

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 548-1, 549.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНИСТОГО ГРУНТА И ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ НЕГО  
КЕРАМИКИ ЭПОХИ НЕОЛИТА

© 2020 г. А. А. Новакова<sup>1,2</sup>, В. О. Денисов<sup>1,2\*</sup>, Н. М. Боева<sup>1,2</sup>, А. Цацкин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт археологии Университета Хайфы, Хайфа, Израиль

\*E-mail: novakova.alla@gmail.com

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

С помощью методов рентгеновского дифракционного анализа и мессбауэровской спектроскопии проведен анализ фазового и структурного состояния красного пигмента (керамики) эпохи неолита из археологического раскопа Кфар Хахореш (Израиль). Для того чтобы понять, какие структурные и фазовые превращения привели к образованию этой керамики, был исследован образец глины из этого раскопа. Смоделированы процессы фазовых превращений, происходящие при нагреве глины и сделаны выводы о возможных условиях получения древней керамики.

DOI: 10.31857/S0023476120030236

## ВВЕДЕНИЕ

Искусство превращать глину в керамические изделия путем обжига является одним из древнейших ремесел человечества. Гончарное дело способствовало развитию земледелия, скотоводства, строительства, художественного творчества. По техническим и художественным данным изделий ручной работы можно сделать вывод об уровне развития древних общин, которые не оставили после себя письменных источников [1]. В работе изучался фазовый состав образца красного пигмента, добывшегося в археологическом раскопе Кфар Хахореш, Израиль. Этот образец, датированный эпохой неолита (9600–6400 гг. до н.э.), представляет собой хрупкую керамику красноватого цвета. Для проведения сравнительного анализа и оценки условий получения этой керамики были исследованы фазовый состав и термическая стабильность образца глины из того же раскопа.

Цель работы – изучение фазовых превращений, происходивших в глине при обжиге при получении керамики в эпоху неолита, чтобы получить данные о древнейшей технологии изготовления керамических изделий.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучаемые археологические образцы глины и пигмента содержат минералы разной природы, которые различаются структурой, степенью дис-

персности, магнитными свойствами. Для проведения фазового анализа таких сложных, многокомпонентных систем был применен комплекс физических методов.

Рентгеновский дифракционный анализ (РДА) был проведен на дифрактометре PANalytical Empyrean (излучение  $\text{Cu}K_{\alpha}$ ). Съемка образцов проходила в режиме  $30 \text{ кВ} \times 40 \text{ мА}$  в диапазоне углов от  $5^\circ$  до  $90^\circ$ . Обработка полученных дифрактограмм проводилась при помощи программы HighScore Plus (описывалась форма линий, учитывались их ширины и интенсивности). Фазовый анализ проведен с использованием базы данных ICDD.

Для качественного и количественного анализа железосодержащих фаз и оценки размера их частиц были сняты мессбауэровские спектры образцов при комнатной и азотной температурах. Эксперименты выполняли на стандартном мессбауэровском спектрометре MS-1104Em в геометрии поглощения в диапазоне скоростей от  $-12$  до  $+12 \text{ мм/с}$ . Полученные мессбауэровские спектры обрабатывали математически с помощью компьютерной программы “UNIVEM”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения РДА часть образцов глины и пигмента была измельчена до порошкового состояния. Полученные порошки помещали в без-

