского ультрадлинноволнового микроанализатора с отражательными зеркалами (И.Б. Боровский, А.И. Козлёнков, В.Г. Богданов [28, с. 161]). Впечатляет прогресс в развитии методов количественного РСМА. Наиболее примечательным представляется метод Боровского-Рыдника [29, с. 1009]. Метод основан на использовании функции распределения излучения по глубине, причём при нахождении функции сделана попытка учесть энергетическое и угловое распределение возбуждающих электронов. В определённой степени метод превосходит современные методы коррекции третьего поколения (классификация методов коррекции приведена в [31]), которые, кстати, всё ещё не получили широкого применения в аналитической практике. К сожалению, авторы метода ориентировали его на ручные вычисления и вынуждены были поэтому настолько упростить окончательную модель, что многие её достоинства оказались утраченными. Чрезмерное упрощение модели из-за сложности вычислений характерно и для других методов количественного РСМА, представленных на совещании (Н.П. Ильин, Л.Е.

¹ Последние два доклада фигурируют только в Программе, в материалах совещания [26] их нет.

² Так в программе и тезисах Совещания [27].

Таблица 2

Совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям

Название совещания (в соответствии с программой)	Время и место проведения	Число докладов (из них стендовых)	Публикация материалов
I Совещание ?	Москва Институт металлургии АН СССР	?	?
II Совещание ?	Москва Институт металлургии АН СССР	?	?
III Совещание по рентгеноспектральным ло- кальным исследованиям	22 – 24 апреля 1968 года Москва Институт металлургии АН СССР	38*	[32-34]
IV Всесоюзное Совещание по рентгеноспектральным ло- кальным исследованиям	22 – 25 декабря 1969 года Москва Институт металлургии АН СССР	49**	[35, 36]
V Совещание по рентгеноспектральным ло- кальным исследованиям	10 – 14 апреля 1972 года Москва Институт металлургии АН СССР	?	?
VII Международная конфе- ренция по оптике рентгенов- ских лучей и микроанализу	9 – 13 июля 1974 года Москва Институт металлургии АН СССР 14 – 16 июля 1974 года Киев Институт металлофизики АН УССР	128 Пленарные – 11 Секции: I – 29 II – 10 III – 11 IV – 38 V – 9 VI – 20	[42, 43]
Расширенное заседание по рентгеноспектральным локальным исследованиям и их применению, посвящённое 60-летию Великой Октябрь- ской социалистической рево- люции	18 – 21 сентября 1977 года Черноголовка Институт физики твёрдого тела АН СССР	61	[47]
VII Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспек- тральным исследованиям и их применению	28 – 30 ноября 1979 года Черноголовка Институт физики твёрдого тела АН СССР	145 (105) Пленарные – 8 Секции: I – 16 II – 16	[50]
VIII Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспек- тральным исследованиям и их применению	21 – 23 сентября 1982 года Черноголовка Институт физики твёрдого тела АН СССР	195 (157) Пленарные – 14 Секции: I – 12 II – 12	[54]
IX Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспек- тральным исследованиям и их применению	10 – 13 сентября 1985 года Устинов (Ижевск) Дворец культуры «Металлург»	245 (207) Пленарные – 7 Секции: I – 7 II – 10 III – 14	[57, 58]
I Всесоюзная школа-семинар «Микрозонд и прогресс в геологии»	21 – 28 апреля 1989 года Суздаль Туристический центр	109 (50)	[62]
Российское совещание «Ло- кальные методы исследова- ния вещества»	5 – 8 октября 1993 года Суздаль Туристический центр	59 (18)	[64]

Примечания: * - число докладов дано в соответствии с Программой, в Решении Совещания сообщается о 48 докладах; ** - число докладов дано по Решению Совещания; ? – данные неизвестны.

Лосева [28, с. 39]; Т.А. Куприянова, С.А. Дицман [28, с. 41]). Назревала необходимость обращения к электронно-вычислительной технике. В.А. Батырев и А.В. Шатунова предложили использовать в РСМА известные методы исследования тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров для выяснения химического состояния атома в микрообъёмах вещества [29, с. 883]. Своё предложение они проиллюстрировали на примере исследования химической природы окисных включений титана в сплавах [29, с. 887]. Со временем подобный вид исследований получил название «анализа состояний». Кроме отмеченных на совещании были представлены сообщения по разнообразному применению метода, в том числе, и при анализе минералов. В целом, число докладов по РСМА превысило порог 20 % от общего числа докладов по секции РСА и аппаратуры.

Организация совещаний по рентгеноспектральным локальным исследованиям

К середине 60-х годов РСМА в СССР, как и во всём мире, испытывал период интенсивного роста. Непрерывно развивались теория метода и приборная база, расширялось применение. Необходимость в микрозондовых исследованиях не затухала, по мере решения тех или иных задач непрерывно возникали новые. Правительство вынуждено было не только развивать отечественное приборостроение, но и выделять валютные средства для закупки оборудования за рубежом. К 1968 году, например, в научных учреждениях и заводских лабораториях эксплуатировалось около 100 микроанализаторов отечественного и около 25 зарубежного производства [33]. В микроанализ пришло большое число специалистов из смежных областей, не имеющих достаточного профессионального опыта. В этих условиях И.Б. Боровский решил организовать в Москве на базе Института металлургии АН СССР систему постоянно действующих Всесоюзных совещаний под названием «Совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям». Основные сведения о них собраны в табл. 2. К сожалению, от той поры осталось слишком мало документальных свидетельств, в распоряжении автора статьи имеются только Программы III [32] и VI Совещаний [47] и Решения III [33] и IV Совещаний [35]. Кроме того, часть материалов опубликована в сборниках «Аппаратура и методы рентгеновского анализа» [34, 36]. Естественно, что рассматривать состояние дел в то время можно, только исходя из сохранившихся документов.

Организация совещаний преследовала одной из своих целей знакомство работников отрасли с последними научными и практическими достижениями в области РСМА, в том числе, с зарубежными работами. Во многом первые совещания

были фактически научной школой по локальным исследованиям. Число участников составляло 200–250 человек. Непременным атрибутом заседаний были обзорные доклады ведущих учёных на актуальные темы. Вот, например, далеко не полный список таких докладов на III Совещании [32]: С.А. Топорков «Методы рентгеновского микроанализа на лёгкие элементы» [34, с. 154]; Т.А. Куприянова и С.А. Дицман «Проникновение электронов в объект и распределение интенсивности рентгеновского излучения при электронно-зондовом возбуждении»; А.В. Шишацкий, И.П. Жижин и др. «Современные зарубежные рентгеновские микроанализаторы»; С.Б. Маслёнков «Применение рентгеновского микроанализа в металловедческих исследованиях». Другая причина организации совещаний кроется, видимо, в том, что И.Б. Боровский использовал всесоюзные собрания как инструмент в попытках улучшить положение с промышленным выпуском электронно-зондовой аппаратуры. Так, в Решении III Совещания говорится: «Совещание отмечает неудовлетворительное состояние с выпуском отечественных микроанализаторов, которые отвечали бы современным требованиям к этим приборам». Через полтора года в Решении IV Совещания – «Совещание отмечает, что положение с выпуском отечественной аппаратуры для проведения рентгеноспектральных локальных исследований практически не изменилось».

От совещания к совещанию росло число докладов научно-методического направления. В докладе И.Б. Боровского и В.И. Рыдника [34, с. 141], открывшем III Совещание, теоретически рассмотрено одно из фундаментальных понятий РСМА – локальность – и пути её нахождения. За меру локальности авторы принимают размер области, из которой выходит 99 % возбуждённого в ней излучения, и учитывают распределение тока по сечению зонда и распределение интенсивности излучения, возбуждённого электронами, по глубине. Как дополнение могут рассматриваться работы, посвящённые экспериментальному определению диаметра электронного зонда (И.Е. Лев и А.Н. Курасов [34, с. 189]; А.И. Заславский и Т.Т. Дедегкаев [34, с. 184]). Оригинальный графоаналитический метод преобразования результатов измерения в результаты анализа при РСМА тройных систем предложили А.И. Заславский, Т.Т. Дедегкаев и А.Ф. Сидоров [34, с. 163]. Метод основан на построении пространственных диаграмм «состав – свойство», аналогичных используемым в физико-химическом анализе. Смещение линий K -спектра Ti, Mn и Fe в различных соединениях и минералах на микроанализаторе MS-46 было изучено Г.Н. Ронами, А.К. Милай и Н.Н. Михеевым [34, с. 252]. На IV Совещании Т.А. Куприянова и С.А. Дицман [36, с. 171] сообщили о методе количественного РСМА, который называют методом вариации ускоряющего напряжения. В его основе лежит построение зависимости результатов

измерения от напряжения с последующей экстраполяцией полученной зависимости к потенциалу возбуждения аналитической линии с учетом тока поглощенных электронов. Основное достоинство метода, благодаря которому он сохранил своё значение до наших дней, в том, что аналитик не нуждается здесь в сведениях о полном составе образца и поэтому может определить содержание компонента в совершенно незнакомом объекте. И.Б. Боровский и В.И. Матыскин [36, с. 180] обратили внимание на необходимость учитывать при количественном РСМА монокристалличность образцов, которая может сказаться на интенсивности регистрируемого излучения. Они указали три возможные причины влияния особенностей кристаллической решётки на результаты анализа: каналирование электронов, аномальное прохождение возбуждённого излучения через кристалл (эффект Бормана) и ориентационная зависимость параметров аналитической линии в низкосимметричных монокристаллах. В.И. Рыдник [36, с. 200] рассмотрел поправку на флуоресценцию, возбуждённую тормозным излучением, в рамках вышеупомянутой модели Боровского–Рыдника. Интересна судьба этой поправки. Ясно, что она физически обоснована и имеет право на существование, однако величина возбуждённой флуоресценции невелика, так что поправка становится совсем незначительной вследствие компенсации эффекта в образце и в образце сравнения. Поэтому в современных методах коррекции она, как правило, не учитывается. А.И. Козлёнков, А.Е. Миркин и И.Б. Боровский [36, с. 222] разработали методику определения содержания бериллия в сплавах при регистрации спектра с помощью метода дифференциальных отражательных фильтров. А.П. Слюсарев и Е.А. Косяк [36, с. 228] обнаружили и изучили фотохимическое разложение серебросодержащих минералов под действием электронного зонда. Для устранения эффекта или хотя бы снижения его отрицательных последствий они применили импульсную модуляцию электронного пучка.

