

На правах рукописи

Буравлев Игорь Юрьевич

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ
ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ
И СУБКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(г. Владивосток)

Научный руководитель: доктор технических наук
Юдаков Александр Алексеевич
(заведующий Инженерно-технологическим центром
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии
Дальневосточного отделения Российской академии
наук)

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Колзунова Лидия Глебовна
(заведующая лабораторией электрохимических
процессов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии
Дальневосточного отделения Российской академии
наук)

доктор химических наук, профессор
Юхин Юрий Михайлович
(главный научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела и механохимии Си-
бирского отделения Российской академии наук)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учре-
ждение науки Институт геологии и природо-
пользования Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Защита состоится 26 декабря 2013 г. в 10:00 на заседании диссертационного со-
вета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу:
690022, Российская Федерация, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО
РАН.

Автореферат разослан «____» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. К числу наиболее актуальных музейных проблем относится проблема сохранения археологических музейных коллекций, состоящих из предметов, сделанных из железа. Консервация археологических железных предметов представляет собой комплекс физико-химических воздействий, в котором центральное место занимает процесс стабилизации продуктов минерализации железа, сформированных в условиях многовековой грунтовой коррозии. Стабилизация предполагает удаление влаги и растворенных в ней катализаторов коррозии с последующим нанесением защитного покрытия, изолирующего объект от контакта с окружающей средой. В мировой практике широко распространен метод стабилизации железных археологических предметов водными щелочными растворами. Этот метод не всегда обеспечивает необходимое качество обработки, поскольку в условиях нормальных температур и давлений диффузионные процессы в растворе не обеспечивают глубокой промывки, а термодинамические условия не приводят к фазовым превращениям нестабильных хлорсодержащих продуктов коррозии, таких как бета- и гамма-оксигидроксиды железа. Устранить недостатки щелочной обработки предоставляется возможным путем изменения транспортных и пене-трационных свойств дехлорирующей среды с использованием водных растворов в состоянии субкритических температур и давлений.

Таким образом, актуальным является установление основных физико-химических закономерностей стабилизации железных археологических предметов щелочными растворами в состоянии субкритических температур и давлений, а также поиск оптимальных режимных параметров, при которых неизбежный риск консервационного вмешательства в структуру исторического материала минимален.

Целью диссертационной работы является исследование и разработка физико-химических и технологических аспектов консервации железных археологических предметов, в том числе установление физико-химических закономерностей процесса стабилизации минерализованных в условиях грунтовой коррозии железо-углеродистых сплавов методом обработки щелочными растворами в состоянии субкритических температур и давлений.

Основные поставленные задачи

1. Определить химический и структурный состав материала железных археологических предметов, найденных на территории Приморского края. Исследовать особенности термической и термохимической обработки минерализованного материала железных археологических предметов, установить оптимальные режимные параметры процессов обработки.

2. Установить кинетику массообмена различных анионов в процессе промывки материала археологических железных предметов в щелочных растворах. Установить физико-химические закономерности разрушения и стабилизации железных археологических предметов водными щелочными растворами при нормальных и субкритических температурах и давлениях.

3. Разработать способы и устройства эффективного и быстрого удаления хлорсодержащих соединений из объема исторического материала с целью снижения скорости и степени последующей коррозии предмета, а также осуществления фазовых превращений нестабильных соединений продуктов коррозии: бета- и гамма-оксидгидроксидов железа.

Научная новизна диссертационной работы заключается в развитии методики стабилизации археологических железных сплавов с сохранением минерализованного слоя, сформированного в условиях многовековой грунтовой коррозии.

Впервые в отечественной практике исследован процесс стабилизации минерализованных железоуглеродистых сплавов методом обработки в водных щелочных растворах в диапазоне субкритических температур и давлений.

Впервые представлена кинетика массообмена в процессе промывки железных археологических сплавов и установлены максимальные концентрации для ряда анионов при их диффузии из стабилизируемого материала в дехлорирующую среду.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ субкритической стабилизации археологических находок, представленных железными сплавами с различной степенью минерализации. Способ может широко применяться в археологической практике.

2. Установленные режимы фазовых превращений в продукте коррозии, сформированном на реальных археологических объектах, в грунтовых условиях и в естественных условиях музейного хранения при их термической и гидротермальной обработке позволяют успешно дехлорировать предмет и осуществлять фазовые превращения в объеме минерализованного слоя.

3. Разработанный полный цикл консервации археологических находок реализован при проведении раскопок в Приморском крае на Краскинском городище и рекомендуется к широкому применению в практике археологических раскопок.

Положения, выносимые на защиту

1. Физико-химические закономерности процессов стабилизации минерализованных железных археологических предметов при их обработке в различных средах в диапазоне давлений (1–40 атм.) и температур (25–250 °С).

2. Результаты экспериментально изученной кинетики массообмена процесса промывки минерализованных железоуглеродистых сплавов водными щелочными растворами (NaOH, Na₂B₄O₇).

3. Технологическая схема процесса консервации материала железных археологических предметов с применением метода субкритической стабилизации.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах», 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются большим объемом выполненных работ, воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований, проведенных в лабораторных и полевых условиях, экспериментами на реальных археологических предметах, а также применением

стандартных методов измерения и сертифицированного точного измерительного оборудования.

Апробация работы

Результаты исследований и основные положения диссертационной работы доложены автором на конференции ДВО РАН «Перспективные инновационные разработки научных учреждений ДВО РАН для практического использования» (Владивосток, 2011 г.), Международной научно-практической конференции «Бохай: история и археология (в ознаменование 30-летия с начала археологических раскопок на Краскинском городище)» (Владивосток, 2010 г.), Международной конференции «20-летие сообщества научной консервации и культурного достояния Республики Корея» (Южная Корея, 2011 г.), XIII Международной научно-практической конференции «Динамика научных исследований – 2012» (Польша, 2012), XXXXII годичной научной сессии Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока «Результаты фундаментальных научных исследований – в практику» (Владивосток, 2013 г.), научной сессии «Естественнонаучные исследования в археологии» (Владивосток, 2013 г.).

Связь работы с научными программами

Работа выполнена при поддержке инновационного проекта ДВО РАН № 11-ИНП-07 и проекта № 12-I-ПЗЗ-08 по программе фундаментальных исследований Президиума РАН и отделений РАН.

Личный вклад соискателя

Соискателем выполнен анализ литературных данных по теме исследования, постановка целей и задач, теоретическое и методическое обоснование путей их решения, проведение основной части экспериментов, анализ и интерпретация полученных результатов и разработка рекомендаций по применению методики стабилизации археологических железных сплавов.

Полнота опубликования результатов

По материалам диссертации опубликовано 13 работ, из них 5 статей, материалы 6 конференций, 1 учебное пособие, 1 патент РФ. Из них в изданиях, включённых в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные

научные результаты диссертации на соискание учёной степени кандидата наук», – 5 статей.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованной литературы. Общий объём работы 142 страницы машинописного текста, включая 53 рисунка, 18 таблиц, библиографический список из 94 наименований (в том числе 84 иностранных литературных источника) и одно приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

В **главе 1** представлен обзор литературы, посвященный описанию комплекса мероприятий по реставрации и консервации железных археологических предметов. Обоснована необходимость развития методов консервации железных археологических предметов и устранения недостатков существующих методов стабилизации, в частности метода щелочной обработки, путем интенсификации диффузионного процесса за счет изменения транспортных и пенетрационных свойств дехлорирующего раствора. Подчеркнута важность разработки метода стабилизации на основе введения в комплекс лабораторных мероприятий процесса стабилизации железных археологических объектов в условиях субкритических температур и давлений.

В **главе 2** приведено описание объектов исследования. Представлены сведения об особенностях использования в данной работе инструментальных методов исследования, таких как рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, газожидкостная хроматография.

В **главе 3** представлены результаты исследований материала железных археологических предметов. Объяснены процессы, которые непосредственным образом влияют на качество консервационной обработки на различных этапах их су-

ществования. По результатам исследований в условиях археологических раскопок разработаны рекомендации по работе с археологическими предметами в условиях полевой экспедиции. Установлены элементный состав, фазовый состав и металлографическая структура железных археологических предметов и продуктов их минерализации.

Проанализированные образцы достаточно однородны по содержанию железа и содержат примеси Si (до 2,6 %) и P (до 0,49 %). Металлографическая структура образцов неоднородна по своему фазовому составу и представлена неоднородным по размеру зерна ферритом и перлитом (рисунок 1).

