

К вопросу о механизме возникновения и трансформации выцветов на экспонатах коллекции Джульсруда.

Ю.А.Лебедев, МГТУ им. Н.Э.Баумана

Коллекция скульптур, собранная Вольдемаром Джульсрудом и хранящаяся в мексиканском городе Акамбаро, является предметом активной междисциплинарной полемики историков, археологов, искусствоведов и представителей других областей знания в Интернете («Яндекс» дает ссылку на более чем 1500 страниц сайтов, где обсуждается эта тема, а англоязычный «Googl» находит более 2600 страниц по имени Waldemar Julsrud).

Предмет полемики – подлинность коллекции, поскольку она содержит экспонаты, изображающие различные виды динозавров и композиции, в которых люди взаимодействуют с динозаврами.

Однако серьезных естественно-научных аргументов в поддержку версии о фальсификации до сих пор предъявлено не было – оценки делались и делаются на основании «несопоставимости» предметов коллекции известным историкам и археологам артефактам этого района мезоамерики, причем подавляющее большинство специалистов, участвующих в дискуссии, никогда не имело дела непосредственно с предметами коллекции.

Тем более значимой и интересной является информация экспедиции А.Склярора и А.Жукова, появившаяся в результате изучения коллекции на месте (в музее Вольдемара Джульсруда в Акамбаро 15 – 27 марта 2009 г. [1], [2]) и последующего исследования некоторых из привезенных образцов методами полуколичественного электронно-зондового анализа с помощью ЭДС и по рентгеновской порошкограмме в лаборатории Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана РАН [3]. Метод электронно-зондового анализа является одной из разновидностей рентгено-флуоресцентного анализа и характеризуется особым способом возбуждения флуоресцентного излучения с помощью пучка электронов. Преимущества использования данного метода автор исследования характеризует так: «В данном контексте важно, что локальность метода электронного зонда весьма высока и как минимум на порядок-два выше, чем при возбуждении рентгеновскими лучами (даже у лучших на настоящее время приборов с рентгеновской капиллярной оптикой диаметр пятна на мишени больше 5 мкм)» [4].

Одним из подвергнутых анализу образцов является фигурка неизвестного животного (рис.1). Исследователь описывает его так: «Общий вид керамической фигурки (длина 18 см). На левой лапке, шее и голове видны белые выцветы» [3].



Рисунок 1. Общий вид керамической фигурки из музея Вольдемара Джульсруда.

В результате работы был сделан вывод: «Белые выцветы на поверхности керамических изделий представлены гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » [3]. Этот вывод обоснован комплексностью анализа – в дополнение к флуоресценции исследовалась и кристаллическая структура, поскольку «в данном случае, если опираться только на наличие в составе минерала серы и кальция (+ кислород и, возможно, легкие элементы: H, N, B, Li, C), то возможны 8 минералов (ангидрит, бассанит, баженовит, гипс, ханнебахит, оршаллит, рапидкрикит и витимит)» [4].

Автор работы [3] избегает обсуждения вопросов механизма и кинетики образования идентифицированного им минерала, однако представленная в работе информация по морфологии исследованных участков поверхности позволяет, как кажется, высказать обоснованные соображения об этом механизме, свидетельствующем об их естественном происхождении и, тем самым, аргументировать археологическую подлинность всей коллекции.

Обратимся к результатам анализа. Вот изображение участка выцвета во вторичных электронах (рис. 2):

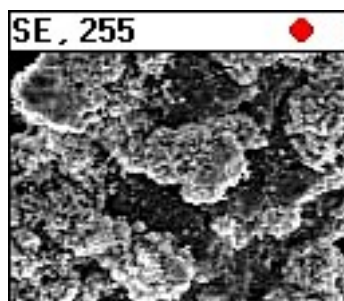


Рисунок 2. Изображение участка выцвета во вторичных электронах.

А вот изображения этого же участка в линии Ka для кальция (рис. 3) и для серы (рис.4):

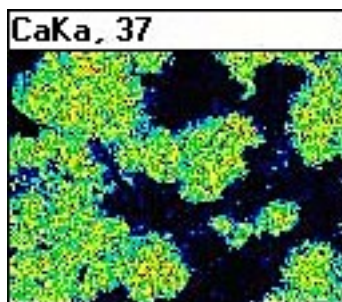


Рисунок 3. Изображение участка выцвета в линии Ka для кальция.

