

На практике мы убедились, что использование коленчатого стержня с грузом в качестве сверлильного инструмента значительно продуктивнее, чем сверление буром с перекладной. Подтвердились некоторые положения других экспериментаторов. Так, действительно, костяные сверла стачиваются очень быстро, особенно при обработке твердых пород камня, а надрезы на сверлах способствуют задержке в них абразива. Ускоряет операцию по изготовлению отверстия и техника пикетажа при остаточной толщине 1–1.5 мм.

Трудозатраты оказались значительными, но если брать во внимание тот факт, что сверление осуществлялось одним человеком, затраченное время не очень большое. Для ускорения процесса сверления необходимо попеременно работать несколькими экспериментаторами. В дальнейшем планируется изучить процесс сверления нефрита уже медной трубой.

## Литература

*Деревянко А.П., Тан Чун, Комиссаров С.А. Цзи Пин.* Разный цвет нефрита // Наука из первых рук, 2019. № 2. С. 52–69.

*Зоткина Л.В.* Приемы обработки нефрита: результаты экспериментально-трасологического исследования забайкальского сырья // Вестн. НГУ. Серия: История, филология. 2018. Т. 17. № 3: Археология и этнография. С. 22–31.

*Канаука Н.В.* Эксперименты по изготовлению отверстий большого диаметра // Л Урало-Поволжская археологическая конференция студентов и молодых ученых: Мат. Всерос. (с междунар. участием) конфер. Самара: Самарский университет, 2018. С. 43–46.

*Костов Р.И.* Нефрит Евразии: археоминералогия нефрита и «нефритовые культуры» // Геоархеология и археологическая минералогия-2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 11–14.

*Семенов С.А.* Развитие техники в каменном веке. Л.: Наука, 1968. 362 с.

*Серииков Ю.Б.* К вопросу о технике изготовления отверстий большого диаметра в каменных изделиях неолита-бронзы Урала // Поволжская археология, 2018. № 1. С. 56–72.

*Уваров А.С.* Археология России. Каменный период. В 2 т. Т. 1. М.: Синодальная тип., 1881. 490 с.

Как египтяне сверлили гранит – реконструкция [Электронный ресурс] // youtube.com [сайт]. – URL: (<https://www.youtube.com/watch?v=g305wqCdPRs>) (дата обращения: 05.05.2019).

***М.П. Пискарева<sup>1</sup>, А.Д. Рянская<sup>2</sup>, Т.Я. Гуляева<sup>2</sup>, Д.В. Киселева<sup>1</sup>, С.Е. Пантелеева<sup>3</sup>***

*<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург*

*<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, [tosenka2008@gmail.com](mailto:tosenka2008@gmail.com)*

*<sup>3</sup>Институт истории и археологии УрО РАН, г. Екатеринбург*

## **Рентгенофазовый анализ на основе полнопрофильного метода Ритвельда при исследовании минерального состава фрагментов археологической керамики**

Керамические изделия и их фрагменты, изготовленные из глиняного сырья с различными добавками, являются одними из наиболее распространенных археологических находок. Минеральный состав керамики, температура и окислительно-восстановительная (ОВ) атмосфера обжига при их изготовлении могут дать ценную информацию о достигнутом технологическом уровне гончарного мастерства древнего общества. Получить оценки температуры обжига можно путем идентификации специфических минеральных фаз, например, первичных (минералов, присутствующих в исходном глиняном сырье и не подвергающихся каким-либо изменениям в процессе обжига), новообразованных (кристаллических фаз, образующихся при обжиге), а также вторичных (фаз, образующихся в процессах захо-

ронения обожженной керамики) [Cultrone et al., 2001]. Для этих целей широко применяется рентгенофазовый анализ.