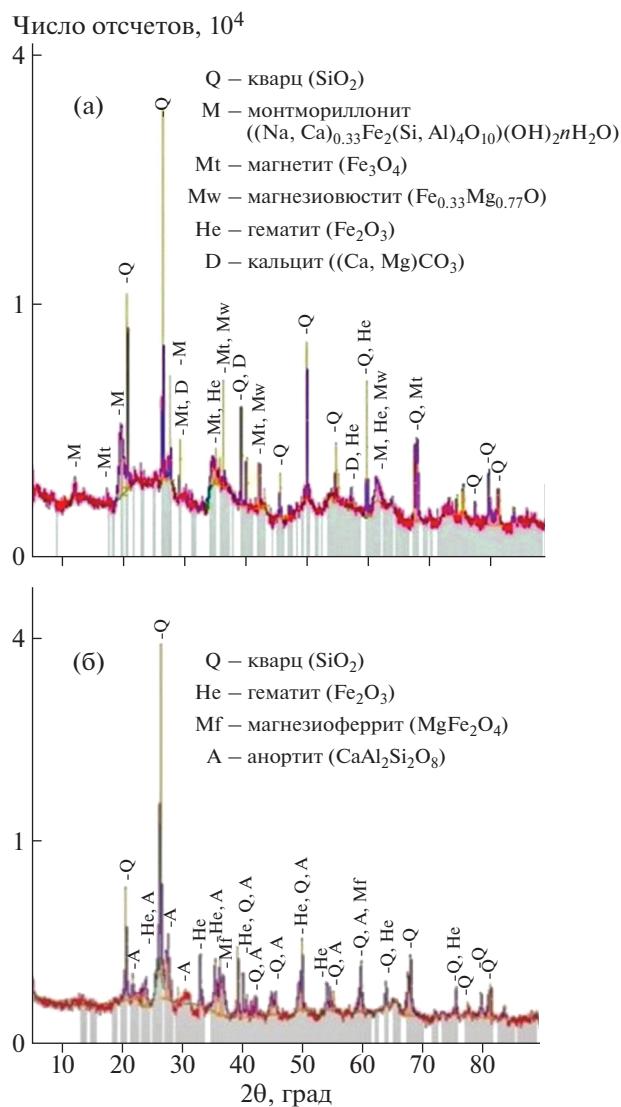


Рис. 1. Дифрактограммы образцов грунта (а), пигмента (б).

отражательную кювету, а затем проводили съемку дифрактограмм этих порошковых образцов (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что исследуемые образцы сильно различаются по минеральному составу. В исходном образце глины присутствуют шесть минералов: кварц, кальцит, монтмориллонит, магнезиоюстит, магнетит и гематит. Количество анализ образца показал высокое содержание кварца SiO<sub>2</sub> (79 моль. %) и кальцита (Ca, Mg)CO<sub>3</sub> (5 моль. %). Железосодержащая фракция состоит из четырех минералов разной размерности и плотности, суммарное количество четырех железосодержащих минералов составляет 16% от общей площади, точного соотношения между их интенсивностями в пределах ошибки ( $\pm 2\%$ ) не получается. Кроме того, по всей вероятности, частицы окислов железа сильно диспергированы по

