

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (СПбГУ)

Институт Наук о Земле

Кафедра минералогии

Недайвода Ксения Сергеевна

**Минералогическая характеристика глин как источник сырья для изготовления
керамики позднего бронзового – раннего железного веков (Северная Молдавия)**

Выпускная магистерская работа по направлению «Геология»

Профиль «Геммология и экспертиза камня»

Научный руководитель:

доктор г.-м. наук Брусницын А.И.

«___» _____ 2019

Заведующий кафедрой:

доктор г.-м. наук Брусницын А.И.

«___» _____ 2019

Санкт-Петербург

2019

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 3 |
| 1. Описание участка работ..... | 4 |
| 1.1. Археология..... | 4 |
| 1.2. Геоморфология..... | 5 |
| 1.3. Климат..... | 6 |
| 1.4. Гидрография..... | 7 |
| 1.5. Стратиграфия..... | 7 |
| 1.6. Тектоника..... | 11 |
| 2. Методы исследования..... | 14 |
| 3. Результаты..... | 21 |
| 3.1. Петрографический анализ..... | 21 |
| 3.2. Рентгенофлюорисцентная спектроскопия..... | 28 |
| 3.3. Рентгеновская порошковая дифракция..... | 30 |
| 3.4. Сканирующая электронная микроскопия..... | 34 |
| 3.5. Дифракционный термогравиметрический анализ..... | 46 |
| 3.6. Инженерно-геологические испытания..... | 49 |
| 3.7. Рентгеновская микротомография и порометрический анализ..... | 50 |
| Заключение..... | 59 |
| Список литературы..... | 61 |
| Приложение 1. Геологическая карта четвертичных образований..... | 62 |
| Приложение 2. Геологическая карта дочетвертичных образований..... | 63 |
| Приложение 3. Геологическая карта домеловых образований..... | 64 |

Введение

В конце 2 – начале 1 тысячелетия до н.э. в Северном Причерноморье происходили культурные изменения, связанные с массовыми миграциями различных племен Восточной Европы. Это все нашло отражение в морфологии и технологии производства керамики.

Задача нашего исследования заключается в выявлении источников сырья для изготовления древней керамики и изучение изменения физико-механических характеристик глин в зависимости от их минерального состава. Материал был отобран из коренных выходов горных пород, расположенных вблизи археологических памятников Сахарна, Шолданешть, Хлидженъ (Северная Молдавия).

Исследование включало в себя следующие методы: оптическую микроскопию (ОМ), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF), сканирующую электронную микроскопию (SEM), рентгеновскую порошковую дифракцию (XRD), определение гранулометрического состава и числа пластичности, дифракционный термогравиметрический анализ (DTA-TG), рентгеновскую микротомографию (μ -СТ) и порометрический анализ. Так же была изготовлена экспериментальная керамика. Глинистый материал был сформирован в цилиндры и обожжен в диапазоне температур от 400 до 900°C.

Глава 1. Описание участка работ

1.1. Археология

В начале первых веков I тыс. до н.э. происходят изменения в укладе жизни степных племен юга Восточной Европы. Происходит смена оседлого образа жизни на другой, более подвижный – кочевой. В связи с этими переменами, племена все реже используют хрупкую глиняную посуду. Керамические изделия перестают входить в основной инвентарь таких племен. При этом находки археологических раскопок говорят обратное: из года в год количество найденных глиняных изделий только растет.

Изучением данной проблематики многие годы занимались такие исследователи как А.И. Тереножкин, А.И. Мелюкова, С.А. Скорый и др. Каждый из авторов предлагал свою классификацию и типологию керамики. Было выяснено, что керамика, найденная в северопричерноморских погребениях, имеет как местные, так и заимствованные компоненты из «киммерийской» культуры. Геометрические узоры на керамике были схожи с соседними культурами, что могло бы свидетельствовать о тесном контакте двух различных зон и культур. В свою очередь, С.А. Скорый предположил, что посуда могла быть оставлена оседлым земледельческим поселением.

Многие исследователи начали поиск и сравнение орнамента посуды северопричерноморских находок с орнаментом других соседних культур, таких как причерноморско-балканская, кавказско-крымская и др.

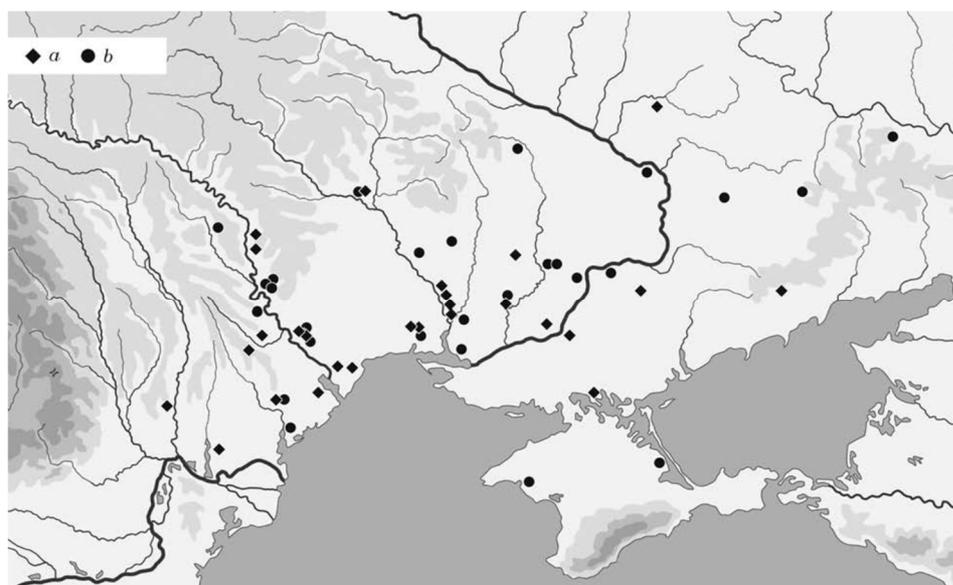


Рис. 1.1. Погребения ранних кочевников Северного Причерноморья с лощеными сосудами, сопоставимыми с керамикой культур Сахарна и Басарабь-Шолдэнешть. Условные обозначения: а – керамика, сопоставимая с посудой культуры Сахарна; б — керамика, сопоставимая с посудой культуры Басарабь-Шолдэнешть (по Кайзер и др., 2017)

