

*Гребенникова А.Д., адъюнкт,  
Артамонова Е.В., канд. техн. наук, доц.,  
Бельшина Ю.Н., канд. техн. наук, доц.  
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.*

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОКАМЕНЕЛЫХ КОСТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКСПЕРТНЫХ ЦЕЛЕЙ

pab13@mail.ru

*В статье проведен анализ каменных образцов методами рентгенофлуоресцентного анализа и CHNS-анализ. Проведенный элементный анализ показал, что рассмотренные в работе образцы имеют различную природу. Одни из них относятся к кремню, подвергнутому различной степени термическому воздействию, а другие можно отнести к окаменелым костным остаткам, которые по внешнему виду трудноотличимы от кремня, нагретого до температуры выше 600 °С. Для костных остатков различие в содержании ряда элементов позволяет говорить о степени термического воздействия на них.*

**Ключевые слова:** *природные каменные материалы, рентгенофлуоресцентный анализ, термическое повреждение, chns-анализ.*

Природные каменные материалы, входящие в состав сложных композиционных материалов, например в качестве наполнителей бетонов, или же сами по себе часто становятся объектами экспертных исследований. В литературе встречаются как отечественные, так и зарубежные методики исследования данных материалов, позволяющие оценить степень нагрева конструкций при проведении пожарно-технических экспертиз или по природе наполнителя определить качество искусственных каменных материалов. При определении температурно-временных характеристик нагрева природных материалов в первую очередь встает вопрос об их природе, поскольку этим в первую очередь определяется эффективность проводимого исследования.

Классическая криминалистика подразделяет экспертные задачи на диагностические и идентификационные. Первые связаны с отождествлением объектов по их отображениям, вторые связаны с определением их групповой, видовой и типовой принадлежности. Решение идентификационных задач направлено на отождествление конкретного образца и установление индивидуально-определенного источника его происхождения, по отношению к природным каменным материалам это подразумевает подробный анализ химического состава и сравнение его с конкретными аналогами. Эти задачи априори относятся к наиболее сложным и требуют обоснованного выбора, как методов исследования, так и способов обработки экспериментальной информации. Выбор метода проведения анализа должен основываться на его информативность и трудоемкость. Необходимо учитывать длительность и стоимость исследования, кроме того, значительное внимание в последнее время уделяется возможности проведения анализа в полевых условиях и с минимальной пробоподготовкой.

Иногда экспертам приходится сталкиваться с нестандартными задачами, например, в данном исследовании в качестве объектов были рассмотрены фрагменты кремнёвых остатков орудий каменного века работы Деснинской археологической экспедиции ИИМК. На правом берегу реки Десны, в районе села Пушкари, 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. Значимость такого исследования определялась необходимостью установления природы различных каменных остатков обнаруживаемых в древних очагах для изучения быта древних людей. Исследованные образцы представлены на рисунке 1, здесь же представлены обозначения присвоенные им археологами проводившими раскопки.

Для определения природы представленных образцов в работе использовали два аналитических метода: рентгенофлуоресцентный анализ и CHNS-анализ. Выбранные методы анализа уже давно хорошо зарекомендовали себя для решения экспертных, в том числе идентификационных, задач [2,4].

Рентгенофлуоресцентный анализ представленных для исследования образцов проводили на спектрометре NITONXL3. Данный анализатор предназначен для снятия измерений с проб различного вида материалов. Анализ проводился в режиме «Руда», время - 30 сек. Проводилось по пять параллельных определений каждого из образцов.

Перед исследователями ставилась задача выяснения природы образцов, а также установления их тождественности, с учетом степени

термического поражения. Для анализа небольшие фрагменты каменных материалов измельчались. Применяемый в работе прибор рентгенофлуоресцентного анализа позволяет снимать спектр без необходимости разрушения образцов,

непосредственно с поверхности, однако для исключения влияния на результаты морфологических особенностей их поверхности, было решено провести процедуру по измельчению образцов.



Рис. 1. Образцы исследования

Полученный результат показал, что образцы 1-7 относятся к другому типу природных материалов, чем образцы 8 и 9. Для всех них основным элементом является кремний, что подтверждает их отношение к кремню. Надо заметить, что состав данных материалов весьма схож. По цвету образцов изначально можно определить, что они подвергались разной степени термического воздействия. Из литературных источников известно [1,3], что при увеличении температуры нагрева данного материала происходит изменение его цвета от черного до практически белого. Однако методом рентгенофлуоресцентного анализа обнаружить заметные отличия в составе кремня разного цвета не удалось.

Другая картина наблюдается для образцов 8 и 9. Проведенный анализ показал, что основным элементом в их составе является кальций, причем разница в его содержании незначительна. Кроме того в них фиксировались цинк, железо, марганец, титан и некоторые другие элементы. Полученные данные об элементном составе образцов 8 и 9 (в ppm) приведены в таблице 1. Такой состав материала позволяет сделать вывод о том, что образцы 8 и 9 относятся к окаменелым костным остаткам. В пользу этой версии говорит и пористая структура данных образцов. Можно предположить, что они, как и исследуемые в работе образцы кремня, подвергались термическому воздействию.

