

**Метод растровой электронной микроскопии при исследовании
артефактов из археологических объектов.
Примеры из практики работы коллектива
Института минералогии УрО РАН и перспективы использования метода**

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) – это прибор, позволяющий исследовать объекты микронного размера. В этом приборе исследуемая область облучается тонко сфокусированным электронным пучком, который обычно разворачивается в растр по поверхности образца, по принципу телевизионной развертки. При взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца возникают следующие типы сигналов: вторичные и отраженные электроны, оже-электроны, характеристическое и белое рентгеновское излучение и фотоны различных энергий. Эти сигналы используют для изучения многих характеристик объекта: состава, топографии поверхности и т.д. В РЭМ наибольший интерес представляют сигналы, полученные от отраженных и вторичных электронов, а также рентгеновское излучение.

Вторичная электронная эмиссия возникает вблизи области падения пучка, что позволяет получать изображения с высоким разрешением. Объемность изображения возникает за счет большой глубины резкости, а также эффекта отнения рельефа контраста. Проникающие вглубь материала электроны отражаются от ядер вещества, и чем больше диаметр ядер (и атомный номер элемента), тем большее количество электронов будет отражаться, давая информацию главным образом о плотности вещества.

Рентгеновское излучение возникает при торможении электронов в веществе (белое или шумовое, фоновое излучение) или же при переходах электронов из разных оболочек при возбуждении атомов. Анализ характеристического рентгеновского и фонового излучения дает информацию о качественном и количественном составе области диаметром в несколько микрон. Обычно РЭМ позволяет получать изображения с разрешением до 10 нм. РЭМ как правило снабжен энергодисперсионными (ЭДС) и/или одним или несколькими волновыми (ВДС) спектрометрами, которые будучи интегрированными с микроскопом позволяют получать данные о количественном составе от полированных объектов диаметром 5 мкм. Чувствительность и спектральное разрешение детекторов позволяет определять примеси в концентрациях порядка 0.1 % для ЭДС и 0.01 % – для ВДС. Результаты количественного анализа, полученные этим методом, обычно хорошо воспроизводятся. Современные ЭДС с тонким полимерным окном позволяют определять элементы тяжелее В, а ВДС – тяжелее Ве. Хотя в последнее время появляются детекторы, позволяющие определять элементы начиная от Li при условии высокого его содержания, что может использоваться только в узкоспециализированных исследованиях. В целом, современные детекторы позволяют получать состав большинства неорганических соединений – сульфидов, силикатов, оксидов и др.

Применительно к археологии основным ограничением является то, что обычно из части образца необходимо изготавливать специальные препараты. Для препаратов в зависимости от ценности объектов и целей исследования обычно требуются образцы размером от первых миллиметров до 1–2 см.

Существуют методические ограничения в области количественного анализа. Количественный анализ допустимо получать только от полированных образцов, от неполированных

образцов (сколов, порошков) получение количественного анализа некорректно. Это связано с искажением области возбуждения, а также неравномерном распространении рентгеновского излучения. Минимальный размер объектов от которых можно получать количественный анализ составляет около 2–7 мкм и зависит от параметров тока, а также от состава и конфигурации самого объекта исследований [Гоулдстейн и др., 1984].

При исследовании РЭМ получается важная информация о поверхности, составе, структурных особенностях образцов.

Исследования на РЭМ давно успешно применяют в минералогии, экологии, биологии, металлургии, материаловедении, электронике, криминалистике и т.д. В мировой археологии РЭМ давно является рутинным методом исследования. В журнале *Archaeometry* около половины публикаций содержит результаты исследования методом РЭМ различных археологических находок – руд, шлаков, металлов, патинированного слоя, керамики, стекла, строительного камня, пигмента и т.п. Использование метода зачастую отражено в ключевых словах или даже в заголовках статей. В российской археологической литературе уровень использования РЭМ и других инструментальных методов намного ниже. Одной из причин является недостаточные знания о возможностях метода со стороны археологов, а также слабые связи между авторами раскопок и музейными хранителями с лабораториями, проводящими инструментальные методы анализа.

Сотрудники Института минералогии УрО РАН (г. Миасс) сотрудничают с различными коллективами археологов с начала 1990-х гг. Использование метода РЭМ позволило сделать ряд открытий, отраженных в публикациях.

Методом РЭМ проанализирован металл, исследованы некоторые детали его структуры. Так, при исследовании золота из Гонур-Депе (Туркмения) выявлена кайма обогащения золотом за счет выноса серебра и меди [Юминов, Дубова, 2014].

Исследования, сочетающие в себе методы рентгенофазового анализа и РЭМ позволили определить состав обломки («штукатурки») жилых помещений острова Веры (оз. Тургояк, Челябинская область) [Юминов и др., 2015].

Также есть примеры исследования бронз на предмет выявления однородности распределения легирующих компонентов в бронзах, характера распространения коррозии и диагностики новообразованных фаз, которые образуются при коррозии бронз. Так, при исследовании патинированных оловянных бронз было показано обогащение оловом внешней каймы за счет формирования касситерита [Зайкова, 2000].

Исследования, в основе которых лежал анализ на РЭМ, микровключений платиноидов в золотых изделиях, позволил определить, что золото в изделиях Филипповского кургана было добыто на территории Южного Урала [Зайков и др., 2012], и показано, что металл был расплавлен, а минералы платиноидов преобразовывались [Зайков и др., 2015]. Проводятся работы по систематизации микровключений платиноидов, созданию баз данных минералов-элементов платиновой группы из современных россыпей, а также эксперименты по поведению платиноидов в золотом и медном расплавах.

