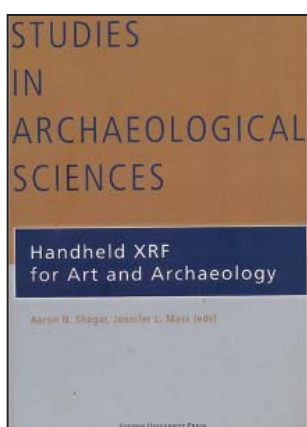


## Нови книги

### Ръчен рентгенофлуоресцентен метод и неговото приложение

Заглавие: Handheld XRF for Art and Archaeology  
 Поредица: Studies in Archaeological Sciences, том 3  
 Редактори: A. N. Shugar, J. L. Mass  
 Издателство: Leuven University Press, 2012, 473 стр.  
 ISBN: 9789058679079; 9789058679345



Това е третата книга от научната поредица „Studies in Archaeological Sciences“ в издателството на Университета в Льовен, Белгия и се нарича „Ръчен XRF апарат в изкуството и археологията“ („Handheld XRF for Art and Archaeology“). За първата и втората книга от поредицата виж [1,2]. Книгата е съставена от

Аарон Шугър и Дженифър Маас (Aaron N. Shugar и Jenifer L. Mass), а иначе е написана от специалисти в областта на работата с рентгенофлуоресцентния метод (РФМ) и неговото приложение в изкуството и археологията (26 на брой). Аарон Шугър е доцент в Департамента по консервация на изкуството в Държавния колеж на Бъфало на Държавния университет в Ню Йорк, а Дженифър Маас работи в Департамента по консервация в музея „Уинтъртър“ в Делауер.

Книгата представлява сбор от 14 статии като на 470 страници се дискутират проблемите и постиженията при използването на ръчни РФМ инструменти. Тя би била особено полезна за хората, които са се посветили на използването на преносими РФМ апарати, но и изобщо на рентгенофлуоресцентния метод за изследване на находки от различни области. Идеите, които подсказват авторите на книгата, могат да бъдат полезни за това. С помощта на преносимите РФМ апарати може да се получи бързо и сравнително точно информация за елементния състав на метални, стъклени и керамични находки, както за снимки, картини и други произведения на изкуството. Същевременно ниската цена на преносимите апарати (от порядъка на 60 000 до 100 000 лева) позволява с тях да бъде оборудвана всяка лаборатория, която проявява интерес към определяне на елементния състав на различни обекти.

Първата глава на книгата е озаглавена „Въведение“. Тя е написана от съставителите на книгата А. Шугър и Дж. Маас, които на 20 страници и с цитирани 22 източници, правят преглед на останалите 13 статии. Наред с това те предлагат и един преглед на публикациите, посветени на използване на РФМ анализа в изследване на културно-историческото наследство чрез ръчни и преносими РФМ инструменти от 1970 до 2010 година. То показва, че все още преимущество е на страната на тежките инструменти, използвани преди всичко само в лабораториите. Същевременно в статията може да се намери и отговор на въпроси като приложение на закупени от търговската мрежа РФМ инструменти, както и на различни аналитични въпроси, възникващи при анализа. Заедно с това се осветляват и такива въпроси като микроструктурни слоеве, традиционни методи за количествен анализ, оценка на РФМ спектри. В последния раздел на тази статия се посочват и различни ситуации, в които могат да се появят линии на местата, на които обикновено се появяват линиите на определени елементи. При това те се припокриват от линиите на сумарни пикове, на пикове на „изтичане“ на други елементи, присъстващи в анализирания обект. Същевременно при анализа с рентгенофлуоресцентния метод следва да се използва правилно калибриране на уреда. Привежда се кратко описание на начините за калибриране на РФМ уреди и се съобщават възможни източници, от които може да се получи повече информация.

Втората статия е написана от Д. Смит (Dylan Smith) от Националната галерия на изкуството в САЩ и е озаглавена „Рентгенофлуоресцентен анализ на ренесансови бронзове с преносим апарат. Практически подход за количествено определяне и постижение“. Статията е написана на 38 страници и съдържа 38 литературни цитата. Тази статия разказва за това, как трябва да се калибрира инструментът при анализ на бронзови находки, които са произведени в Италия по времето на Ренесанса. Проведени са редица изследвания за продължителността на измерването, за ъгъла, под който инструментът „вижда“ повърхността на различни статуи, за дебелината на майльровия филм и т.н. Препоръчва се запис на всички набрани спектри, работа с лаптоп, използването на софтуер – SIXRF, както и работата в екип, съставен от физик и археолог, респ. химик и археолог. Като примери със съответните цитати са приведени случаите на изследване на бронзовете, намиращи се в църквата „Св. Антоний“ в Падуа, вратата в църквата „Сан Марко“ и бронзовите скулптури във

Венеция, както и работите от бронз на флорентинския майстор Джовани Болоня, които са изложени в Музея на изкуствата във Виена и др. Статията може да бъде полезна за всички, които са се посветили на провеждането на анализи на различни бронзове, които притежават нашите исторически музеи.