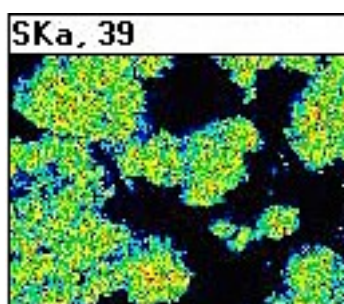


Рисунок 4. Изображение участка выцвета в линии Ka для серы.

Как видно из сравнения рис. 3 и 4 области расположения кальция и серы (зелено-желтые участки) практически совпадают. И это согласуется со сделанным в работе [3] выводом – указанные области заняты кристаллами гипса – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К сожалению, технические особенности проведения анализа не позволили определить кислород (как сообщил автор исследования, «в данной работе я использовал детектор с относительно толстым бериллиевым окном (8 мкм) и только поэтому на спектре отсутствуют (из-за поглощения в окне) линии с более низкой энергией, чем K-серия фтора» [4]). Это, однако, ни в коей мере не подвергает сомнению главный вывод о минералогическом составе исследованного выцвета.

Дополнительным подтверждением сделанного вывода является и морфология структуры на рис. 1 – на нем указанные области имеют четко и однозначно связанные границы расположения.

Представляет интерес темная область на рис. 3. и 4. – т.е. состав вещества, непосредственно контактирующего с гипсом и потому могущий оказывать существенное влияние на топахимический механизм процесса образования кристаллов дигидрата сульфата кальция.

Из рис. 3. и 4 видно, что темные области практически не содержат серы. Анализ в лучах линии Ka для железа дал следующий результат (рис. 5):

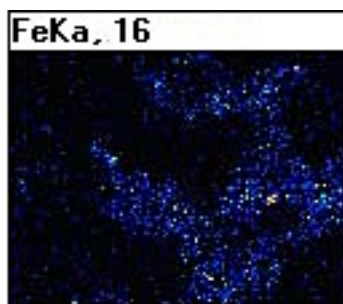


Рисунок 5. Изображение участка выцвета в линии Ка для железа.

Как видно из рис. 5, темная область, выявленная на рис. 3 и 4 имеет практически ту же форму. Автор исследования интерпретирует это так: «В данном случае, эта картинка в сочетании с картинками по Al и Si, показывает, что субстрат, на котором выросли сферолиты гипса, состоит в основном (без учета легких элементов) из кремния и алюминия с небольшой примесью железа» [4].

Кремний и алюминий – это основные элементы материала образца. А вот железо, вероятнее всего, появилось на поверхности в результате его контакта с каким-то минералом, содержавшимся в почве, в которой находился образец до его находки. Сам по себе факт возникновения такого «железного следа» явно диффузионной природы на поверхности алюмосиликата свидетельствует о длительности контакта образца с почвой.

Сказанное позволяет предположить, что именно это соединение железа участвовало в образовании морфологической картины отложения гипса.

Прежде, чем пытаться сформулировать гипотезу о природе этого соединения, укажем на то, что сама кристаллизация гипса на поверхности керамического изделия возможна только в случае, если в растворе, из которого кристаллизуется гипс, превышено произведение растворимости сульфата кальция. И характер отложения кристаллического гипса (как это видно из рис. 1) таков, что указанные условия выполняются только локально – в местах образования выцветов.

Это исключает искусственность получения выцветов путем погружения изделия в какой-то раствор – при такой технологии наблюдалась бы сплошная сульфатизация всей поверхности изделия или, по крайней мере, весьма плотная по количеству сферолитов на единице площади поверхности образца.

Для создания условий локальной пересыщенности раствора по сульфату кальция необходимо иметь какой-то источник, поставляющий в раствор ионы Ca^{+2} или SO_4^{-2} .

Источником ионов Ca^{+2} в естественных условиях является почвенная вода определенной жесткости. Было бы весьма интересным провести анализ почвенной воды на катион Ca^{+2} , однако и в отсутствие экспериментальных данных можно вполне обоснованно считать, что в районе холма Эль-Торо

нет аномалии жесткости и природная вода содержит около 3 – 5 мг.-экв. Ca^{+2} в литре.