Вернёмся к совещаниям по рентгеновской спектроскопии. Как видно из табл. 1, промежуток времени между VIII Совещанием в Апатитах и IX Совещанием в Ивано-Франковске необычно велик, возможно, под влиянием проходивших ежегодно совещаний по локальным исследованиям. Кроме того, первоначально предполагалось провести IX Совещание раньше, в сентябре 1970 г., и участники даже получили пригласительные билеты. Однако из-за вспышки холеры в Причерноморье и установленного карантина мероприятие пришлось перенести на более поздний срок. В сообщении Н.П. Ильина, А.Е. Киракосяна и О.П. Фёдорова «Использование рассеянных электронов для количественного микроанализа вещества» [37, с. 102] экспериментально доказана линейная зависимость интенсивности спектрального максимума

обратно рассеянных электронов от атомного номера образца. Это явление можно использовать для количественного анализа двойных сплавов и химических соединений. В докладе сибирских исследователей – Ю.Г. Лаврентьев, В.П. Афонин и др. «Система программ для расчёта концентраций при РСМА многокомпонентных образцов» [37, с. 30] – дано описание первой отечественной корректирующей программы. Алгоритм программы предусматривал расчёт по методу нормированных поправок, объединившему практиковавшиеся в то время методы последовательных приближений и метод гипотетических эталонов. Применение ЭВМ резко повысило производительность РСМА и позволило, в частности, выдать за год работы на микроанализаторе MS-46 около 500 силикатных анализов. Представляет интерес доклад С.А. Балдина, Б.Г. Егiazарова и др. «Использование ППД в рентгеновском элементном анализе» [37, с. 8], который явился предтечей нынешнего широкого распространения полупроводниковых детекторов в РСА и, в частности, в РСМА и электронной микроскопии. В то же время Программа IX Совещания свидетельствует, что часть представленных по РСМА материалов уже докладывались на предшествующих конференциях, хотя они, конечно, были представлены в несколько изменённом и обновлённом виде. В целом, вклад РСМА уменьшился по сравнению с предшествующими совещаниями и составил немногим менее 10 % от общего числа докладов по секции РСА и аппаратуры.

Ещё в меньшей степени микроанализ был представлен на X Совещании (Алма-Ата, 1973 г.), в названии которого единственный раз за всю историю совещаний по рентгеновской спектроскопии появилось упоминание о РСА (табл. 1). Только в двух докладах обзорного характера говорилось о РСМА: И.Б. Боровский «Методы рентгеноспектрального исследования и анализа» [39, с. 3]; Н.И. Комяк «Рентгеноспектральная аппаратура, выпускаемая и разрабатываемая в СКБ РА» [39, с. 15]. В последнем сообщалось, что наряду с разработкой микроанализаторов среднего класса «Колумбит» и «Зонд» в СКБ РА ведётся разработка современного полностью автоматизированного микроанализатора «МР-4» с четырьмя кристалл-дифракционными каналами и полупроводниковым спектрометром, укомплектованного ЭВМ, с возможностью совмещения режима микроанализа с режимом растрового электронного микроскопа. Всё же полностью воплотить намеченное в реальный прибор так и не удалось. Несомненно, что обеднённость программы тематикой РСМА была вызвана подготовкой к предстоящей в следующем 1974 г. VII Международной конференции по оптике рентгеновских лучей и микроанализу. Отметим также прошедшую в промежутке между IX и X Совещаниями реорганизацию. Если раньше, начиная с 1955 г., секция «Рентгеновская спектроскопия»

входила в состав Комиссии по рентгенографии, то теперь она вошла в состав Научного совета по комплексной проблеме «Физика твёрдого тела». Председателем секции был избран И.Б. Боровский, который оставался на этом посту до своей кончины.

Международная конференция по оптике рентгеновских лучей и микроанализу

Первая и единственная в истории РСМА международная конференция, проведенная в нашей стране, отразила признание мировой научной общественностью авторитета И.Б. Боровского как основоположника, наряду с Р. Кастеном, рентгеновского микроанализа. В работе Конференции приняли участие учёные 16 стран: 295 из СССР и 105 зарубежных [2]. На рисунке приведена фотография, запечатлевшая И.Б. Боровского и Р. Кастена с коллегами в перерыве между заседаниями.

Заседания, кроме пленарных, проходили по шести секциям: I – Теоретические основы и экспериментальные методы в количественном микроанализе; II – Тонкие плёнки и бездисперсионный³ метод анализа; III – Приборы и инструменты для микроанализа; IV – Применение микроанализа в различных областях; V – Микроанализ по вторичной ионной эмиссии; VI – Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (ЭСХА). Заседания первых четырёх секций проходили в Москве в Институте металлургии АН СССР, двух последних – в Киеве в Большом конференц-зале АН УССР.

В соответствии с темой данной статьи ограничимся рассмотрением выступлений только отечественных исследователей. Доклады на пленарных заседаниях по большей части обобщали результаты исследований, выполненных за предшествующие годы. Так, Б.Н. Васичев и Г.М. Мурашко [43, с. 39] сообщили об аппаратных разработках и методических особенностях в области анализа тонких плёнок на приборах типа ЭММА (электронный микроскоп – микроанализатор)⁴. С.А. Дицман [42, с. 8] изложил закономерности отражения излучения в кристалл-дифракционных спектрометрах с микрофокусным источником. В.А. Батырев и Н.З. Резникова [42, с. 10] остановились на методических трудностях и путях их преодоления при изучении зонального распределения элементов в недостаточно однородных металлических материалах. Подобный обобщающий подход свойственен и ряду докладов, отнесённых к первой секции, например: В.П. Афонин, А.И. Егоров и др. «Разработка некоторых вопросов расчёта интенсивности рентгеновских спектров, возбуждённых пучком электронов» [43, с. 16]; А.П. Слюсарев «О диффузионных процессах, активированных действием



Рис. Основоположники РСМА Раймон Кастен (слева) и Игорь Борисович Боровский. Спину к объективу стоят английский исследователь В.Е. Косслетт и аспирантка Боровского Л.К. Израилева. Снимок сделан Г.В. Бердичевским во время VII Международной конференции по оптике рентгеновских лучей и микроанализу (Москва, июль 1974 г.)

электронного зонда микроанализатора» [43, с. 10]. К числу наиболее значимых сообщений следует, безусловно, отнести доклад Н.П. Ильина и Ф.И. Бочкаева «Микроанализатор с рентгеновским зондом» [43, с. 44]. Использование вторичного рентгеновского излучения расширяет возможности микроанализа, позволяя анализировать образцы в разнообразных агрегатных состояниях. Конструктивно прибор был создан на базе электронно-зондового микроанализатора. Простота и изящность технического решения проявляются в возможности использовать один и тот же прибор в режиме либо электронного, либо рентгеновского зонда. В первом случае электронный пучок направляют непосредственно на исследуемый объект, во втором – на промежуточную мишень прострельного типа. Параметры метода, достигнутые на макетном, далеко не совершенном приборе: поперечная локальность анализа определяется апертурной диафрагмой и находится в пределах 0.1-1.0 мм, предел обнаружения $\sim 0.001\%$ мас., абсолютный предел обнаружения – $1 \cdot 10^{-10}$ г.

Наиболее представительной оказалась IV секция, где были собраны доклады по применению метода. Наметились три основные сферы приложения РСМА: металлургия (металловедение), геология (минералогия) и полупроводниковые материалы. Соответствующие разделы примерно равновелики по числу докладов. Кроме того, несколько сообщений по применению метода в биологии и медицине были отнесены к VI секции. В свете актуальных работ настоящего времени отметим доклад А.А. Краснобаева, В.А. Вилисова и М.В. Траяновой «Проблема генезиса кристаллов акцессорного циркона в радиологических исследованиях (по данным рентгеновского микроанализа)» [42, с. 41], в котором по результатам определения содержания U, Th и Pb в различных участках кристаллов циркона рассчитывался их геологический возраст.

³ Сейчас такой метод регистрации принято называть энергодисперсионным.

⁴ Сейчас этот метод анализа называют аналитической электронной микроскопией.

Рост применения РСМА

Через год, в 1975 г. в Ростове-на-Дону состоялось XI Всесоюзное совещание по рентгеновской спектроскопии. Из докладов, преимущественно обзорных, на пленарных заседаниях представляет интерес наукометрическое сообщение Р.А. Кравченко-Бережнова, Л.И. Полежаевой и др. «Статистические данные по тематике публикаций в области теории, методов и аппаратуры рентгеновского анализа» [46, с. 216]. В нём отмечается, что к концу 1960-х гг. к РСМА относилось 15-20 % публикаций в области РСМА. В период 1970-1974 гг. резко вырос процент прикладных работ: метод локального анализа широко внедрялся в практику при исследовании минералов, пород, сплавов и иных объектов.

Среди докладов первой секции число докладов по РСМА было всё же невелико – около 8 % от общего числа, причём к методическим относились всего два доклада. В первом – Г.В. Бердичевский, Ю.Г. Лаврентьев и др. «Учёт поглощения при первичном способе возбуждения рентгеновского излучения» [44, с. 78] – изложены результаты оптимизации параметров в моделях функции поглощения. Рассмотрены две модели – биэкспоненциальная Филибера и эффективной глубины Ильина-Лосевой. Во втором – Ю.Г. Лаврентьев, Л.Н. Пospelова и Ю.И. Маликов «К вопросу о влиянии монокристалличности образцов на интенсивность рентгеновских линий первичного спектра» [44, с. 79] – на зёрнах порообразующих минералов экспериментально показано, что влияние монокристалличности при регистрации основных рентгеновских линий проявляется относительно редко. Остальные доклады носили прикладной характер.

Следующее, VI Совещание по рентгеноспектральным локальным исследованиям под необычно официозным названием (табл. 2) состоялось в 1977 г. в Черноголовке, поскольку после передачи Института металлургии АН СССР в «двойное подчинение» И.Б. Боровский перешёл на работу в Институт физики твёрдого тела АН СССР [3]. Отметим также, что в название этого и последующих совещаний вошло слово «применение», отражая существующие реалии. Несколько увеличилось число представленных докладов, но порядок их изложения остался прежним. Доклады по аппаратуре, составлявшие около четверти всех выступлений, в своей большей части освещали разработку многоканального прецизионного микроанализатора MAP-3 и его узлов. Примерно такова же доля прикладных работ, показывающих применение РСМА в биологии и при изучении различного рода технологических процессов. Удивительно, но в этом разделе всего лишь одна, хотя и важная, работа в области геологии: Ю.Г. Лаврентьев, Н.В. Соболев и др. «Применение РСМА для поисков коренных месторождений алмазов». Заметная часть докладов относилась к методам исследования поверхности,

отражая новое направление научной деятельности И.Б. Боровского, который выступил с обзорным докладом «Исследования элементарного состава и состояния атомов в поверхности твёрдых тел».