Третата статия е написана от Д. Стулик (Dusan C. Stulik) и А. Каплан (Art Kaplan) като и двамата са от Института по консервация „Гети“ в Лос Анджелис, САЩ. Статията е озаглавена „Приложение на ръчен РФМ спектрометър за изследване и идентификация на фотографии“. Написана е на 56 страници и съдържа 47 литературни източника. Тя представя различните видове фотографии и елементите, които могат да бъдат определени с помощта на РФМ във фотографиите. Тъй като среброто е сред елементите, които са сред важните във фотографиите, следва препоръка от авторите за подбор на анодният материал на спектрометъра. Особено внимание следва да бъде отделено на правилния подбор на стандартите (еталоните). Представени са различни набори от стандарти и начините за тяхната употреба. Приведени са фигури със спектри на сребърна монета и фотография на снимка, които представят разликите в интензитетите на регистрираните елементи. Дискутирана е долната граница за определяне на различните елементи във фотографии, както и възможните пречения при анализ на снимки. Представени са възможностите за определяне на автентичността и мястото на фотографията въз основа на съдържанието на барий или stronций. Представени са данни за различни видове фотографски хартии, както и данни за създаването на лаборатория за РФМ анализ и консервация в музеи.

Четвъртата статия е написана от К. МакГлинчи (Chris McGlinchey), работещ в Музея за модерно изкуство в Ню Йорк, САЩ и носеща заглавието „Ръчен апарат за XRF за изследване на картини: подходящо използване и ограничения“. Написана е на 28 страници и съдържа 26 цитирани заглавия. Описва използването на РФМ инструменти при изследване на пигментите, които намират приложение при изработване на разнообразни видове картини. При този вид изследвания никога не е поставян въпросът за количествено определяне. РФМ методът намира особено място сред подходите при изследване на картините, като задачата е да бъдат идентифицирани различните пигменти, използвани от художниците за изобразяване на цветовете. Статията, която повече би позволила на работещите с апаратурата да настройат по подходящ начин инструмента, за да могат да различат бария, съдържащ титан, или пък дали художникът е използвал арсенов сулфид ( $As_2S_3$ ) в оловното бяло,  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ . Същевременно дали изолираният червен пигмент от грунда на картината е бил съставен от  $Fe_2O_3$ , кадмиев сулфид (CdS) и селенов сулфид (SeS) или пък е от вермилион (HgS). Всичко това се дискутира в статията като се

привежда и каква трябва да бъде настройката на апарата за РФМ, за да бъдат детектирани елементите с малък пореден номер или такива с голям пореден номер. Наред с това се посочва и ролята на филтрите от мед, титан и алуминий и тяхната дебелина при детектирането на различни елементи и големината на техните пикове. Заедно с това се подчертава, че за успешното решаване на проблема с използвания пигмент, е необходимо в измерването да бъде включен и друг метод (рентгеноструктурен анализ – XRD, лазерно индуцирана разпадаща спектроскопия – LIBS, Раманова спектроскопия и т.н.). Примерът е за анализа на последната палитра на Шаим Сутин (Chaïm Soutine, 1893–1943), в която са подбрани 19 точки за измерване и са дискутирани резултатите от това.

Петата статия е написана от К. Трентелман (Karen Trentelman) от Института по консервация „Гети“ в Лос Анджелис, К. Патерсон (Caterine Smidt Patterson) от същия институт и Н. Търнър (Nancy Turner) от Музея „Пол Гети“ в Лос Анджелис. Тя съдържа 31 страници и в нея са цитирани 69 заглавия. Озаглавена е „РФМ анализ на цветни рисунки на манускрипти“. Тук отново се поставя въпросът за недостатъчната информация, получена от използването само на РФМ, тъй като често за оцветяването на старите книги са използвани и органични бои, които не могат да дадат сигнал, който да бъде регистриран от детектора на РФМ. Задължително в такива случаи е използването и на Раманова спектроскопия. В статията са приведени различните минерали и съответните линии на елементите, които се регистрират от апаратурата, както и на елементите, които съответстват на даден пигмент. Показано е и положението на инструмента върху страниците на книгата, като са дискутирани резултатите от измерването на многобройни различни орнаменти, използвани при илюстрирането на старинни книги.

Шестата статия е от Т. Барет (Tim Barrett) от Университета в Айова, Р. Шанън (Robert Shannon) от „Брукер-Елементал“, Дж. Уейд (Jennifer Wade) от Националната научна фондация и Дж. Ланг (Joseph Lang) от Университета в Айова. Написана е на 25 страници и съдържа 27 цитирани заглавия. Озаглавена е „РФМ анализ на исторически листове в отворени книги“. Във въведението авторите представят технологията за производство на хартия в средновековието. По-нататък се представя използваният от авторите инструмент, както и начините за калибриране на уреда. Представена е връзката на точността на измерването с дебелината и плътността на хартията, в която се определят Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg и S. Представена е фигура, отразяваща съдържанието на калций в 1578 книги, анализирани от авторите, в интервала от 1400 до 1900 година. Заключение им гласи, че ръчният уред за енергийно дисперсионен рентгенофлуоресцентен анализ – EDXRF, снабден със съответните приспособления и софтуер, представлява обещаващ метод за определяне концен-

трацията на елементите в интересуващите ни исторически книги.

Седмата статия е написана от Дж. Мас (Jennifer Mass) и К. Матсън (Catherine Matsen) като и двете са от музея „Уингъртър“ в Делавър. Тя е изложена на 33 страници като са цитирани 40 източника и е озаглавена „Количествен недеструктивен анализ на исторически сребърни сплави: Подходи с рентгенофлуоресцентен анализ и предизвикателства“. Във въведението се отбелязва, че използването на РФМ за анализ на археологически находки по същество е едно предизвикателство, предизвикано от следните фактори: а) сегрегирани елементи в сплавите от мед-сребро; б) находките обикновено са снабдени с неравна повърхност; в) съществуват ограничения при калибрирането, поради липса на подходящи стандарти (еталони); г) последващото третиране с киселина, която разтваря повърхностно медта и намалява нейната концентрация; д) присъствието на корозионен слой.

