

ИЗУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ ОСТАТКОВ КОСТЕЙ И КРЕМНЁВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ РАСКОПОВ

А.Д. Гребенникова;

Ю.Н. Бельшина, кандидат технических наук;

Е.В. Артамонова.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Проведен анализ образцов остатков костей и кремнёвых изделий методом рентгеноструктурного анализа. Анализируя полученные результаты, можно определить температурный режим нагрева образцов кремня. Имея библиотеку дифрактограмм, можно определить температурно-временной режим нагрева образцов, относящихся как к археологическим находкам, так и изъятых с реальных пожаров.

Ключевые слова: кремль, кремнёвые изделия, остатки костей, рентгеноструктурный анализ, дифрактометр рентгеновский ДР-01 «РАДИАН», дифрактограммы, межплоскостное расстояние

STUDYING BY X-RAY METHODS OF THE REMAINS OF BONES AND FLINTY PRODUCTS FROM ARCHAEOLOGICAL EXCAVATION

A.D. Grebennikova; J.N. Belshina; E.V. Artamonova.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

In article the samples analysis of the remains of bones and flinty products is carried out by the method of the x-ray structural analysis. Analyzed results we can identify temperature of heating mode of flint samples. If we have diffractograms collection it can identify temperature-time heating mode of samples as pertinent to archaeological finds as take out from the real fires.

Key words: flint, flinty products, remains of bones, x-ray structural analysis, x-ray diffractometer ДР-01 «РАДИАН», diffractograms, cleavage spacing

В практике экспертных исследований приходится сталкиваться с неординарными задачами, требующими особого подхода. Пожарно-техническим экспертам часто приходится сталкиваться с вопросами установления температурно-временных характеристик нагрева материалов органической и неорганической природы, однако возраст данных объектов обычно мал. Можно ли установить степень термического поражения различных материалов, если их возраст составляет тысячи лет? Подобные исследования были проведены на примере кремнёвых остатков орудий каменного века и окаменелых остатков костей работы Деснинской археологической экспедиции ИИМК. На правом берегу реки Десны, в районе села Пушкири, экспедиция проводила раскопки мезолитической стоянки, где значительная часть культурного слоя, особенно верхних частей, оказалась размытой, но много участков сохранило первоначальный, ненарушенный характер. Об этом свидетельствуют остатки костей и кремнёвых изделий, которые и были предоставлены для исследований.

Для анализа отбирались фрагменты образцов, измельчались, после чего проводился их рентгеноструктурный анализ. Его проводили на дифрактометре рентгеновском ДР-01 «РАДИАН». Данный прибор позволяет снимать дифракционные спектры от порошковых или плоских образцов в геометрии Брэгга-Брентано [1–4]. Съемка

проводилась при следующих параметрах: начало (угол) – 20°, конец (угол) – 80°, шаг – 0,1, экспозиция – 3. При заполнении кювета материал запрессовывался вручную максимально плотно. При проведении рентгеноструктурного анализа каждый из образцов исследовался в трех разных позициях, установленных вручную.

Полученные результаты были преобразованы в таблицы данных для нормирования по максимальной интенсивности, после чего были построены гистограммы, показывающие соотношение интенсивностей пиков, обнаруживаемых на дифрактограммах при разных значениях угла отражения (межплоскостного расстояния).

Для различных фаз оксида кремния характерны свои основные характеристические линии на дифрактограммах [2, 3], по которым возможно определить и отнести исследуемые образцы к тому или иному виду материала, оценить их фазовый состав. Проведенные исследования показали, что только часть образцов, описываемых археологами как фрагменты кремня, относятся к материалам данного вида.

Для подтверждения природы материалов все образцы были исследованы с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа. Согласно полученным результатам только часть образцов в качестве основного элемента содержала кремний, а также кальций и железо. При этом данные материалы по результатам рентгеноструктурного анализа существенно различались между собой. Наиболее характерные для образцов гистограммы представлены на рис. 1–7. Нужно заметить, что в качестве обозначений образцов были выбраны названия, присвоенные данным материалам при обнаружении в ходе археологических раскопок.