В изучении лощеной керамики из Северного Причерноморья остаются актуальными следующие вопросы:

- 1) Пользовались ли кочевники своей посудой, которую археологи относят к «степной» группе?
- 2) Пользовались ли кочевники лесостепной посудой и з Среднего Поднепровья?
- 3) Была ли в использовании «чужая» посуда? Вопрос об использовании посуды других временных и пространственных рамок.
- 4) Каковы были отношения между кочевниками и людьми, ведущими оседлый образ жизни?

Для нашего исследования весьма важно понять, изготавливалась ли посуда «на месте» из локального сырья, но с привнесением орнамента другой культуры, либо это были импортные сосуды, которые кочевники перевезли при смене места проживания.

1.2. Геоморфология

Изучаемая территория расположена в 110 км к северу от Кишинёва на правом берегу реки Днестр.

По форме возвышенность вытянута с северо-запада на юго-восток. Высоты от 380—320 м на северо-западе до 220—130 м на юго-востоке. Территория расположена на юго-восточной окраине Волынско-Подольской возвышенности.

Подольская возвышенность расположена на левом берегу Днестра.

В Подольской возвышенности сочетаются обширные плоские междуречья и глубокие каньонообразные долины (Днестр и его притоки). Северный край возвышенности имеет холмистый характер, приобретенный в результате интенсивной эрозии.

Часть Подольской возвышенности, граничащая с Днестром, представляет собой ступенчатообразную равнину, образованную террасами Днестра. Первичная равнина (плато) расчленено густой гидрографической сетью. Описываемая площадь относится к эрозионно-денудационной равнине (В.Г. Бондарчук). В долине Днестра наблюдаются самые низкие абсолютные отметки (13-14 м). Выделено 8 надпойменных плиоценовых и четвертичных террас.

На данной территории выделяются следующие основные геоморфологические элементы: аккумулятивная равнина (плато), водно-эрозионные врезы долин рек и балок (делювиальные суглинки и дочетвертичные породы); водно-аккумулятивные формы - террасы рек, сложенные аллювиальными отложениями.

Днепр является самой древней и самой крупной рекой на данной территории, с хорошо разработанной долиной шириной до 10 км. Русло реки на территории сильно меандрирует.

Гравитационные формы рельефа представлены древними и современными оползнями на склонах долин.

1.3. Климат

Климат исследуемой территории умеренно континентальный. Атмосферная циркуляция характеризуется западными тёплыми воздушными массами, в меньшей степени влажными атлантическими. Средняя скорость ветра за год небольшая — 2—4 м/с. При прохождении циклонов часто образуются вихревые процессы и сильные штормовые ветры со скоростью 10—15 м/с.

Отрицательные среднесуточные температуры наблюдаются только в зимний период. Средняя температура января -5°C , июля $+21^{\circ}\text{C}$. Абсолютный минимум -36°C , максимум $+41^{\circ}\text{C}$.

Годовое количество осадков 350-460 мм. Таким образом, территория относится к зоне недостаточного увлажнения. Осадки выпадают неравномерно по годам и сезонам. Около 70 % годовых осадков приходится на период с апреля по октябрь.

Зима мягкая и непродолжительная с частым и резким колебанием температуры воздуха. Среднемесячная январская температура равна -5°C . В отдельные годы температура снижается до -30 — -36°C . Снежный покров маломощный и держится от двух с половиной месяцев. Весной восточная циркуляция воздушных масс становится западной. Устанавливаются положительные среднесуточные температуры. [13]

Лето солнечное, теплое и засушливое, с большим количеством ясных дней. Среднесуточная температура июля составляет $+21^{\circ}\text{C}$. Временами с юга проникают тропические воздушные массы, которые приводят к сухой и жаркой погоде с температурами до 35°C . Летом нередко наступают засухи, которые сопровождаются суховеями. Осадки выпадают в виде ливней с грозами и градом. Растительный покров типичен для переходной зоны между лесостепью и степью. Осень характеризуется тёплой и солнечной погодой. Воздушные массы приходят с северо-востока и востока с понижением температуры воздуха. С запада проникают влажные циклоны, способствующих увеличению дождливых и пасмурных дней, так же наблюдается туман.

1.4. Гидрография

На описываемой территории протекает река Днестр, которая относится к бассейну Чёрного моря.

Первичная равнина (плато) расчленено густой гидрографической сетью.

Питание Днестра происходит за счет осадков и таяния снега, а также за счет фильтрации из поверхностных водотоков. Для реки свойственны внезапные подъёмы уровня воды, нередки наводнения.

Территория относится в основном к Причерноморской впадине- артезианскому бассейну первого порядка.

Минерализация Днестра возрастает вниз по течению от 300 до 450 мг/дм³. Освоенные резервы воды приходятся на долину Днестра, в других районах подземные воды часто имеют высокую минерализацию (так как проходят через толщи известняка), и не пригодны для питья. По составу воды гидрокарбонатно-сульфатные магниево-кальциево-натриевые.

1.5. Стратиграфия

Территория современной Молдавии имеет сложное геологическое строение, связанное с непосредственной близостью сочленения Восточно-Европейской платформы и Скифской плиты. Отложения изучаемого региона представлены двумя крупными структурными комплексами – кристаллическим фундаментом и осадочным чехлом. Графический материал представлен в Приложениях 1, 2, 3.