Исследование на РЭМ красящего пигмента из городища Гонур-Депе позволило определить, что пигмент – железистая охра. Также было доказано, что при его подготовке были использованы бронзовые инструменты [Юминов, Романенко, 2014].

Широко применение метода РЭМ в области исследования древней металлургии. Были проанализированы шлаки более чем из десяти поселений и могильников. В шлаках исследованы состав расплавленных капель металла, остаточного сульфидного расплава, новообразованных минералов, силикатного стекла, а также реликтовых минералов. По результатам исследования было определено, что в бронзовом веке уральскими палеометаллургами использовались

медные руды из двух главных типов месторождений: кобальт-медноколчеданных, связанных с гипербазитами зон глубинных разломов, и колчеданных залежей. Это фиксируется по микровключениям хромитов, халькозина и ковеллина в рудах. На поселениях Зауральского металлургического центра выявлены шлаки с оловосодержащими микровключениями, что указывает на производство оловянной бронзы. Выявление оловосодержащих шлаков свидетельствует о местном металлургическом переделе оловянных руд. Источником сырья, по имеющимся данным, являлись рудники Казахстана [Анкушев, 2014]. Железистые минералы, определенные методом РЭМ, являлись доказательством для диагностики шлака как железного в металлургическом центре позднего бронзового века [Варфоломеев и др., 2016]. РЭМ применяется также для характеристики минералов руд древних рудников [Анкушев и др., 2016].

В дальнейшем в коллективе Института Минералогии УрО РАН при сотрудничестве с коллективами археологов будет продолжаться работа по исследованию археологических артефактов различными инструментальными методами, в том числе и РЭМ. Будет происходить, главным образом, накопление фактического материала в виде определения состава и структуры различных технологических продуктов. Основным результатом будет выяснение источников поступающего сырья, их количества и выяснение некоторых особенностей древних технологий.

РЭМ в дальнейшем может активно применяться для исследования состава и строения других видов минерального сырья – ювелирно-поделочного, строительного камня, каменных орудий труда, связующего раствора, глины, песка, а также технологических продуктов – керамики, стекла, эмалей. Систематическое исследование составов камня, определение петрографических особенностей, минералов-индикаторов и сопоставление с данными региональной минералогии и геологии, поможет определить место добычи камня. Особенности состава кристаллической и аморфной фаз в керамике, стекле и эмалях может определить некоторые особенности изготовления этих материалов, в частности, добавку примесей (плавней, отощающих добавок), а также температуру плавления.

Благодаря высокому пространственному разрешению РЭМ крайне важен при исследованиях с привлечением специалиста-трассолога хорошо сохранившихся поверхностей артефактов – изделий из металла, керамики, каменных изделий, костей и др. Сколы, трещины и царапины на костях, камнях позволят сказать об особенностях их обработки и использовании. Также можно обнаружить следы металла на абразивных материалах, следы рудных минералов на ступках и пестиках, жерновах.

Для расширения и углубления знаний о материальном наследии древних культур необходимо расширение использования РЭМ в практике археологических исследований. Это даст новую информацию о составе, строении вещества, некоторых технологических особенностях производства и характере эксплуатации изделий. Необходимо исследовать на РЭМ как новые находки, так и пересматривать материалы старых коллекций. Только систематическое и рутинное использование РЭМ и других инструментальных методов способно привести к новым открытиям.

Литература

Анкушев М.Н. Древние металлургические шлаки Урала // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 114–118.

Юминов А.М., Романенко М.Е. Красно-коричневая краска ГонурДепе (Туркменистан) // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 38–41.

Юминов А.М., Дубова Н.А. Результаты микронзондового анализа золотых изделий из Гонур Депе // Труды Маргианской археологической экспедиции. Т. 4. Исследование Гонур Депе в 2011–2013 гг. / В.И. Сариниди (гл. ред.), П.М. Кожин, М.Ф. Косарев, Н.А. Дубова. М.: Старый сад, 2014. С. 197–203.

Зайков В.В., Таиров А.Д., Зайкова Е.В., Котляров В.А., Яблонский Л.Т. Благородные металлы в рудах и древних золотых изделиях Южного Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. 232 с.

Зайкова Е.В. Геохимические типы меди и бронз в металлических изделиях поселения Синташта // Археологический источник и моделирование древних технологий. Тр. Музея-заповедника Аркаим. Челябинск: 2000. С. 104–111.

Варфоломеев В.В., Анкушев М.Н., Блинов И.А. Металлургические шлаки из поселения Кент (к проблеме начала получения железа на территории Казахстана) // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Социально-гуманитарные науки, 2016. Т. 16. № 2. С. 6–12.

Зайков В.В., Дашковский П.К., Зайкова Е.В., Котляров В.А., Юминов А.М., Блинов И.А. Микровключения платиноидов в древних золотых изделиях: распространение, состав, преобразования // Минералогия, 2015. № 2. С. 38–57.

Анкушев М.Н., Юминов А.М., Зайков В.В., Котляров В.А., Блинов И.А. Старинные медные рудники Никольского рудного поля (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2016. От минералогенеза к месторождениям. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. С. 96–101.

Юминов А.М., Блинов И.А., Хворов П.В., Зенович Е.Д. Минеральный состав корок и налетов в мегалитах острова Веры (Южный Урал) // Геоархеология и археологическая минералогия-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 66–72.

Гоулдстейн Дж., Ньюберри Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.