В основной части докладов, примерно половине от общего числа, обсуждались вопросы количественного анализа. Группа сообщений была посвящена рассмотрению проблем, возникающих при РСМА объектов с низкой электрической проводимостью. Большую активность проявила Т.А. Куприянова, представившая по данной теме три доклада (один из них в соавторстве с Л.Н. Сысоевой). Для ряда фотопроводящих монокристаллов она обнаружила изменение интенсивности регистрируемого излучения в зависимости от яркости их освещения. А.И. Бернер, Т.А. Ухорская и Ф.А. Гимельфарб обратили внимание на возможность многократного отражения электронов между образцом и полюсным наконечником, что особенно неприятно при регистрации излучения с помощью полупроводникового детектора. В.Н. Королюк и Ю.Г. Лаврентьев уточнили расчёт температуры, до которой нагревается мишень под действием электронного зонда. Показано, что для приближённых расчётов можно использовать давнюю формулу Кастена с удвоенным коэффициентом и учитывать, что диаметр области, в которой выделяется теплота, является функцией геометрического диаметра зонда и ускоряющего напряжения. И.П. Лапутина, А.И. Цепин и др. привели данные количественного РСМА трёх образцов (интерметаллида, хромита и оливина), выполненного в 19 лабораториях геологических институтов СССР. Подтверждено сложившееся мнение о высокой надёжности метода при анализе природных объектов.

1978-й год был юбилейным, отечественному рентгеновскому приборостроению исполнилось 50 лет. Было решено очередное XII Совещание по рентгеновской спектроскопии приурочить к этой дате, сделать совещание объединённым и провести его в Ленинграде, где расположено головное предприятие отрасли ЛНПО «Буревестник». Естественно, что собрание получилось комплексным и многолюдным, в его работе участвовало 537 представителей из 93 городов Советского Союза. Часть докладов была представлена на стендах. Для темы нашей статьи представляют интерес пленарные доклады Н.И. Комяка, И.Б. Боровского и секционный доклад Н.П. Ильина. Отметим также, что незадолго до Совещания в АН СССР произошла очередная реорганизация, и Секция рентгеновской спектроскопии вошла в состав Научного совета по проблеме «Физика прочности и пластичности».

В обзорном докладе «50-летие отечественного рентгеновского приборостроения» [49, с. 4] Н.И. Комяк дал развёрнутую картину зарождения и развития отечественной рентгенотехники, в том числе и в области РСМА. В частности, сообщалось, что в настоящее время разрабатываются

опытные образцы и готовятся к серийному выпуску микроанализаторы третьего поколения (по классификации Н.И. Комяка - полная автоматизация и совмещение режима микроанализатора и растрового электронного микроскопа). В 1975 г. был изготовлен опытный образец микроанализатора МР-4 и готовился его серийный выпуск. Заканчивалась разработка микроанализатора МАР-3. Доклад И.Б. Боровского «Рентгено- и электронноспектральные исследования состояний атомов в микрообъемах и поверхности конденсированных систем» [49, с. 12] содержал, в основном, обзор различных методов исследования поверхности, т.е. методов, позволяющих охарактеризовать состав и состояние атомов поверхностных слоёв ангстремных толщин. Н.П. Ильин в докладе «Рентгенофлуоресцентный локальный микроанализ» [49, с. 119] сделал акцент на методических особенностях количественных определений. Для нахождения поправочной функции использована модель эффективной толщины, подобная развитой им раньше в методе РСМА.

Образование Научного совета по проблеме «Рентгеновская и электронная спектроскопия»

VII Конференция по локальным исследованиям (Черноголовка, 1979 г.) отмечена рядом нововведений. Во-первых, статус совещания был повышен до конференции, т.е. расширенного совещания. Во-вторых, впервые для совещаний по локальным исследованиям были опубликованы тезисы докладов [50]. В-третьих, в тезисах среди организаторов указан Научный совет по проблеме «Рентгеновская и электронная спектроскопия». Правда, К.И. Нарбутт сообщает [3], что Постановление АН СССР об утверждении состава совета вышло несколько позже – 24 сентября 1980 г. В любом случае, образование самостоятельного научного совета свидетельствовало, что авторитет рентгеновской спектроскопии как научной дисциплины достиг максимального значения. В-четвёртых, большое количество докладов вынудило Оргкомитет разбить работу конференции на две секции: Секция I – Электронная и ионная спектроскопия. Аппаратура для локальных исследований; Секция II – Локальный рентгеноспектральный анализ. Кроме того, для большей части докладов была введена стендовая форма представления.

Пленарные заседания предназначались для обзорных докладов, раскрывающих наиболее общие направления в использовании локальных методов. Выступления по РСМА осветили применение метода: для исследования полупроводниковых материалов и приборов – Т.Т. Дедегкаев, С.Г. Конников, А.Ф. Сидоров; биологических объектов – И.В. Буровина; в металлургии и металловедении – В.А. Батырев, Н.С. Цикунов и др.; в геологии – Ю.Г. Лаврентьев; гетерогенных материалов – Ф.А. Гимельфарб. В

секционных сообщениях и в значительной части стендовых докладов обсуждались различные вопросы количественного РСМА. Важное и в то же время недостаточно обсуждаемое вплоть до наших дней условие получения надёжных данных рассматривалось в докладе В.М. Васильева, Е.М. Лукьянченко и А.Ф. Сидорова «Контроль аналитических параметров электронно-зондового микроанализатора» [50, с. 7]. Доклад Н.П. Ильина и И. Пожгаи «Метод количественного РСМА тонких объектов» [50, с. 42] относился к аналитической электронной микроскопии. Толщина исследуемого микрообъекта – важнейший аналитический параметр – находилась путём измерения тока зонда и тока поглощённых электронов. В итоге, точность определения состава при эталонировании⁵ по тонким однокомпонентным плёнкам произвольных толщин была сопоставимой с обычной точностью РСМА массивных образцов. О разработке программ для расчёта поправочных коэффициентов сообщили В.А. Батырев, Н.С. Цикунов и Н.В. Куликова [50, с. 3], а также С.М. Сандомирская и А.Е. Миркин [50, с. 23]. А.И. Бернер, Н.И. Воронин и др. [50, с. 32] оценили поправку на флуоресценцию от тормозного излучения в различных аналитических условиях и подчеркнули её роль при исследовании гетерогенных материалов. А.И. Козленков, Ю.И. Белов и В.Г. Богданов как результат многолетней работы представили доклад «Локальный рентгеноспектральный анализ лёгких элементов с применением дифракционных решёток» [50, с. 45], в котором описан микроанализатор с дифракционной решёткой, зеркальными фильтрами и регистрацией с помощью ВЭУ открытого типа. Полученный предел обнаружения Be, B и C в сплавах с Cu, Fe, Ni составил 0.03-0.05 % мас. Также к анализу в мягкой области рентгеновского спектра относился доклад В.А. Вилисова и Н.П. Ильина «Поправка на поглощение при количественном РСМА на лёгкие элементы» [50, с. 34]. В докладе изложено усовершенствование метода эффективной глубины, выражающееся в раздельном вычислении этого параметра для образцов и образцов сравнения. Исследования И.М. Романенко [50, с. 57], показали, что фон в РСМА определяется преимущественно тормозным первичным излучением, а вклад диффузного рассеяния характеристического излучения на кристалле и флуоресценции от кристалла незначителен. В докладе А.Н. Дорохова, А.Я. Рояк и др. «Применение РСМА для послойного определения основного состава в объектах электроники» [50, с. 96] задача решалась либо послойным химическим травлением на толщину, соответствующую продольной локальности (твёрдые растворы на основе GaAs), либо пошаговым изменением ускоряющего напряжения (окисные слои на InSb). Анализ порошкового материала методом РСМА изложен в докладах: В.Н. Доронин, А.Н. Дремин, и др. «ИС-

⁵ В наше время сказали бы «при градуировке»

следование состава примесей и характера их распределения в порошках нитрида бора, сажи, графита, кокса, алмаза» [50, с. 93]; Н.Д. Сорокин «РСМА порошков минералов» [50, с. 155].

Примерно половину представленных докладов можно отнести к применению РСМА. Правда, многие доклады, внесённые Оргкомитетом в этот раздел, содержат ценные методические разработки, и о некоторых из них говорилось выше. В тезисах конференции раздел «Применение» составлен из трёх частей: материаловедение, геология и биология (медицина). В первый из указанных разделов искусственно внесены разнородные доклады, относящиеся к металлургии (основная часть), полупроводникам, росту кристаллов и др. Если пренебречь этим обстоятельством, то соотношение между разделами по числу докладов можно представить как 7:3:1.

В название очередного XIII Совещания по рентгеновской спектроскопии (Львов, 1981 г.), а также и последующих совещаний вошло слово «электронная спектроскопия», отражая признание её роли в изучении строения веществ. Небольшое число докладов по РСМА подтверждает уже сложившуюся тенденцию: специалисты, в том числе и по локальным методам, предпочитают свои профессиональные совещания. Ю.Г. Лаврентьев и В.И. Васильев изложили методику РСМА гипергенных минералов ртути [51, с. 142], отличающихся низкой устойчивостью под электронным зондом и сходных в этом отношении с минералами серебра. В докладе Ю.Г. Лаврентьева и Л.В. Усовой [51, с. 143] приведено аналитическое выражение для ослабления излучения проводящим покрытием. Показано, что ослабление вызвано заменой излучающего поверхностного слоя неизлучающим, а также зависит от различия абсорбционных свойств образца и покрытия.

Период интенсивного развития

VIII Конференция по локальным исследованиям (Черноголовка, 1982 г.) сопровождалась дальнейшим увеличением числа докладов. Правда, во многом этот рост вызван развитием электронной спектроскопии и других методов исследования поверхности. Порядок секций, на которые разделена работа Конференции, был изменён и РСМА вернулся, таким образом, на привычное для себя место: Секция I – Локальный рентгеноспектральный анализ; Секция II – Электронная и ионная спектроскопия. Аппаратура. Впрочем, заседаний было проведено немного – три пленарных и по одному секционному. Преобладающая часть докладов была представлена в стендовой форме.

Из докладов на пленарных заседаниях наиболее интересны два доклада. Тема доклада А.И. Козленкова и Т.А. Болоховой «Оценка эффективности различных методов расчёта поправок при локальном рентгеноспектральном анализе

лёгких элементов» [54, с. 48] обусловлена общей направленностью работ А.И. Козленкова. Пессимистический вывод, к которому пришли авторы – «ни один из известных методов не является универсальным», – с позиций сегодняшнего дня не удивителен. Методы коррекции второго поколения ещё не были разработаны. Доклад большой группы авторов – М.В. Броницкий, Ю.И. Глаголев, и др. «Прецизионный многоканальный рентгеновский микроанализатор МАР-3» [54, с. 109] – отразил окончание в 1982 г. разработки прибора Красногорским механическим заводом. Микроанализатор имел четыре вертикальных спектрометра со сменными кристаллами, угол отбора излучения составлял 56°. Прибор мог работать в режиме растрового электронного микроскопа с разрешением 50 нм. В целом, МАР-3 отвечал требованиям своего времени за исключением одного – отсутствовало сопряжение с компьютером.