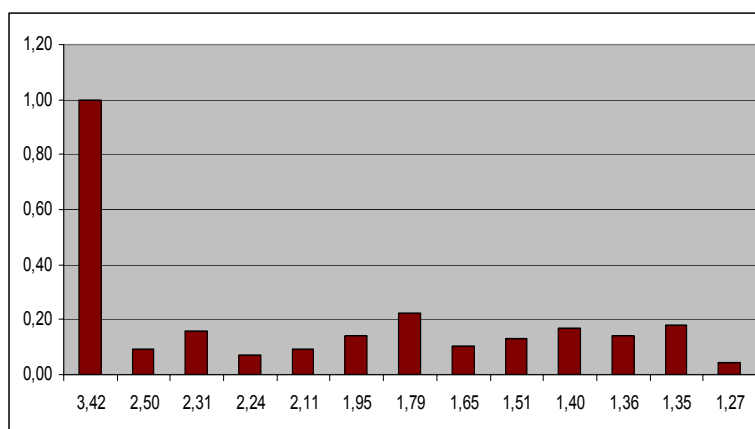


Рис. 1. Результаты исследования образца «кремень № 3.69»

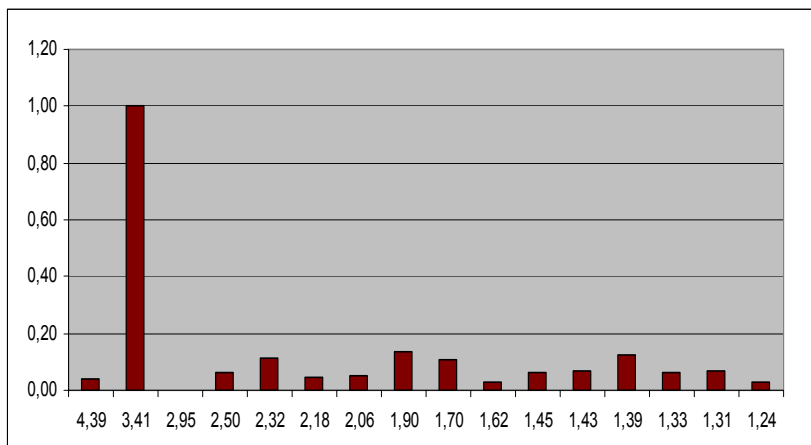


Рис. 2. Результаты исследования образца «кремь не жженный»

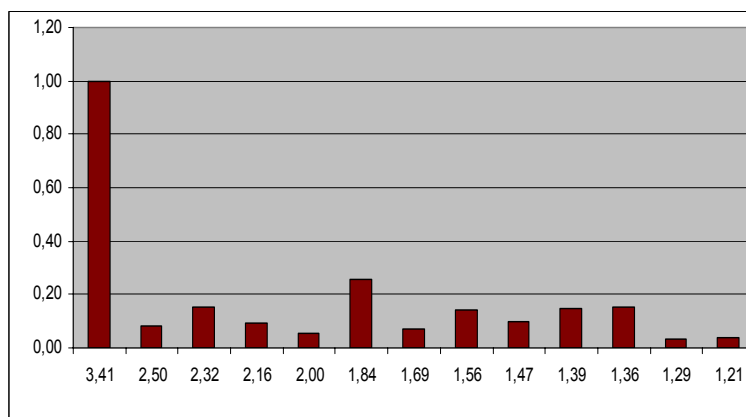


Рис. 3. Результаты исследования образца «кремь № 316»