К породам кристаллического фундамента относятся образования архейского и ранне-протерозойского возраста. Наиболее древними породами архея являются кристаллические сланцы и биотитовые гнейсы *Днепровско-бургской серии*, моложе их – *Подольский чарнокитовый комплекс* гранитов и плагиогранитов с интрузиями основного состава (габбро, габбро-нориты). (*Гидрогеология СССР*)

Днепровский комплекс (pγARdb) представлен плагиогранитами и плагиомигматитами невыдержанного состава и образует куполовидные структуры.

Бердичевский комплекс (γPR_{1b}) сложен аплитоидными и аплито-пегматоидными гранитами, гранитами и мигматитами с апатитом, магнетитом и голубым кварцем. Данный комплекс представляет собой продукт ультраметаморфической переработки пород немировского комплекса.

Протерозойская акротема

Верхняя эонотема

Вендская система

Волынская серия

Вендские отложения волынской серии (*Vvl*) представлены аркозовыми косослоистыми песчаниками, конгломератами, гравелитами и базальтами. Мощность толщ в некоторых местах может достигать 61 м.

Могилёв-подольская серия

Ярышевская свита (Vjar) сложена аргиллитами, алевролитами, песчаниками, туфами и туффитами. *Нагорянская свита (Vng)* состоит из песчаников, аргиллитов и алевролитов.

Каниловская серия

В состав *каниловской свиты (Vkn)* входят песчаники, алевролиты и аргиллиты. Суммарная мощность *могилёв-подольской* и *каниловской* серий может достигать 200 м.

Фанерозойская эонотема

Палеозойская эратема

Ордовикская система

Средний-верхний отделы

Молодовская серия

Отложения *молодовской серии (O_{2-3т})* принято подразделять на две свиты: нижнюю – *гораевскую* и верхнюю – *субочскую*. На карте их не разделяют. *Гораевская свита* представлена песчаниками кварцевыми мелкозернистыми серого и темно-серого цвета с прослоями конгломератов. Мощность пород составляет достигает 7 м. *Субочская свита* сложена органогенно-обломочными массивными известняками мощностью до 9 м.

Силурийская система

Нижний отдел

Лландоверийский ярус

Лландоверийский ярус (S_{1l}) представлен отложениями *болотинской свиты*, которая подразделяется на две свиты – *морощештскую* и *степь-сочскую*. *Морощештская* представлена доломитизированными известняками, песчаниками с прослоями мергелей и глинистых известняков. Средняя мощность свиты составляет около 15 м. *Степь-сочская*

свита состоит из аргиллитов с прослойками пелитоморфных известняков. Мощность – до 12 м.

Венлокский ярус

Китайгородский надгоризонт входит в состав *венлокского яруса (S_{IV})*. Надгоризонт включает в себя бельцкую свиту, состоящую из темно-серных органических известняков. Мощности могут достигать 32-75 м.

Верхний отдел

Лудловский ярус

Лудловский ярус (S_{2ld}) включает в себя пугойскую и малиновецкую свиты. Породы представлены доломитами с прослоями доломитовых мергелей, аргиллитов. Мощность обеих свит может достигать 200 м.

Меловая система

Верхний отдел

Сеноманский ярус

Сеноманский ярус (K_{2s}) подразделяется на два подъяруса: нижний и верхний. Нижний сеноман сложен кварцево-глауконитовыми песками, песчано-глауконитовыми известняками, опоками, базальными конгломератами. Мощность отложений может достигать 45 м. Верхний подъярус представлен глауконито-кварцевыми песками и алевролитами. Мощность на севере может достигать 15-20 м.

Неогеновая система

Нижний отдел

Сарматский ярус

Сарматский ярус (N_{1s}) на территории исследования включает в себя нижнесарматский, среднесарматский и верхнесарматский подъярусы. *Нижнесарматский подъярус (N_{1s1})* сложен известняками и песчаниками в нижней части и мергелями, глинами с прослоями известняков – в верхней. Мощность составляет до 60 м.

Среднесарматский подъярус (N_{1s2}) сложен глинами карбонатными с небольшими прослоями известняков, выше – глинами слабо алевролитистыми. Мощность – до 300-400 м.

Верхнесарматский подъярус – мэотический ярус (N_{1s1-m}) сложен континентальными речными, дельтовыми и озерными отложениями. Породы представлены глинами с прослоями алевроитов и песков. Максимальная мощность может достигать 300 м.

Верхний отдел

Киммерийский ярус

Киммерийский ярус (N_{2k}) слагает надпойменные плиоценовые террасы Днестра и представлен гауренской древнеаллювиальной толщей. Она сложена ржаво-бурыми и желтовато-серыми песками с примесью гравия и гальки, общей мощностью до 7 м.

Акчагыльский ярус

Акчагыльский ярус (N_{2a}) объединяет отложения двенадцатых, одиннадцатых и нижних частей десятых аллювиальных террас. Двенадцатые террасы сложены чередованием пачек глин и песчаника, одиннадцатые – разнозернистыми песками с прослоями конгломератов, десятые – пески, гравий, галька песчаников, алевролитов, карпатских яшм. Мощность яруса достигает 14 м.

Апшеронский ярус

Апшеронский ярус (N_{2ap}) представлены песчано-гравийно-галечными отложениями надпойменных террас и достигают мощности 20 м.

Четвертичная система

Нижнее звено

Породы раннего плейстоцена представлены песчано-гравийным-галечным материалом и относятся к *восьмой и седьмой аллювиальным надпойменным террасам* р. Днестр и р. Прут. Мощности толщ достигают 20 м. Широко распространены отложения *шестой аллювиальной террасы*. Нередко все три террасы (*al*) оказываются нерасчлененными и представлены как одна.

Нижнее-средние звенья

В приустьевой части р. Прут распространены лиманно-озерные отложения. *Четвертые-восьмые аллювиальные надпойменные террасы (al-II)* представлены мелкозернистыми песками, глинистыми алевроитами и глинами мощностью до 2,2 м.

Нижнее-верхнее звенья

Аллювиальные объединенные террасы (al-III) представлены песчано-гравийно-галечными отложениями.