Метод полнопрофильного анализа для уточнения кристаллических структур по порошковым дифракционным данным, не требующий хорошего разрешения дифракционных пиков, был первоначально развит Г. Ритвельдом для нейтронографии и состоит в подгонке наблюдаемых интенсивностей с помощью уточняемых структурных и профильных параметров [Rietveld, 1967]. В наиболее широко используемых программах для описания профилей, как правило, используются аналитические функции (функция Войта или Пирсона типа VII). Применение этих функций позволяет проводить уточнение параметров кристаллической структуры и формы дифракционных пиков для конкретной рентгенограммы. Последние могут далее использоваться для определения параметров реальной структуры. Количественный фазовый анализ методом Ритвельда на сегодняшний день является наиболее точным и простым в использовании методом, не требующим стандартных образцов. Его проведение требует наличия специального программного обеспечения, позволяющего автоматизировать большую часть операций. Для реализации метода Ритвельда разработано множество программных продуктов, таких как SiroQuant, FullProf, GSAS, Quanto, BGMN. Наиболее перспективным и удобным в использовании, на наш взгляд, является программный комплекс SiroQuant (Sietronics Pty Limited, Canberra, Australia) [Taylor, 2004]. Программа использует собственную базу данных порядка 1500 кристаллических структур – их геохимический состав, параметры элементарной ячейки, пространственная группа и др. Критерием правильности результатов полнопрофильного анализа служит соответствие элементного состава проб, рассчитанного по их фазовому и элементному составу, определенному независимым методом (РФА, ИСП АЭС, ИСП МС и др.) [Bish, Plotze, 2011]. Количественный рентгенофазовый анализ дифрактограмм, реализованный в программном комплексе SiroQuant, с использованием встроенной базы данных позволяет производить пересчет содержаний минералов в оксиды для сопоставления с данными по элементному составу, полученными независимыми методами анализа. Сочетание методов рентгеновской дифракции и рентгеновской флуоресценции позволяет получать достоверные результаты, а также учитывать малые содержания фаз в образце, что в значительной степени улучшает результаты количественного фазового анализа.

Целью работы является разработка методики комплексного анализа образцов керамики бронзового века с дальнейшим использованием результатов для определения температуры и окислительно-восстановительной атмосферы ее обжига.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

- проведение качественного рентгенофазового анализа дифрактограмм образцов, их регистрация и расшифровка;
- отработка методики полнопрофильного анализа с использованием программы SiroQuant, количественный анализ фазового состава керамики;
- сопоставление результатов полнопрофильного рентгенофазового анализа смесей с данными рентгенофлуоресцентного метода;
- интерпретация полученных результатов и определение температуры и атмосферы обжига керамики.

Данная работа продолжает исследование, начатое в 2018 г. [Киселева и др., 2018]. Объем исследованной выборки образцов был расширен до 33 фрагментов керамики синташтинского типа из коллекции укрепленного поселения Каменный Амбар (Южный Урал) [Корякова и др., 2011]. Для изученных образцов ранее было проведено исследование элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), а также определены потери при прокаливании [Дубовцева и др., 2016].

Перед анализом проводилось ручное измельчение проб в яшмовых ступках. Масса порошка для приготовления пробы составила 2 г. В кювету помещалась проба выше уровня краев. Затем с помощью предметного стекла излишки порошка срезались. Образцы имели диаметр 25 мм, толщину – не более 2.5 мм. Прижимая стекло к кювете, пробу не уплотняли, чтобы избежать образования предпочтительной ориентации кристаллитов. Для совмещения поверхности образца с плоскостью фокусировки рентгеновской трубки кювета с образцом закреплялась в держателе.

Дифрактограммы получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000. Условия проведения – фильтрованное медное излучение в диапазоне брэгговских углов  $2\Theta$  3–70°, скорость съемки 1°/мин, напряжение 40 кВ, ток 30 мА. Идентификация линий рентгеновского спектра выполнялась путём автоматического сравнения экспериментальных дифрактограмм с дифрактограммами индивидуальных соединений из базы данных Powder Diffraction File-2 с последующей ручной выборкой в соответствии с методикой [МИ №88-16360-119-01.00076-2011]. Количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ проведен с помощью программного комплекса SiroQuant (Sietronics, Австралия) в соответствии с работой [Рянская и др., 2015]. Уточнение экспериментальной и теоретической дифрактограмм проводилось до достижения минимума с отсутствием значимых изменений фактора достоверности  $\chi^2$  (оптимальное значение 1–3) и незначительных различий на разностной кривой. Сравнение параметров элементарной ячейки фаз показало их малые различия и близость значений известным из литературы. Это свидетельствует об адекватности расчетной процедуры.