Представен е методът на каляване/отгряване, както и процесът на изнасяне на медта чрез допълнително загряване и действие с киселина. Това води до обогатяване на повърхностния слой на сребро. Представен е и процесът на полиране на повърхността на среброто. Следва разглеждане на фазовата диаграма сребро-мед и следващата от това микроструктура на сплавта. Сегрегацията на сплавта се установява чрез използване на линиите на среброто –  $L_{\alpha} = 2.984 \text{ keV}$  и  $K_{\alpha} = 22.163 \text{ keV}$ , тъй като те имат значителна разлика в дълбочината на проникване –  $8.5 \mu\text{m}$  и  $238.4 \mu\text{m}$ . Съобщава се, че ръчният спектрометър има известно предимство, когато се изследва културно-историческо наследство, тъй като притежава значително по-широк сноп от първични рентгенови лъчи. Следва раздел, отнасящ се до подбор на стандарти (еталони) за калибриране на РФМ инструмента, в които следва да има определени концентрации на сребро, мед, олово и злато. Разбира се, всички други елементи, чиято концентрация е определена, са особено желани. Калибрирането за сребро се извършва по неговите  $K_{\alpha}$  и  $L_{\alpha}$  линии, позволявайки установяване и на сегрегацията в сплавта от сребро-мед. Разискван е и въпросът за геометрията на предмета, т.е. кривината на различните части на предмета и тяхното отражение върху точността на резултата. Примерите са от американското сребро – преди и след колонизацията от европейците, както и след въвеждане на електролитното пречистване на среброто. Представени са и данни от анализа на четири обекта, датирани преди 1800 г.

Осмата статия е написана от А. Бизур (Anikó Bezur) от Музея за изкуство в Хюстън и Ф. Кейсадо (Francesca Casado) от Института за изкуство в Чикаго. Съдържа 64 страници и са цитирани 154 заглавия. Озаглавена е „Анализ на порцелан с използване на ръчни или портативни РФМ спектрометри“. След въвеждане на характеристиките на порцелана и производството му в

Азия и Европа, по-нататък се говори за необходимостта от провеждане на измервания, свързани с участие на енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия на сканираща електронна микроскопия – SEM-EDS. Разбира се, това е възможно само ако находката е под формата на фрагменти, които могат да се полират и измерят. Така могат да бъдат получени и резултати, които представят съдържанието на елементния състав в целия обем на находката, а не само от повърхността. Целите находки трудно се поддават на такова измерване и следва да се търсят други методи. По нататък се дискутират разликите между „твърдата“ и „меката“ паста, от която е изградено тялото на порцелана. Дискутира се и количеството на оловото в глазурата на порцелана. Коментирани се и данните за употребата на различни оцветявания, тъй като с помощта на РФМ се регистрира присъствието на калай, антимон и олово в жълто оцветените глазури. Те са получени чрез използването на оцветени съединения като калаен оксид ( $\text{SnO}_2$ ), оловен антимонат ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ), или смес от неаполитанско жълто,  $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2/\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ . По-късно се появява и употребата на урана, а за червено и кафяво оцветяване се използва охра ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). За синьо оцветяване през вековете са използвани различни съединения на кобалта, докато за зелено оцветяване приложение намира медта ( $\text{CuO}$ ) или пък чрез смесване на синьо оцветените съединения на кобалта и жълто оцветеното съединение на оловния антимонат. За черния цвят е използван манганов оксид ( $\text{MnO}_2$ ), както и дискретни кристалчета от магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Използвано е и комплексното съединение от шпинелов тип ( $\text{MgFeAl}[\text{CrTi}]_3\text{O}_4$ ). За получаването на пурпурен цвят на порцелана е използвано колоидно злато, което е утаено върху калаен хидроксид. Неговото използване се появява в средата на XVII век и продължава, но в Китай намира приложение след 1725 г. Дискутирано е както позлатяването, така и посребряването на изделията от порцелан. По-нататък се обсъждат технически аспекти на анализа на порцеланови изделия с помощта на РФМ, стандартите за калибриране на инструмента, както и статистически анализ чрез използване на кластерен анализ. Като допълнителни, необходими за изследванията методи, са посочени Рамановата спектроскопия, протонно-индуцирана рентгенова емисия – PIXE, лазерно изпарение чрез масспектрометрия с индуктивно свързана плазма – LA-ICP-MS, инструментален неутронноактивационен анализ – INAA, които разширяват възможностите на проведените изследвания. Като илюстрация са представени данни от анализи на китайски порцелан, на порцелан от Англия, от Франция (Du Paquier), от Майсен (Германия), от Испания, от Италия, от Виена (Австрия).