Эолово-делювиальные и элювиальные отложения (vd,el-III) сложены серо-зелеными оглееными суглинками и глинами с гидроморфными ископаемыми почвами.

Эолово-делювиальные отложения (vdI-III) состоят из отложений субаэральных толщ вторых-восьмых надпойменных террас и водораздельных пространств. Террасы сложены буровато- и серовато-желтыми тяжелыми суглинками, а водоразделы – светло-желтыми легкими и тяжелыми суглинками, лессовидными. Мощность может достигать 50 м.

Верхнее звено

Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтовые) отложения первых-третьих надпойменных террас (aIII) сложены разнозернистыми песками, галечниками с прослоями супесей, суглинков и гидроморфных почв мощностью до 10-20 м.

Верхнее-современное звено

Элювиально-делювиальные отложения (edIII-IV) представлены суглинками и глинами с щебнем, мощностью до 5 м.

Делювиальные образования (dIII-IV) состоят из бурых и темно-бурых суглинков мощностью 2-5 м.

Современное звено

Аллювиальные современные отложения (aIV) сложены суглинками, глинами с илами, песками и галечниками. Мощность толщ варьирует от 3 до 7 м, в некоторых местах может достигать 30 м.

1.6. Тектоника

Территория Молдавии относится к зоне сочленения Восточно-Европейской платформы и Скифской плиты (Гребенчиков, Проданов, 2014). Блоки разделяются глубинным разломом по линии Леово – Комрат – Плахтеевка – Белгород-Днестровский, что было подкреплено геофизическими исследованиями.

Территория осложнена рядом структур различного порядка:

- 1) Восточно-Европейская платформа, Скифская плита;
- 2) Украинский щит, Молдавская плита;
- 3) Котовская силурийская впадина, Молдавская юрская впадина, Причерноморская мел-палеогеновая впадина;

- 4) Ореховско-Суворовский и Нижнепрутский горсты, Боградско-Вилковский выступ и Алуатский, Саратовско-Тузловский, Нижнедунайский и Килийский грабены;
- 5) Различные мелкие локальные поднятия и антиклинальные складки.

Столь разнообразное тектоническое районирование обусловило сложное геологическое строение региона. Участок нашего исследования расположен в зоне сочленения Молдавской плиты и Украинского щита, рядом с Приднестровским разломом. В строении Молдавской плиты выделяется два структурных этажа: нижний – фундамент, верхний – осадочный чехол.

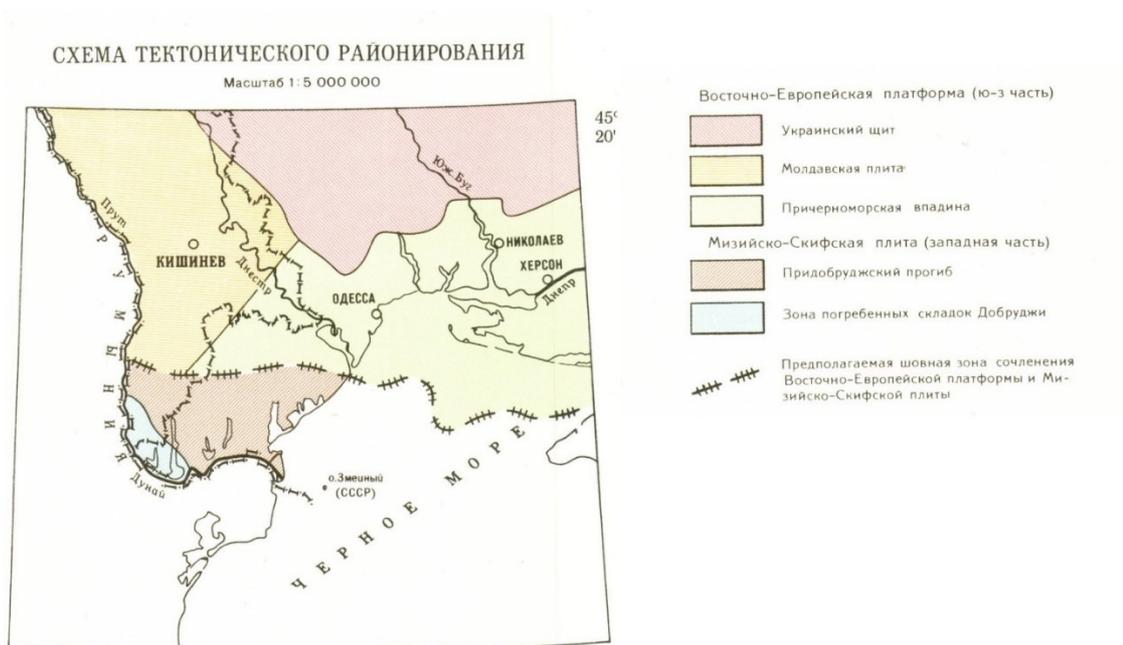


Рис 1.2. Схема тектонического районирования, лист L-35
(<http://webmapget.vsegei.ru/index.html>)

Фундамент платформы сложен комплексом метаморфизованных осадочных, вулканогенных и ультраметаморфических пород, магматических интрузивных и метасоматических образований архей-протерозойских пород. Фундамент представлен гранитами, габбро, гнейсами, кварцитами, гранулитами, метаморфическими сланцами. В с.Косоуцы кристаллический фундамент достигает отметок 30-40 м, а в южном направлении наблюдается плавное понижение в сторону отметок -1988 м (скв. 111, Яргора). Сейсмичность данного региона варьирует от 6 до 7 баллов. Поднятие фундамента зафиксировано с амплитудой +2 мм/год, а в нижнем течении Днестра фиксируется опускание территории на -2 мм/год. Поверхность фундамента сильно эродирована, а выше залегают породы осадочного чехла.