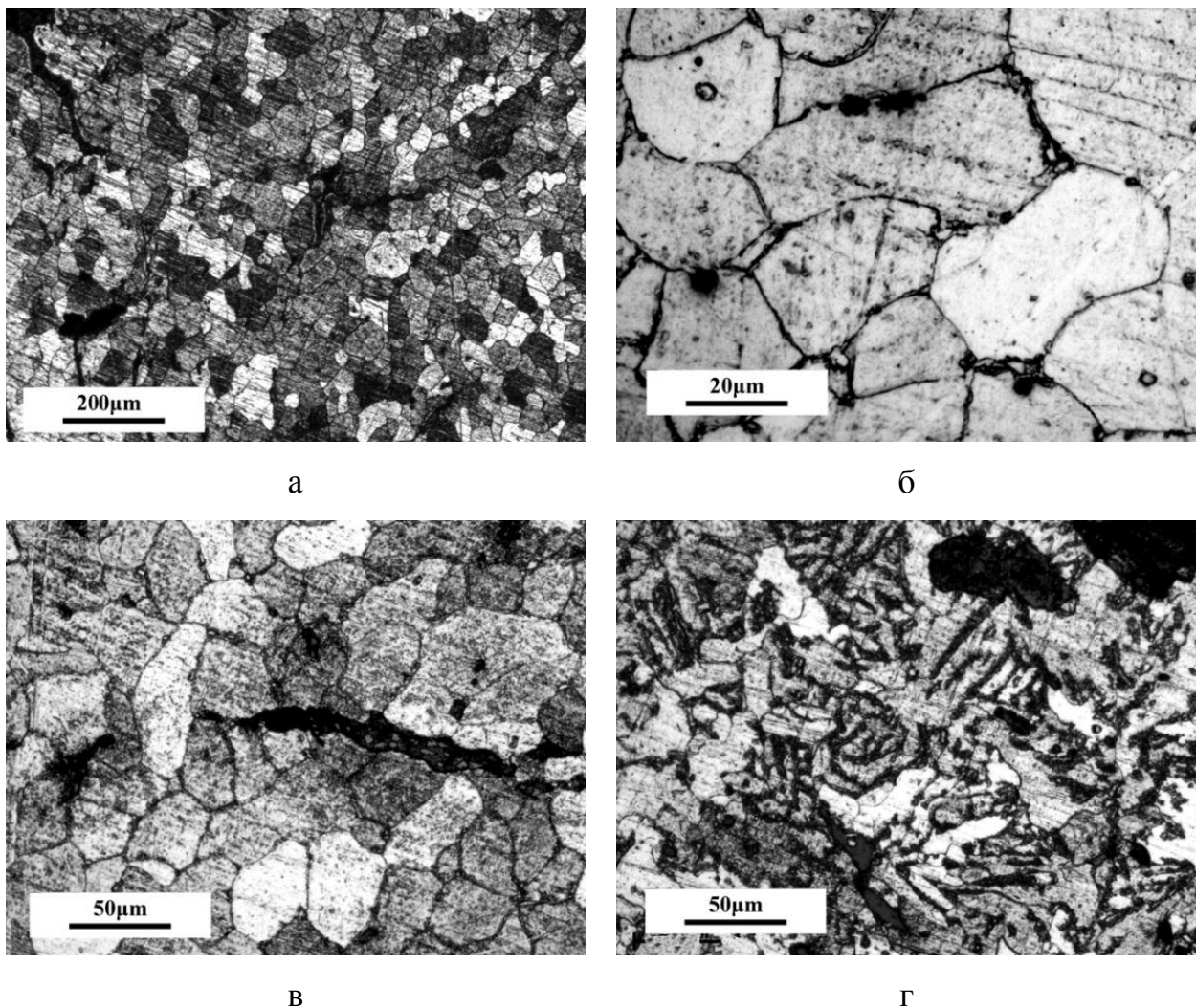


Рисунок 1 – Металлографическая структура сплавов
железных археологических предметов

Фазовый состав минерализованного слоя железного археологического предмета состоит из оксидов и оксигидроксидов железа (рисунок 2). В продукте коррозии в избытке присутствует аморфная фаза диоксида кремния.

Определены физико-химические процессы, протекающие в материале железного археологического предмета при извлечении его из грунта. Основное физическое разрушение предметов происходит вследствие скопления напряжений, создаваемых собирательной кристаллизацией солей FeCl_3 на границе металлического железа и продукта коррозии.

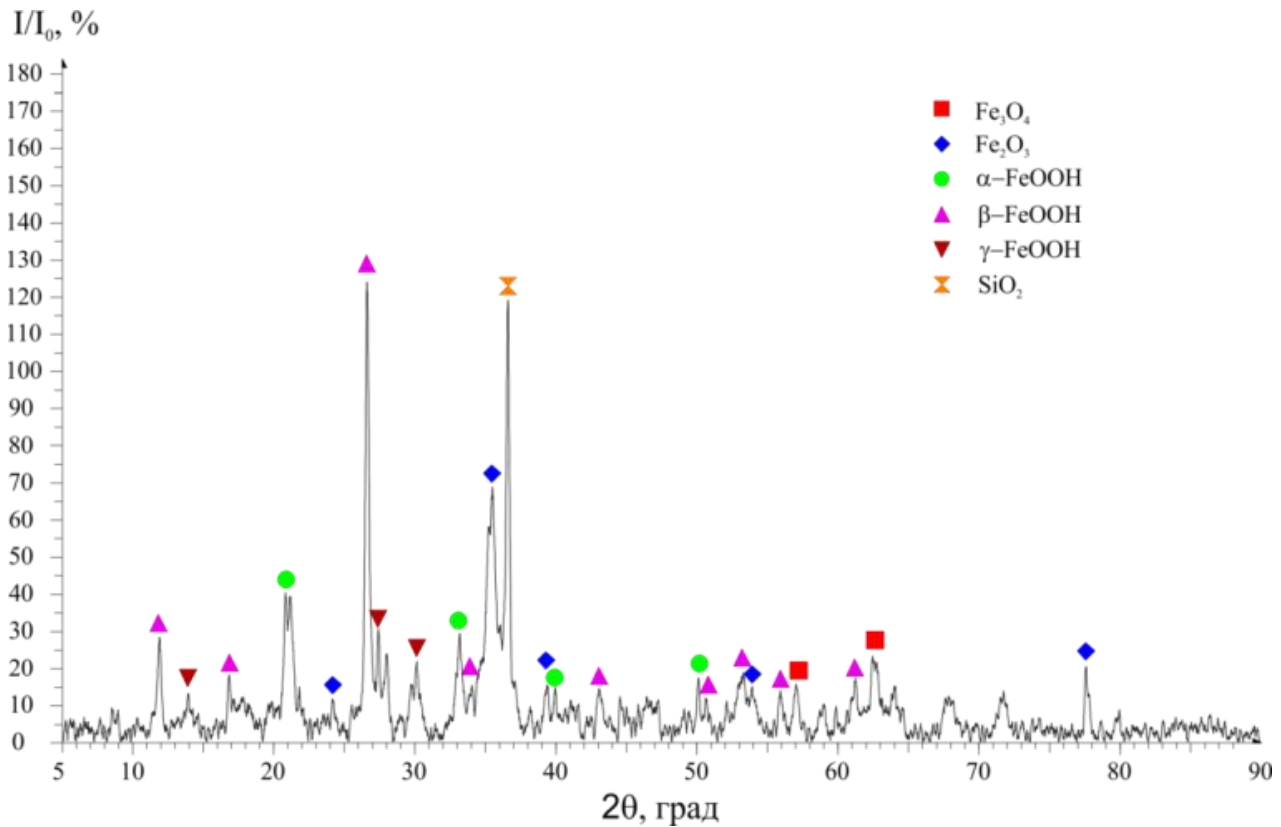


Рисунок 2 – Фазовая рентгенограмма минерализованного слоя железного археологического предмета

С целью исследования отдельных соединений продуктов коррозии железа были получены искусственные кристаллы бета-оксигидроксида железа при различных концентрациях (0,01–1 М) и температурах гидролиза (4, 40 и 80 °С) раствора хлорного железа. Представлена морфология (рисунок 3) и измерена удельная поверхность (9,5–14,3 м²/г) частиц $\beta\text{-FeOOH}$, полученных при 40 °С. Установлено, что при низкой скорости гидролиза раствора хлорного железа в условиях низкой температуры ($t = 4$ °С) и высокой длительности процесса (200 суток), образование $\beta\text{-FeOOH}$ невозможно. Следовательно, железные археологические предметы до начала их стабилизации рекомендуется хранить при низких температурах. Непосредственно процессы обработки археологических предметов необходимо проводить с плавным увеличением температуры.