Деветата работа е от А. Шугър (Aaron Shugar) от Държавния университет в Бъфало и П. Дж. Сироус (P. Jane Sirois) от Канадския институт по консервация. Тя е написана на 29 страници, съдържа 47 цитирани из-

точника и е озаглавена: „Използване на ръчен РФМ инструмент за идентификация на тежки метали в пестициди в етнографски сбирки“. Статията започва с един преглед на това, че в редица случаи в голям брой музеи са провеждани пръскания с пестициди, които съдържат арсен, живак и олово. Тези пръскания са с цел да бъдат предотвратени действията на различни червеи и инсекти върху дървото. Те, обаче, могат да повлияят и при следващите изследвания на находките, които са поставени и съхранявани в съответните шкафови. Още повече, че подобни пръскания започват от 1800 г.(!), а музейните работници не разполагат с каквато и да е документация за това. По-нататък се представя токсичността на отделните, използвани в предишни времена неорганични пестициди, съдържащи арсен –  $As_2O_3$  и  $Pb_3(AsO_4)_2$ , живак ( $HgCl_2$ ) или олово –  $PbO$ ,  $Pb_2O_4$ ,  $Pb_3(AsO_4)_2$ . Те са последвани от аналитичните методи, които намират приложение за регистрацията на тежките метали в пестицидите, както и необходимите параметри на РФМ спектрометъра. Представена е и ползата от употреба на филтър, както и интерпретацията на спектри на различни биоциди. Дискутиран е и проблемът с еталоните за калибриране на инструмента. Примерите са за замърсяване на проби от кожа и дърво. Отново авторите се връщат към избора на аналитичен метод като представят как следва да бъде калибриран РФМ спектрометъра.

Десетата статия е написана от М. Донейс (Mary Kate Donais) и Д. Жорж (David George) като и двамата са от Колежа „Сент Анселм“ в Бирмингам, Ню Хемпшир, САЩ. Статията е написана на 22 страници и съдържа 39 заглавия. Озаглавена е: „Използване на ръчен РФМ с цел изследване на образуването на фази, сравняване на мястото на изработване и оценка на хомогенността на материали в археологически разкопки“. Работата започва с това, че ръчен РФМ спектрометър би бил от особена полза за провеждане на археологически разкопки. Без риск за увреждане могат да бъдат анализирани на място керамика, хоросан, стъкло, метали като веднага бъде даден отговор на въпроса: различни ли са проба „а“ от проба „б“. Примерите са от археологическите разкопки в Корилия, замъкът „Вискардо“ в района на град Орвието (Италия), където е използвана РФМ спектрометрия директно на разкопките. Представен е и протоколът, който се изготвя, и снимка на местата, където е използван РФМ. Анализирани са системата за снабдяване с вода и вложените в нея оловни водопроводни тръби, както и системата за отопление на банята – хипокауст, като са изследвани керемидите, покриващи помещенията, които водят към нея. Същевременно са идентифицирани пигментите, които са използвани за изрисуване на фреските, открити по време на разкопките. В последния случай е използван и портативен Раманов спектрометър. При всички случаи са представяни и използваните за калибриране на уреда стандарти (еталони). При това е

демонстрирана възможността за използване на ръчен РФМ спектрометър по време на провеждане на археологически разкопки.

Единадесетата работа е написана от Х. Неф (Hector Neff) от Калифорнийския държавен университет в Лонг Биич, Б. Фурхайс (Barbara Voorhies) от Университета в Калифорния в Санта Барбара и Ф. П. Уманя (Federico Paredes Umaña) от Университета в Пенсилвания. Тя съдържа 23 страници, в която са цитирани 14 заглавия. Озаглавена е „Ръчен РФМ уред за елементен анализ на археологически седименти: някои примери от Мезоамерика“. Представени са два примера от археологически разкопки, проведени в южната част на Средна Америка. Първият е от разкопките, проведени в Тлакуачеро (Tlacuachero), Мексико, разположено на тихоокеанското крайбрежие в мангровото устие южно от Чиापас (Chiapas). Тлакуачеро се датира между 3500–2000 г. пр. Хр. Вторият пример е от разкопките, провеждани в Атако (Ataco), в Салвадор. Както и при първото, така и при второто изследване освен ръчен РФМ уред е използван и лазерно изпарение чрез маспектрометрия с индуктивно свързана плазма. Посочени са напрежението, анодният ток, използването на филтър, както и калибрирането на уреда. Изследван е подът на откритото при археологическите разкопки помещение в Тлакуачеро, както и използването на корелационен анализ с помощта на анализ на главните компоненти и други двукомпонентни диаграми за концентрацията на фосфора и цинка. Въз основа на това изследване се достига до извода, че подът в Тлакуачеро е образуван от хидроксиапатит, получен от действието на калций и фосфор. Калцият се съдържа в мидените черупки, а фосфорът е резултат от остатъците от храна и други продукти. Тяхното взаимодействие води до получаването на хидроксиапатита, покриващ изследваният под.

Вторият пример е от разкопките в Атако. Той се основава на резултатите от анализа на 77 проби от почва и вулканична пепел, които са резултат от изригването на разположения в близост вулкан Илопанго (Ilopango). Изригването на вулкана се датира през 429 година сл. Хр. и предизвиква изригвания и на други вулкани, които оформят белия пласт от тефра, простиращ се на запад през Сан Салвадор до източното тихоокеанско крайбрежие на Гватемала. Въпросите, които биха могли да бъдат разрешени чрез използването на ръчен РФМ спектрометър, са а) в действителност ли това е вулканична пепел, която е включена в белия пласт от тефра и б) каква е природата или културния процес, чието обяснение би могло да допринесе за запазването на тази вулканична пепел.

Използвайки анализа на главните компоненти, се показва, че подът в Атако е плод на известно разреждане на вулканичната пепел. Преди 429 г. сл. Хр. липсва вулканична пепел в подовата замазка, но в резултат на човешката дейност вулканична пепел се е размесила при обработката на почвата и е проникнала в пластове,



които са преди изригването на вулкана. Около коренищата на бамбука например е установено намаление на концентрацията на фосфора, което се обяснява с изземването на фосфора от почвата при израстването на бамбука.

