

УДК 543.51

© В. В. Манойлов, И. В. Заруцкий, Н. С. Фомина,
А. В. Николаев, В. А. Леднев, Б. М. Воронин

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА АРХЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗОЛОТА ПО РАДИОГЕННЫМ ПРИМЕСЯМ ГЕЛИЯ

Проведена работа по усовершенствованию масс-спектрометра для датирования археологического золота по радиогенным примесям гелия. В основу метода измерения положено свойство золота связывать альфа-частицы (^4He), продуцируемые радиоактивным распадом урана и тория, обычно присутствующих в золоте. В работе представлены основные параметры, особенности реализации масс-спектрометра МСУ-Г для измерения примесей гелия в твердых образцах.

Кл. сл.: масс-спектрометр, масс-спектр, археологическое золото, электронная ионизация, геохронология, гелий, ^4He , α -частица

ДАТИРОВАНИЕ АРХЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗОЛОТА

Вопрос определения возраста золота является очень важным не только при изучении самородного металла, но и представляет большой интерес для изучения культурного наследия, которое может быть представлено в виде золотых изделий, украшений, предметов быта разных исторических периодов существования человечества.

Возможность точно датировать возраст археологического золота позволяет не только дополнить существующие исторические описания, но, что очень важно, отличить истинную ценную находку от подделки, т. е. провести аутентификацию. Традиционная аутентификация основывается на сравнении состава металла с известными образцами, принятыми за эталонные для данного времени и места производства, и на соответствии метода изготовления исследуемого предмета эталонной технологии [1]. Золото плохо поддается аутентификации таким способом, потому что в природе оно существует как достаточно чистый, химически инертный металл, состав которого сам по себе не является показателем возраста. Можно ожидать обнаружить современное золото примерно того же состава, как и золото старое. Кроме того, изготовители фальшивок воспроизводят способы изготовления весьма хорошо [2].

ГЕЛИЕВЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЧАСЫ

В геологии основным методом расчета абсолютного геологического возраста является определение содержания радиоизотопа и накопивше-

гося за определенный промежуток времени количества устойчивого продукта его распада. При этом может быть принципиально использована любая пара радиоактивного долгоживущего и радиогенного устойчивого изотопа, если для первого известны скорость и тип радиоактивного распада. Используются в основном четыре метода: свинцовый, гелиевый, аргоновый и стронциевый [3].

Поскольку золото содержит следы урана и хорошо удерживает гелий, то оказалось возможным осуществить абсолютную датировку золота и золотых изделий гелиевым методом [4]. Гелиевый метод основан на ядерных превращениях, происходящих в природных рядах генетически связанных радионуклидов. Испускаемые при распаде членов ряда α -частицы стабилизируются в виде атомов ^4He и накапливаются в материале [5].

Независимые измерения концентрации гелия и урана / тория в золоте с учетом времени соответствующих полураспадов позволяют определить возраст изделия, а точнее, время, прошедшее с момента последнего сильного нагрева данного металла, поскольку гелий покидает металл лишь при температурах, близких к точке плавления [6–7].

Когда золото нагревается до температуры плавления, весь накопленный гелий освобождается, устанавливая "нулевое время" для гелиевых радиоактивных часов. То есть эти часы стартуют в момент, когда исследуемое золото было расплавлено в последний раз, а значит в тот момент, когда из золота рождался археологический артефакт, либо его подделка.

МАСС-СПЕКТРОМЕТР КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ И АУТЕНТИФИКАЦИИ ЗОЛОТА

Археологическое золото обычно содержит 10–200 ppb ^{238}U . Радиоактивный распад ^{238}U дает ~3800 α -частиц в 1 мг металла, содержащего 1 ppb ^{238}U , в год. Следовательно, образец золота массой 5–10 мг с обычной концентрацией урана (~20 ppb), содержит примерно $(37\text{--}74) \cdot 10^4$ атомов гелия при возрасте изделия 1000 лет. Для того чтобы определить такие количества гелия, было необходимо разработать сверхчувствительный прибор, и в качестве такового был выбран масс-спектрометр.

Радиоγενный гелий имеет чрезвычайно низкую растворимость в кристаллических решетках металлов, энергия активации миграции гелия в золоте достигает огромных величин в 100–180 ккал/моль. Для полной экстракции радиогенного гелия из золота его необходимо полностью расплавить и при этом исключить потерю образца для дальнейшего определения в нем содержания урана и тория [8]. По этой причине конструкция масс-спектрометра должна предусматривать возможность нагрева образца выше температуры плавления золота.