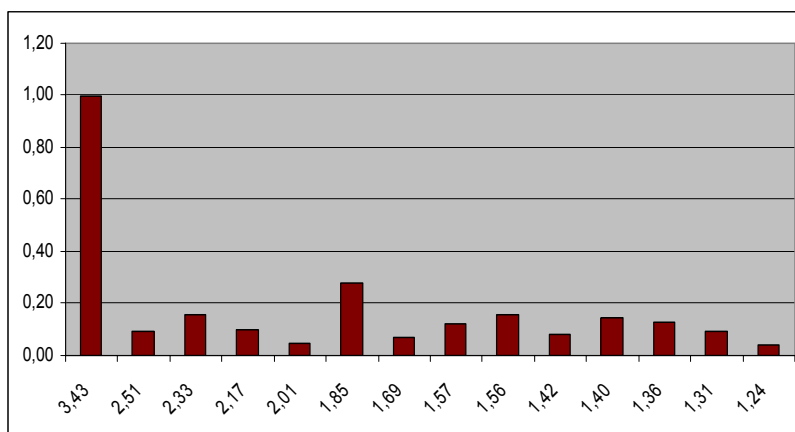


Рис. 4. Результаты исследования образца «кремень № 85»

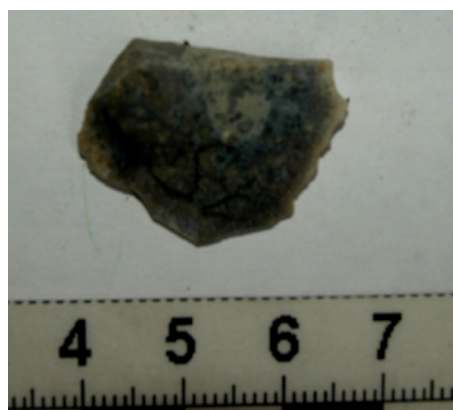
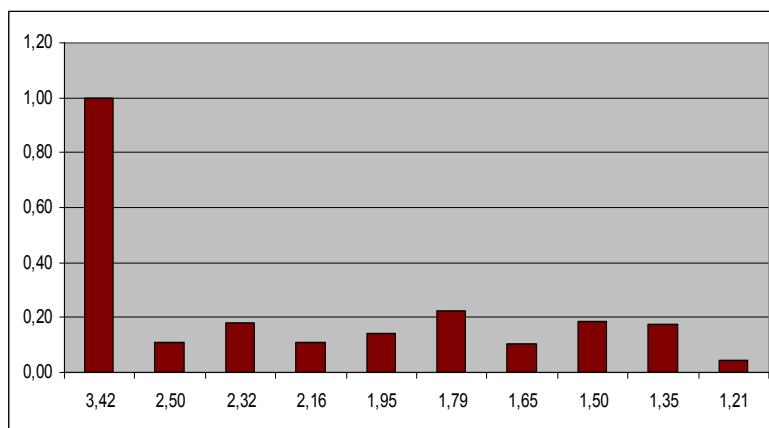


Рис. 5. Результаты исследования образца «кремень № 75»

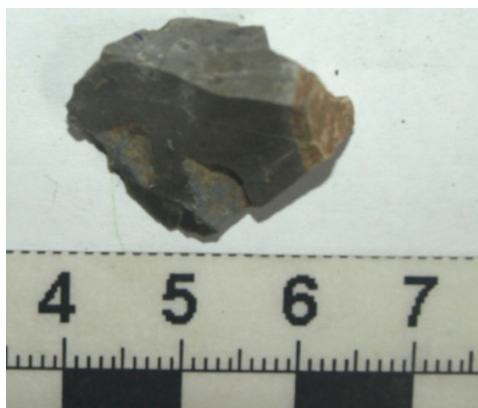
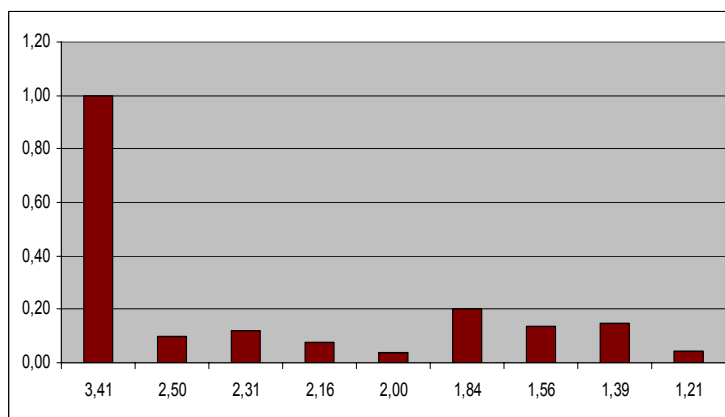