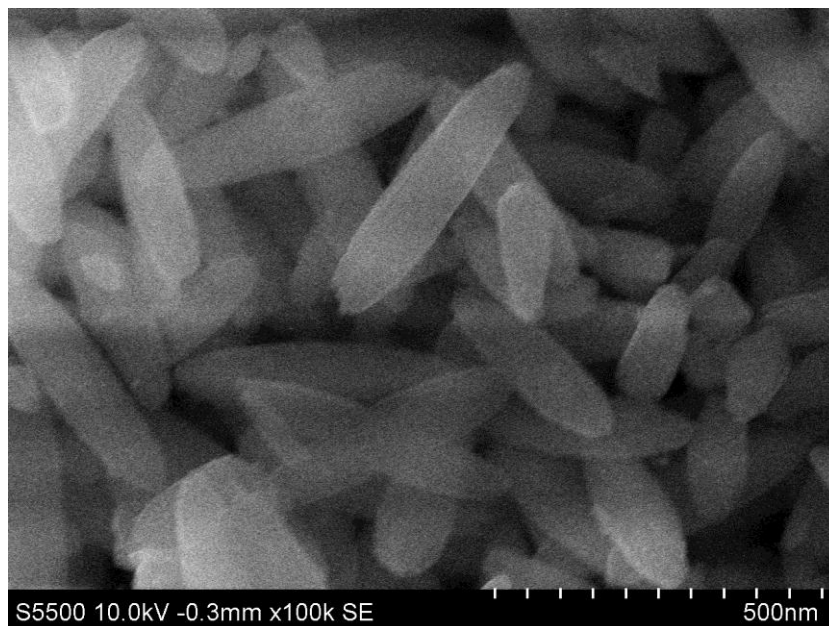
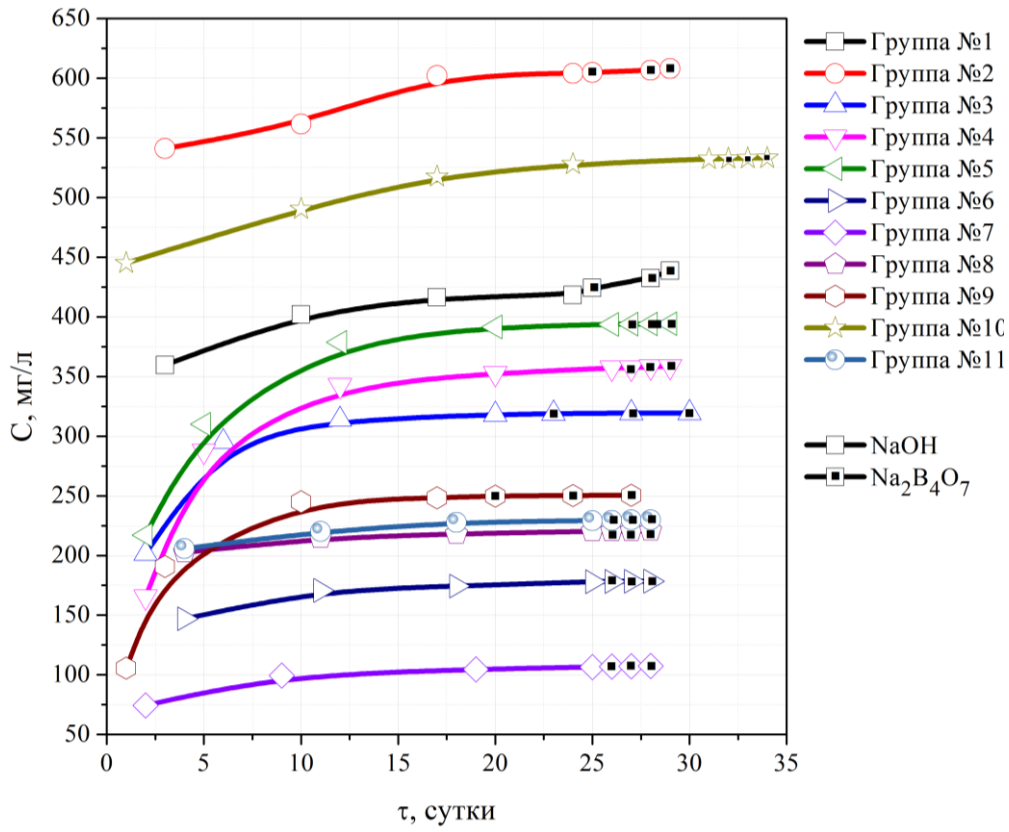


Рисунок 3 – Морфология порошка β -FeOOH

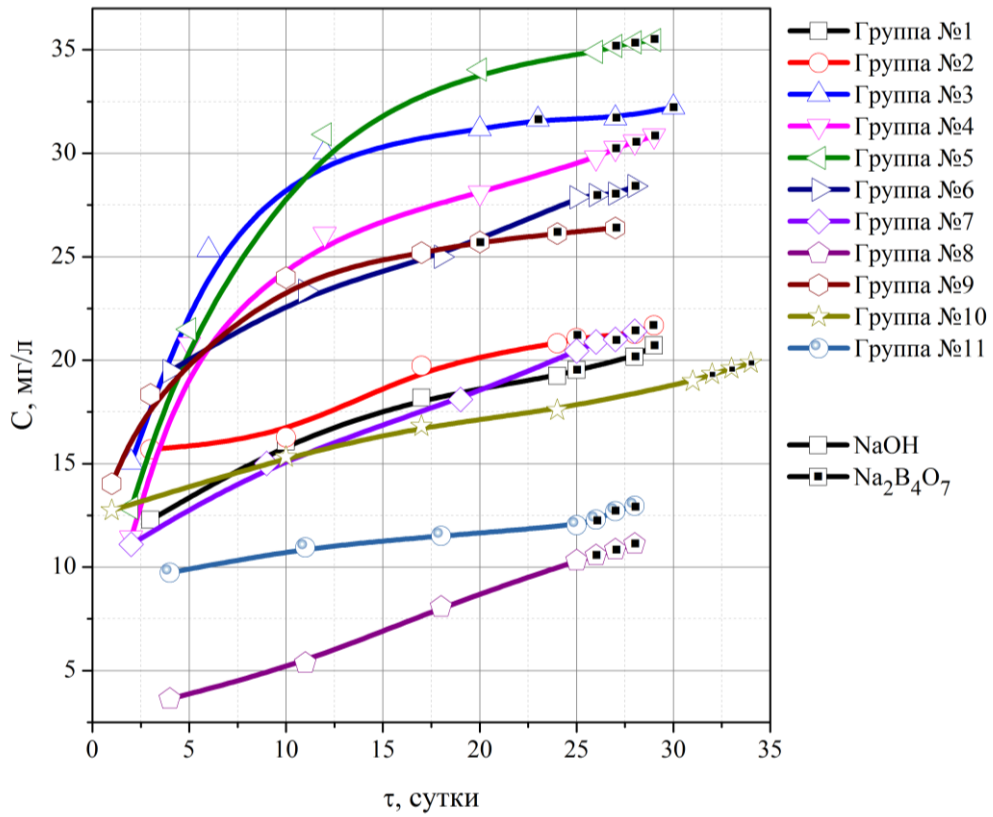
В главе 4 представлены исследования, направленные на совершенствование процессов стабилизации минерализованного материала железных археологических объектов методом промывки в щелочных растворах при нормальных температурах и давлениях. Представлена кинетика массообмена при дехлорировании образцов с различной сохранностью и разработаны критерии оценки завершенности процесса.

Изучен процесс промывки минерализованных железоуглеродистых сплавов, имеющих различную степень минерализации, в водных щелочных растворах при различных концентрациях (0,01–0,1 М) и температурах (25, 60 °С).

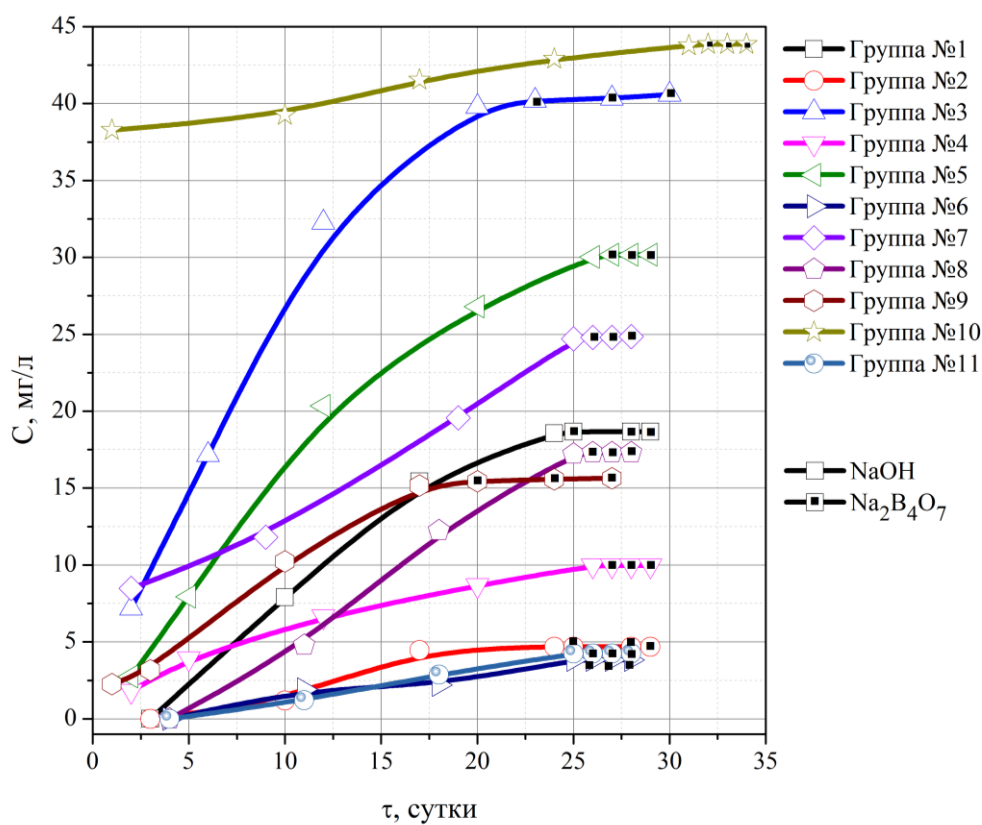
Экспериментально исследованы методом газожидкостной хроматографии кинетика массообмена (рисунок 4) и соотношения максимальных концентраций анионов Cl^- (610 мг/л), SO_4^{2-} (143 мг/л), PO_4^{3-} (44 мг/л), F^- (37 мг/л), NO_3^- (27 мг/л), Br^- (7,5 мг/л), NO_2^- (6,5 мг/л), достигаемых за полный цикл промывки (рисунок 5). Общее солесодержание минерализованного слоя по результатам анализа рабочего раствора определяется общим солесодержанием воды и характеризуется в большей степени высокими концентрациями хлоридов и сульфатов и в меньшей степени фосфатов и фторидов.