Выше залегают байкальский подэтаж с породами вендско-раннекембрийского структурно-формационного комплекса с резким угловым и стратиграфическим

несогласиями. Терригенные образования венда представлены песчаниками, аргиллитами, алевролитами и туффитами. Красноцветные грубозернистые песчаники залегают на верхней границе и могут относиться как к вендским, так и к кембрийским отложениям. Мощность всех отложений этого возраста в изучаемом нами районе составляет 50-70 м.

С раннего кембрия до среднего ордовика происходил перерыв в осадконакоплении. Выше залегает альпийский структурный подэтаж, сложенный породами мела и кайнозоя.

Структурно-формационный комплекс среднего ордовика – раннего девона представлен терригенно-карбонатными толщами мощностью до 550 м. Особенно большие мощности наблюдаются в отложениях силура – раннего девона. Они сложены известняками, доломитами, доломитизированными известняками, а их мощность колеблется от 160 м на окраинах и до 520 м в средней части седиментационного бассейна. Отложения этого комплекса формируют Котовскую платформенную депрессию. В конце раннего девона и до средней юры так же отмечен перерыв в осадконакоплении.

Формирование Молдавской юрской впадины произошло в связи с отложением среднеюрского – раннемелового структурно-формационного комплекса. Литологически отложения юры представлены аргиллитами, алевролитами, песчаниками, известняками, а раннемеловые – глинами, песчаниками, песками, алевролитами и прослоями известняков.

В сеномане произошла трансгрессия, перекрывшая почти всю территорию Днестровско-Прутского междуречья, оставив после себя комплекс позднемеловых и палеогеновых отложений. Они представлены глинистыми известняками, мергелями, писчим мелом, мелоподобными и кремнеземистыми известняками, трепелово-кремнистыми породами, глауконитовыми песками мощностью до 800 м. Поверхность отложений осложнена различными поднятиями и понижениями эрозионно-тектонического происхождения.

Формирование миоценового структурно-формационного комплекса произошло благодаря неотектонической активности Карпатского орогена. Породы комплекса представлены известняками, мергелями, глинами и песчаниками мощностью до 500 м.

Плиоценово-антропогеновый структурный комплекс представлен аллювиальными (конгломераты, гравий, галечники, пески, алевролиты, глины) и субаэральными (суглинки, супеси, ископаемые почвы, глины) породами. Отложение получили распространение в надпойменных террасах, а их глубина варьирует от 0-25 м на севере до 70-75 м на юго-западе.

Глава 2. Методы исследования

В данной главе рассматриваются методики изучения керамики и глинистых пород, необходимые для установления технологии производства и происхождения сырья, использованного поселениями в раннем железном веке.

Был применен комплекс естественно-научных методов. Совокупность нескольких методик позволит упростить оценку технологического производства керамики. Исследования позволяют проанализировать и определить взаимосвязь между химическими и микроструктурными изменениями керамики в сравнении с известными образцами. Очень важно изучить морфологические и химико-минералогические изменения в зависимости от температуры обжига. В лабораторных условиях были воссозданы возможные керамические образцы, которые в последствии были подвергнуты различным температурным изменениям (от 400 до 900°C). Образцы горных пород были отобраны из коренных обнажений вблизи поселений Сахарна, Шолданешть и Хлиджени.

В свою очередь, исследуемая керамика была подвержена обратному процессу: были проанализированы и изучены окончательные характеристики, а также определены предполагаемые технологии и методики ее производства.

Методики были отобраны на основании целей исследования и изученных литературных данных. Инновационные методы были выбраны в связи со своей перспективностью в получении данных, связанных с данной отраслью. Был применен комплексный подход с изучением химического состава, минеральных фаз, микроструктуры, морфологии гончарных изделий. Это обосновывается зависимостью данных характеристик от состава исходного материала, технологии и сохранности образцов (Ricci, 2017).

Оптические и морфологические свойства изучены при помощи оптической микроскопии (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (SEM); химические свойства изучены при помощи рентгеновской порошковой дифракции (XRD), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF) и дифракционного термогравиметрического анализа (DTA-TG). Рентгеновская микротомография (μ -СТ) и анализ по определению общего объема открытых пор были проведены для исследования приготовленной керамики на структурную целостность. Для уточнения физико-механических свойств исходного материала были проведены инженерно-геологические исследования: гранулометрический состав и определение числа пластичности (пределы Аттенберга).

Петрографический анализ. Образцы были проанализированы под поляризационным микроскопом Leica DMLP на кафедре минералогии СПбГУ. Это позволит определить минералогический состав, процентное содержание, форму зерен и пространственное расположение, поры. Фотографии образцов были сделаны на оптическом микроскопе Leica 450P с микропозиционным столиком. Анализ сделан в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Рентгенофлюоресцентная спектроскопия (XRF). Данный анализ был сделан при помощи вакуумного рентгенофлюоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» в РГПУ им. А.И. Герцена. Исследование проводится для изучения валового химического состава керамики и исходного материала.

Для исследования были отобраны 6 проб глинистого материала и сформированы в «таблетки». Глинистые породы просушивались при $T=105^{\circ}\text{C}$, истирались в агатовой ступке и отжигались при $T=800^{\circ}\text{C}$ (8 часов). Приготовленный таким образом материал (приблизительно 0,5 г) запрессовывался в «таблетки» из борной кислоты диаметром 1,5 см при помощи гидравлического пресса с давлением 10 Па.

Образец облучают первичным излучением рентгеновской трубки, далее измеряют интенсивность вторичного флюоресцентного излучения на длинах волн. Вторичное флюоресцентное излучение разлагается в спектр с помощью кристалла-анализатора, имеет высокое разрешение и хорошо подходит для многокомпонентных веществ.

Рентгеновская порошковая дифракция (XRD). Исследования были выполнены в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на настольном дифрактометре Rigaku «MiniFlex II» с кобальтовым анодом. На приборе определяется минералогический состав песчано-глинистых пород и керамики. Обработка результатов производилась в программе PDXL.