Большое число докладов позволяет осветить только основные направления, по которым велись исследования. Одно из них – разработка программного обеспечения РСМА как для управления микроанализатором (Л.А. Соломонова, Ю.Д. Бобров и В.П. Афонин [54, с. 158]; Э.М. Шехтер, Е.Я. Литвин и др. [54, с. 166]), так и для автономного расчёта концентраций (Г.Б. Эдельштейн, Э.М. Шехтер и др. [54, с. 168]). Обсуждался вопрос о привлечении метода α -параметров для учёта матричного эффекта (А.А. Панкратов [54, с. 77]; Л.А. Соломонова и В.П. Афонин [54, с. 84]; Э.М. Шехтер [54, с. 163]). Сопоставлялись методы коррекции с упором на оценку методов коррекции на атомный номер (Е.Б. Беневоленская и Н.Д. Сорокин [54, с. 8]; Ю.Г. Лаврентьев, Л.И. Чернявский и З.И. Смирная [54, с. 60]; Т.И. Лосева и В.А. Кукоев [54, с. 67]). Испытывались пути использования метода Монте-Карло для расчёта взаимодействия электронного пучка с веществом и возбуждения рентгеновского излучения в разнообразных, в том числе гетерогенных, средах (В.П. Афонин, В.И. Лебедь и Л.Ф. Парадина [54, с. 5]; В.И. Лебедь и В.П. Афонин [54, с. 63]; Д.А. Гоганов, А.Г. Лебедев, и др. [54, с. 33; с. 35]; С.Н. Максимов [54, с. 69]). С целью распространения РСМА в длинноволновую область спектра велись методические исследования (В.А. Вилисов и Н.П. Ильин [54, с. 31]; Л.В. Казаков, Г.Б. Эдельштейн и А.В. Руднев [54, с. 44]) и конструкторские разработки (А.И. Козленков, В.Г. Богданов и А.И. Шульгин [54, с. 135]; А.В. Руднев, Л.В. Казаков и др. [54, с. 150; 153]). Изучались закономерности образования рентгеновского излучения от свободных тонких плёнок (Б.Н. Васичев [54, с. 23]; Б.Н. Васичев и Ю.С. Смирнов [54, с. 118]) и от ненасыщенных слоёв на различных подложках (М.Н. Качалина, Б.А. Малюков и Ф.Р. Хашимов [54, с. 46]; А.А. Панкратов [54, с. 79]). Развивались способы анализа индивидуальных частиц микронного размера,

порошков и объектов со сложной геометрией поверхности (К.В. Ван и В.Н. Доронин [54, с. 19]; Т.А. Куприянова [54, с. 51]; Т.А. Куприянова и В.В. Кароник [54, с. 53]; Т.А. Куприянова и О.И. Лямина [54, с. 56]; В.А. Чумаченко и О.Е. Иванова [54, с. 93]). Появились аналитические работы с применением энергодисперсионных детекторов (В.Г. Антосяк, В.В. Афанасьев и др. [54, с. 3; с. 95]; И.М. Романенко [54, с. 148]). Вызывают интерес доклад Г.В. Легковой, В.Г. Войткевич и О.П. Шаркина [54, с. 64] по определению соотношения Fe^{+2}/Fe^{+3} в амфиболах по относительной интенсивности $FeL\beta$ - и $FeL\alpha$ -линий и доклад Т.Г. Моховой, Г.Г. Морозовой и др. [54, с. 143] по анализу неустойчивых под электронной бомбардировкой образцов при их охлаждении до температуры жидкого азота.

Как обычно, было много докладов по применению РСМА. На этот раз в Тезисах приведена подробная рубрикация раздела «Материаловедение»: Стали, сплавы, соединения; Полупроводниковые материалы; Процессы диффузии и коррозии; Тонкие плёнки и поверхностные слои; Примеси, включения, легирующие добавки. В целом, соотношение по числу докладов между разделами: «материаловедение», «геология, минералогия», «биология, медицина» составило 27:5:1. Правда, если ограничиться только методом РСМА, то число докладов в разделе «Материаловедение» следует уменьшить примерно на треть.

XIV Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии (Иркутск, 1984 г.) было организовано под эгидой двух научных советов. К традиционному Научному совету по проблеме «Рентгеновская и электронная спектроскопия» добавился Научный совет по аналитической химии, видимо, отражая назначение М.А. Блохина председателем рабочей группы РСА этого научного совета. Необычно велико оказалось и число докладов по РСМА – почти 20 % от общего числа докладов по секции РСА. По материалам Совещания был выпущен сборник [56], в который вошла часть докладов по РСА.

Из представленных сообщений выделяются два доклада сотрудников Ленинградского физико-технического института: Л.А. Бакалейников и Э.А. Тропп «Структура решения кинетического уравнения в задаче о взаимодействии электронного пучка с тяжёлой мишенью» [56, с. 111]; Н.А. Гунько и Э.А. Тропп «Проекционно-диффузионный метод расчёта поправки на поглощение» [56, с. 120]. Используя методы теоретической физики, авторы пришли, в конечном счёте, к аналитическим выражениям для функции распределения излучения и для функции поглощения. К сожалению, они не довели свои выводы до формы, понятной аналитикам, и не провели полноценного сравнения с известными экспериментальными данными. В итоге результаты теоретических выкладок остались невостребованными в практике РСМА. Напротив, практическое

значение доклада О.С. Маренкова и Н.И. Комяка «Справочные данные по фотонным сечениям взаимодействия для РСА» [55, с. 116] оказалось исключительно высоким, поскольку надёжность приведенных в нём значений коэффициентов поглощения с годами находит всё большее подтверждение в РСМА.

Остальные сообщения находились в рамках уже сложившихся направлений. Наиболее обсуждаемым, судя по числу докладов, явился метод α -параметров, или, другими словами, динамические уравнения связи. Уточнение метода выполнялось путём использования разнообразных форм функциональной зависимости коэффициентов от концентрации – от полиномиальной до гиперболической (Ю.Д. Бобров, В.П. Афонин и др. [55, с. 29], [56, с. 135]; А.А. Панкратов, Ю.Г. Лаврентьев и А.И. Кузнецова [55, с. 37]). Даны примеры применения метода для РСМА сплавов золота (Л.А. Павлова, Л.А. Парадина [56, с. 126] и для анализа ненасыщенных слоёв (А.А. Панкратов [55, с. 160, 161]). Продолжались работы по развитию программного обеспечения (Ю.Д. Бобров и Л.Ф. Пискунова [56, с. 140]; Е.Б. Беневоленская и Н.Д. Сорокин [55, с. 86]), по анализу индивидуальных частиц микронного размера (К.В. Ван и В.Н. Доронин [55, с. 80]; Г.В. Легкова и А.А. Вишневский [55, с. 77]) и более крупных, но неустойчивых под электронным пучком включений (Н.Н. Кононкова, И.Д. Шевалеевский и др. [55, с. 82]). Совершенствовались способы РСМА многослойных образцов (А.И. Бернер, О.П. Костылева и др. [55, с. 70]; В.И. Лебедь и В.П. Афонин [55, с. 75]; С.Г. Конников, О.В. Зеленова и др. [55, с. 84]). Испытывались расчётные методы нахождения фона (Ю.Г. Лаврентьев, Л.Н. Поспелова и Л.В. Усова [55, с. 38]; А.С. Авдонин и Н.И. Чистякова [55, с. 85]). Метод определения Fe^{+2}/Fe^{+3} по соотношению интенсивностей $FeL\beta$ - и $FeL\alpha$ -линий был применён к пироксенам (В.И. Таскаев, Г.Г. Стручаева и А.Г. Пятков [56, с. 154]).

Кончина И.Б. Боровского, последнее совещание по рентгеноспектральным локальным исследованиям

IX Конференция по локальным исследованиям (Устинов, 1985 г.) проходила без своего неизменного организатора и председателя, – 31 марта 1985 г. Игорь Борисович Боровский ушёл из жизни. Масштаб Конференции достиг своего максимума, заседания проводились по трём секциям: 1 – Аппаратура; 2 – РСМА; 3 – Электронная и ионная спектроскопия. Следует, однако, иметь в виду, что для уравнивания секций часть стендовых докладов, тематически относящихся к РСМА, была переброшена в раздел «Аппаратура».

На открытии Н.И. Комяк выступил с докладом «Научная деятельность профессора И.Б.

Боровского». О технических характеристиках растрового электронного микроскопа РЭМ-50, подготовленного к выпуску на Сумском заводе электронных микроскопов, сообщили В.П. Голубев, Е.Б. Постников и большая группа соавторов [57, с. 4]. Прибор имел систему безмасляной откачки, работал в диапазоне ускоряющих напряжений от 1 до 30 кВ при разрешающей способности до 5 нм. Возможно его оснащение кристалл-дифракционным спектрометром с четырьмя сменными кристаллами и энергетическим спектрометром. Проблему многоканальности в РСМА обсудили Е.М. Лукьянченко и Н.И. Комяк [57, с. 8], перечислив пути её решения: увеличение числа кристалл-дифракционных каналов, использование спектрометра с энергетической дисперсией и, наконец, применение позиционночувствительного детектора в совокупности с многокристалльным диспергирующим элементом. Ю.Г. Лаврентьев, А.И. Кузнецова и С.В. Летов решали проблему в рамках возможного, реализовав квантометрический метод на микрозонде «Камебакс Микро» с четырьмя каналами [58, с. 1671]. Составлены программы для анализа пиропов, шпинелидов, оливинов, полевых шпатов, рутилов, карбонатов и самородного золота [57, с. 98], достигнута производительность порядка 100 анализов в час. А.А. Панкратов предложил использовать для исправления результатов измерения функцию распределения излучения по глубине в виде экспоненциально-степенной функции [57, с. 85]. Разработанный им метод коррекции основан на принципах $\rho\mu$ - $\rho\rho$ - z -моделирования и остаётся единственным отечественным методом коррекции второго поколения [31]. К сожалению, автор так и не опубликовал его в подробном изложении в научной печати. К.В. Ван привёл экспериментально установленную зависимость интенсивности характеристического излучения элементов от их атомных номеров и предложил использовать эту зависимость как калибровочную при проведении количественного РСМА на спектрометре с энергетической дисперсией [57, с. 69]. Аналогичный приём используется в современном программном обеспечении энергетических спектрометров. Значительного прогресса в снижении предела обнаружения вплоть до 0.001 % мас. добились Т.А. Ухорская, Т.Г. Моховая и Т.К. Шиловская, проводя измерения при повышении тока зонда примерно на порядок (1-3 мкА) и ускоряющего напряжения до 35-40 кВ [57, с. 51]. В наше время анализ в подобных условиях называют сильноточным РСМА. Реализация сильноточного подхода была выполнена при определении содержания Ge в кремнии и содержания Sb и In в арсениде галлия. Тематика остальных докладов соответствовала уже описанным направлениям.