Дванадесетата статия е от Дж. Фъргюсън (Jeffrey Ferguson) от Университета в Мисури и е написана на 26 страници като съдържа 46 цитирани заглавия. Озаглавена е „Рентгенофлуоресцентен анализ на обсидиан. Подходи за калибриране и анализът на малки проби“. Във въведението към статията е отбелязано, че от повече от десетилетие сред археолозите се установява тенденция към използване на различни аналитични техники за анализ на различни материали на находките, намерени при техните разкопки. Ръчният РФМ спектрометър е един от тях, който е особено удобен за провеждане на анализи на обсидиан, поради бързината на анализа, неговата ниска цена и способността да бъде провеждан по време на разкопките.

Процесът на калибриране за анализ на обсидиан не е от най-простите, тъй като е необходимо да се разполага с голям брой проби от обсидиан, които се характеризират с разнообразен елементен състав, който е добре дефиниран с помощта на друг количествен метод – например инструментален неутронноактивационен анализ. Същевременно се дискутира и ползата от употребата на филтър – мед-титан-алуминий, разработен специално за анализи на обсидиан с радиоактивен изотоп „Трасер III-V“. В заключение авторът заявява, че използването на ръчния РФМ спектрометър, показва, че наред с недостатъците си, съществуват определени преимущества и когато попадне в ръцете на физици и химици с добри познания в областта, той дава особено добри резултати.

Тринадесетата статия е от Дж. Еймърс (Jim Aimers), Д. Фарthing (Dori Farthing) като и двамата са от Държавния университет в Ню Йорк и А. Шугър (Aaron Shugar) от Държавния университет в Бъфало. Написана е на 22 страници и съдържа 70 цитирани източника. Озаглавена е „Ръчен РФМ анализ на керамика от маите: пилотно изследване, представящо резултатите, отнасящи се до количественото определяне и калибриране“. След представянето на керамиката на маите и различните аналитични техники, с които тя е изследвана, се достига до потенциала, който притежава ръчният РФМ спектрометър. Това е свързано с трудностите за провеждане на обичайните лабораторни изследвания на керамиката, поради затрудненията, свързани с изпращането на керамични и други археологически находки извън Белиз (една от републиките в Средна Америка). Това между другото е характерно не само за Белиз, но и за множество други страни. Представени са данни от проведени анализи на керамика на маите, като е определено съдържанието на 34 елемента! Дискутирана е подготовката за измерване, както и калибрирането на уреда. В заключението все пак се казва, че засега е

твърде рано, за да бъдат дискутирани данните, получени с ръчния РФМ спектрометър.

Последната 14-та статия е написана от Б. Кайзер (Bruce Kaiser) от „Брукер Елементал“ и А. Шугар (Aaron Shugar) от Държавния университет в Бъфало. Тя е представена на 24 страници като са цитирани 28 заглавия. Озаглавена е „Анализ на стъкло чрез използван ръчен РФМ уред“. След въведението, в което се разказва за различни постижения в използването на РФМ спектрометъра, се стига до раздела за качествен анализ, в който се описва какво бихме могли да научим за изследваните от нас стъкла въз основа на анализа. Последвано е от описание на леките елементи в стъклата – Al, Ca, K, Mg, Na, Pb, Si, Ti и Zn. Следват оцветителите (мед, манган, желязо) и замътнителите ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) и тяхното детектиране с помощта на РФМ спектрометъра. Следващият раздел е посветен на дълбочината на проникване на различните рентгенови лъчи, т.е. на дълбочината, от която достигат до детектора различните вторични рентгенови лъчи. Представена е енергията на рентгеновите лъчи, излъчвани от всеки един елемент и дълбочината, от която той достига до детектора, в зависимост от това дали стъклото, което се изследва, е силициево или оловно. Стандартният метод за калибриране при анализ на стъкло се основава на използването на фундаментални параметри, т.е. снемане на спектри на проби от отделни елементи като програмата след това обработва данните. Наред с това в таблици са представени съдържанията на отделните оксиди в различни видове стандарти (etalони). Дискутирана е и продължителността на измерването като се приема измерване от 180 или 300 s. Смята се, че 180 s са достатъчни, за да се получат данни, които отговарят на възможностите на метода. Все пак всичко зависи от концентрацията на елементите – при 100 импулса в пика на елемента грешката е около 10%, докато при 10000 импулса, грешката е едва 1%. Препоръчва се полиране на стъклото в точката на измерване, особено при съобщаване на количествени данни. В заключение се отбелязва, че при спазване на всички предписани действия могат да бъдат получени точни данни за съдържанието на елементите в стъклото.

През последните години техниката на рентгенофлуоресцентния метод се разви и от тежките, използвани само в лабораториите инструменти, на пазара се предлагат ръчни и портативни уреди, които могат да бъдат използвани и за целите на изследване на културно-историческото наследство. Като цяло книгата би била полезна особено за физици и химици, които чрез използване на ръчен или преносим РФМ уред се наемат да извършат определяне на елементния състав на различни обекти от културно-историческото наследство, но и в други области на приложение на рентгенофлуоресцентния метод. В нея тези хора биха намерили отговор на въпроси като: кои линии на съответните елементи биха им дали по-добра статистика; кои са

линиите на елементите, които се припокриват с други линии; дали да бъдат използвани филтри или не; каква е най-добрата продължителност на измерването; какви стандарти (еталони) са най-подходящи за дадения случай и т.н. Всичко това, разбира се, зависи от вида на находките, които биват изследвани.

Всички интересувани се биха могли да намерят книгата в библиотеката на Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“.