Таблица 1

## Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов 8 и 9

Образец 8	Sr	Zn	Fe	Mn	Ti
	0,03	0,07	0,06	0,03	0,05
Образец 9	Sr	Zn	Fe	Mn	Ti
	0,04	0,08	0,10	0,07	0,09

О степени термического воздействия на данные образцы можно судить по их цвету - первый наиболее светлый, второй – темный (практически черный).

Основными элементами, которые входят в состав представленных образцов, явились Fe, Mn, Ti. Как видно в образце 9 содержание данных элементов несколько выше. Таким образом, по содержанию элементов можно выделить образцы, которые в большей степени были подвергнуты термическому воздействию.

Проведенный анализ показал, что метод рентгенофлуоресцентного анализа позволяет определить природу материала, но для оценки степени термического повреждения он малоэффективен.

На втором этапе работы был проведен CHNS-анализ образцов на универсальном элементном анализаторе CHNS-O vario micro cube. Все они характеризовались наличием в составе углерода и водорода. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Как видно из полученных результатов образцы 8 и 9 отличаются повышенным содержанием углерода, причем в образце 9 его больше. Содержание углерода в образцах 1-7 незначи-

тельно и каких-либо явных закономерностей между его количеством и степенью термического воздействия на материал не наблюдается. Для наглядности результаты представлены в виде гистограммы, где образцы расположены в соответствии с увеличением температуры нагрева, оцененной по их окраске.

Таблица 2

## Результаты CHNS- анализа образцов

№ образца	C%	H%
1	1,26	0,378
	1,67	0,487
2	1,67	0,477
	1,94	0,541
3	1,77	0,465
	1,91	0,517
4	1,58	0,467
	1,47	0,429
5	1,66	0,487
	1,45	0,424
6	1,45	0,402
	1,56	0,420
8	8,43	0,873
	9,31	0,930
9	10,01	0,994
	10,47	1,074

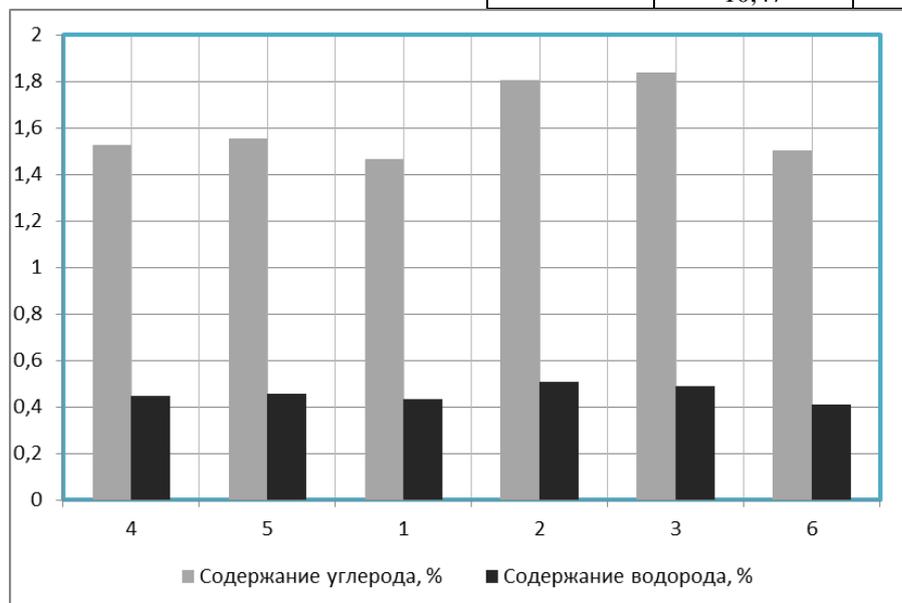


Рис. 3. Результаты CHNS-анализа образцов 1-6

Таким образом, проведенный элементный анализ показал, что рассмотренные в работе образцы имеют различную природу. Одни из них относятся к кремню, подвергнутому различной степени термического воздействия, а другие можно отнести к окаменелым костным остаткам,

которые по внешнему виду трудноотличимы от кремния, нагретого до температуры свыше 600 °С. Для костных остатков различие в содержании ряда элементов позволяет говорить о степени термического воздействия на них.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мышляева Л.В. Аналитическая химия кремния. М.: Озон, 2012. 102 с.
2. Хохлова А.Ф. Физика твердого тела: лабораторный практикум: в 2 т. Т. 1: Методы получения твердых тел и исследования их структуры. М.: Высш. шк., 2001. 364 с.
3. Ingham Jeremy P Assessment of fire-damaged concrete and masonry structures: the application of petrography 11th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials 5–9 June 2007, Porto, Portugal.
4. Москвин Л.Н. Аналитическая химия. В 3 т. Т.1. Методы идентификации и определения веществ М.: Издательский центр «Академия», 2008.- 567 с