К 1998 г. по заказу Государственного Эрмитажа в ЛНТЭ совместно с Институтом аналитического приборостроения РАН был разработан и реализован сверхчувствительный масс-спектрометр с электронной ионизацией и низким разрешением — HeRMiTAge-1; его параметры представлены ниже:

- возможность управляемого нагрева реактора до 1250 °C;
- давление остаточного газа в системе $5 \cdot 10^{-9}$ Торр;

- чувствительность по гелию $5 \cdot 10^4$ атомов;
- уровень фона без дегазации реактора в цикле (80 с нагрев, 60 с охлаждение) во всем диапазоне рабочих температур — не более $2.5 \cdot 10^5$ атомов;
- уровень фона после дегазации пустого реактора при нагреве 1500 °C — не более $5 \cdot 10^4$ атомов.

Масс-спектрометр HeRMiTAge-1 был пригоден для датировки археологического золота. На нем было проведено много успешных исследований, например, по датировке коллекций майкопского и скифского золота [9]. Но прибор не обеспечивал приемлемую для рутинного анализа экспрессность, поскольку смена образца требовала развакуумирование реактора (камеры нагрева анализата).

Кроме этого, в программном обеспечении HeRMiTAge-1 не была реализована компенсация недостаточной скорости работы счетчика ионов, что приводило к увеличению ошибки измерения при высоких интенсивностях ионного тока, порядка 10^{-14} – 10^{-13} А.

Вышеперечисленные недостатки были учтены и устранены при создании новой модификации прибора HeRMiTAge-1 — МСУ-Г (масс-спектрометрическая установка газовая).

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР МСУ-Г. ОПИСАНИЕ

Усовершенствованный масс-спектрометр для определения микроколичеств гелия МСУ-Г выполнен в настольном исполнении, является переносным. Изображение МСУ-Г представлено на рис. 1.