## Литература

1. И. Кулев, Българско е-списание за археология, 3 (1), (2013) 189.
2. И. Кулев, Българско е-списание за археология, 6 (2), (2016) 295.

И. Кулев

## Нови технологии за производство на строителни материали

Заглавие: Нови технологии за производство на строителни тухли и блокове без изпичане

Автори: А. Ленчев, И. Дойков, Б. Петров, Й. Нинов,

И. Грънчаров, Л. Димова, И. Дончев, С. Стоянов

Издателство: Везни-4, София, 174 стр.

ISBN 978-954-9977-67-7



Авторски колектив в състав: проф. д-н Александър Ленчев, доц. д-р инж. Иван Дойков, доц. д-р инж. Богомил Петров, доц. д-р инж. Йордан Нинов, проф. д-н инж. Иван Грънчаров, доц. д-р Луиза Димова, доц. д-р Иван Дончев и маг. Светлин Стоянов е подготвил книгата, посветена на разработването и приложението

на технологии за производство на строителни изделия (тухли, блокове и др.) без високотемпературно изпичане. Книгата е дело на изследователи от 4 научни института в София: Факултет по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ (Ленчев, Нинов, Стоянов); Химикотехнологичен и металургичен университет (Грънчаров); Институт по минералогия и кристалография, БАН (Димова, Дончев); Университет по архитектура, строителство и геодезия, София (Дойков, Петров). Изданието има характер на научна книга с практическа насоченост, със силно изразен монографичен характер, най-добре проявен в четвърта глава (55% от обема на книгата) и частично във втора глава (18% от обема), където са представени

собствени резултати и са цитирани научни публикации на съворителите.

Книгата се състои от предговор (2 стр.), обширно резюме на български език (10 стр.) и на английски език (9 стр.) и четири основни глави с фигури, таблици и литература към всяка глава. Направен е критичен анализ, оценка и обобщение на наличната научно-техническа информация в българската и чуждестранна литература, включително български държавни стандарти и възприетите европейски норми (EN) (БДС, БДС EN), стандарти на ASTM, патенти и др. Заглавията на таблиците и фигурите са дублирани и на английски език.

В първа глава „Нови насоки за производство на строителни изделия без изпичане (тухли, блокове и др.) с висока енергийна и екологична ефективност“ (7 стр., 18 цитирани източници) е посочен нарастващия интерес и изследвания в това направление през последните години, поради технико-икономическата и екологична ефективност на новите методи и технологии. Констатирано е ограничено приложение на тухлите от глина поради ниска якост и ниска устойчивост във влажна среда (основно за изграждане на вътрешни преградни стени). Разгледани са някои нови и усъвършенствани методи за производство на тухли и блокове, например чрез сглобяеми пресовани глинени блокове (Interlocking Compressed Soil Blocks, ICSB) с подобрени конструктивни качества и повишена устойчивост. За повишаване на якостта и влагустойчивостта на ICSB изделията към глината се добавят пепел от ТЕЦ и смляна гранулирана металургична шлака (СГМШ). По-често този вид тухли и блокове се стабилизират чрез добавяне на 5–15% цимент и се прилагат в някои страни. Посочени са главните технически, икономически и екологични задачи, които трябва да бъдат решени.

Във втора глава „Строителни изделия, получавани без изпичане на основата на пепел от ТЕЦ“ (34 стр., 5 фиг., 3 табл., 60 библиогр. изт.) са разгледани получаване, състав, свойства и характеристики на пепелта от различни ТЕЦ в страната; възможности за нейното оползотворяване; кинетика и механизъм на реакцията в системата пепел от ТЕЦ-вар; приложения за производство на строителни изделия; показатели, които определят приложимостта на пепелите в строителството; използване на пепели от ТЕЦ при производството на изпичани тухли и блокове с керамична структура; използване на пепели от ТЕЦ при производство без изпичане. Илюстративният материал включва конкретни таблични данни, състави, химични реакции, химични състави, електронномикроскопски снимки, схеми на процеси и др.

В трета глава „Строителни изделия без изпичане на основата на глина, вар и смляна гранулирана доменна шлака (СГДШ)“ (18 стр., 4 фиг., 3 табл., 35 библиогр. изт.) са разгледани състави и свойства на доменната шлака; стабилизирани на глина с добавки на СГДШ; стабили-

зиране на каолинова глина с вар, гипс и СГДШ; стабилизиране на каолинова глина с вар и СГДШ; изследвания в крупнени лабораторни мащаби и в заводски условия; технически изпитания на цилиндрични пробни тела със стандартни размери и на произведени тухли с реални размери, сред които обемно изменение, линейно удължение, якост на натиск, скорост на поглъщане на вода, мразоустойчивост, термични свойства; оценка на технико-икономическите и екологични предимства на технологията. Разгледана е ролята на различни химични добавки и на химичните реакции на глинестото вещество с добавките и водата при температури от 20 до 30°C. Технологията на тези производства е сравнително проста и включва операции по смесване, навлажняване, пластифициране, формуване и отлежаване във влажна атмосфера при стайни температури и сушене на въздух. Оборудването е също опростено, което се отразява положително на икономиката на процеса.