Ликвидация Научного совета, организация совещаний по рентгеноспектральному анализу, последнее совещание по рентгеновской спектроскопии

Последствия кончины И.Б. Боровского проявились довольно скоро. Руководство Научным советом по проблеме «Рентгеновская и электронная спектроскопия» перешло к академику АН УССР В.В. Немошкаленко, но вскоре решением Президиума АН СССР совет был ликвидирован [3]. Традиция созыва всесоюзных совещаний по рентгеноспектральным локальным исследованиям, продолжавшаяся четверть века, также прервалась. Правда, группе энтузиастов под руководством И.П. Лапутиной в рамках Комиссии по локальным методам исследования минералов Всесоюзного минералогического общества удалось в апреле 1989 г. организовать Всесоюзную школу-семинар, но это было, всё же, более узкое собрание. Подробнее о нём будет рассказано ниже. Творческое содружество специалистов по рентгеновской спектроскопии и по РСА также нарушилось. Первым признаком грядущего раскола явилась организация в июне 1986 г. на базе Орловского производственного объединения «Научприбор» под эгидой опять-таки двух научных советов (Научный совет по проблеме «Рентгеновская и электронная спектроскопия» и Научный совет по аналитической химии) I Всесоюзного совещания по рентгеноспектральному анализу. Совещание положило начало серии подобных совещаний, продолжающихся по настоящее время. Сведения о них собраны в табл. 3. Но докладов по РСМА на I Совещании не было [59].

Среди организаторов XV Всесоюзного совещания по рентгеновской и электронной спектроскопии (Ленинград, 1988 г.) конкретный научный совет не указан, дано только общее название – Академия наук СССР. Работа Совещания отличалась своеобразием. Основной формой представления докладов служили стенды. На единственном пленарном заседании состоялись два доклада по приборостроению. На секционных заседаниях заслушивалось по два-три доклада в день, причём тематика РСМА в устных сообщениях отсутствовала, хотя число докладов по РСМА составило около 20 % от общего числа докладов в аналитической секции. Характерной чертой представленных материалов явился рост докладов по программному обеспечению РСМА, обусловленный, видимо, насыщенностью лабораторий электронно-вычислительной техникой преимущественно в виде разнообразных мини-ЭВМ. Вниманию участников Совещания предлагались доклады по программному обеспечению (ЭВМ «PDP-11/23») количественного анализа на микрозонде «Camebax Micro» (Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова и др. [60, с. 79]); по программному обеспечению (ЭВМ «СМ-4») исследований на ультрадлинноволновом

Таблица 3

Совещания по рентгеноспектральному анализу

Название совещания (в соответствии с программой)	Время и место проведения	Число докладов (из них стендовых)	Публикация материалов
I Всесоюзное совещание по рентгеноспектральному анализу	Июнь 1986 года Орёл	212 (180)	[59]
II Всесоюзное совещание по рентгеноспектральному анализу	26 – 28 сентября 1989 года Иркутск Турбаза «Прибайкальская»	178 (138)	[63]
III Всероссийская и VI Сибирская конференция по рентгеноспектральному анализу	6 – 9 октября 1998 года Иркутск Институт земной коры СО РАН	96 (53)	[65]
IV Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу	25 – 28 июня 2002 года Иркутск Институт земной коры СО РАН	87 (50)	[66]
V Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу	30 мая – 2 июня 2006 года Иркутск Институт земной коры СО РАН	104 (64)	[67]
VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу	5 – 10 октября 2008 года Краснодар Санаторий Автотранспортник России	241 (147)	[68]
VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу	19 – 23 сентября 2011 года Новосибирск Институт геологии и минералогии СО РАН	169 (111)	[69, 70]

микроанализаторе «Спектрозонд» (Т.А. Болохова, В.Ф. Шамрай и А.И. Козленков [60, с. 81]); пакет программ (ВК «Искра-1256/04К») для планирования эксперимента и обработки результатов (Е.Б. Беневоленская, Н.Д. Сорокин и Н.С. Ярославская [60, с. 82]); пакет «Восток» для анализа в просвечивающем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром (А.В. Мохов и Д.И. Белановский [60, с. 85]); программа для выбора аналитических линий и учёта наложений (В.А. Вилисов и В.Г. Гмыра [60, с. 92]); программное обеспечение для статистического фазового анализа (С.И. Шевцова, А.Т. Козаков и В.А. Демьянченко [60, с. 99]); пакет программ для повышения разрешающей способности и анализа формы линий на микроанализаторе «Camebax Microbeam» (С.В. Казаков, С.Г. Конников и др. [60, с. 113]). И.М. Куликова и Р.Л. Баринский отметили необходимость использования при анализе минералов на фтор интегральной интенсивности его $K\alpha_{1,2}$ -линии [60, с. 102]. В некоторых докладах развивались идеи, апробированные на предыдущих совещаниях. Так, В.И. Таскаев и Л.Н. Дардыкина вели анализ гидроксилсодержащего минерала клиногумита в рамках сильноточного подхода при повышении тока зонда вплоть до 1 мкА, достигнув для TiO_2 предела обнаружения 0.002 % мас. [60, с.

91]. Г.В. Легкова, Ю.Г. Лаврентьев и Л.В. Усова распространили квантометрический способ на анализ амфиболов [60, с. 105]. А.С. Авдонин, М.В. Абрамов и А.А. Дергачёва предложили определять фон по его соотношению в спектрах от анализируемого и фонового образцов для двух фиксированных длин волн [60, с. 193].

XV Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии стало последним совместным собранием спектроскопистов и аналитиков. После ухода из жизни лидера, объединявшего эти направления, союз специалистов распался. В дальнейшем аналитики продолжали свои встречи на совещаниях по РСА, а спектроскописты в рамках совещаний под общим названием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь». Последняя по времени XX Всероссийская конференция с таким названием была организована в Новосибирском Академгородке в мае 2010 г. [61].

В 1989 г. состоялись два научных совещания, в которых принимали участие специалисты по микроанализу: весной в Суздале и осенью в Иркутске. В Суздале проходила уже упомянутая школа-семинар «Микрозонд и прогресс в геологии». Форма собрания отразилась на его содержании. Участникам школы была предложена серия обзор-

ных докладов ведущих специалистов по различным аспектам РСМА и по родственным аналитическим методам, а также по применению методов микроанализа в геологии. Большой интерес вызвал доклад Н.П. Ильина «К истории развития метода РСМА» [62, с. 5], осветивший создание отечественного микронзонда, первые выполненные исследования состава фаз железного метеорита и минералов платиновой группы и пути дальнейшего развития метода. В целом, проведенная школа оставила приятное впечатление и явилась смотром сил аналитиков геологической отрасли.

II Всесоюзное совещание по РСА (Иркутск, 1989 г.) проходило под эгидой Научного совета по аналитической химии. Число докладов по РСМА составило около 14 % от общего числа. Их тематика находилась в основном в рамках сложившихся направлений: программное обеспечение РСМА (Ю.Г. Лаврентьев и Л.В. Усова [63, с. 25]), метод α -коррекции (Ю.Л. Бобров и В.П. Афонин [63, с. 173]; В.Ф. Махотко и Ю.Г. Лаврентьев [63, с. 33]), метод Монте-Карло (Л.Ф. Пискунова и В.П. Афонин [63, с. 175]), анализ порошков (Т.А. Куприянова [63, с. 27]; В.Н. Доронин [63, с. 28]). Несколько выделялись доклады по созданию баз данных, содержащих, главным образом, длины волн эмиссионных линий и краёв поглощения (В.Н. Королюк [63, с. 133]; В.Г. Макаренко и А.Г. Коробейников [63, с. 164]). И.М. Романенко обратил внимание на смещение амплитуды импульсов пропорционального счётчика в зависимости от регистрируемой скорости счёта [63, с. 174]. В.Ф. Махотко предложил при РСМА неустойчивых к электронной бомбардировке минералов экстраполировать к начальному моменту полученную зависимость интенсивности аналитической линии от времени регистрации [63, с. 178].

Безвременье (1990-1997 гг.)

II Совещание по РСА было последним все-союзным совещанием. Развал Советского Союза и изменение общественно-политического строя неблагоприятно сказались на состоянии науки в стране. Лишь в 1993 г. сотрудники московских геологических институтов под руководством И.П. Лапутиной создали в Суздале Российское совещание «Локальные методы исследования вещества». Однако оно оказалось малопредставительным из-за известных российских событий 1993 г. В программе Совещания числится 59 докладов, в тезисах [64] – 47 докладов, но, сколько из них действительно состоялось, сказать трудно. Кроме того, часть докладов не вполне соответствовала теме Совещания, их содержание относилось либо к минералогии, либо к методу РФА. Всё же, некоторые доклады, судя по тезисам, заслуживают подробного описания. К ним, в частности, относится доклад работников Красногорского завода Н.М. Моделя, А.В. Терехова и др. «Автоматизированный электронно-зондовый комплекс MAP-5» [64, с. 3]. Прибор работал в диа-

пазоне ускоряющих напряжений от 0.1 до 50 кВ при разрешающей способности 5-7 нм в режиме регистрации вторичных электронов. Он был оснащён четырьмя спектрометрами со сменными кристаллами и радиусом окружности Роуланда 160 мм; пятый канал предназначался для анализа на лёгкие элементы, для получения спектра в нём использовалась дифракционная решётка. Угол отбора излучения составлял 45°. Столик объектов предусматривал размещение одного образца диаметром 100 мм, либо девяти образцов диаметром 25 мм. Управление прибором осуществлялось с помощью персонального компьютера, декларировалась возможность выполнения количественного анализа. Складывается впечатление, что прибор вплотную приблизился к современному уровню электронно-зондовых микроанализаторов. Однако реальный его выпуск так и не состоялся.

В докладах Н.С. Карманова и С.В. Канакина излагалось описание блока автоматизации микроанализатора MAP-3 [64, с. 6] и программного обеспечения РСМА на этом приборе [64, с. 19]. Программный комплекс под названием MARSHALL обеспечивал выполнение качественного и количественного анализа. И.М. Куликова и Р.Л. Баринский в своём докладе «Микронзондовый анализ лёгких элементов бора, кислорода, фтора в различных минералах» [64, с. 21] подчёркивали необходимость регистрации интегральных интенсивностей аналитических линий. М.В. Абрамов и Г.Н. Нечелюстов составили для этой цели программу СПЕКТР и привели данные, подтверждающие её эффективность при работе на микроанализаторе JCXA-733 [64, с. 23]. И.М. Куликова и Р.Л. Баринский предложили [64, с. 32] универсальный способ определения соотношения между Fe^{+2} и Fe^{+3} в минералах по коэффициенту поглощения $\text{FeL}\alpha$ -линии L_{III} -краем поглощения железа. Значение данного коэффициента устанавливается путём измерения интенсивности линии при двух значениях ускоряющего напряжения.