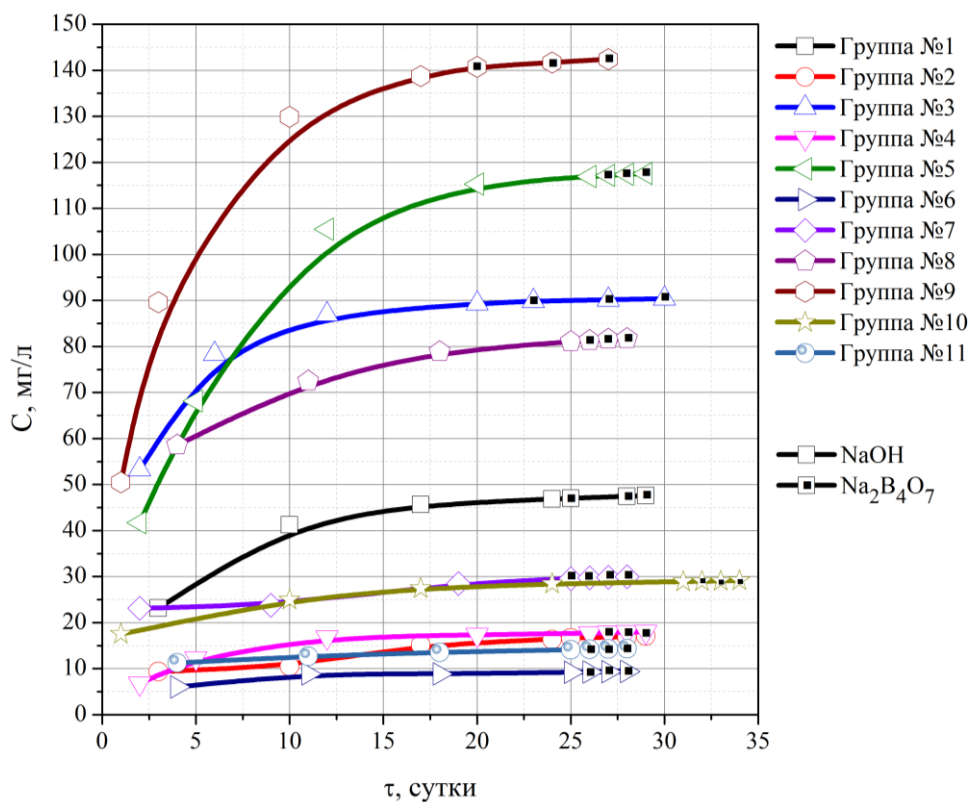
а



б



В



Г

Рисунок 4 – Кинетика массообмена в процессе щелочной промывки для анионов:

а – Cl^- ; б – F^- ; в – PO_4^{3-} ; г – SO_4^{2-}

Для щелочной промывки на первых этапах загрузки характерны высокие концентрации анионов Cl^- и SO_4^{2-} . Для Br^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} характерны скачки концентраций диффундировавших в промывочный раствор анионов на протяжении всего процесса промывки. Общие концентрации диффундировавших в раствор анионов Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} сравнительно малы.

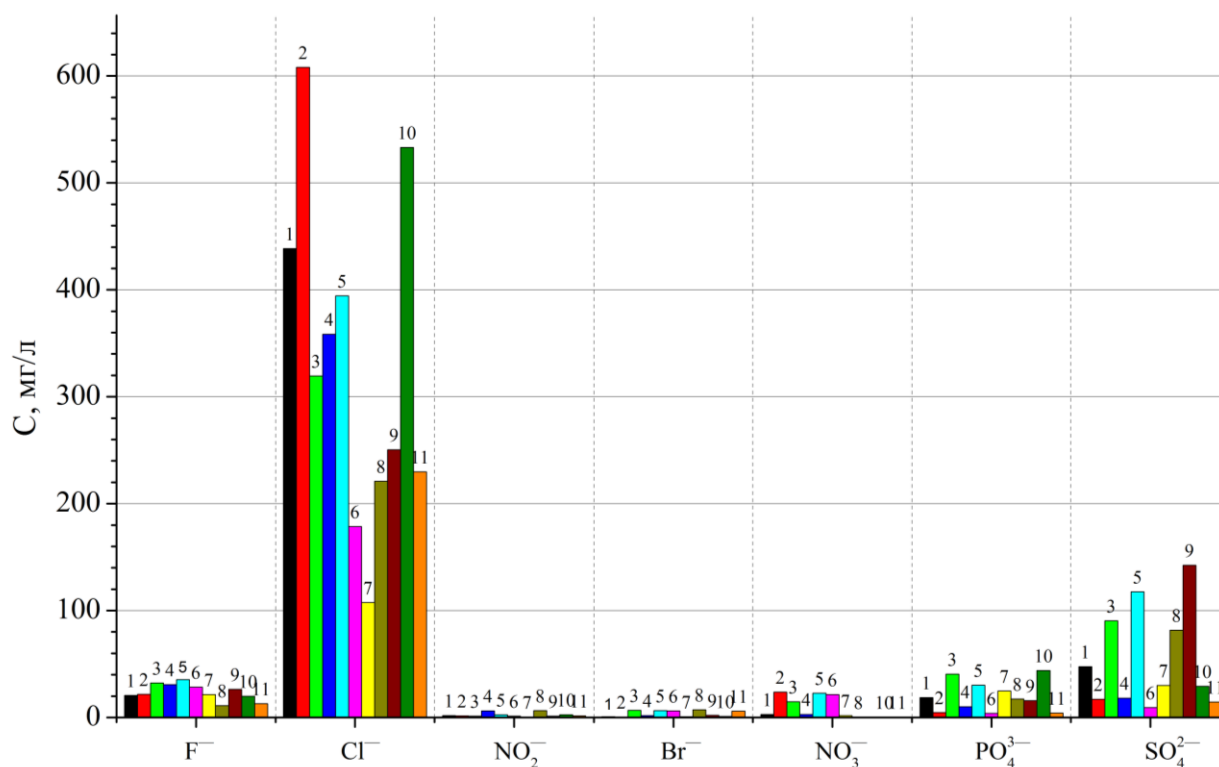


Рисунок 5 – Максимальные концентрации анионов Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , достигаемые за полный цикл щелочной промывки

Изучено влияние степени минерализации предметов на кинетику массообмена. Показано, что при большей степени минерализации слой продукта коррозии имеет больше скрытых областей засоленности, доступ рабочего раствора к которым на первых этапах обработки ограничен или затруднен. Удаление хлоридов из участков с повышенной концентрацией солей становится возможным по мере размягчения продукта коррозии. В таких случаях на графиках диффузионной кинетики наблюдаются скачки концентраций (рисунок 6). Наблюдаемая закономерность подтверждается широким кругом экспериментов, проведенных на 40 группах объектов, разделенных по степени минерализации (рисунок 7).

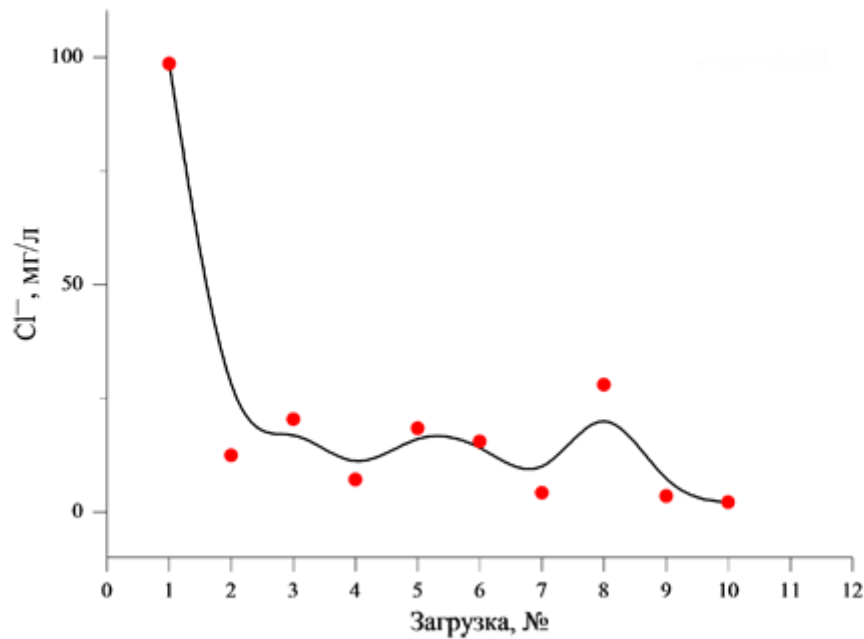
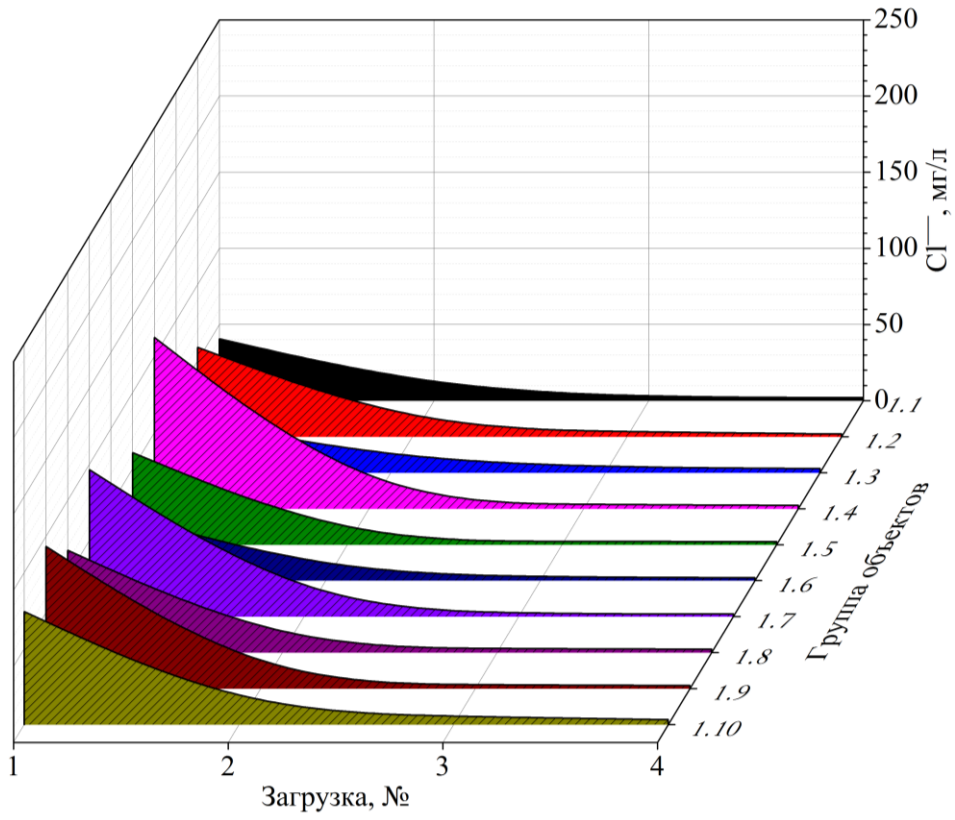