Рис. 6. Результаты исследования образца «кремень № 90»

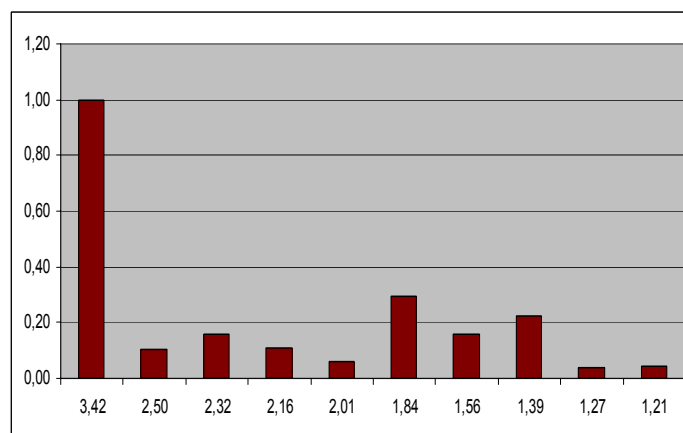


Рис. 7. Результаты исследования образца «кремень № 77»

Первый тип материалов характеризовался двумя выраженными пиками на дифрактограммах. Присутствующие на дифрактограммах образцов линии 3,42 и 3,41 связаны с содержанием в них β -кварца. При этом наблюдается наибольшая интенсивность для линии, находящейся с межплоскостным расстоянием 3,42. Надо заметить, что образцы «кремень № 3.69» и «кремень не жженный» представляют собой камни серого цвета, что говорит об их температурной обработке, поскольку для кремня характерно осветление с увеличением температуры (рис. 8) [5].