Возобновление совещаний по РСА

Следующая, более удачная попытка сбора специалистов по РСА произошла только в 1998 г. в Иркутске. Собрание было организовано группой сотрудников иркутских вузов и институтов СО РАН под руководством А.Н. Смагуновой и, получило название III Всероссийской и VI Сибирской конференции по РСА. Тем самым была обозначена преемственность данного научного совещания, хотя масштаб его резко снизился. Многие участники не смогли прибыть в Иркутск из-за отсутствия средств, так что число состоявшихся докладов было меньше, чем обозначенное в программе. Впервые в работе конференции приняли участие с рекламными докладами и стендами ряд отечественных и иностранных фирм, оказавших финансовую поддержку мероприятию, и это нововведение стало

традиционным и необходимым для последующих конференций.

Доля докладов по РСМА была высокой и превысила четверть от общего числа докладов. В то же время заметно изменилась профессиональная принадлежность участников, представлявших РСМА. На этой конференции, а равно и на последующих, преобладали сотрудники геологических институтов, что, естественно, сказалось и на тематике сообщений. Так, например, прекратились сообщения о новых отечественных аппаратных разработках. Из открывшего Конференцию доклада А.Н. Межевича «Рентгеновская аппаратура для промышленности и научных исследований» следовало, что производственная программа головной организации отрасли НПП «Буревестник» не содержит каких-либо разделов по электронно-зондовой аппаратуре [65, с. 3]. Доклад Н.С. Карманова и С.В. Канакина «Модернизация электронно-зондового микроанализатора MAP-3» освещал совершенствование выпущенного ранее прибора [65, с. 24]. Как результат, осуществилась возможность вести количественный анализ с производительностью до 500 элементопределений в смену. В докладе Ю.Г. Лаврентьева, Л.В. Усовой и В.Н. Королюка «Сравнительная оценка методов коррекции при РСМА в коротковолновой области спектра» был изложен новый подход к сопоставлению методов с помощью экспериментальных данных [65, с. 5]. В рамках предложенного подхода привлечение эксперимента целесообразно только для таких матриц, где расхождение между сравниваемыми методами коррекции достаточно велико. О.Ю. Белозерова, А.Л. Финкельштейн и Л.А. Павлова при РСМА частиц размером 1-5 мкм использовали модифицированную биэкспоненциальную модель функции распределения излучения с привлечением размерного фактора [65, с. 29]. Погрешность анализа частиц размером 1-4 мкм составила от 5 до 22 %. В.Н. Королюк и Ю.Г. Лаврентьев при РСМА природных оксидов обнаружили феномен экстремально сильного поглощения ОК α -линии в пентавалентном ванадии по типу «белой линии» [65, с. 33]. Соответствующее значение коэффициента поглощения достигает величины порядка 50000 см²/г. Для сравнения в металлическом ванадии поглощение примерно в два раза ниже. И.П. Лапутина, В.А. Батырев и А.И. Якушев разработали программу для реализации методики РСМА, основанной на автоматизированном учёте наложения линий и расчётном способе нахождения фона [65, с. 35]. Методика использовалась при анализе минералов платиновой группы, при анализе сульфидов и сульфохлоридов редких и рассеянных элементов, а также при анализе керамик на РЗЭ [65, с. 61]. С.Е. Борисовский и В.С. Малов обнаружили, что ухудшение вакуума в объектной камере микроанализатора ведёт к рассеянию электронов на молекулах газа и к увеличению площади

бомбардируемой поверхности. Как следствие, результаты РСМА искажаются особенно при исследовании мелких фаз с линейными размерами до 50 мкм [65, с. 55]. А.В. Мохов сообщил о возможности количественного определения содержания кислорода при регистрации излучения с помощью полупроводникового детектора с супертонким окном [65, с. 58].

IV Всероссийская конференция по РСМА состоялась через четыре года также в Иркутске и была посвящена 75-летию со дня рождения Н.Ф. Лосева – основоположника Иркутской школы РСМА. Собрание было организовано группой сотрудников иркутских вузов и институтов СО РАН под руководством А.Г. Ревенко. Общее число докладов не только не увеличилось, но даже слегка убавилось. Вклад РСМА также заметно снизился (~15 %), причём по содержанию представленные доклады относились преимущественно к прикладным работам. Докладов научно-методического характера было немного. Доклад Ю.Г. Лаврентьева, В.Н. Королюка и Л.В. Усовой «Методы коррекции в РСМА. Состояние, тенденции развития» содержал обзор методов коррекции второго поколения [66, с. 3]. Интересно, что за время, прошедшее с тех пор, радикальных изменений в методах преобразования результатов измерения не произошло. Н.С. Карманов и С.В. Канакин провели сопоставление различных формул, предназначенных для моделирования тормозной составляющей фона [66, с. 34]. Установлено, что не существует универсальной формулы, способной описать реальное распределение тормозного излучения в широком диапазоне атомных номеров, длин волн и ускоряющих напряжений. Предложена функция этих переменных, пригодная для использования в расчётных способах нахождения фона, и даны допустимые пределы изменения её аргументов. Доклад А.Л. Финкельштейна и П.М. Фаркова «Аппроксимация коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в области энергии 0.1-100 кэВ» относился, строго говоря, к физике рентгеновских лучей [66, с. 39]. Использовались обновлённые, преимущественно теоретические данные по коэффициентам поглощения. К сожалению, авторами доклада не сделано убедительного заключения, чем полученные результаты отличаются от существующих способов нахождения коэффициентов, и можно ли рассчитывать на улучшение точности РСМА при их использовании.

Ещё через четыре года состоялась V Всероссийская конференция по РСМА и снова в Иркутске. На этот раз в списке организаторов числился Научный совет РАН по аналитической химии. Общее число представленных докладов несколько увеличилось по сравнению с предыдущей конференцией, однако более характерно изменение тематики докладов по РСМА. Многие учреждения РАН смогли обновить к этому времени свой аппаратный парк, и

выступавшие делились опытом работы на импортном оборудовании, демонстрируя возможности и недостатки новой техники. Так, Н.С. Карманов и С.В. Канакин сообщили об опыте эксплуатации энергодисперсионного спектрометра INCAEnergy, установленном на сканирующем электронном микроскопе LEO1430 VP [67, с. 46]. Это оборудование, равно как и EDS Avalon8000-Sahara на микроанализаторе Superprobe-733, было использовано для определения состава расплавных включений в минералах (Л.А. Павлова, И.С. Перетяжко и др. [67, с. 66]). Снижение тока зонда примерно на два порядка (по сравнению с измерениями на кристалл-дифракционных спектрометрах) обеспечивало сохранность включений и способствовало улучшению метрологических характеристик. В.Н. Королук, Ю.Г. Лаврентьев и др. обсудили «Коррекционные возможности программного обеспечения микроанализатора JXA-8100» [67, с. 47], и показали исключительные возможности прибора в мономинеральной геотермометрии [67, с. 49]. В режиме сильноточного РСМА и при параллелизации измерений (регистрация одной аналитической линии одновременно на трёх спектрометрах) был достигнут предел обнаружения $6 \cdot 10^{-4}$ % мас. при определении Ni в пиропсах. Н.Н. Кононкова, В.Г. Сенин и М.А. Тронева сообщили об аналитических возможностях микроанализатора SX-100 [67, с. 60]. Отмечены высокие технические данные прибора и продуманное программное обеспечение, проявившиеся, в частности, при разработке методики определения бора в его минералах [67, с. 61].

Выступление Н.П. Ильина «Исследование зависимости интенсивности рентгеновского спектра элементов от атомных и массовых процентов их содержания» затрагивало наиболее общие вопросы РСА [67, с. 4]. Поскольку интенсивность характеристического спектра определяется числом излучающих атомов, представление регистрируемой интенсивности в виде функции от атомного процента определяемого компонента позволяет во многих случаях существенно приблизить градуировочную характеристику к линейной. Л.А. Павлова подготовила доклад на историческую тему – «Развитие РСМА в Сибири» [67, с. 45]. На представительном библиографическом материале она показала многообразие выполненных исследований, охватывающих широкий круг вопросов от научно-методических разработок до применения в области охраны окружающей среды. Пользуясь случаем, хотелось бы исправить одну неточность в работе. Первые исследования в Сибири по РСМА были выполнены Г.В. Бердичевским ещё в середине 60-х годов в Институте неорганической химии СО АН СССР на микроанализаторе JXA-3A.

VI Всероссийская конференция по РСА (Краснодар, 2008 г.) собрала наибольшее число участников и докладов за всё постсоветское время, чему немало способствовало курортное

место проведения. Конференция была посвящена 100-летию со дня рождения М.А. Блохина – одного из основоположников РСА в нашей стране. Биография Михаила Арнольдовича и его заслуги в становлении и развитии отечественной рентгеновской спектроскопии и РСА были отражены в пленарном докладе М.Н. Филиппова [68, с. 3]. А.Г. Ревенко отметил вклад в развитие РФА и РСМА В.П. Афонина в связи с 70-летием со дня его рождения [68, с. 105]. Представленные на Конференции доклады были распределены, возможно, слишком дробно по десяти секциям. Программа работы каждой секции полностью укладывалась в одно заседание, одновременно могли состояться заседания только двух секций. Вклад докладов с использованием РСМА слегка превысил 20 %.

Из пленарных докладов вопросы РСМА освещались в двух обзорах: В.Я. Шкловер, А.В. Григорьев и А.П. Васильев «Современные методы электронно-зондового микроанализа» [68, с. 21] и Ю.Г. Лаврентьев «РСМА в минералогии: новые тенденции» [68, с. 16]. В первом обзоре рассматривались благоприятные перспективы применения нового поколения энергодисперсионных детекторов с термоэлектрическим охлаждением, допускающих исключительно высокую скорость счёта (до 10^6 с⁻¹). Действительно, в материалах Конференции можно найти многочисленные примеры использования новейших ЭДС-спектрометров, а С.В. Канакин и Н.С. Карманов сообщили о разработке программы анализа энергодисперсионных спектров в РСМА [68, с. 237]. Во втором обзоре отмечалось, что современные микроанализаторы способны длительное время соблюдать стабильный режим при высоком токе зонда. Тем самым открывается возможность работы в сильноточном режиме как при определении основных компонентов, так и, главным образом, при анализе на примеси. В качестве одного из примеров дано применение РСМА в геохронологии по Th-U-Pb-методу. Подтверждением может служить группа докладов (И.М. Романенко, А.А. Муханова и др. [68, с. 175]; С.М. Пилюгин, А.А. Муханова [68, с. 171]; Е.Х. Кориш [68, с. 156]).