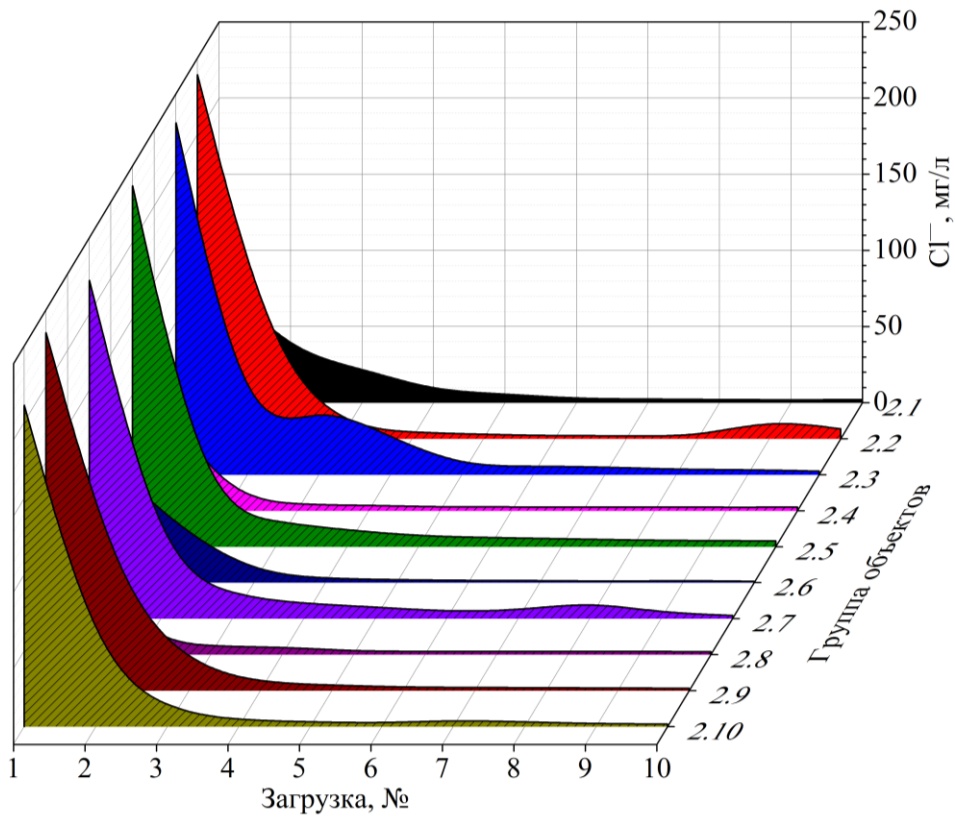
Рисунок 6 – Кинетика массообмена анионов Cl⁻ для образца с удельной плотностью $\rho = 3,5\text{--}5 \text{ г/см}^3$

Таким образом, несмотря на то, что контрольные замеры для образцов средней и высокой степени минерализации демонстрируют завершенность обработки, завершенность процесса можно считать лишь условной. При этом чем меньше значение удельной плотности материала, тем большая концентрация анионов Cl⁻ диффундирует в раствор на первых загрузках и тем более вероятны скачки концентраций как на начальных, так и на завершающих стадиях обработки. Для интенсификации процессов массообмена необходимо воздействие на поверхность раздела жидкости и твердого тела при одновременном разрушении (смывании) пограничного слоя (между жидкой и твердой фазой), например, кавитационными потоками.

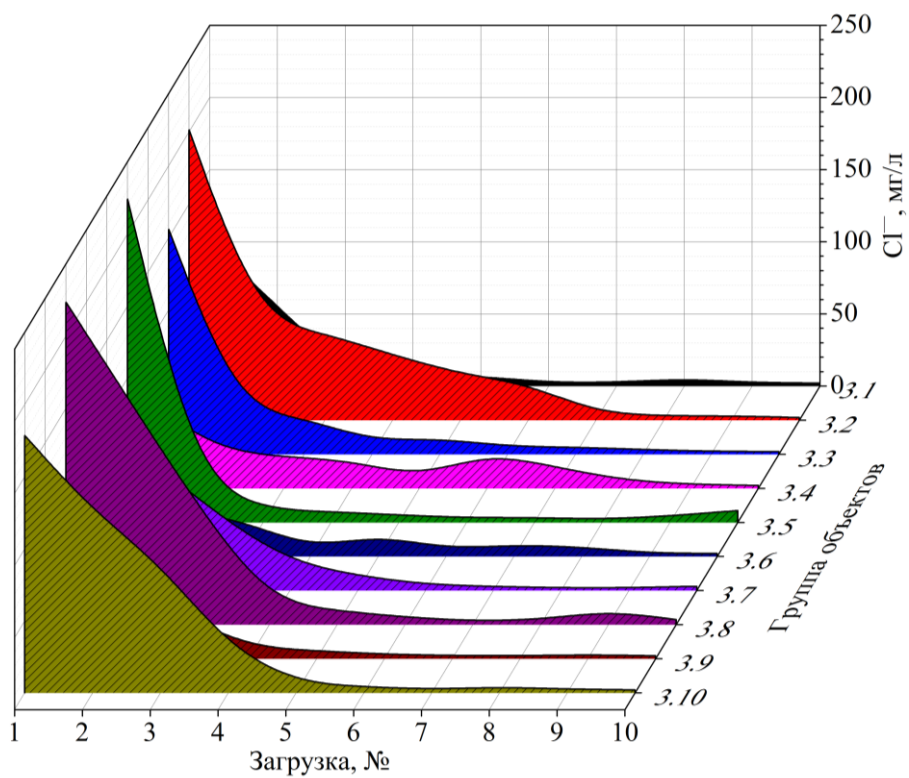
Показано, что в качестве критерия завершенности процесса промывки может быть использован показатель pH (рисунок 8). На завершающем этапе дехлорирования pH рабочего раствора остается неизменным. Для первых этапов промывки характерно резкое снижение значения pH, что говорит о необходимости сокращения длительности промывки при более частой смене промывочных растворов.



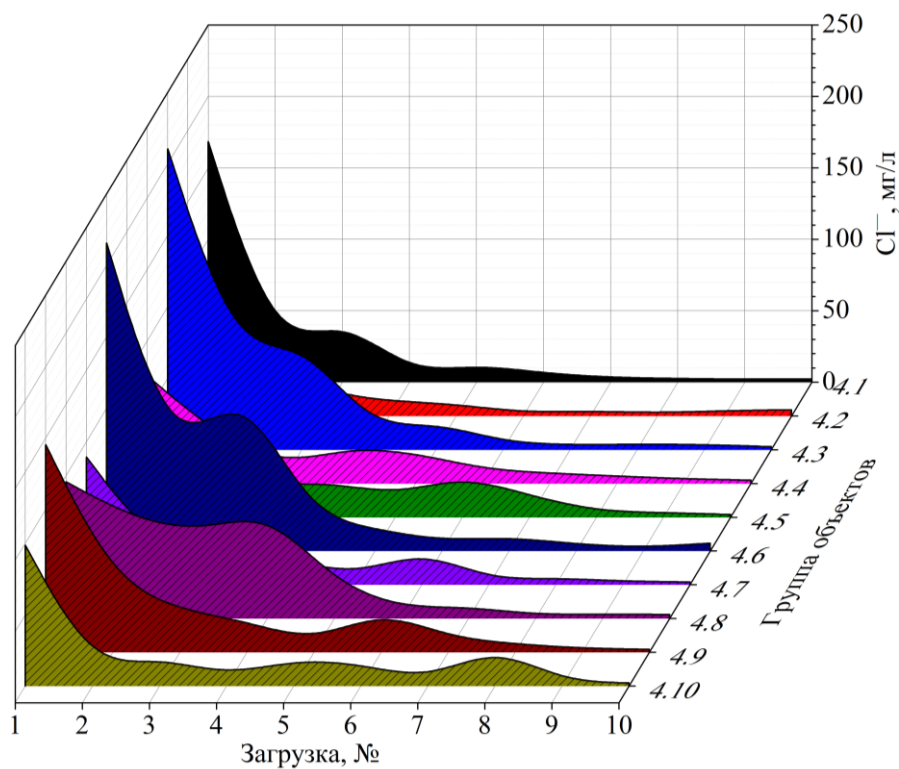
а



б



В



Г

Рисунок 7 – Общая концентрация анионов Cl^- для образцов с удельной плотностью: а – $\rho = 7-7,8 \text{ г/см}^3$; б – $\rho = 6-7 \text{ г/см}^3$; в – $\rho = 5-6 \text{ г/см}^3$; г – $\rho = 3,5-5 \text{ г/см}^3$