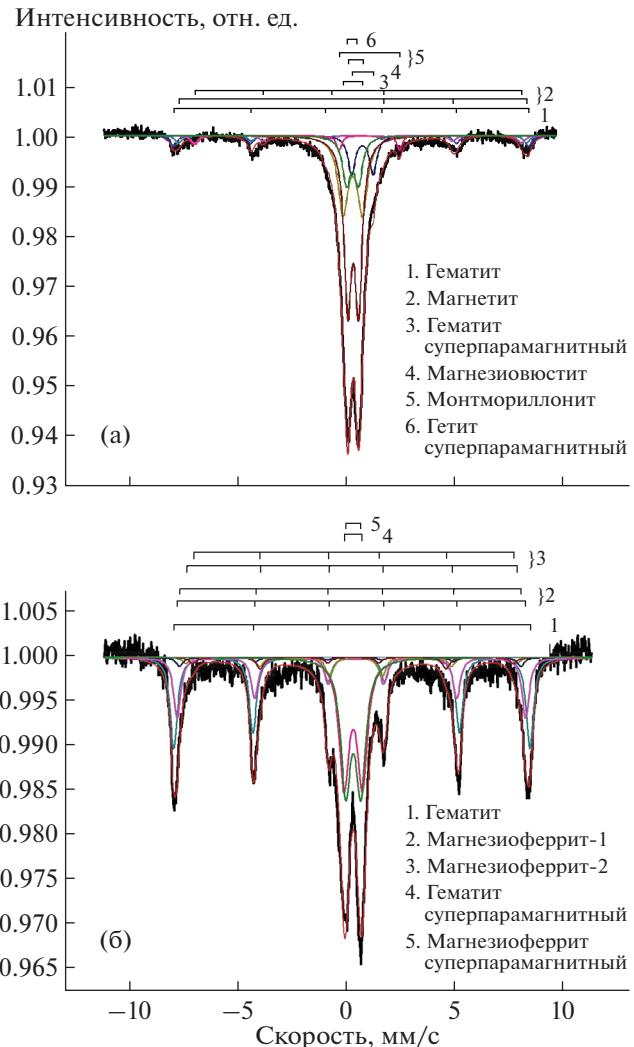


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов грунта (а) и пигмента (б) при температуре 300 К.

образцу. Поэтому количественный анализ железосодержащих минералов оказался невозможен.

Фазовый анализ образца пигмента (рис. 1б) показал наличие в нем кварца, магнетита, магнезиоферрита и анортита. Данные изменения связаны с термической обработкой исходного грунта. Количественный анализ образца показал наибольшее процентное содержание кварца SiO<sub>2</sub> (78%) и анортита CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (10%) – минерала, выступающего в роли прочного каркаса керамики [2, 3]. Высокое содержание кварцевого песка в структуре образца создает условия для образования множества мелкодисперсных частиц соединений железа, распределенных по всему его объему, что затрудняет фазовый анализ образцов методом рентгеновской дифракции. Для того чтобы провести количественный фазовый анализ железосодержащих минералов и оценить размеры их частиц, был использован чувствительный метод мессбауэровской спектроскопии.

**Таблица 1.** Параметры мессбауэровских спектров минералов грунта при температуре 300 и 80 К

Минерал	$\delta$ , мм/с	$\Delta Q$ , мм/с	$H_{\text{эфф}}$ , кЭ	$S_{\text{отн.}}$ , %	$G$ , мм/с
Гематит	0.34(2)	-0.12(2)	510(5)	5.4(5) 5	0.40
	0.49(2)	0.13(2)	540(5)	9.3(5)	0.40
Магнетит (A-подрешетка)	0.34(2)	0.02(2)	500(5)	5.8(5)	0.40
	0.41(2)	-0.10(2)	518(5)	8.6(5)	0.40
Магнетит (B-подрешетка)	0.60(2)	0.02(2)	470(5)	4.8(5)	0.40
	0.68(2)	0.00(2)	490(5)	10.1(5)	0.40
Гематит суперпарамагнитный	0.35(2)	0.90(2)		18.3(5)	0.55
	0.35(2)	0.70(2)		16.6(5)	0.50
Магнезиовюстит	0.80(2)	1.00(2)		7.3(5)	0.40
	0.95(2)	1.21(2)		4.3(5)	0.40
Монтмориллонит (A-подрешетка)	0.37(2)	0.50(2)		29.0(5)	0.40
	0.46(2)	0.46(2)		24.7(5)	0.41
Монтмориллонит (B-подрешетка)	1.12(2)	2.80(2)		2.2(5)	0.31
	0.55(2)	1.60(2)		1.8(5)	0.30
Гетит суперпарамагнитный	0.34(2)	0.55(2)		27.2(5)	0.45
	0.45(2)	0.70(2)		24.6(5)	0.60

Примечание. A-, B-подрешетка – тетраэдрическая и октаэдрическая подрешетки соответственно. Первая строка – данные при 300 К, вторая – при 80 К.