В ряде докладов рассматривались методические вопросы РСМА. Н.И. Екимова и А.А. Коробцов сопоставили воспроизводимость измерений с помощью энергодисперсионного и волновых спектрометров при РСМА породообразующих минералов [68, с. 147]. При концентрации определяемых элементов, не превышающей 1 % мас., ЭДС-спектрометр явно уступал волновым. С ростом концентрации преимущество волновых спектрометров сходило на нет, а в области средних и высоких концентраций ЭДС-спектрометр обеспечивает, как считают авторы доклада, более стабильные результаты анализа. К аналогичному выводу пришли Л.Ф. Суворова, С.И. Костровицкий и др. при изучении минерального состава кимберлитов [68, с. 180]. Источники погреш-

ности измерений на микроанализаторе JXA-8100 рассмотрели В.Н. Королук, Ю.Г. Лаврентьев и др. [68, с. 157]. Ю.Г. Лаврентьев и Л.В. Усова исследовали возможности РСМА в области *М*-краёв поглощения элементов с атомными номерами 76–83 [68, с. 160]. Установлено, что точность количественных определений порядка 1 % отн. может быть достигнута только при изменении коэффициента поглощения в некоторых интервалах между *М*-краями поглощения. Величина изменения зависит от интервала поглощения, от метода коррекции и от способа расчёта коэффициента поглощения. И.М. Куликова сообщила о возможности определения валентного состояния атомов Fe, Mn, Cu, As в минералах по соотношению коэффициентов поглощения $L\beta$ - и $L\alpha$ -линий этих элементов [68, с. 158]. В докладе С.И. Шевцовой, А.Т. Казакова и др. «Электронно-зондовое исследование пористых материалов» развит метод изучения микроструктуры по выборке локальных аналитических сигналов – характеристического излучения элементов [68, с. 183].

VII Всероссийская конференция по РСМА (Новосибирск, 2011 г.) хронологически является последним на сегодняшний день научным совещанием данного направления. Доля докладов по РСМА составила на нём около 20 %. Из представленных материалов наиболее показательны достижения рентгено-спектрального приборостроения, обусловленные, в первую очередь, двумя факторами: созданием нового поколения полупроводниковых детекторов и развитием поликапиллярной оптики Кумахова. Достоинства и применение ЭДС-спектрометров уже отмечались по итогам предыдущей VI Конференции. Использование поликапиллярной оптики придало новый импульс рентгенофлуоресцентному микроанализу. В докладе А.В. Лютца, А.А. Болотова и др. «Поликапиллярная оптика Кумахова и её применение» сообщалось, что в мире линзами Кумахова оснащены около пяти тысяч аналитических приборов [69, с. 169]. Особенности приборов для РФА микроанализа нашли отражение в группе докладов (А.С. Бахвалов, В.А. Елохин и др. [69, с. 30]; А.А. Болотова, А.Н. Груздев и др. [69, с. 32]; А.С. Щербаков, А.А. Болотова и Н.С. Ибраимов [69, с. 45]).

Ряд докладов был посвящён общеметодическим аспектам РСМА. Доклад Н.Н. Михеева, М.А. Степович и Е.В. Широковой содержал результаты разработки новой модели функции распределения излучения по глубине, свободной, как предполагается, от недостатков моделей второго поколения [69, с. 65]. Правда, практического применения эта модель ещё не нашла. Цель доклада А.А. Вирюс, Т.А. Куприяновой и М.Н. Филиппова заключалась в экспериментальном изучении закономерностей РСМА в условиях низкого вакуума в камере образцов – одного из приёмов, позволяющих вести исследование непроводящих объектов [69, с. 50]. В докладе Ю.Г. Лаврентьева, В.Н. Королука и др.

приведены экспериментальные данные по относительной интенсивностям различных порядков отражения, полученные на микроанализаторе JXA-8100 [69, с. 62].

Интересны представленные методики анализа конкретных материалов, преимущественно различных минералов. В первую очередь следует упомянуть доклады в русле актуального направления химического датирования по Th-U-Pb–методу (С.Л. Вотяков, В.В. Хиллер и др. [69, с. 52]; В.В. Хиллер и С.Л. Вотяков [69, с. 79]; Н.С. Карманов, Е.Н. Нигматулина и др. [69, с. 59]). Ряд докладов относился к анализу на лёгкие элементы: бор в боратах (С.М. Александров и М.А. Тронева [69, с. 47]), бериллий в бериллах (В.В. Хиллер и Ю.В. Ерохин [69, с. 80]). Рекордно низкий предел обнаружения около 5 ppm был достигнут при определении титана в кварце (И.Г. Грибоедова, Л.Я. Аранович и др. [69, с. 54]). Оригинальна работа О.В. Бухаровой и Ю.В. Аношкиной, которые применили РСМА и рэтровую электронную микроскопию для получения информации о составе и морфологии осадков, образующихся на различных стадиях кислотного вскрытия гранитных проб [69, с. 157].

В ряде докладов прозвучали исторические мотивы. Создатель первого советского микрозонда Н.П. Ильин подытожил аналитические методы, для которых РСМА явился базисом, и в разработке которых он принимал личное участие [69, с. 10]. А.Н. Смагунова и Г.В. Павлинский проследили развитие РФА в СССР и России по материалам предшествующих совещаний [69, с. 24]. А.Г. Ревенко очертил путь, который прошёл международный журнал «X-Ray Spectrometry» – основной источник информации для специалистов [69, с. 21]. Два последних доклада были впоследствии расширены до публикаций [1, 71].

На этом повествование об отечественных научных совещаниях, в которых РСМА был представлен как одна из важнейших составных частей, прерывается, но не прерывается развитие метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данный обзор отражает доклады по РСМА на научных совещаниях четырёх видов за почти 60-летний период (1955–2011 гг.). Ценность докладов, их влияние на дальнейшее развитие метода различны, что сказалось на освещении в обзоре. Наиболее существенные, на взгляд автора, достижения отечественного РСМА, отражающие его состояние на различных исторических этапах и рассмотренные на данных научных совещаниях, собраны в табл. 4.

В заключение, отметим видимые недостатки нашего обзора, основанного только на материалах научных совещаний. Ясно, что обзор не полностью передаёт многообразие выполненных исследований, поскольку не все важные для развития метода работы были представлены на рассмо-

Таблица 4

Наиболее существенные достижения отечественного РСМА, представленные на рассмотренных сообщениях (в хронологическом порядке)

Год	Достижение	Докладчики	Публикация материалов
1955	Новый аналитический метод – электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ	И.Б. Боровский, Н.П. Ильин	[16]
1961	Первая методическая работа – метод коррекции	Н.П. Ильин	[24, с. 929]
1962	Выпуск промышленного микроанализатора MAP-1 Прибор, сочетающий электронный микроскоп и микроанализатор	М.М. Ильин, А.М. Соловьёв и др. Ю.М. Кушнир, Д.В. Фетисов и др.	[25, с. 420] [25, с. 415]
1964	Применение РСМА для решения производственных задач	А.А. Олейников, С.А. Топорков Т.В. Егоршина	[27, с. 176] [27, с. 177]
1966	Ультрадлинноволновый микроанализатор с отражающими зеркалами Изучение химического состояния атомов в микрообъёмах вещества	И.Б. Боровский, А.И. Козлёнков, В.Г. Богданов В.А. Батырев, А.В. Шатунова	[28, с. 161] [29, с. 883]
1968	Метод коррекции путём вариации ускоряющего напряжения	Т.А. Куприянова, С.А. Дицман	[36, с. 171]
1971	Первые компьютерные программы для вычисления результатов РСМА	Ю.Г. Лаврентьев, В.П. Афонин и др.	[37, с. 30]
1974	Анализ тонких плёнок методом аналитической электронной микроскопии Прибор для рентгенофлуоресцентного микроанализа	Б.Н. Васичев, Г.М. Мурашко Н.П. Ильин, Ф.И. Бочкарёв	[43, с. 39] [43, с. 44]
1977	Применение РСМА для поисков коренных месторождений алмазов	Ю.Г. Лаврентьев, Н.В. Соболев и др.	[47]
1979	Определение лёгких элементов с применением дифракционной решётки	А.И. Козлёнков, Ю.И. Белов, В.Г. Богданов	[50, с. 45]
1982	Многоканальный микроанализатор MAP-3 Управляющие программы для микроанализа Аналитические работы с применением ЭДС-спектрометров	М.В. Бронопольский, Ю.И. Глаголев и др. Л.А. Соломонова, Ю.Д. Бобров, В.П. Афонин и др. Э.М. Шехтер, Е.Я. Литвин и др. В.Г. Антосяк, В.В. Афанасьев и др.	[54, с. 109] [54, с. 158] [54, с. 168] [54, с. 3, с. 95]
1984	Создание теоретических баз данных по фотонным сечениям взаимодействия	О.С. Маренков, Н.И. Комяк	[55, с. 116]
1985	Метод коррекции второго поколения Сильноточный РСМА	А.А. Панкратов Т.А. Ухорская, Т.Г. Моховая, Т.К. Шиловская	[57, с. 85] [57, с. 51]
1993	Макет автоматизированного электронно-зондового комплекса MAP-5	Н.М. Модель, А.В. Терехов и др.	[64, с. 3]
2008	Применение ЭДС-спектрометров с термоэлектрическим охлаждением Применение РСМА для определения геологического возраста	В.Я. Шкловер, А.В. Григорьев, А.П. Васильев И.М. Романенко, А.А. Муханова и др. С.М. Пилюгин, А.А. Муханова Е.Х. Кориш	[68, с. 121] [68, с. 175] [68, с. 171] [68, с. 156]
2011	РФА микроанализ с применением поликапиллярной оптики Кумахова	А.В. Лютцау, А.А. Болотоков	[69, с. 169]

тренных совещаниях. Такие работы могли либо непосредственно публиковаться в печати, либо предварительно заслушиваться на совещаниях другого вида. Играют роль и пропуски в использованных документах, о которых говорилось в тексте. Кроме того, вне рассмотрения остались работы, выполненные за рубежом. Автор надеется всё же, что собранный материал отражает общий ход развития РСМА в нашей стране, представляет интерес для читателя и будет полезен будущим исследователям при создании более полного исторического обобщения.

Автор признателен А.Н. Смагуновой и А.Г. Ревенко за разработку темы исследования, за поддержку и помощь в работе. Автор благодарен Т.А. Куприяновой, Е.М. Лукьянченко, Н.П. Ильину, Г.В. Павлинскому, Ш.И. Дуймакаеву и Р.Л. Баринскому за ценные советы и доброжелательную критику.