Таким образом, необходимо определить химическую природу локального источника сульфат-аниона в области кристаллизации выцветов гипса.

Выше мы установили, что таким источником должно быть какое-то нерастворимое в почвенной воде соединение железа.

Как известно из специальных исследований реакции образования гипса в природных условиях, существует реакция, полностью удовлетворяющая рассматриваемым условиям. Это реакция окисления пирита FeS_2 – природного минерала, содержащего сульфидную серу «при контакте пирита с пресной водой, содержащей кислород» [5, стр 22]:



Реакция протекает очень медленно в насыщенной кислородом воде и процесс не останавливается на стадии (1), а продолжается двумя путями: растворение образующегося сульфата железа (II), окисления железа до степени окисления +3 и его гидролиз. Параллельно с этими процессами трансформации серы протекают и процессы кристаллизации гипса.

Разумеется, процесс (1) не является конкретной химической реакцией. В ходе окисления и гидролиза образуется сложная смесь гидроксидов железа (II) и железа (III) и уравнение (1) – только весьма грубый материальный баланс этих процессов.

Но в данном случае детальный механизм не даст дополнительной информации, поскольку и из баланса (1) видно, что образующиеся соединения железа будут содержать легкие элементы, не определявшиеся в данном случае по изложенным выше причинам.

Совместное протекание процессов окисления и гидролиза порождает последовательный механизм, включающий в себя и диффузионные стадии (кислорода из раствора и продуктов диссоциации сульфата железа (II) в раствор), а также стадии топохимических преобразований осадков гидроксидов железа (II) и (III), зародышеобразования различных гидроксофаз и их рост. Стадия кристаллизации добавляет к этому процессы зародышеобразования сульфата кальция и топохимические превращения его в различные гидратные формы.

В целом же предложенный механизм генерации в локальных областях контакта керамического изделия с почвенными минералами и растворами полностью совпадает с данными анализа работы [3] – избыточные сульфат анионы образуются только на границе контакта керамики с мелкими кристалликами пирита, являющегося распространенным компонентом почв вулканических регионов, к которым и относятся окрестности Акамбаро.

И изображение на рис. 3, 4 и 5 соответствует завершенной стадии процесса – почти вся сера (за исключением сверхмелких ее включений, видимых как некоторые отдельные светлые точки на рис. 4) перешла из

сульфидной формы пирита в сульфатную форму гипса. Важно отметить этот факт завершенности топохимической реакции в рассмотренной точке. Он свидетельствует о достаточно долгом времени, в течение которого существовали условия, благоприятствующие ее протеканию.

Дополнительным аргументом в пользу естественного происхождения выцветов является форма кристаллов гипса (рис. 6). Вот как характеризуется она в работе [3] «Вид выцветов на поверхности керамики в режиме SEI (сканирующий электронный микроскоп CamScan 4D с энергодисперсионным спектрометром Link ISIS. U=20 kV, I = 4 nA, образец напылен углеродом)... хорошо видны досчатого облика кристаллы гипса»:

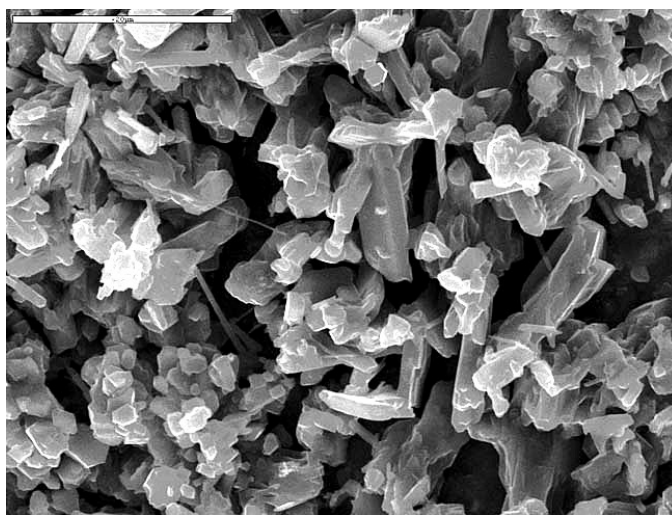


Рисунок 6. Электронно-микроскопическая фотография кристаллов гипса в выцвете.