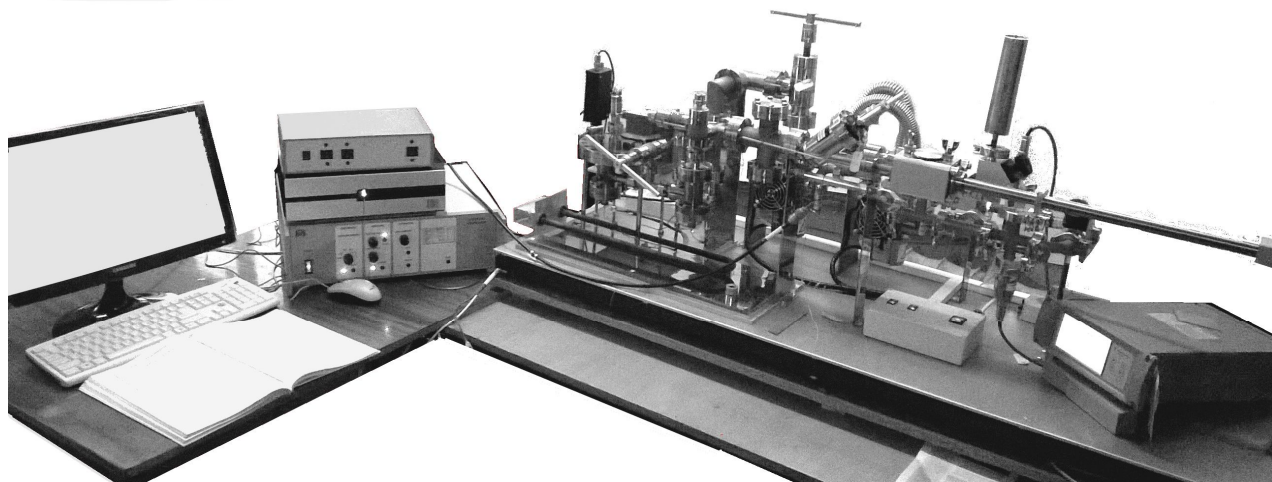


Рис. 1. Масс-спектрометр МСУ-Г. Настольное исполнение

Анализатор

Анализатор включает в себя источник ионов, в котором атомы гелия ионизируются электронной ионизацией. Образовавшиеся ионы из источника под действием приложенного ускоряющего напряжения поступают в поле секторного диспергирующего постоянного магнита, в котором происходит их пространственное разделение и фокусировка по отношению массы к заряду (m/z). На линии фокусировки установлен приемник ионов (ВЭУ-6), который позволяет с помощью системы регистрации определить количество поступающих на него ионов гелия. Система калибровки анализатора (или использование внешнего эталона) позволяет определить чувствительность прибора и пересчитать количество зарегистрированных ионов в количество исходных атомов гелия. Остаточное давление в анализаторе обеспечивается диффузионным насосом, имеющим повышенный коэффициент компрессии по гелию. Для работы анализатора в режиме накопления (квазистационарный режим откачки) с повышенной чувствительностью по гелию используется миниатюрный сорбционный насос селективного действия. Общий объем анализатора с сорбционным насосом сведен к минимуму и составляет 300 см^3 .

Пороговая чувствительность анализатора в режиме накопления при соотношении сигнал/интенсивность фонового пика 1 по ^4He — $2 \cdot 10^5$ атомов.

Экстрактор

Экстрактор предназначен для исследования твердых образцов и представляет собой вакуумную камеру с размещенной в ней нагревательной

кюветой из тугоплавкого металла, в которую через шлюзовое устройство вводится исследуемый образец. Максимальная температура нагрева кюветы — 1200°C . Навеска образца — до 10 мг. Вакуумное шлюзовое устройство ввода образца — с давлением 10^{-4} Торр.

Экстрактор позволяет обеспечить экспрессность и чистоту анализа при смене образцов, что не было предусмотрено в HeRMiTAge-1. Температура нагрева образца предварительно калибруется пирометром.

Во время нагрева (плавления) образца экстрактор отсоединен от внешней откачки и для поддержания в нем вакуума он подключен к сорбционному насосу, инертному по отношению к гелию.

Вакуумная система

Вакуумная система состоит из форвакуумного механического насоса и диффузионного высоковакуумного насоса с повышенной компрессией по гелию. Предельное остаточное давление в объеме анализатора и экстрактора составляет 10^{-9} Торр, что является необходимым для обеспечения пороговой чувствительности прибора по гелию. Поддержание вакуума на этом уровне во время анализа осуществляется, как отмечалось выше, двумя сорбционными насосами, расположенными в анализаторе и в экстракторе соответственно. Вакуумная система содержит необходимое коммутационное оборудование (клапаны, сильфоны, переходники и т. п.), приборы измерения и контроля вакуума, нагревательные элементы. Вся высоковакуумная часть выполнена из нержавеющей стали с вакуумными соединениями на медных уплотнителях.

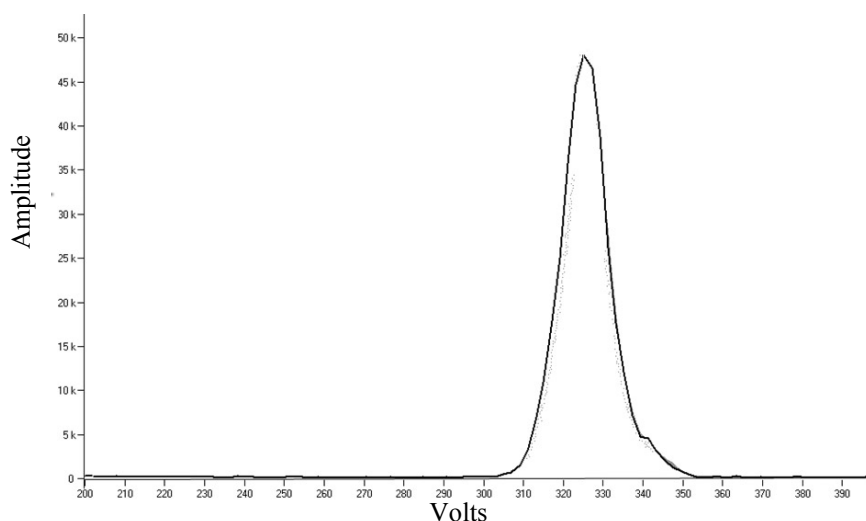


Рис. 2. Пример масс-спектра сигнала гелия

Электронная часть

Электронная часть прибора обеспечивает питание и управление работой следующих каналов:

- канал питания источника ионов;
- канал регистрации ионных токов;
- канал питания экстрактора обеспечивает ток нагрева в диапазоне от 0 до 20 А;
- канал измерения вакуума;
- канал силового питания: форвакуумный, диффузионный и сорбционные насосы, система прогрева прибора обеспечивает температуру 200 °С при мощности 800 Вт.