В составе исследованных керамик можно выделить компоненты, соответствующие исходному сырью: кварцевый песок (11.3–48.5 %), слюда (мусковит 4.7–18.7 %), хлорит (1.8–27.8 %), калий-полевоый шпат (микроклин 1.4–16.4 %), плагиоклаз (альбит 5.5–23.2 %), тремолит (12–18.1 %). Пирит (0.2–4.7 %) и рутил (0.6–3.1 %) могут быть примесями в исходном сырье. Доломит (1.3–4.3 %) и кальцит (0.8–27.1 %) могут присутствовать как в сырье для формовки, так и входить в состав добавок-отошителей (раковины и шамот с примесью раковины). Тальк также является основным компонентом добавок и характеризуется большими содержаниями в исследованных пробах (11–61.3 %). Гематит (2.4–8.3 %) и гетит (1.8–3.1 %) могут как находиться в исходном сырье, так и являться новообразованными в процессе обжига минералами. Также в ряде проб в качестве примесных компонентов обнаружены биотит, сидерит, магнетит.

Результаты рентгенофазового анализа были пересчитаны на оксиды породообразующих элементов и сопоставлены с данными проведенного ранее рентгенофлуоресцентного анализа этих же проб [Дубовцева и др., 2016]. Результаты графического сопоставления приведены на рисунке.

Из рисунка видно, что в целом, результаты РФА и РСА удовлетворительно согласуются друг с другом. Для большинства оксидов расхождение результатов между двумя методами анализа находятся в пределах погрешности рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа по оксиду железа, в основном, оказываются заниженными по сравнению с результатами РФА. Возможно, это связано с тем, что железосодержащие минералы плохо кристаллизованы, полуаморфны и их содержания в образцах на уровне 5 % не дают возможности их обнаружения. Определение становится возможным при содержании железосодержащих минералов на уровне 10 %. Кроме того, отмечено, что пробы, где присутствуют железосодержащие минералы (гетит, гематит, пирит), обладают значительно худшим качеством дифрактограмм – на фоне сильного шумового сигнала становится невозможным определение небольших количеств железосодержащих фаз.

Заметные отклонения от результатов рентгенофлуоресцентного анализа отмечены также для  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ , одновременно входящих в состав нескольких фаз. Так, оксид

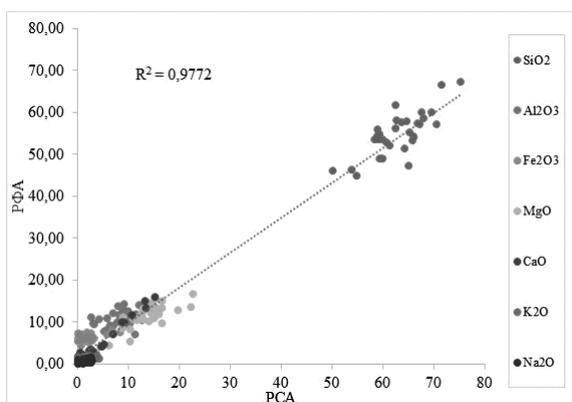


Рис. Сравнение результатов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов по содержанию основных оксидов.

алюминия входит в такие минералы как альбит, хлорит, мусковит, микроклин. Оксид кремния входит в состав талька, кварца, тремолита, биотита, микроклина, мусковита и хлорита. Причиной данных отклонений может являться несоответствие используемых в программе SiroQuant химических формул фаз для пересчета на оксиды реальным химическим формулам минералов. Реальные химические формулы минералов могут отличаться от теоретических вследствие того, что в структуру реального минерала могут входить различные микропримеси или из-за изоморфного замещения некоторых элементов в минерале. Оксид кальция, наоборот, входит в состав только одного минерала (кальцит). Поэтому результаты РФА и РСА по содержанию CaO хорошо согласуются между собой.

