

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТМОСФЕРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК

Гордеева М.¹, Рянская А.Д.², Алаева И.П.³, Киселева Д.В.²

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, Россия

Одними из наиболее распространенных археологических находок являются керамические изделия или их фрагменты. Чаще всего их изготавливают из глиняного сырья с различными добавками, которое затвердевает при воздействии высоких температур. При обжиге глинистые минералы проходят через ряд сложных термических преобразований (дегидроксиляция, разложение), которые определяют конечные свойства керамических изделий. Появление той или иной стабильной/метастабильной новообразованной фазы в процессе обжига зависит от целого ряда факторов, таких как минералогический состав используемого сырья, его гранулометрический состав, максимальная температура обжига и его длительность. Точное определение температуры обжига керамики является непростой задачей. Для этой цели используются различные методы исследования. Одним из них является исследование минералогического состава керамики методом рентгенофазового анализа.

Цель работы: рентгенофазовый анализ образцов керамики с дальнейшим использованием результатов анализа для определения температуры и атмосферы обжига керамики.

Материалы и методы. Исследованы 7 образцов из коллекций поселений бронзового века Южного Зауралья (поселения Чебаркуль III и Большая Березовая-2).

Дифрактограммы получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000. Условия проведения – фильтрованное медное излучение в диапазоне брэгговских углов 2θ 3–70°, скорость съемки 1°/мин, масса навески – около 2 г. Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проведен по основным рефлексам с использованием базы данных ICDD Powder Diffraction File-4 по методике [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]. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма образца 1.

Обсуждение результатов. Обнаруженные в составе образцов кварц, калий-полевой шпат (орто-

клаз), кристобалит и плагиоклазы (альбит) являются стабильными даже при высоких температурах (до 1100 °С), следовательно, они не могут дать информацию для оценки температуры обжига [Epossi Ntah et al., 2017]. Шпинель может образовываться при нагревании мусковита, глауконита, монтмориллонита, бентонита и хлорита выше 1000 °С.

При температуре 850 °С и выше начинают образовываться новые высокотемпературные минералы, такие как Al, Fe-пироксены, анортит (в пределах температур от 1000 до 1050 °С).

Кальцит начинает разлагаться между 650 и 750 °С и заканчивает между 830 и 870 °С [Boynnton, 1980] или даже при 900 °С [Cultrone et al., 2001; Rathossi et al., 2004]. При этом кальцит в керамике может иметь как первичное (из глинистого сырья или из рецептурной добавки), так и вторичное происхождение (образование в ходе процессов захоронения) [Oancea et al., 2017]. Таким образом, наличие высокотемпературных силикатов может свидетельствовать о вторичном происхождении кальцита в исследованных образцах.

Считается, что ОВ атмосфера при обжиге придает определенный цвет керамике, что, в свою очередь, обусловлено наличием соединений железа с различными степенями окисления: красноватый оттенок обычно появляется при окислительном обжиге при окислении железа до Fe³⁺; в восстановительной атмосфере железо восстанавливается до Fe²⁺ и придает серый или черный цвет керамике [Bong et al., 2008]. В исследуемых образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа было зафиксировано присутствие железа, вероятно оно входит в небольших количествах в состав шпинели и пироксена. В этих минералах железо имеет степень окисления Fe²⁺, при этом сами образцы черного цвета. Это дает основание предположить наличие восстановительной атмосферы при обжиге данных керамик.

Заключение. Рентгенофазовый анализ керамики из материалов поселений бронзового века Южного Зауралья показал, что в образцах содержится ряд высокотемпературных минералов, а также отсутствуют низкотемпературные. Таким образом, можно сделать вывод, что температура обжига керамических изде-