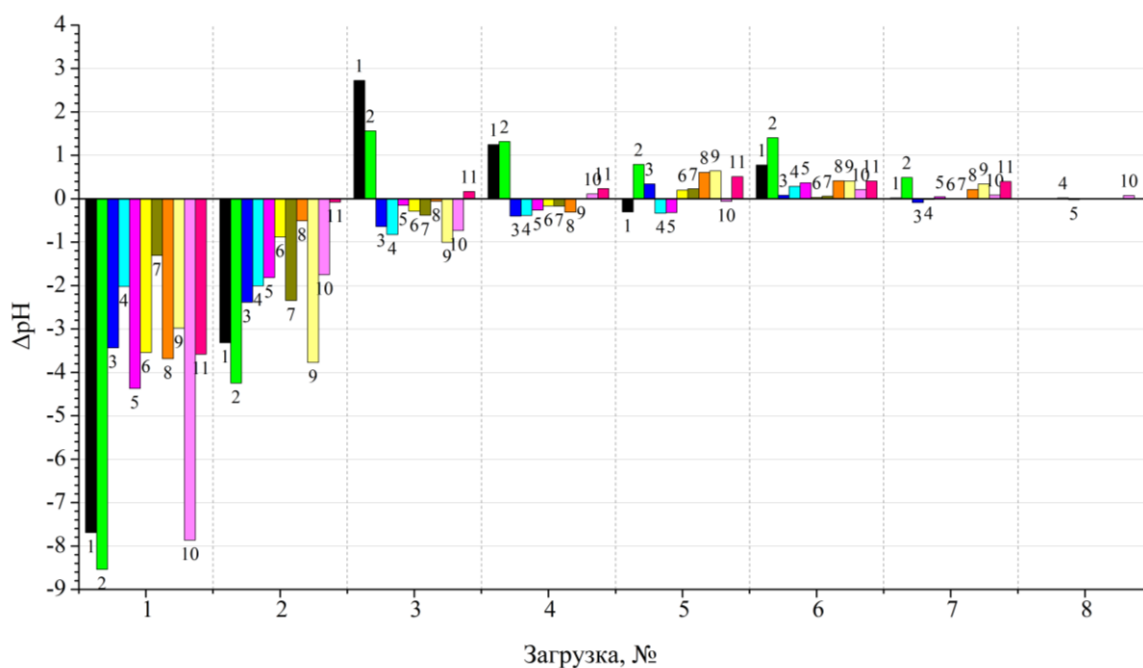


Рисунок 8 – Изменение рН рабочего раствора

в процессе щелочной обработки для 11 групп объектов

Установлена зависимость между значением максимальных концентраций диффундировавших в раствор анионов Cl^- на различных стадиях дехлорирования образцов (рисунок 9). Промывка образцов с большей степенью минерализации сопровождается большей концентрацией анионов хлора, диффундирующих в среду на первых этапах промывки. Для достижения минимальных концентраций аниона хлора в минерализованном слое образцов с удельной плотностью $\rho = 3,5-7 \text{ г/см}^3$ требуется не менее 10 смен промывочного раствора. На рисунке 10 представлена общая концентрация удаленных при промывке анионов хлора для предметов различной степени минерализации. Установлено, что предметы, которые по своей удельной плотности близки к плотности металлического железа ($\rho = 7-7,8 \text{ г/см}^3$), содержат малые концентрации хлоридов. Средне- и сильноминерализованные предметы могут содержать различные концентрации хлоридов, значение концентрации которых будет зависеть от условий, в которых предмет находился в течение длительного времени.

В главе 5 представлены результаты исследований по термической обработке железных археологических предметов и обработке субкритическими растворами.

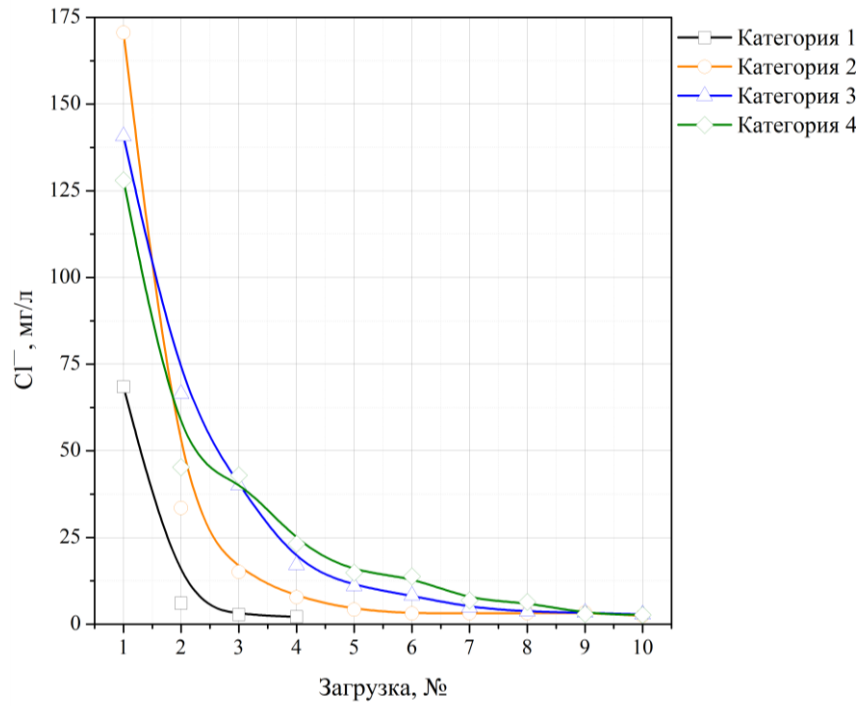


Рисунок 9 – Концентрация анионов Cl^- на различных стадиях дехлорирования образцов, имеющих различную удельную плотность¹

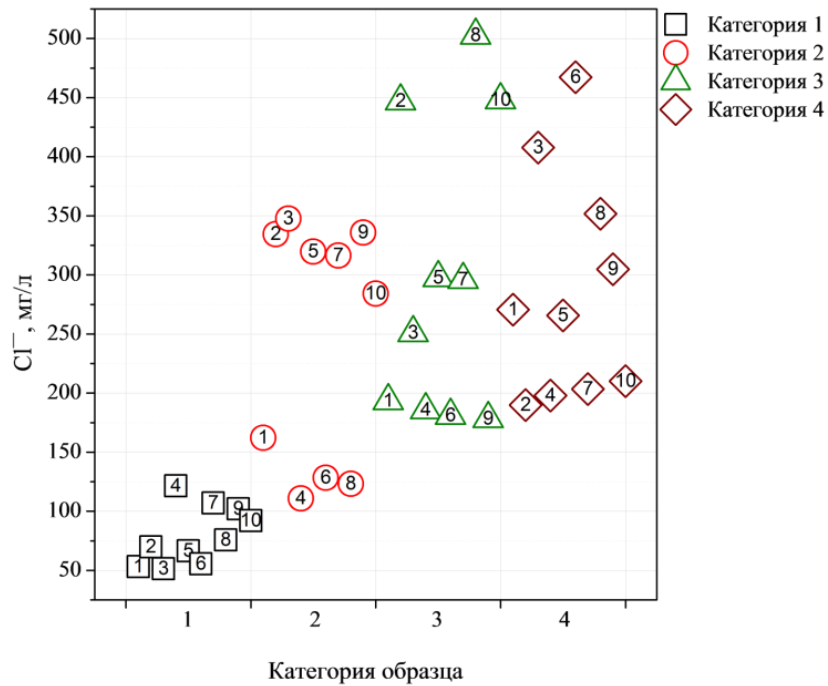


Рисунок 10 – Общая концентрация анионов Cl^- , достигаемая за полный цикл промывки, для образцов с различной удельной плотностью

¹ Категория 1 – $\rho = 7,8 \text{ г/см}^3$; категория 2 – $\rho = 6-7 \text{ г/см}^3$; категория 3 – $\rho = 5-6 \text{ г/см}^3$; категория 4 – $\rho = 3,5-5 \text{ г/см}^3$.

На рисунках 11 и 12 представлены термогравиметрические и фазовый состав продуктов термической обработки синтезированного β -FeOОН и продукта коррозии с реальных археологических предметов. Установлено, что фазовое превращение β -FeOОН \rightarrow α -Fe₂O₃ происходит при температуре 274 °С. Продукты термического воздействия при нагреве до 550 °С – гематит и SiO₂ (рисунки 13 и 14).