Выводы о температуре обжига и ОВ атмосфере сделаны на основании наличия/отсутствия характерных для высоко- и низкотемпературного обжига минеральных фаз [Киселева и др., 2018]. По наличию хлорита, кальцита, мусковита и отсутствию новообразованных высокотемпературных фаз можно сделать вывод о довольно низкой температуре обжига (для ряда образцов не превышающей 650 °С, а для некоторых – находящейся в диапазоне 650–800 °С). Следует, однако, отметить, что интервал температуры обжига для двух образцов (24 и 31) не может быть установлен, так как в них не обнаружены ни мусковит, ни кальцит, по наличию которых предполагается температура обжига не более 800 °С, ни хлорит, по которому определялся нижний предел температуры обжига – 650 °С. Для них можно предположить более высокую температуру обжига (более 800 °С). Для 12 образцов установлена восстановительная атмосфера (наличие пирита, сидерита), для пяти – окислительная, о чем свидетельствует наличие окисленных соединений железа (гематита и гетита). В 16 образцах не удалось сделать однозначный вывод об окислительно-восстановительной атмосфере обжига, поскольку в них присутствовали минералы железа в двух степенях окисления (+2 и +3) одновременно.

Таким образом, минеральный состав 33 фрагментов керамики синташтинского типа из укрепленного поселения Каменный Амбар (Южный Урал) определен по результатам рентгенофазового анализа на основе полнопрофильного метода Ритвельда. По наличию хлорита, кальцита, мусковита и отсутствию новообразованных высокотемпературных фаз можно сделать вывод о довольно низкой температуре обжига (для ряда образцов не превышающей 650 °С, а для некоторых – находящейся в диапазоне 650–800 °С). Для большей части образцов установлено, что атмосфера в процессе отжига была преимущественно восстановительная, для пяти фрагментов керамик – окислительная, для половины исследованных образцов ОВ атмосферу обжига установить не удалось.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №16-18-10332 (сбор, подготовка образцов керамики и интерпретация результатов – Пантелеева С.Е.); рентгенофазовый анализ выполнен в ЦКП «Геоаналитик» (Пискарева М.П., Рянская А.Д., Гуляева Т.Я.) в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.*

## Литература

*Дубовцева Е.Н., Киселева Д.В., Пантелеева С.Е.* Технологическое исследование керамики синташтинского типа из поселения Каменный Амбар // Уральский исторический вестник, 2016. № 4 (53). С. 99–110.

*Киселева Д.В., Рянская А.Д., Гуляева Т.Я., Карпова С.В., Пантелеева С.Е.* Рентгенофазовый анализ керамики из поселения бронзового века Каменный Амбар // Уральская минералогическая школа, 2018. № 24. С. 80–84.

*Корякова Л.Н., Краузе Р., Епимахов А.В., Шаранова С.В., Пантелеева С.Е., Берсенева Н.А., Форнасье Й., Кайзер Е., Молчанов И.В., Чечушков И.В.* Археологическое исследование укрепленного поселения Каменный Амбар (Ольгино) // Археология, этнография и антропология Евразии, 2011. № 4 (48). С. 61–74.

МИ №88-16360-119-01.00076-2011. Горные породы и минералы. Идентификация фазового состава с использованием дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu». Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 9 с.

*Рянская А.Д., Щапова Ю.В., Гуляева Т.Я., Галахова О.Л., Петрищева В.Г., Горбунова Н.П., Татаринова Л.А.* Полнопрофильный рентгенодифракционный анализ фазово-минерального состава пород-коллекторов нефти и газа с использованием программы SiroQuant (на примере искусственных смесей) // Ежегодник-2014. Тр. ИГГ УрО РАН, 2015. № 162. С. 267–275.

*Bish D.L., Plotze M.* X-ray powder diffraction with emphasis on qualitative and quantitative analysis in industrial mineralogy // EMU notes in mineralogy. Vol. 9. Advances in the characterization of industrial minerals. Ed. by G. E. Christidis. L.: EMU and MSGB, 2011. P. 35–76.

*Cultrone G., Rodríguez-Navarro C., Sebastián E., Cazalla O., de la Torre M.J.* Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing // Eur. J. Mineral, 2001. № 13. P. 621–634.

*Rietveld H.M.* Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // Acta Cryst., 1967. Vol. 22. P. 151–152.

*Taylor J.C.* Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications. Canberra: Sietronics Pty Limited, 2004.