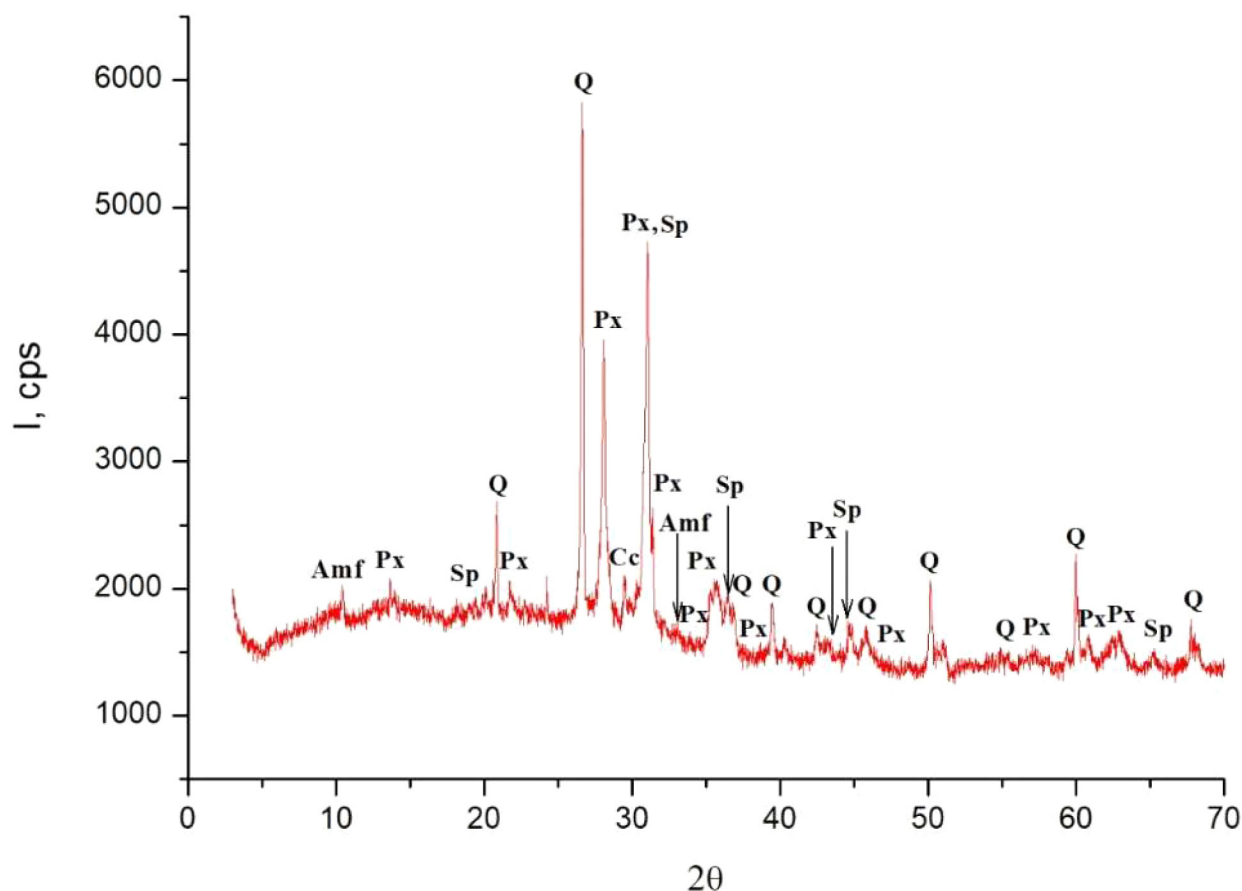


Рис. 1. Дифрактограмма образца 1, где Q – кварц, Px – пироксен, Sp – шпинель, Amf – амфибол, Cc – кальцит

лий составляла 1000–1100 °С. По наличию железа со степенью окисления Fe^{2+} , а также по цвету образцов установлено, что атмосфера в процессе отжига была восстановительная.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-18-00593.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Рянская А.Д., Щапова Ю.В., Гуляева Т.Я., Галахова О.Л., Петрищева В.Г., Горбунова Н.П., Татарнинова 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.
3. Bong W., Matsumura K., Nakai I. Firing technologies and raw materials of typical early and middle Bronze Age pottery from Kaman-Kalehoçyk: A Statistical and Chemical Analysis // *Anatolian Archaeological Studies*. 2008. V. 17. P. 295–312.
4. Boynton R.S. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. 2nd ed. New York: Wiley, 1980. 592 p.
5. 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. V. 13. P. 621–634.
6. Epossi Ntah Z. et al. Characterization of some archaeological ceramics and clay samples from Zamala – Far-northern part of Cameroon (West Central Africa) // *Cerâmica*. 2017. V. 63. P. 413–422.
7. Oancea V. et al. Multi-analytical characterization of Cucuteni pottery // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. V. 37(15). P. 5079–5098.
8. Rathossi C., Tsohis-Katagas P., Katagas C. Technology and composition of Roman pottery in northwestern Peloponnese Greece // *Applied Clay Science*. 2004. V. 24. P. 313–326.