**Таблица 2.** Параметры мессбауэровских спектров минералов пигмента при температуре 300 и 80 К

Минерал	$\delta$ , мм/с	$\Delta Q$ , мм/с	$H_{\text{эфф}}$ , кЭ	$S_{\text{отн.}}$ , %	$G$ , мм/с
Гематит	0.38(2)	-0.20(2)	511(5)	32.7(5)	0.40
	0.46(2)	-0.10(2)	533(5)	39.9(5)	0.35
Магнезиоферрит-1 (A-подрешетка)	0.36(2)	-0.20(2)	500(5)	10.1(5)	0.40
	0.42(2)	0.00(2)	530(5)	13.9(5)	0.40
Магнезиоферрит-2 (A-подрешетка)	0.36(2)	0.00(2)	475(5)	5.0(5)	0.40
	0.39(2)	0.00(2)	510(5)	5.3(5)	0.40
Магнезиоферрит-1 (B-подрешетка)	0.30(2)	-0.20(2)	490(5)	5.0(5)	0.40
	0.40(2)	0.00(2)	480(5)	5.0(5)	0.40
Магнезиоферрит-2 (B-подрешетка)	0.34(2)	0.00(2)	460(5)	4.2(5)	0.40
	0.45(2)	0.00(2)	460(5)	4.3(5)	0.40
Гематит суперпарамагнитный	0.30(2)	0.85(2)		32.2(5)	0.55
	0.35(2)	0.90(2)		20.8(5)	0.50
Магнезиоферрит суперпарамагнитный	0.34(2)	0.70(2)		10.8(5)	0.55
	0.40(2)	0.70(2)		10.8(5)	0.50

Примечание. A-, B-подрешетка – тетраэдрическая и октаэдрическая подрешетки соответственно. Первая строка – данные при 300 К, вторая – при 80 К.

Мессбауэровские спектры образцов, снятые при комнатной температуре (рис. 2), показали наличие гетита, магнетита, гематита, магнезиовюстина и монтмориллонита в образце грунта, а в образце красного пигмента – гематита и магнезиоферрита [4]. Параметры компонентов спектров, полученные в результате математической обработки, представлены в табл. 1 и 2. Оба спектра имеют существенную

парамагнитную дублетную компоненту. Однако в спектре красного пигмента наблюдается ослабление ее интенсивности вследствие разрушения слоистого глинистого минерала монтмориллонита ( $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}\text{Fe}_2((\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ ) и перехода магнезиовюстит–магнезиоферрит. В разложенном спектре образца грунта присутствуют дублеты, которые по своим параметрам удовлетворяют пара-