В четвърта глава „Строителни изделия без изпичане (тухли, блокове и др.) на база глина, вар и гипс“ (47 фиг., 11 табл., 82 цит. източници) са представени собствени изследвания по разработване на физикохимичните и технологични основи на метод и състав за получаване на строителни тухли и блокове без изпичане на база глина, вар и гипс, проверени при полупилотни изпитвания и защитени с две патентни заявки. Якостта се формира от реакциите на глинестото вещество с варта и от образуването на еtringит. Технологичните изследвания се предхождат от анализ на литературни данни за кинетиката и механизма на реакцията глинести минерали-вар и провеждане на собствени кинетични изследвания за част от глинестите минерали, за които данните липсват или са непълни. Обосновани са мерките за повишаване скоростта на пуцолановата реакция при провеждане на процеса в реални условия. Кинетиката на образуване на еtringита и механизма, по който той предизвиква раздуване на строителните изделия, са разгледани въз основа на обширната информация в литературата за неговите свойства. Оптимизирани са условията за предотвратяване на еtringитовото раздуване на обема по време на втвърдяване на изделията чрез добавянето на активатори на еtringитовата реакция и подбор на технологичните параметри на процеса. Оценена и систематизирана е ролята и на други фактори за ранно завършване на еtringитовата реакция: ускоряване разтварянето на гипса, добавянето на оптимално количество вода, зреене на масата преди формуване, режим на отлежаване и др.

Главните задачи пред разгледаните нови методи и технологии са следните: да се получат изделия с високи технически показатели, сравними с тези на изпечените тухли на основата на глина; да се понижат разходите и да се пести енергия; да се сведат до минимум емисиите от вредни газове в атмосферата; да се оползотворят отпадъците от пепели от ТЕЦ и доменна шлака.

Изследвана е ролята на различни активатори на еtringитовата реакция. Експериментални изследвания са проведени с различни видове глини: а) илитова глина от находище „Мирково“ край София със съдържание на 8–10% илит и 5–6% глинести минерали от групата на монтморилонита; б) льосова глина от района на Русе със съдържание на 7 мас.% на фракция  $-5 + 2 \mu\text{m}$  и 9 мас.% колоидна глина ( $2 \mu\text{m}$ ). Глинестите минерали установени в льоса са монтморилонт, хлорит, илит и каолинит; в) мергелна глина от Югозападна България, в която глинестото вещество е съставено от монтморилонит, каолинит, илит и хлорит с общо съдържание според рентгеноструктурни данни 16–18 мас.%. В резултат на полупилотните изпитания, проведени на оборудване съставено от последователно свързани валцова мелница, глиномес, екструдер-преса тип „Мурандо“, дозатори и влажна камера, са разработени и проверени операциите, съставляващи принципната блок-схема на процеса. Окончателните изпитвания са проведени със смеси на илитова глина и добавки с установения оптимален състав. Произведени са тухли с реални размери 25/12/6.5 cm, пресовани на сглобяеми дървени форми и отлежали съгласно установените режимни условия. В таблица IV.6 на книгата са дадени якостните характеристики на произведените тухли без активатор и с добавка на активаторите тип АС3 и АС4.

Направена е оценка на икономическите и екологични предимства на технологията, която е показала, че енергийните разходи за производството на тухли от глина, вар и СГДШ без изпичане са с 85% по-ниски, а вредните газови емисии – с 80% по-ниски от съответните разходи и емисии при изпечените тухли от глина. Технологията е на етап на промишлени изпитвания.

Основните резултати от проведените изследвания са показали, че подходящи за стабилизиране с добавки на гипс и вар са глини и льос с умерено съдържание на глинесто вещество, съставено от глинести минерали с повишена химическа активност. Мергелната глина не е подходяща за стабилизиране с вар и гипс с цел получаване на тухли и блокове без изпичане поради ниска реакционна способност. Резултатите разкриват възможностите на предлагания нов процес за производство на строителни изделия без изпичане, които по

Вид на сместа	Серия №	Добавка на активатор	Якост на огъване МПа	Якост на натиск МПа
Смес с активатор АС3	1	АС3, 5%	1.76	11.88; 11.79
	2	АС3, 5%	2.21	11.62; 12.04
			2.27	12.40; 12.33
			2.35	12.56; 12.98
Смес с активатор АС4	1	АС4, 20%		10.50; 10.70
	2	АС4, 15%		10.62; 10.84
				8.82; 9.10
				9.03; 9.24
Смес без активатор	1			6.35; 6.12
	2			5.81; 5.95
				6.07; 5.92
				6.24; 6.05

своите физико-механични и физикохимични показатели са сравними с изпечените, получавани по широко прилаганата класическа керамична технология.

Книгата е предназначена преди всичко за изследователи и инженерно-технически специалисти в областта на строителните материали и рационално използване на промишлени отпадъци и достъпни суровини. Представява интерес и за студенти, докторанти, специализанти в областите силикати, анализи, изпитвания и изследвания на строителни и неорганични материали и други.

Д. Л. Цалев

### Задачи по аналитична химия

Заглавие: Задачи по аналитична химия. Процеси и използването им в химичните методи за анализ  
 Автори: Г. Пеков, Д. Цекова, Г. Генчева  
 Издателство: Университетско издателство „Св. Климент Охридски“, София, 2016, 247 стр.  
 ISBN: 978-954-07-4100-0



Представянето на това ново учебно помагало в областта на аналитичната химия е не само професионално задължение, но също така и истинско удоволствие! През цялото време на своята дългогодишна история Катедрата по аналитична химия при Софийския университет „Св. Климент Охридски“ е изпълнявала своята роля

за ефективно и качествено обучение на химици със задълбочена аналитична подготовка. Наличието на модерни учебници и учебни пособия е едно от условията за тази дейност.