Всего было обработано 6 проб глинистых грунтов. В начале был определен валовый минеральный состав образцов. Пробы растирались в агатовой ступке, после при помощи этилового спирта распределялись на предметном стекле и помещались в дифрактометр. Съемка проведена в диапазоне углов $5-70^{\circ} 2\theta$ и с шагом $2^{\circ}/\text{мин}$. Следует отметить, что при измельчении грунта исключается растирание во избежание изменения политипии глинистых минералов.

Из-за специфики глинистых минералов и для исключения ошибочных результатов, было решено сделать дополнительные исследования с глинистым материалом. Для

удаления песчаной компоненты порода ситовалась и отбиралась илистая фракция (<71 мк). Глинистый материал растворяли в ёмкости с водой, отстаивали в течении 1 минуты и отбирали ориентировочно 1 см³ суспензии с глубины 1 см от поверхности и наносили на предметное стекло. Делались три исследования каждого образца: пробы, высушенные на воздухе, пробы, насыщенные этиленгликолем, и пробы, отожженные при 500°C в течении 4 часов.

При насыщении этиленгликолем межслоевое пространство глинистых минералов расширяется и пики заметно сдвигаются в коротковолновую область по сравнению с воздушно-сухими препаратами. Отжиг образцов производился для выявления каолина в породе. При температуре свыше 500°C каолин распадается, становится аморфным (метакаолином) и его пики пропадают.

Сканирующая электронная микроскопия в совокупности с энергодисперсионным микронанализатором (SEM-EDX). Исследование проведено в Ресурсном Центре СПбГУ «Геомодель» на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным анализатором Oxford X-Max 20. Условиями эксперимента: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 1 нА, время сбора данных 30 с. Образцы глинистых пород были изучены в прозрачно полированных шлифах, образцы керамики были залиты эпоксидной смолой в шайбы диаметром 2,4 см. Напыление образцов для SEM осуществлялось графитом.

Дифракционный термогравиметрический анализ (DTA-TG). Анализ проводился в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» на приборе Netzsch STA 449 F3. Исследования проводились в воздушной среде. Термогравиметрический анализ проводился в интервале температур 25-1000°C с градиентом 10°/мин. Для ДТА анализа образцы керамики были очищены от загрязнений, промыты в ультразвуковой ванночке и тщательно истерты в агатовой ступке, глинистые породы были истолчены в агатовой ступке и с помощью сита была отобрана илистая фракция (<71 мк).

Инженерно-геологические испытания. Методики для получения данных содержатся в действующем ГОСТе 25100-2011 «Грунты. Классификация». Испытания проводились в грунтовой лаборатории СПбГУ.

Для определения физических характеристик использовался ГОСТ 5180-84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик». Стоит сразу отметить характеристики, определяемые методиками, описанными в данном стандарте:

- Гигроскопическая влажность;

- Плотность частиц грунта;
- Влажность границы текучести;
- Влажность границы раскатывания.

Гигроскопическая влажность определяется путем просушивания навески грунта в сушильном шкафу. В бюкс отбирается навеска 10-20 г в воздушно-сухом состоянии, растертом и просеянном через сито N 1. Бюкс взвешивается с закрытой крышкой и помещается в сушильный шкаф на 5 часов при температуре 105°C. Далее грунт ставится в эксикатор для остывания и после взвешивается.

Гигроскопическая влажность грунта ($w_{\text{гигр}}$, %) вычисляется по формуле (согласно ГОСТ 5180-84):

$$w_{\text{гигр}} = 100(m_1 - m_0)/(m_0 - m),$$

где m – масса пустого бюкса с крышкой, г;

m_1 – масса влажного грунта с бюксом и крышкой, г;

m_0 – масса высушенного грунта с бюксом и крышкой, г.

Плотность частиц грунта определяется отношением массы частиц грунта к их объему. В самом начале опыта взвешиваются пикнометры, отбирается навеска 15 г, далее осуществляется повторное взвешивание уже с навеской. Пикнометры, наполненные водой на 1/3, ставят на песчаную баню и кипятят 1 час. В охлажденные пикнометры доливают воду до мерной риски и ставят в ванную с водой до приобретения комнатной температуры. Далее пикнометры вытирают снаружи от воды и взвешивают. Пробу выливают, пикнометры ополаскивают и наливают в них дистиллированную воду и проводят манипуляции, описанные выше, при фиксированной температуре.

Плотность частиц грунта (ρ_s , г/см³), вычисляется по формуле (согласно ГОСТ 5180-84):

$$\rho_s = \rho_w m_0 / (m_0 + m_2 - m_1),$$

где m_0 – масса сухого грунта, г;

m_1 – масса пикнометра с водой и грунтом после кипячения при температуре испытания, г;

m_2 – масса пикнометра с водой при той же температуре, г;

ρ_w – плотность воды при той же температуре, г/см (см. Приложение 11 данного стандарта).

При использовании воздушно-сухого грунта, m_0 вычисляют по формуле:

$$m_0 = m / (1 + 0,01w_{\text{гигр}}),$$

где m – масса пробы воздушно-сухого грунта, г;

$w_{\text{гигр}}$ – гигроскопическая влажность грунта, %.

Влажность границы текучести определяется как влажность приготовленной из исследуемого грунта пасты, при которой балансирный конус погружается под действием собственного веса за 5 с на глубину 10 мм.

Образец грунта в воздушно-сухом состоянии растирают в фарфоровой ступке, удаляя растительные остатки крупнее 1 мм, увлажняют дистиллированной водой до состояния густой пасты, перемешивая шпателем, и выдерживают в закрытом стеклянном сосуде не менее 2 часов. Небольшими порциями плотно укладывают пасту в цилиндрическую чашку к балансирному конусу. Поверхность пасты заглаживают шпателем вровень с краями чашки. Балансирный конус, смазанный тонким слоем вазелина, плавно опускают в пасту под давлением собственного веса. Погружение конуса в пасту в течении 5 с на глубину 10 мм свидетельствует о влажности грунта, соответствующей границе текучести. По достижении границы текучести из пасты отбирают пробы массой 15-20 г для определения влажности и ставят в сушильный шкаф на 5 часов при температуре 105°C. Расчет производится по аналогичной формуле, как и в расчете гигроскопической влажности.