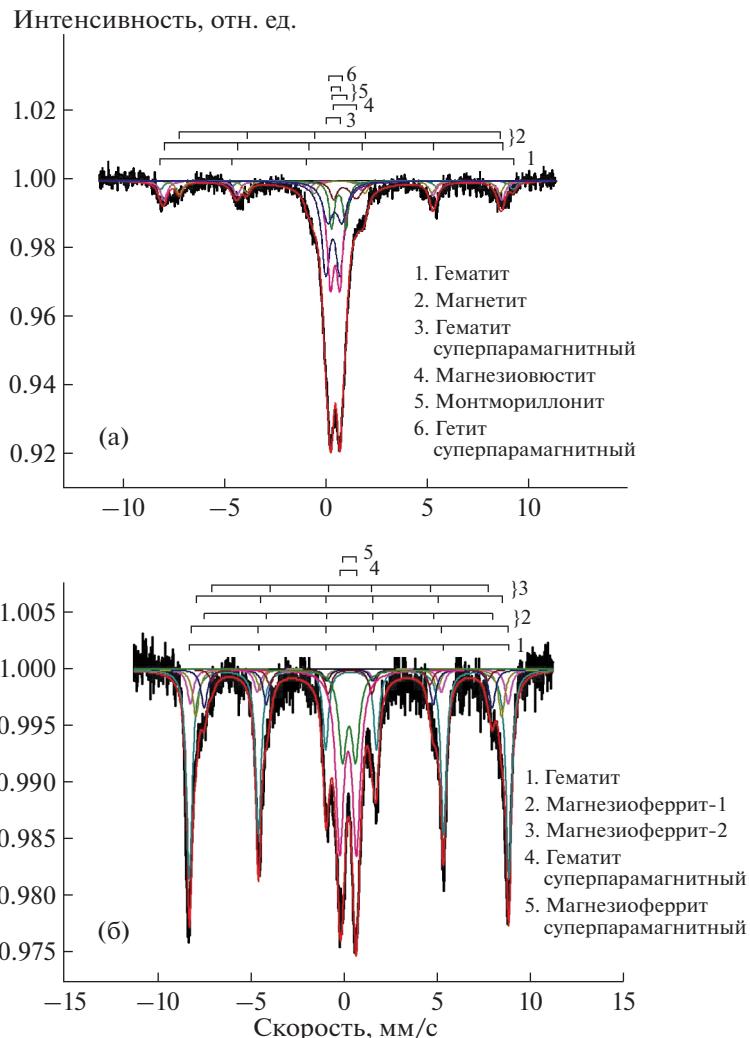


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов грунта (а) и пигмента (б) при температуре 80 К.

метрам наноразмерных диспергированных частиц гематита и гетита, а в спектре красного пигмента присутствует дублет, удовлетворяющий параметрам наноразмерного гематита [5]. Высокое содержание песка в обоих образцах создает условия для диспергирования множества наночастиц оксидов железа, распределенных по всему их объему, поэтому релаксационных подспектров в общих спектрах не наблюдается.

На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры образцов при азотной температуре. В табл. 1 и 2 приведены параметры компонент спектров, полученные в результате математической обработки. Исследования при азотной температуре показали, что образцы грунта и пигмента проявляют одно и то же изменение: увеличение интенсивности подспектров с магнитным сверхтонким расщеплением, а также уменьшение интенсивности дублетных компонент спектра. При этом остается существенная дублетная часть, по своим

параметрам соответствующая суперпарамагнитным гематиту и гетиту. Высокое процентное содержание кварцевого песка в обоих образцах создает условия для образования множества мелко-дисперсных частиц оксидов железа  $<7$  нм (гематит и гетит), распределенных по всему их объему [6]. Поэтому гетит не был обнаружен на дифрактограммах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С увеличением температуры в образце грунта происходят структурные превращения гетит—гематит и магнетит—гематит, а также происходит разрушение слоистого глинистого минерала монтмориллонита. Проведенный в [7] термогравиметрический анализ образца глины в условиях ограниченного доступа кислорода показал, что по мере увеличения температуры с монтмориллонитом произошли следующие изменения: дегид-

ратация, выделение структурной воды, а затем полное разрушение. Эти этапы имели место в диапазоне температур 130–850°C. Разрушение монтмориллонита привело к образованию оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , из которых образовался анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , выступающий в роли прочного каркаса. При разрушении структуры монтмориллонита при нагреве выделяются мелкие суперпарамагнитные частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в результате чего происходит увеличение количества суперпарамагнитного гематита в пигменте. Так же вследствие разрушения структуры монтмориллонита и перехода магнезиовюстит–магнезиоферрит (температура образования 800°C) [5] в образце пигмента наблюдается ослабление интенсивности дублетной компоненты за счет увеличения интенсивности подспектров с магнитным сверхтонким расщеплением, соответствующих гематиту и нестехиометрическому магнезиоферриту. К увеличению гематита в образце также приводят структурные превращения  $\alpha - \text{FeOOH} \rightarrow \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Исследования методом мессбауэровской спектроскопии позволили определить количественное содержание каждого железосодержащего минерала, присутствующего в образцах грунта и пигмента. Объединяя эти данные с данными рентгенофазового анализа, получаем следующую картину (рис. 4).

Различия в мессбауэровских спектрах образцов красного пигмента и исходного грунта объясняются структурными превращениями, которые произошли с глинистым грунтом при нагреве. Существенное влияние на различие мессбауэровских спектров образцов оказали изменения, произошедшие в ходе нагрева с монтмориллонитом, – основным глинистым минералом в образце грунта. В результате обжига количество гематита в образце керамического пигмента удвоилось по сравнению с образцом грунта, чем и объясняется его красноватый оттенок.