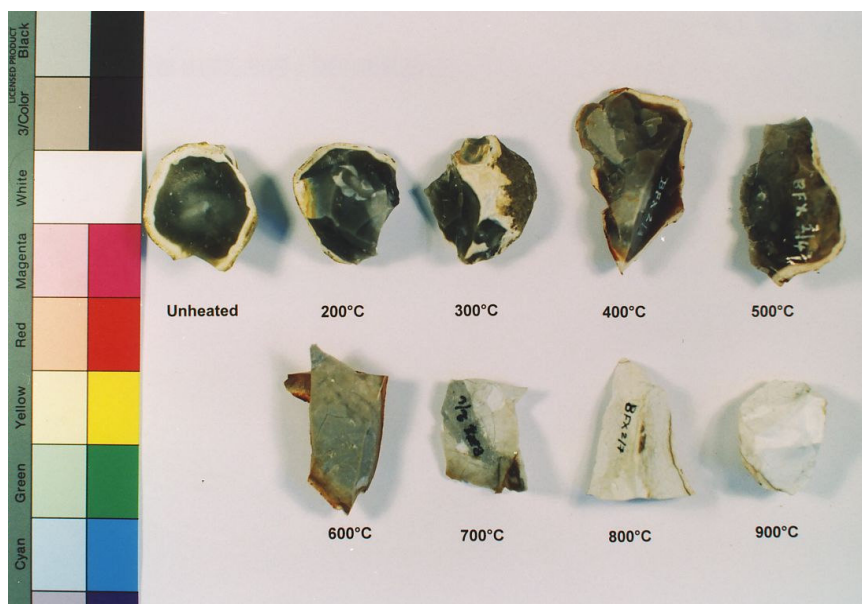


Рис. 8. Изменение структуры кремня под воздействием различных температур

В результате исследования образца «кремень № 316» была получена гистограмма, представленная на рис. 3. В данном образце также присутствует β -кварц, о чем свидетельствует линия 3,41, характеризующаяся наибольшей интенсивностью. С уменьшением межплоскостного расстояния значения интенсивности понижаются, а при 1,84 – интенсивность несколько возрастает до значения 0,25. Бежевый цвет образца говорит о том, что он подвергался нагреву до температуры порядка 650 °С. Практически аналогичная картина дифракции наблюдается для образца «кремень № 85» (рис. 4). В нем также присутствует β -кварц, о чем свидетельствует линия 3,43, и с уменьшением межплоскостного расстояния интенсивность убывает, но не равномерно, и при значении межплоскостного расстояния 1,84 интенсивность достигает 0,28. При этом, судя по цвету данного образца (рис. 5), его не нагревали выше 500 °С.

Таким образом, с помощью дифрактограмм проследить за изменениями, связанными с температурным воздействием (при температурах до 650 °С), сложно.

По результатам исследования образцов «кремень № 75», «кремень № 90» и «кремень № 77», (рис. 5–7), видно, что в них также присутствует β -кварц, о чем свидетельствуют линии 3,41 и 3,42. Однако, на полученных для них дифрактограммах наблюдается гораздо меньшее количество линий, что связано с минимальным тепловым воздействием на данные образцы.

Часть представленных образцов отличалась светлым цветом. Полученные для некоторых из них результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рис. 9–10. Как показали исследования в них присутствуют α -тридимит и β -кварц, о чем свидетельствует линии 3,44–3,59.

Для светлых камней характерна наиболее высокая интенсивность этих линий. Таким образом, чем выше нагрев, тем больше в образце кремня присутствует β -кварц.

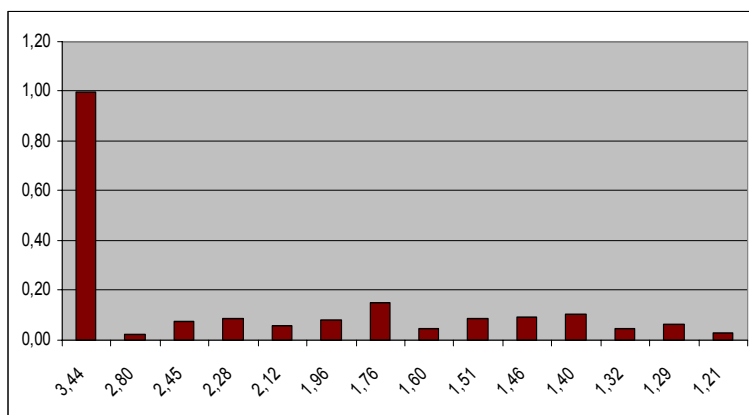


Рис. 9. Исследование образца «кремень еж 1-101 № 108»

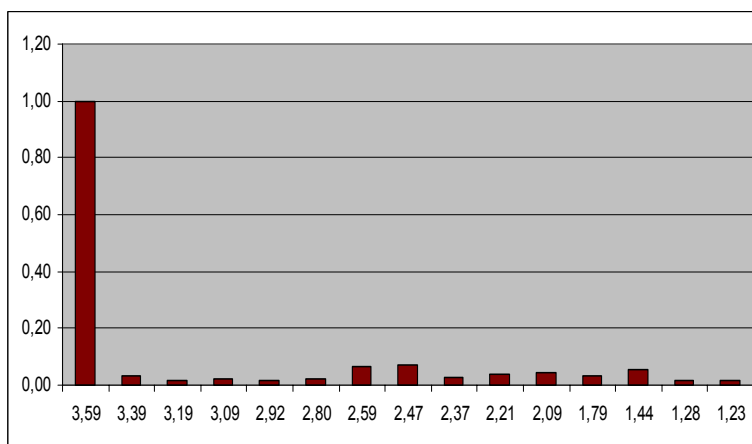


Рис. 10. Результаты исследования образца «кремень № 319»

Часть образцов, например «кремень пористый», результаты рентгеноструктурного анализа для которого представлены на рис. 11, нельзя отнести к кремневым материалам – это видно по значениям межплоскостного расстояния, не характерным для других образцов. Проведенные рентгенофлуоресцентные исследования показали, что в данном образце содержание кремния не превышает 10 %, при этом в нем содержится значительное количество кальция и порядка 2 % фосфора. Можно предположить, что данный образец относится к окаменелым костным останкам.