Литература

1. Смагунова А.Н., Ревенко А.Г. Развитие отечественного рентгенофлуоресцентного анализа по материалам совещаний // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. В печати
2. Уманский М.М. Научные совещания по структурному и спектральному рентгеноанализу в СССР // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1981. Вып. 25. С. 111-128.
3. Нарбутт К.И. Развитие отечественной рентгеновской спектроскопии // Природа. 1996. № 8. С. 62-77.
4. Wulff G. Über die Kristallröntgenogramme // Phys. Zeitschr., 1913. Jg. 14, № 6. S. 217-220.
5. Bragg W.H., Bragg W.L. The reflection of X-rays by crystals // Proc. Roy. Soc. London. Series A, 1913, V. 88, № 605. P. 428-438.
6. Moseley H.G.J. The high-frequency spectra of the elements // Phil. Mag., Series 6. 1913. V. 26, № 156. P. 1024-1034; 1914, V. 27, № 160, P. 703-713.
7. Нарбутт К.И. Современное состояние рентгеноспектрального анализа // Заводск. лаборатория. 1958. Т. 24, № 5. С. 604-613.
8. Ильин Н.П. К семидесятилетию журнала «Заводская лаборатория» и рентгеноспектрального анализа // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68, № 1. С. 24-37.
9. Борисов Н.Д. Методы расчёта рентгеновских спектрограмм // Журн. техн. физики. 1932. Т. 2, № 5. С. 501-504.
10. Глокер Р. Рентгеновские лучи и испытание материалов / Пер. с нем. [Под ред. Н.Я. Селякова и Я.И. Френкель]. Л. – М.: Гос. техн.-теор. изво, 1932. 396 с.
11. Корсунский М.И., Селяков Н.Я. Новая методика измерения длин волн с неподвижным кристаллом // Труды Л. Ф. Т. Л.. Вып. 3. 1926.
12. Селяков Н.Я. Измерение длин волн рентгеновских лучей и принцип фокусирования Брэгга. // Там же.
13. Селяков Н.Я., Алексеева Е.Ф. Химический анализ на Са в рентгеновых лучах в корочке разгара орудийных стволов. // Журн. Физ. Химии. 1930. Т. 1, Вып. 1. С. 47-51.
14. Рентгенография в применении к исследованию материалов / [Под ред. С. Конобеевского, Г. Курдюмова, В. Турианского]. М. – Л.: ОНТИ, 1936. 568 с.
15. Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов / [Под ред. Ю.С. Терминасова]. М.–Л.: Машгиз, 1949. 475 с.
16. Ильин Н.П. Рентгеноспектральные методы микроанализа // Химики-аналитики о себе и о своей науке / [Ред.-сост. Ю.А. Золотов и В.А. Шапошник]. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. С. 267-303.
17. Материалы V Всесоюзного совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов // Изв. АН СССР, сер. физ. 1956. Т. 20, № 6. С. 611-720; Т. 20, № 7. С. 723-856; 1957. Т. 21, № 2. С. 225-230.
18. Локальные методы анализа материалов / И.Б. Боровский и [др.]. М.: Металлургия, 1973. 296 с.
19. Нарбутт К.И. Совещание по рентгеновской спектроскопии // Вестник АН СССР. 1955. Т. 25, № 5. С. 92-93.
20. Материалы совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1956. Т. 20, № 1. С. 107-160.
21. Материалы II Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1957. Т. 21, № 10. С. 1341-1468.
22. Нарбутт К.И. Совершенствование методов рентгеновской спектроскопии // Вестник АН СССР. 1957. Т. 27, № 5. С. 108-110.
23. Материалы IV Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1960. Т. 24, № 4. С. 351-486.
24. Материалы V совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1961. Т. 25, № 8. С. 910 – 1068.
25. Материалы VI совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1963. Т. 27, № 3. С. 309-451.
26. Материалы VII совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1964. Т. 28, № 5. С. 758-940.
27. Тезисы докладов VIII научно-технического совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов. М: Наука, 1964. 188 с.
28. Тезисы докладов восьмого совещания по рентгеновской спектроскопии (26 июня – 3 июля 1966 г.). Апатиты: Кольский филиал АН СССР. 185 с.

29. Материалы VIII совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1967. Т. 31, № 6. С. 874-1036.
30. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: СКБ РА, 1967, вып. 2; 1968, вып. 3.
31. Лаврентьев Ю.Г., Королук В.Н., Усова Л.В. Второе поколение методов коррекции в рентгеноспектральном микроанализе. Аппроксимационные модели функции распределения излучения по глубине // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, №7. С.678-696.
32. Программа III Совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям. М: ИМЕТ АН СССР. 1968.
33. Решение третьего Совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям. М: ИМЕТ АН СССР. 1968.
34. Материалы III Всесоюзного совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: СКБ РА, 1969. Вып. 5. С. 141-256.
35. Резолюция IV Всесоюзного совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям. М: ИМЕТ АН СССР. 1969.
36. Материалы IV Всесоюзного совещания по рентгеноспектральным локальным исследованиям. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: СКБ РА, 1971. Вып. 9. С. 171-238.
37. Тезисы докладов IX совещания по рентгеновской спектроскопии (3 – 10 февраля 1971 г.)⁶. Ивано-Франковск, 1970. 152 с.
38. Материалы IX совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1972. Т. 36, № 2. С. 226-452.
39. Тезисы докладов X Совещания по рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектральному анализу (11 – 13 сентября 1973 г.). Алма-Ата: Казмеханообр, 1973. 145 с.
40. Материалы X Совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1974. Т. 38, № 3. С. 426-662.
41. Материалы X Совещания по рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектральному анализу. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1974. Вып. 15. С. 97-164.
42. Седьмая международная конференция по оптике рентгеновских лучей и микроанализу: тезисы докладов, М.: Наука, 1974. 169 с.
43. Оптика рентгеновских лучей и микроанализ. Материалы VII Международной конференции по оптике рентгеновских лучей и микроанализу / [Ред. Боровский И.Б., Комяк Н.И.]. Л.: Машиностроение, 1976. 360 с.
44. Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии (12 – 16 сентября 1975 г.). Л.: ЛНПО «Буревестник», 1975. 222 с.
45. Материалы XI Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 40, № 2. С. 226 – 444; № 11. С. 2412 – 2440; 1977. Т. 41, № 1. С. 216-244.
46. Материалы XI Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии. // В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1977. Вып. 19. С. 118-219.
47. Программа расширенного заседания по рентгеноспектральным локальным исследованиям и их применению, посвященного 60-летию Великой Октябрьской социалистической революции (18 – 21 сентября 1977 г.) Черногловка: Отделение Института химической физики АН СССР, 1977.
48. Тезисы докладов Всесоюзного совещания «50 лет отечественного рентгеновского приборостроения» и XII Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии. Л.: ЛНПО «Буревестник», 1978. 270 с.
49. Материалы Всесоюзного совещания «50 лет отечественного рентгеновского приборостроения» и XII Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии. // В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1980. Вып. 24. С. 3-207.
50. VII Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению: тезисы докладов. 28 – 30 ноября 1979 г. / [Ред. И.Б. Боровский]. Черногловка: Отделение Института химической физики АН СССР, 1979. 217 с.
51. Тезисы докладов XIII Всесоюзного совещания по рентгеновской и электронной спектроскопии (9 – 13 сентября 1981 г). Львов: Львовская книжная типография, 1981. 284 с.
52. Материалы XIII Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. физ. 1982. Т. 46, № 4. С. 719-826.
53. Материалы XIII Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии // В сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1983. Вып. 30. С. 3-67.
54. VIII Всесоюзная конференция по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению: расширенные тезисы докладов. 21 – 23 сентября 1982 г. / [Ред. И.Б. Боровский]. Черногловка: Отделение Института химической физики АН СССР, 1982. В двух томах, 402 с.
55. XIV Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии. Тезисы докладов. (3 – 5 октября 1984 г.). Иркутск: Институт геохимии СО РАН СССР, 1984. В двух томах (т. 1, 201 с.; т. 2, 204 с.).
56. Сб. Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.

⁶ В Программе совещания указана иная дата проведения совещания: 8 – 14 февраля 1971 г.

57. Локальные рентгеноспектральные исследования и их применение: тезисы докладов IX Всесоюзной научно-технической конференции, 10 – 13 сентября 1985 г. Устинов. 346 с.
58. Материалы IX Всесоюзной конференции «Локальные рентгеноспектральные исследования и их применение» (Устинов, 10 – 13 сентября 1985 г.) // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50, № 9. С. 1665-1774.
59. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по рентгеноспектральному анализу, 9 – 11 июня 1986 г. Орёл: изд-во ПО Научприбор, 1986. 238 с.
60. XV Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии. Тезисы докладов. (10 – 13 октября 1988 г.). Л.: ЛНПО «Буревестник», 1988. В двух томах (Т. 1, 173 с.; Т. 2, 289 с.).
61. <http://conf.nsc.ru/RESCB-XX> / сайт XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Новосибирск, 24 – 27 мая 2010 г.
62. I Всесоюзная школа-семинар «Микрозонд и прогресс в геологии»: расширенные тезисы докладов. 21 – 28 апреля 1989 г. Суздаль, 137 с.
63. II Всесоюзное совещание по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов, Иркутск, 26 – 28 сентября 1989 г. 218 с.
64. Российское совещание «Локальные методы исследования вещества»: расширенные тезисы докладов. 5 – 8 октября 1993 г. Суздаль, 112 с.
65. III Всероссийская и VI Сибирская конференция по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов, Иркутск, 6 – 9 октября 1998 г. 93 с.
66. IV Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов, Иркутск, 25 – 28 июня 2002 г. 81 с.
67. V Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов, Иркутск, 30 мая – 2 июня 2006 г. 99 с.
68. VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием: материалы конференции, Краснодар, 5 – 10 октября 2008 г. 280 с.
69. VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов, Новосибирск, 19 – 23 сентября 2011 г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 190 с.
70. Лаврентьев Ю.Г., Карманова Н.Г. Седьмая всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. // Журн. аналит. химии. 2012. Т.6, №6. С. 669-671.
71. Ревенко А.Г. К 40-летию журнала "X-Ray Spectrometry" // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 4. С. 370-377.

SCIENTIFIC CONFERENCES ON X-RAY SPECTROSCOPY AND TO THE X-RAY SPECTRAL ANALYSIS AS REFLECTION OF FORMATION AND DEVELOPMENT PROCESS OF THE SOVIET/ RUSSIAN X-RAY SPECTRAL MICROANALYSIS

Yu.G. Lavrent'ev

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
Pr. Ak. Koptiyuga 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation
micropro@igm.nsc.ru*

The history of All-Union, later of All-Russian scientific conferences on X-ray spectroscopy and X-ray spectral analysis is presented. We cover here four types of conferences, namely: "Conferences on X-ray application to the research of materials" (1935-1964); "Conferences on X-ray spectroscopy" (1955-1988); "Conferences on local X-ray spectral researches" (1968-1993); "Conferences on X-ray spectral analysis" (1986-2011). On materials of these conferences, the process of formation and development of the X-ray spectral microanalysis in our country, since the emergence of this method, is considered. We conclude with a list of the most important results and achievements of Soviet/ Russian X-ray spectral microanalysis.

Keywords: Conference, X-ray spectral analysis, X-ray electron probe microanalysis, devices, methods, software.