## ВЫВОДЫ

Были исследованы образцы грунта и пигмента (керамики) из раскопа Кфар ХаХореш, определен их фазовый состав; исследованы фазовые превращения, приводящие к образованию керамики. В результате проведенного комплексного анализа был изучен процесс изготовления древней керамики. Проанализировав температуры и интервалы всех фазовых превращений, приводящих к созданию керамики, авторы сделали вывод о том, что температура обжига глины была порядка 800–850°C. Процесс обжига происходил в условиях ограниченного доступа кислорода. Эти данные согласовываются с предположениями археологов [8].

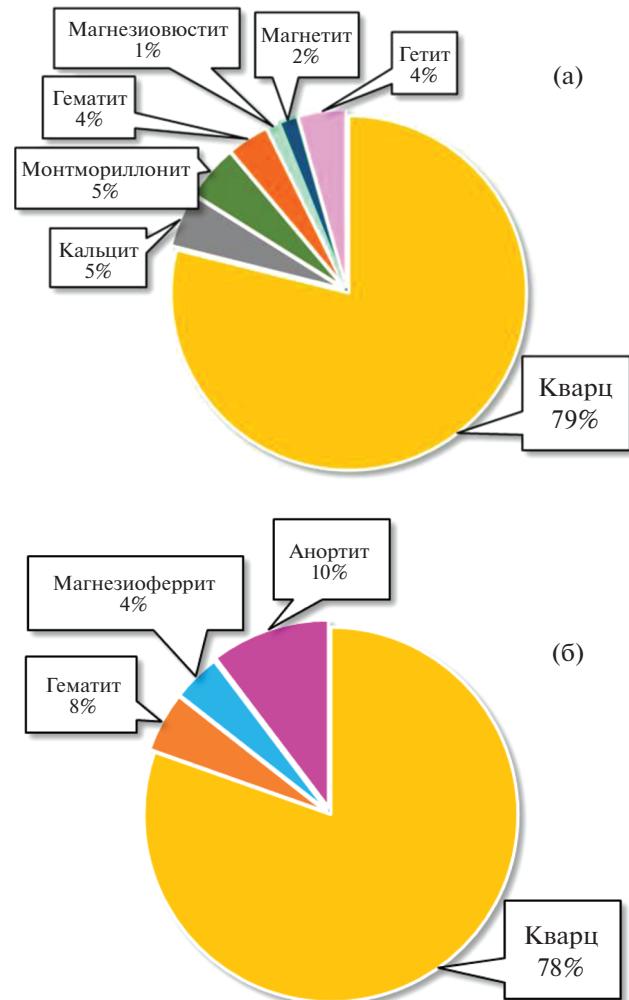


Рис. 4. Количественный состав образцов грунта (а) и пигмента (б).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsatskin A., Gandler T.S. // J. Archaeological Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 284.
2. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. // Вестн. Оренбургского гос. ун-та. 2010. № 6. С. 113.
3. Levitskii I.A. // Glass-ceramics. 2005. № 6. P. 32.
4. Stevens J.G., Khasanov A.M., Miller J.W. et al. Mössbauer Mineral Handbook. Mössbauer effect Data Center. 2005.
5. Novakova A.A., Gandler T.S., Manuirova N.D., Turisheva R.A. // Corrosion Science. 1997. V. 39. № 9. P. 1585.
6. Murad E., Schwertmann U. // Am. Mineral. 1980. V. 65. P. 1044.
7. Денисов В.О., Новакова А.А. Идентификация красных охр из раскопа Кфар ХаХореш (Израиль). Сборник тезисов “Школа ФКС-2018”. 2018. С. 98.
8. Цетлин Ю.Б. Керамика. Понятия и термины историко-культурного подхода. М.: ИА РАН, 2017.