Влажность границы раскатывания определяется из пасты исследуемого грунта, раскатываемая в жгут диаметром 3 мм и длиной 3-10 мм.

Паста тщательно перемешивается и отбирается небольшой кусочек, который раскатывается ладонью на стеклянной или пластмассовой пластинке до образования жгута диаметром 3 мм. Жгут должен распадаться на кусочки длиной 3-10 мм по поперечным трещинам, отрывать категорически нельзя. Длина раскатываемого жгута не должна превышать ширину ладони, допускается слегка надавливать на раскатываемый жгут. Масса кусочков должна составлять 10-15 г, крышку стаканчика в обязательном порядке необходимо закрывать во избежание преждевременного высыхания грунта. Бюксы с грунтом ставятся в сушильный шкаф на 5 часов при температуре 105°C, расчет производится аналогично с вычислением остальных влажностей.

Разность между влажностью на границе текучести и на границе раскатывания называется *числом пластичности*.

Для определения гранулометрического состава используется ГОСТ 12536-79 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава».

Грунтовая проба взвешивается и просеивается через сита 10, 5, 2, 1 мм. Из сита размерностью 1 мм отбирается навеска в 30-35 г для дальнейшего определения частиц. Отобранная навеска засыпается в стеклянную колбу и заливается водой на 1/3 колбы. В

сосуд доливают 1 см^3 25% раствора аммиака и ставят кипятиться на песчаную баню в течении 1 часа. После суспензию остужают до комнатной температуры.

Далее суспензию сливают в стеклянный цилиндр ёмкостью 1 л сквозь сито с размером отверстий 0,1 мм, помещенное в воронку ($d \sim 14$ см). Частицы грунта, оставшиеся на стенках колбы, следует тщательно смыть. Все задержавшиеся на сите частицы грунта необходимо смыть струей воды в фарфоровую чашку, где их следует тщательно растереть пестиком с резиновым наконечником. Слить взвесь сквозь сито, растирание осадка продолжать до полного осветления воды над частицами, но также следует помнить о том, что выходить больше объема цилиндра (1 л) нельзя.

Частицы, оставшиеся после отмывания грунта, следует перенести в фарфоровый тигль и высушить на песчаной бане. Далее эти частицы следует просеять сквозь сита 0,5; 0,25 и 0,1 мм.

Суспензия в цилиндре доводится до объема 1 л и взбалтывается в течение 1 минуты до полного взмучивания осадка со дна цилиндра. В воду опустить ареометр и измерить плотность суспензии. Ареометр не должен касаться стенок суспензии. Время взятия отсчета определять по табл.2 настоящего стандарта. На практике измеряют 1-минутный, 30-минутный и суточный отсчеты. Немаловажно измерить температуру суспензии, она будет служить поправкой к отсчету по ареометру.

Рентгеновская микротомография (μ -СТ). Исследование проводилось в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на рентгеновском микротомографе SkyScan1172. Для SkyScan1172 использованы следующие параметры: размер образца до 25 x 25 x 25 (50) мм с углом вращения от $0,1^\circ$. Источник рентгеновского излучения- до 100 кВ x 100 мА. Детектор 4000 x 2000 пикселей. Разрешение от 0,8 мкм /пиксель. Обработка результатов производилась в программах STAn и STvox (визуализация).

Метод рентгеновской микротомографии относится к неразрушающим, благодаря ему мы можем получить информацию о внутренних включениях и структуре материала, сохранив целостность объекта. Широкое распространение метод получил в изучении культурных ценностей (картины, скульптуры, ювелирные изделия и т.д.). С внедрением этого метода можно получить более детальную информацию о процессе изготовления, дефектах и дальнейшего прогноза сохранности.

Немаловажно использование данного метода и для исследования керамики. Практическое применение микротомографии позволит избежать нарушений структуры материала, увидеть скрытые внутренние компоненты керамики. Важным аспектом является

и возможность оценки пористости материала, что играет ключевую роль в понимании состава, структурных параметров и температуры обжига керамики. Съемка позволила рассчитать общую пористость (открытую и закрытую) в виде совокупного объема и распределения размера пор. Кроме того, микротомография позволяет оценить параметры сферичности для каждой измеренной поры. Данный параметр был введен Х.Уоделлом. Представляет собой отношение площади поверхности сферы (того же объема, что и данная частица) к площади поверхности частицы (Wadell, Након, 1935). Для сферы данный параметр равняется 1, для идеальной плоскости – 0, для куба – 0,806.

В лаборатории были приготовлены 4 вида паст для дальнейшего обжига. Для изготовления каждой использовались следующие пропорции: 80% глинистого материала и 20% кварцевого песка размерностью 150-250 μm . Состав песка был проверен методом рентгеновской дифракции.

Из полученных паст были сформированы цилиндры ($d=1$ см и $h=5$ см), в последствии высушенные при комнатной температуре 20°C на протяжении 7 дней и 1 дня.

Из литературных источников (Юшкевич, 1969) известно, что соотношение времени сушки и влагосодержания играет важную роль в изготовлении керамики. Поверхность изделия, как правило, высыхает раньше, чем внутренняя часть. Это влечет за собой возможные деформации и усадку изделия снаружи. Из-за недостаточной сушки внутри и чрезмерной снаружи, так же могут возникнуть сжимающие напряжения, в следствии которых происходят пластические деформации и изгибается внешний край изделия, а в конечном итоге образуются внутренние трещины. Данный эксперимент был проделан с целью выявления зависимости времени сушки на трещинность готового материала.