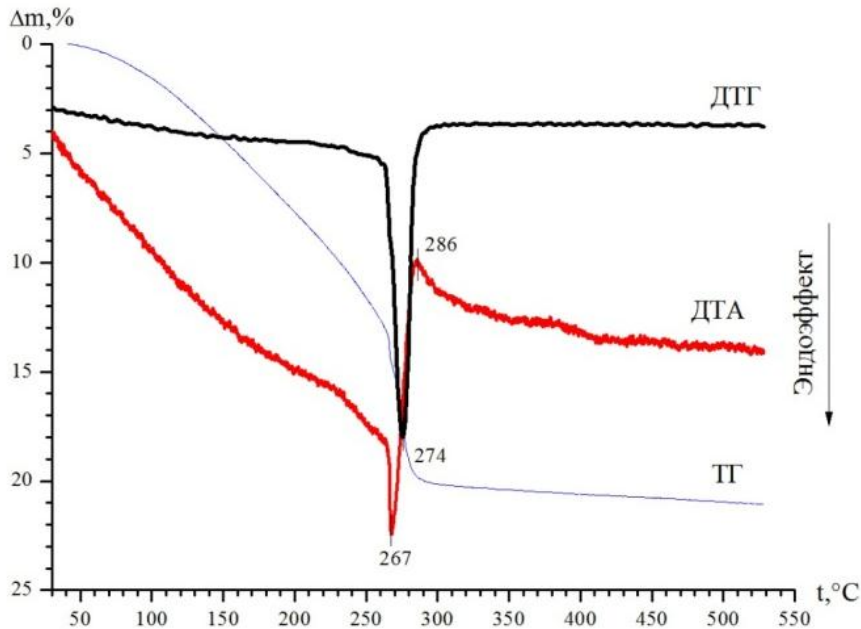


Рисунок 11 – Термогравиметрическая кривая β -FeOОН

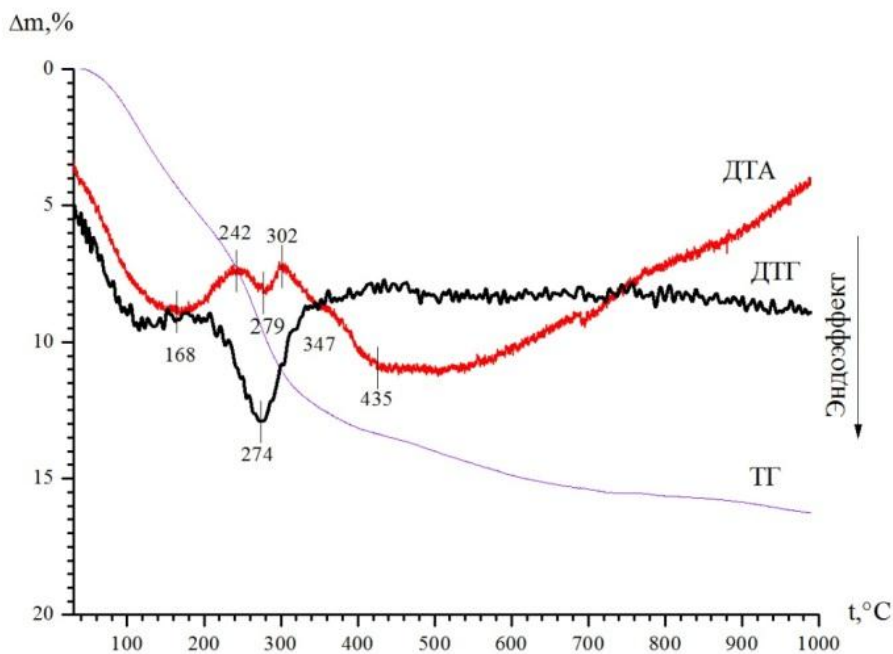


Рисунок 12 – Термогравиметрическая кривая минерализованного слоя железных археологических предметов

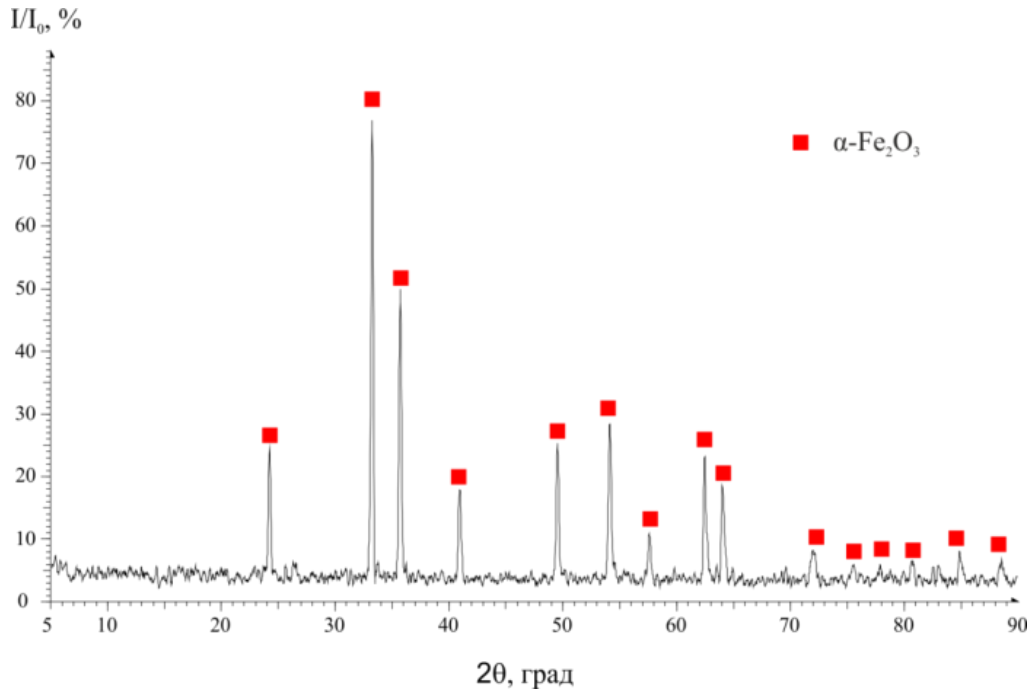


Рисунок 13 – Фазовая рентгенограмма продуктов термической обработки (550 °C) β -FeOOH

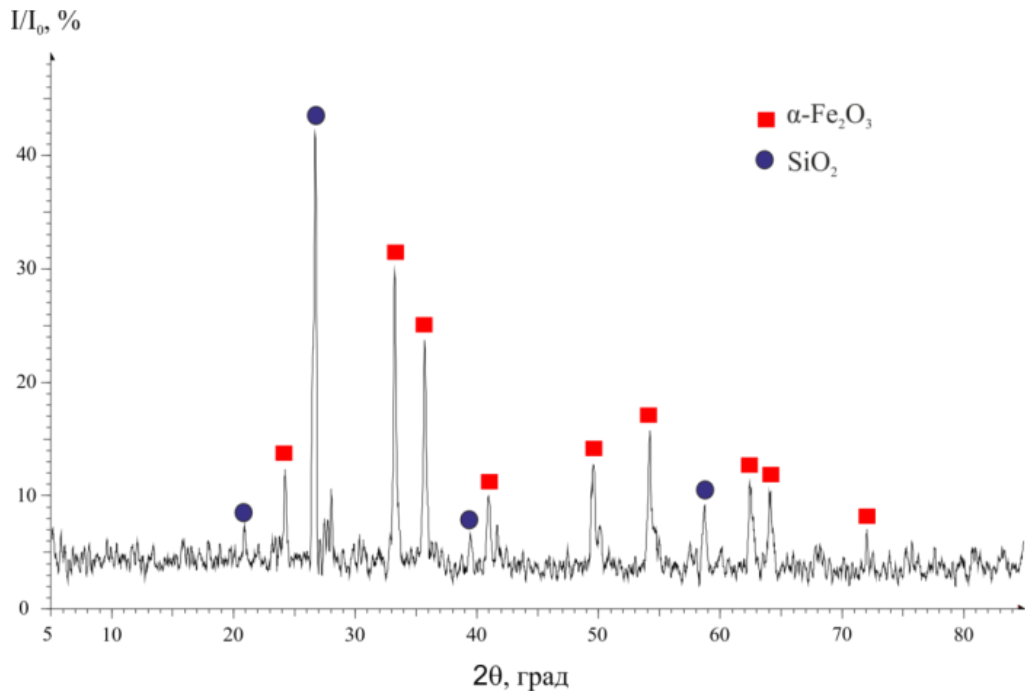


Рисунок 14 – Фазовая рентгенограмма продуктов термической обработки (1000 °C) минерализованного слоя железных археологических предметов β -FeOOH

При термообработке продукта коррозии археологического предмета на различных температурных режимах наблюдается снижение значений пиков интенсивности β -FeOOH, γ -FeOOH и α -FeOOH (рисунок 15). Для β -FeOOH на углу отражения $60^\circ 2\theta$ наблюдается смещение пиков интенсивности по шкале абсцисс,

что говорит об изменении кристаллической решетки, которое происходит за счет снижения концентрации аниона хлора в туннельной структуре оксигидроксида, что подтверждается литературными данными.

В таблице 1 представлены данные, полученные при прямых испытаниях гидротермальной обработки железных археологических предметов при длительной выдержке (до 312 часов) в условиях низких субкритических температур (от 105 до 145 °С) и давлений (до 5 атм.). Выделенные цветом ячейки в таблице соответствуют факту отсутствия фазы оксигидроксида в продукте коррозии после обработки на соответствующих режимах. Установлено, что фазовое превращение в гидротермальных условиях в диапазоне низких субкритических температур (105–145 °С) и давлений (до 5 атм.) становится более вероятным с увеличением длительности и температуры процесса. Механизм фазового превращения объясняется разрушением структуры оксигидроксида за счет отделения внешних OH^- -групп от октаэдров железа с последующим высвобождением анионов хлора из туннелей в среду. При охлаждении рабочего раствора за счет снижения локальной концентрации анионов хлора в области формирования оксигидроксида происходит образование более стабильной фазы с более компактной структурой – гетита.