В то же время хорошо известна качественная реакция на ион Ca^{+2} , используемая при техническом анализе проб на содержание мела: «На предметное стекло наносят 1 каплю сернокислой вытяжки пигмента, просушивают ее до появления белой каймы, затем под микроскопом рассматривают образование кристаллов гипса в виде четырехугольников, ромбов (при быстрой кристаллизации) и игольчатых кристаллов (при медленной кристаллизации) [6, стр 8].

Как видно из рис. 6, кристаллизация протекала в условиях большого пересыщения (о чем свидетельствует очень маленький размер и многочисленность кристаллов гипса – масштабная линейка в левом верхнем углу фотографии соответствует 20 мкм). Это однозначно свидетельствует о наличии локальных источников поступления в зону реакции избытка сульфат-ионов.

На фотографии видны и мелкие ромбические кристаллы, образовавшиеся в первые моменты после начала кристаллизации, и более крупные пластинчатые, выросшие в дальнейшем.

Возникновение пересыщения можно объяснить тем, что энергия активации зародышеобразования сульфата кальция достаточно велика.

Поэтому на первой стадии процесса кристаллизации возникает большое пересыщение, приводящее к образованию большого числа мелких ромбических кристаллов, а затем начинается гораздо более медленная стадия их роста из растворов равновесной концентрации.

Конкретное время, необходимое для протекания кристаллизации, действительно, как сказано в комментарии А.Склярова к работе [3], «очень сильно зависит от условий, в которых ранее находились эти изделия». И в каждом конкретном случае оно будет зависеть и от химического состава почвенных вод, и от режима их циркуляции в почве и от состава почвы в местах соприкосновения с изделием.

Более того, данные работы [3] позволяют предположить, что, лимитирующей стадией всего процесса образования выцветов является не процесс кристаллизации гипса, а одна из диффузионных стадий. В частности, можно предположить, что это будет стадия растворения и последующей диффузии кислорода через толщу раствора и продуктов реакции окисления пирита, поскольку при малой растворимости (растворимость кислорода в почвенных растворах невелика и в сопоставимых единицах (мг.-экв/л) одного порядка с концентрацией ионов Ca^{+2}), он расходуется в значительных количествах в процессах окисления и гидролиза.

Проведенный анализ приводит к заключению, что образование выцветов на поверхности керамических фигур коллекции Джульсруда является следствием сложных процессов превращения серы в почвах в среде минерализованных почвенных растворов, насыщаемых кислородом.

Хотя до проведения специальных исследований в Акамбаро это заключение не может дать оценку абсолютного значения времени образования выцветов, о нем с большой долей уверенности можно судить по имеющимся экспериментальным данным окисления почвенных пиритов с последующим гипсованием в аналогичных геологических условиях.

Таковыми данными являются приведенные в диссертации А.И.Вишняка результаты исследований Полдневского месторождения подземных вод Егоршинско-Каменской синклинали Восточно-Уральского прогиба, используемое для хозяйственно-питьевого водоснабжения города Богданович Свердловской области [7].

Кинетическая картина процесса окисления пирита под действием почвенных вод по данным А.И.Вишняка выглядит следующим образом: «Эксперименты продолжительностью около 13 месяцев (Nicholson, Gilham, Reardon, 1990) показали сильное уменьшение скорости окисления пирита со временем, связанное с образованием на его поверхности ингибирующей пленки представленной в основном лепидокрокитом ($\gamma\text{-FeOOH}$). Коэффициент диффузии кислорода через пленку (D) оценен на уровне $2.6 \cdot 10^{-11}$ м²/сут (на 6 порядков ниже коэффициента диффузии кислорода в воде). Огромное диффузионное сопротивление ингибирующей пленки приводит к тому, что уже через несколько недель интенсивность окисления пирита лимитируется преимущественно диффузионным переносом через пленку и практически не зависит от скорости реакции на поверхности

пирита. Правомерность пренебрежения кинетикой реакции на поверхности пирита в условиях нейтральной среды подтверждается экспериментальными данными (рис.2). Имеются опубликованные данные по экспериментальному окислению песчаных отложений Нидерландов (Hartog, Griffioen, 2002). Теоретическая кривая, пренебрегающая кинетикой реакции, полностью совпадает с результатами эксперимента при условии нулевой толщины пленки в начале опыта» [7].



Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных (Hartog, Griffioen, 2002) по окислению пиритсодержащих песков с теоретической зависимостью

Из этой картины следует, что сделанный ранее на основании экспериментального изучения состава выцветов вывод о том, что пирит будет переходить в оксидно-гидроксидные формы железа подтверждается и конкретизируется – эти формы должны быть представлены в основном лепидокрокитом. Подтверждается и вывод о диффузионном контроле кинетики, причем оказывается, что именно диффузия кислорода через слой лепидокрокита оказывается самой медленной кинетической стадией. Из графика, представленного на рис 2. работы [7] видно, что скорость процесса постоянно понижается, асимптотически приближаясь к нулю. В результате, по данным А.И.Вишняка, «установлено, что при складировании пиритсодержащих глинистых пород на поверхности земли за несколько месяцев может окислиться до 20% пирита, а для полного вымывания образовавшегося гипса инфильтрационным потоком потребуется несколько сотен лет» [7].

Такую оценку – несколько сотен лет – и можно принять как нижнюю границу времени существования выцветов на поверхности образцов из Акамбаро, согласующуюся с экспериментальными данными по инструментальному анализу этих образцов.¹

Таким образом, вопрос о фальсификации коллекции Джульсруда можно считать закрытым, и следует сосредоточить внимание исследователей на содержательном объяснении состава этой коллекции.

В связи с этим необходимо иметь в виду и эвереттическую интерпретацию этого феномена как склейки некоторых ветвей альтерверса, высказанную в работе [8] и поддержанную А.Жуковым и А.Скляровым [9, стр.33], которые на настоящий момент являются наиболее квалифицированными и наиболее информированными исследователями этой исторической загадки.

¹ Этот вывод настоящей работы не поддерживается автором проведенного анализа образцов: «Мне кажется, что сделать выводы о природе и времени образования выцветов гипса на керамике на основе имеющихся данных не представляется возможным» [4]. Главным аргументом при этом выдвигается возможность существования других, более быстрых механизмов образования выцветов, и необходимость более полного исследования почвенно-минералогического состава и гидрологического режима в Акамбаро. Такое положение вещей вполне естественно – коллекция Джульсруда ещё требует для своего изучения серьезных усилий специалистов разных областей. Важно, чтобы научное сообщество осознало это как можно скорее.

07.06.09

Литература

1. Скляров А., «Мексика», <http://lah.ru/expedition/mexico2009/titul.htm>)
2. Скляров А., «Акамбаро. Музей Джульсруда», <http://lah.ru/expedition/mexico2009/mex09-museum.htm>
3. Паутов Л., «Анализ отложений на образцах из коллекции Джульсруда», <http://lah.ru/expedition/mexico2009/an1.htm>
4. Паутов Л. Частное сообщение по e-mail от 18.04.09.05.52
5. Черепашкин С.Е., «Повышение безопасности эксплуатации промысловых трубопроводов путем снижения солеотложения на внутренней поверхности», диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Уфа, УГНТУ, 2006 г., 132 стр.
6. Элиасов Б.Л., «Методические указания к проведению лабораторных работ по дисциплине «Товароведение пластмасс и химических товаров». Часть II», Улан-Уде, 2004 г., 45 стр.

7. Вишняк А.И., «Изменение химического состава подземных вод в ограниченных карбонатных структурах при окислении пирита покровных отложений (на примере Полдневского месторождения Егоршинско-Каменской синклинали Восточно-Уральского прогиба)», автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, цит. по <http://majesticarticles.ru/naykaiobrazovanie/obrazovanie/pred/geo/63877901.html>
8. Лебедев Ю.А., «Многомирие и эвереттика», доклад на Российском междисциплинарном Семинаре по темпорологии 5 апреля 2005 года, сайт семинара, http://www.chronos.msu.ru/RREPORTS/lebedev_doklad/lebedev_doklad.htm
9. Жуков А.В., Складов А.Ю., «Коллекция Вольдемара Джульсруда глазами очевидцев», доклад на Российском междисциплинарном Семинаре по темпорологии 29 мая 2007 года, «Время и история с точки зрения эвереттики (К 50-летию выхода статьи Хью Эверетта “Формулировка квантовой механики через “соотнесенные состояния”»), М., 2007, 40 стр.

Поступила 07.06.09