Программное обеспечение и компенсации просчетов

Программное обеспечение с помощью блоков электронной части выполняет следующие основные функции:

- производит первичную (рис. 2) и вторичную обработку информации с вычислением необходимых данных по анализируемому образцу;
- регулирует ускоряющее напряжение, производит развертку масс-спектра и регистрацию интенсивности зарегистрированных пиков;
- обеспечивает контроль и тестирование работоспособности основных узлов прибора.

Для повышения верхней границы диапазона токов использована процедура компенсации просчетов. Процедура основана на следующих допущениях. Пусть за интервал наблюдения T поступило N импульсов, а счетчик из-за ограничения быстродействия зарегистрировал N_1 импульсов, τ — "мертвое время" счетчика системы. Среднее количество импульсов (измеряемый ток) равно

$$\lambda = \frac{N}{T}.$$

$M = \lambda \tau$ — количество импульсов, которые могли прийти за время τ . Общее количество импульсов:

$$N = N_1 + M = N_1 + N \cdot \tau \cdot T^{-1} = N_1 \cdot (1 - \tau \cdot T^{-1})^{-1}.$$

Таким образом, зная параметр системы τ — "мертвое время" и зарегистрировав в течение времени T N_1 импульсов, мы получаем количество импульсов, которое, согласно статистике, могло бы прийти на счетчик. Эта формула верна для $\tau \ll T$. Процедура компенсации просчетов позволила снизить ошибку измерения ионного тока, вызванную недостаточным быстродействием счетчика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Усовершенствованный масс-спектрометр МСУ-Г для анализа содержания гелия в археологических

и геологических образцах основан на его прототипе HeRMiTAgE-1, разработанном в 1998 г. МСУ-Г отвечает всем аналитическим требованиям, но кроме этого, в нем устранены существенные недостатки предшественника, а именно: неудобный ввод пробы, отсутствие в программном обеспечении компенсации просчетов, использована современная элементная база в электронике и компьютере. Благодаря проведенным улучшениям повышены надежность и удобство работы масс-спектрометра, расширен диапазон применения для решения задач не только в археологии, но также в геохронологии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему отделом научно-технической экспертизы Государственного Эрмитажа к.ф.-м.н Косолапову Александру Иосифовичу, начальнику сектора ОАО "Научные приборы" к.т.н. Иванову Александру Петровичу за постоянное внимание к работе, помощь в постановке задач, а также в реализации ряда инженерных решений в приборе и методик его тестирования и эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколова Т.В., Пашковский И.Э. Экспертиза художественных изделий. М.: Форум, 2008. 104 с.
2. Косолапов А.И. Некоторые аспекты экспертизы исторического металла // Горный журнал. 2004. Специальный выпуск, посвященный Государственному Эрмитажу. № 1. С. 76–79.
3. Шуколюков Ю.А. Часы на миллиард лет. М.: Атомиздат, 1977. 192 с.
4. Шуколюков Ю.А., Якубович О.В., Рыцк Е.Ю. О возможности изотопного датирования самородного золота U-Th-He методом // ДАН. 2010. Т. 430, № 2. С. 243–247.
5. Герлинг Э.К. Теплота диффузии гелия как критерий применимости минерала для определения возраста по гелиевому методу // ДАН СССР. 1939. Т. 24, № 6. С. 570–573.
6. Eugster O., Hofmann B., Krahenbuhl U. et al. Noble gases in Alpine gold: U/Th>He dating and excesses of radiogenic He and Ar // Meteoritics. 1992. Vol. 27, no. 3. P. 219–220.
7. Eugster O., Niedermann S., Thalmann C. et al. Noble gases, K, U, Th, and Pb in native gold // J. Geophys. Res. 1995. Vol. 100, no. B12. P. 677–689.
8. Якубович О.В., Шуколюков Ю.А., Котов А.Б. и др. U-Th-He датирование самородного золота: первые результаты, проблемы и перспективы // Петрология. 2014. Т. 22, № 5. С. 460–468. doi: [10.7868/S0869590314050082](https://doi.org/10.7868/S0869590314050082).
9. Kossolapov A.J., Ivanov A.P., Kuznetsov P.B. Authenticating Historical Gold Using the U-He radiogenic clock // Bulletin of Miho museum. 1999. Vol. 2, no. 4. P. 1–9.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург** (Манойлов В.В., Заруцкий И.В.,
Леднев В.А., Воронин Б.М.)

**Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет ИТМО,
г. Санкт-Петербург** (Манойлов В.В.)

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, г. Санкт-Петербург** (Фомина Н.С.)

ОАО "Научные приборы", г. Санкт-Петербург
(Николаев А.В.)

Контакты: Манойлов Владимир Владимирович,
manoilov_vv@mail.ru

Материал поступил в редакцию: 29.10.2015

THE SPECIALIZED MASS-SPECTROMETER FOR ARCHAEOLOGICAL GOLD DATING BY RADIOGENIC HELIUM TRACES

V. V. Manoylov^{1,2}, I. V. Zarutsky¹, N. S. Fomina³,
A. V. Nikolaev⁴, V. A. Lednyov¹, B. M. Voronin¹

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, RF*

²*ITMO University, Saint-Petersburg, RF*

³*Ioffe Institute, RAS, Saint-Petersburg, RF*

⁴*Joint-Stock Company "Scientific Instruments", Saint-Petersburg, RF*

The determinations of the mass spectrum, the charge and energy spectra of heavy particles and electrons emitted by solids when they are acted upon by particle and laser beams are effective method in studying physicochemical properties of solids. The paper considers the possibility of developing combined high energy resolution electron and mass spectrometers for research into solids. The spectrometers must have a relative high energy resolution. The device consists of a particle (ions and electrons) source converting particle energy spectrum into the mass spectrum, and energy analyzer with two-dimensional electrostatic field and plane of symmetry. The sources of beams exciting the surface of the sample under study are independent and not considered in the paper. The mathematical simulation of the device performance confirms the realizability of the method suggested.

Keywords: mass spectrometer, mass spectrum, archaeological gold, electron ionization, geochronology, helium, ^4He , α -particle

REFERENCES

1. Sokolova T.V., Paszkowskii I.E. [Examination of artistic products]. *M. Forum*, 2008, 104 p. (In Russ.).
2. Kossolapov A.I. [Some aspects of the examination of the historical metal] *Gornyi Journal*, 2004, A special issue devoted to the State Hermitage, no 1, pp. 76–79. (In Russ.).
3. Shukolyukov Yu.A. *The clocks for billion years*. Atomizdat Publ., 1977. 192 p. (In Russ.).
4. Shukolyukov Yu.A., Yakubovich O.V., Rytsk E.Yu. [On the possibility of isotope dating of native gold U-Th-He method] *Dokl.AN*, 2010, vol. 430, no 2, pp. 243–247. (In Russ.).
5. Gerling E.K. [The heat diffusion of helium as a criterion for the minerals to determine the age of the helium method]. *Dokl.AN*, 1939, vol. 24, no 6, pp. 570–573. (In Russ.).
6. Eugster O., Hofmann B., Krahenbuhl U., et. al. Noble gases in Alpine gold: U-Th-He dating and excesses of radiogenic He and Ar. *Meteoritics*, 1992, vol. 27, no 3, pp. 219–220.
7. Eugster O., Niedermann S., Thalmann C. et al. Noble gases, K, U, Th, and Pb in native gold. *J. Geophys. Res.*, 1995, vol. 100, no. B12, pp. 677–689.
8. Yakubovich O.V., Shukolyukov Y.A., Kotov A.B., et al. [U-Th-He dating of native gold: the first results, problems and perspectives]. *Petrologiya* [Petrology], 2014, vol. 22, no 5, pp. 460–468. doi: [10.7868/S0869590314050082](https://doi.org/10.7868/S0869590314050082) (In Russ.).
9. Kossolapov A.J., Ivanov A.P., Kuznetsov P.B. Authenticating historical gold using the U-He radiogenic clock. *Bulletin of Miho museum*, 1999, vol. 2, no 4, pp. 1–9.

Contacts: Manoylov Vladimir Vladimirovich,
manoilov_vv@mail.ru

Article received in edition: 29.10.2015