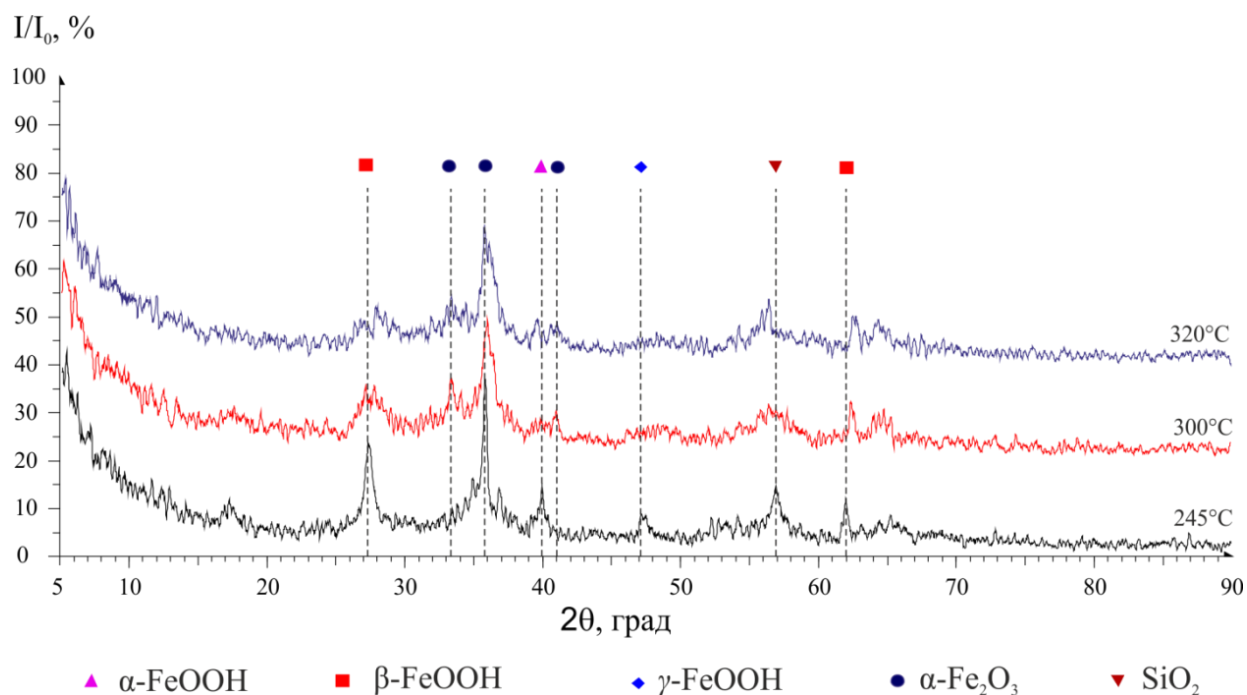


Рисунок 15 – Фазовая рентгенограмма продуктов термической обработки минерализованного слоя железных археологических предметов

Морфологию кристаллов оксигидроксида можно изменять, варьируя температуру термогидролиза. С повышением температуры процесса образуются единичные кристаллы β -FeOOH. Низкие температуры термогидролиза приводят к образованию кристаллов сферолитов с диаметром сечения до 4 мкм. Используя этот механизм, можно объяснить влияние температуры процесса на скорость деагломерации сферолитов, протекающей параллельно с декомпозицией единичных кристаллов. Принимая во внимание, что размер единичного кристалла составляет менее 100 нм в одной из плоскостей, кристаллы β -FeOOH могут удаляться из объема материала в среду промывкой без декомпозиции в диапазоне относительно низких температур.

Определен оптимальный режим по временному и качественному показателю для гидротермальных условий (250 °С, P~40 атм., 3 часа). Установлено влияние избыточного давления в системе на декомпозицию β -FeOOH. В ряде случаев избыточное давление приводит к ускорению процесса, в частности, при низких температурах.

Метод субкритической стабилизации был опробован на ряде реальных железных археологических предметов. Известно, что фазовые превращения за счет объемных изменений соединений продуктов коррозии могут привести к скоплению напряжений в минерализованном слое. Однако на практике наблюдаются только частичные изменения цвета поверхности материала без каких-либо разрушений.

На основании выполненных исследований и сформулированных по ним рекомендаций проведена апробация методики субкритической стабилизации в реальной археологической практике и показана перспективность применения разработанного метода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены физико-химические закономерности процессов стабилизации минерализованных железных археологических предметов, отработаны и реализованы технологические приемы образования устойчивых соединений железа и удаления хлорсодержащих солей.

2. Установлены физико-химические свойства (химический и фазовый составы, удельная поверхность, плотность) минерализованных в условиях многовековой грунтовой коррозии железоуглеродистых сплавов в исходных состояниях, в процессе их обработки в различных средах и в диапазоне давлений (1–40 атм.) и температур (25–250 °С).

3. Экспериментально изучена кинетика массообмена процесса промывки минерализованных железоуглеродистых сплавов водными щелочными растворами (NaOH, Na₂B₄O₇) при различных концентрациях (0,01–1 М) и температурных режимах (25–250 °С). Установлены соотношения максимальных концентраций в промывочном растворе для анионов Cl⁻ (610 мг/л), SO₄²⁻ (143 мг/л), PO₄³⁻ (44 мг/л), F⁻ (37 мг/л), NO₃⁻ (27 мг/л), Br⁻ (7,5 мг/л), NO₂⁻ (6,5 мг/л) при их диффузии из стабилизируемого материала в дехлорирующую среду за полный цикл обработки. На кинетику массообмена и завершенность процесса дехлорирования оказывает влияние степень минерализации обрабатываемых предметов.

4. Установлен режим фазового превращения β-FeOOH → α-Fe₂O₃ в составе продукта коррозии минерализованного материала железного археологического предмета в условиях атмосферы воздуха (274 °С); определен оптимальный режим по временному и качественному показателю для гидротермальных условий (250 °С, P~40 атм., 3 часа). Установлена вероятность фазового превращения в гидротермальных условиях в диапазоне низких субкритических температур (105–145 °С) и давлений (до 5 атм.) с увеличением длительности процесса (до 312 часов). Установлено влияние (ускоряет процесс, в частности, при низких температурах) избыточного давления в системе на декомпозицию β-FeOOH.

5. На основании выполненных исследований и сформулированных по ним рекомендаций проведена апробация методики субкритической стабилизации железных археологических предметов в реальной археологической практике и показана перспективность её применения.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Юдаков А.А., Никитин Ю.Г., Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю. Важнейшие принципы консервации и реставрации археологических объектов (с использованием опыта работы научной лаборатории консервации в Национальном музее Кореи) // Вестник "Россия и АТР". – 2010. – № 3. – С. 94–101.

2. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. Использование физико-химических видов анализа при изучении археологических объектов // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 5. – С. 85–90.

3. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Никитин Ю.Г. Коррозионные разрушения археологического железа и методы его стабилизации // Вестник ДВО РАН. – 2012. – № 5. – С. 23–32.

4. Буравлёв И.Ю. Некоторые аспекты реставрационно-консервационной практики // Вестник ДВО РАН. – 2012. – № 5. – С. 94–105.

5. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Никитин Ю.Г. Фазовые превращения оксигидроксидов при стабилизации археологического железа субкритическими растворами // Химическая технология. – 2013. – Т. 14, – № 2. – С. 71–78.

Материалы конференций:

1. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. Использование физико-химических методов анализа при изучении археологических объектов // Материалы Международной научно-практической конференция «Бохай: история и археология (в ознаменование 30-летия с начала археологических раскопок на Краскинском городище)», 4–9 сентября 2010 г. – Владивосток: Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, – 2010. – С. 66–69.

2. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю. Рентгенофлуоресцентный анализ археологических объектов на портативном спектрометре // Археологические исследования российско-корейской экспедиции на Краскинском городище в рос-

сийском Приморье в 2010 году. – Тэчжон: Фонд изучения истории Северо-Восточной Азии, 2011. – 396 с. ISBN 978-89-6187-263-8 93910.

3. Buravlev I. Yu., Tsybul'skaya O. N., Yudakov A. A., Nikitin Yu. G. The Method of Archaeological Iron Hydrothermal Stabilization in Subcritical Temperature Alkaline Solution // Proceeding of 20th Anniversary Festival of Korea Society of Conservation Science of Cultural Heritage and the 34th International Conferences of the Korean Society of Conservation Science of Cultural Heritage, 2011. – P. 63–66.

4. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. Использование физико-химических методов анализа при изучении археологических объектов // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji "Dynamika naukowych badań – 2012" Volume 20.: Przemysł (Польша). Sp. zo.o. "Nauka i studia" - 112 str., Str. 52-61. ISBN 978-966-8736-05-6.

Учебное пособие

1. Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г. Сохранение археологического металла. – Владивосток: Дальнаука, 2012. – 90 с. – ISBN 978-5-8044-1280-8.

Патент РФ

1. Пат. 2487194 Российская Федерация МПК С23F 17/00. Способ консервации археологических находок из железа и его сплавов / Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Никитин Ю.Г.; – № 2012106994/02; заявл. 27.02.2012; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 19. – 7 с.