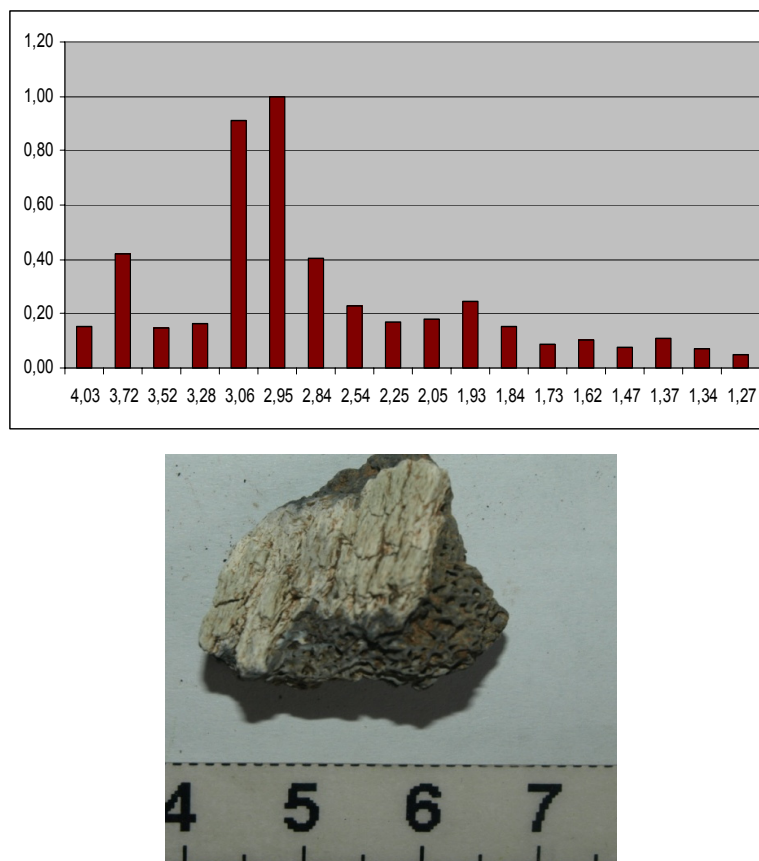


Рис. 11. Результаты исследования образца «Кремень пористый»

Результаты исследований показали, что дифференцировать кремнь различной степени температурной обработки от останков костей, которые по внешнему виду трудноотличимы от кремня, нагретого до температуры выше 600 °С, можно, анализируя получаемые дифрактограммы. При этом для большинства образцов кремневым материалов основные линии, характеризующиеся максимальной интенсивностью, находятся в диапазоне d от 4,0 до 3,0. Для светлых (претерпевших нагрев свыше 600 °С) камней характерна наиболее высокая интенсивность линий в диапазоне 3,35–3,45. Чем выше нагрев, тем больше в образце кремния присутствует β-кварц и по интенсивности линий в области d от 4,0 до 3,0, относительно линий для меньших межплоскостных расстояний, можно судить о степени термического повреждения образцов.

Литература

1. Росинская Е.Р. Рентгеноструктурный анализ в криминалистике и судебной экспертизе. Киев: НМК ВО, 1992. 220 с.
2. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
3. Мышляева Л.В. Аналитическая химия кремния. М.: Озон, 2012. 102 с.

4. Физика твердого тела: лабораторный практикум: в 2 т. / под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Т. 1: Методы получения твердых тел и исследования их структуры. М.: Высш. шк., 2001. 364 с.

5. Assessment of fire-damaged concrete and masonry structures: the application of petrography / Jeremy P Ingham // 11th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials. 2007.