Историческата справка показва, че първото учебно помагало в нашата страна е подготвено от професор д-р Никола Добрев преди 126 години (Н. Добрев, „Кратко ръководство по качествената химическа анализа“, София, Държ. печатница, 1891, 64 с.). През изминалите десетилетия в катедрата са издадени няколко десетки учебници и учебни пособия и рецензираната книга е поредният, но не последен № 42 от тази поредица. Това издание е съвсем навременно, тъй като предишни подобни сборници по аналитична химия и инструментални методи са издадени съответно преди повече от 30, 20 и 10 години: Ст. Александров, „Сборник от решени задачи по аналитична химия“, Печатна

база на СУ „Св. Кл. Охридски“, София, 1982; Ст. Александров, „Сборник от решени задачи по аналитична химия“, София, Унив. изд. „Св. Кл. Охридски“, 1996, 395 с., ISBN 054-07-0788-9; Б. Желязкова, И. Кулев, Г. Пеков, С. Ганева, Л. Шишкова, М. Митева, Б. Евтимова, „Сборник с решени задачи по инструментални методи за анализ“, Унив. изд. „Св. Кл. Охридски“, София, 2007, 469 с., ISBN-10: 954-07-2330-2, ISBN-13: 978-954-07-2330-3.

Авторите гл. ас. д-р Геомил Пеков, гл. ас. д-р Даниела Цекова и доц. д-р Галина Генчева имат голям преподавателски опит в областта на аналитичната химия, а първите двама от тях са работили много години със студенти, кръжочници и ученици при подготовката за успешни участия в национални и международни състезания и олимпиади. Гл. ас. д-р Г. Пеков е автор и на два учебника: Г. Пеков, „Аналитична химия. Равновесия в разтвор“, Унив. изд. „Св. Кл. Охридски“, София, 2007, ISBN 978-954-07-2656-4, 314 с.; Г. Пеков, „Аналитична химия. Химични методи за анализ“, Унив. изд. „Св. Кл. Охридски“, София, 2010, 379 с., ISBN 978-954-07-2960-2.

В ръководството са включени 628 задачи с техните отговори, както и многобройни примери (решения) – 72 броя; дадени са теоретични основи и дефиниции, развити и изведени са уравнения и изчислителни формули. Шестте основни раздела на сборника са онагледени и допълнени с 12 фигури и 4 таблици, а в раздела „Приложения“ са дадени 7 таблици с молни маси, коефициенти на активност, протолизни константи, киселинно-основни индикатори, стабилитетни константи на метални комплекси, произведения на разтворимост и стандартни електродни потенциали. Част от задачите имат по няколко подусловия (до 3–4), с което се разширява и обогатява техният обхват. Цитирана е полезна и достъпна литература (10 заглавия). Авторите подчертават, че всички задачи и примери са решени и проверени и от тримата преподаватели с използване на избраната извадка от справочни данни от приложенията.

Обхванати са основните раздели на класическата аналитична химия:

– Количествено представяне на веществата в разтвор (значещи цифри и правила за закръгляване; мол и еквивалент; концентрация на разтвор; смесване на разтвори; активност; коефициент на активност) – 18 стр., 38 задачи; 6 примера;

– Изчисляване на рН в разтвори на протолити (силен протолит; слаб протолит; амфолит; полипротонен протолит; смеси от протолити; буферни разтвори; смес от киселини; смес от основи; форми на протолити в зависимост от рН) – 28 стр., 64 задачи; 20 примера;

– Протонометрия (изчисления на резултати; киселинно-основни индикатори; криви на титруване; индикаторни грешки) – 28 стр., 128 задачи; 4 примера;

– Комплексни съединения и комплексометрия; образуване на комплекси; определяне на комплексните



форми в равновесна система; комплексонометрия; комплекси с EDTA; металохромни индикатори, криви на титруване; индикаторна грешка) – 30 стр., 104 задачи; 12 примера;

– Образуване и разтваряне на утайки (произвеждане на разтворимост; разтворимост на утайки при различни условия; изборително утаяване; гравиметрия; утаечна титриметрия) – 30 стр., 145 задачи; 7 примера;

– Окислително-редукционни процеси (електроден потенциал; уравнение на Нернст; влияние на йонната сила; влияние на рН; странични химични процеси; обратима окислително-редукционна реакция и електроден потенциал; редоксиметрия) – 44 стр., 149 задачи; 23 примера.

В сборника не са включени задачи от някои инструментални методи, станали вече класически, като молекулна спектрофотометрия, потенциометрия с йоноселективни електроди, хеометрични подходи и модерни метрологични оценки (неопределеност на резултати от измервания, валидиране на метод), които биха могли да се вземат предвид при евентуално бъдещо преработено издание, тъй като представляват нарастващ интерес за съвременните изпитвателни лаборатории.

В предговора към книгата авторите посочват кръга от читатели на този сборник: „За кого е предназначена тази книга? За всеки, който обича да решава задачи по химия и в частност – по аналитична химия, както и за всеки, който иска да разбере и да научи химията, като използва инструментариума на класическата аналитична химия. Това според нас трябва да включва студентите, които изучават химия и фармация, биология и медицина както в СУ „Св. Климент Охридски“, така и в другите висши училища в България. Книгата може да е полезна и за учители и ученици от средното училище. Но поради това, че в нашето училище много намалено изучаването на химия не само като обем, но и като съдържание – химията в училище е все по-малко точна наука и все повече описателна, това трябва да са ученици със специален интерес към химия“.

Бих си позволил да прибавя към потенциалните читатели на това учебно пособие университетски преподаватели, студенти от магистърски програми, докторанти и специализанти, химици-аналитици от многобройните лаборатории...

Д. Л. Цалев