Обжиг цилиндров из глиняной пасты производился при температурах от 400°C до 900°C. Цилиндры, высушенные в течении 1 дня, были обожжены при температуре 700°C. После цилиндры были распилены на части (~25 мм) для изучения в микротомографе.

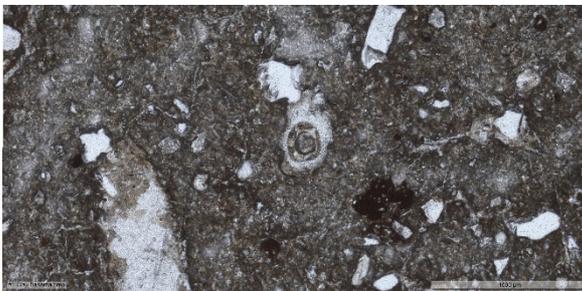
Порометрический анализ. Исследование было проведено в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на газоволюметрическом пикнометре «Поромер». Каждый образец был снят три раза и полученные значения были усреднены. Микротомография позволила нам определить поры, размерностью от 5 μm , но поры меньшего размера учтены не были. Именно для этого решено было измерить валовый объем открытой пористости при помощи поромера и сопоставить полученные характеристики с результатами микротомографии.

Глава 3. Результаты исследования

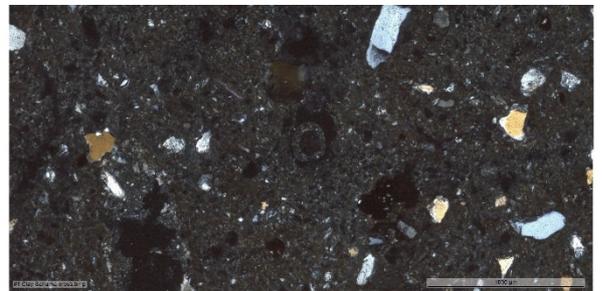
3.1. Петрографический анализ.

Посредством метода оптической микроскопии были изучены 4 непокрытых шлифа глин: №1 Сахарна, №7 Шолданешть, №9 Хлиджень, №10 Хлиджень. Стоит отметить сложность их изготовления – глинистый материал трудно правильно расположить на предметном стекле, возможны перемены слоистости и местами проявления так называемого «толстого кварца» в составе породы. Образцы шлифов керамики, представленные в этом разделе, были описаны Кульковой М.А. в рамках работы по гранту Фонда Фольксваген №90 216.

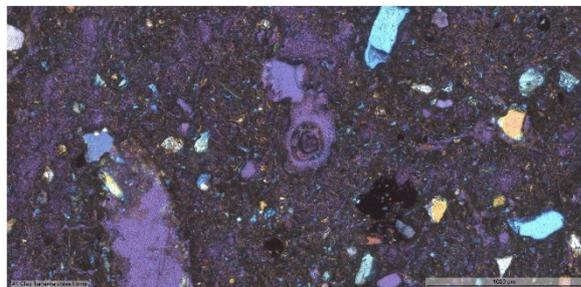
Шлиф №1. Основная масса породы имеет коричневый цвет, обломки – бесцветные. Порода на 78% состоит из глинистого матрикса, 15% – зерна, 7% – пустоты. Структура породы алевролитовая. Матрикс преобладающий несплошной, по распределению – открытый поровый. Обломочный материал представлена кварцем и калиевым полевым шпатом. Обломки плохо окатанные, отмечается первоначальная форма со слегка сглаженными краями. Зерна кварца имеют размер от 0,05 до 0,5 мм, полевого шпата – от 0,05 до 0,3 мм. Местами отмечается появление новых аутигенных некарбонатных минералов – гидроксидов железа.



поляризованный свет



скрещенные николи



скрещенные николи и кварцевая пластинка

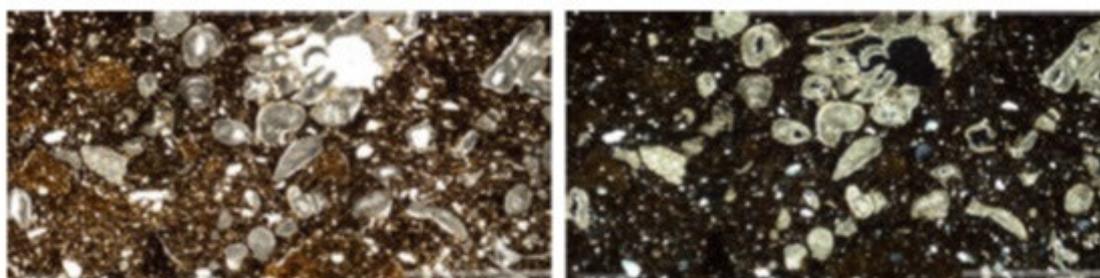
Фото 3.1. Шлиф №1 Сахарна: поляризованный свет, скрещенные николи и скрещенные николи с кварцевой пластинкой.

Образец керамики №369 Сахарна. Глины иллит-сметитового состава, тощие (35%).

Отощитель:

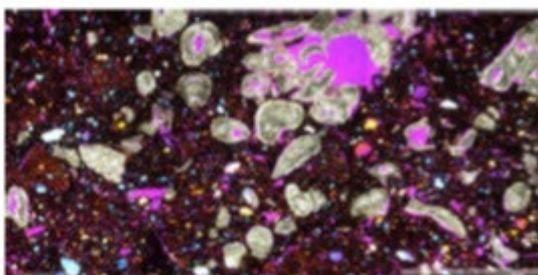
1. Шамот (15%) – дробленая плохо обожженная керамика различного состава (0,5-2 мм).
2. Песок (8%), зерна средней окатанности. Состав: кварц, полевого шпат, биогенные карбонаты, песчаник. Размеры – 0,25-0,7 мм.
3. Дробленая карбонатная порода (оолитовый известняк или мел) (25%). Размеры – 1-2 мм.

Пористость – 12%. Обжиг при температуре 750-800°C, кратковременный, в окислительной атмосфере.



поляризованный свет

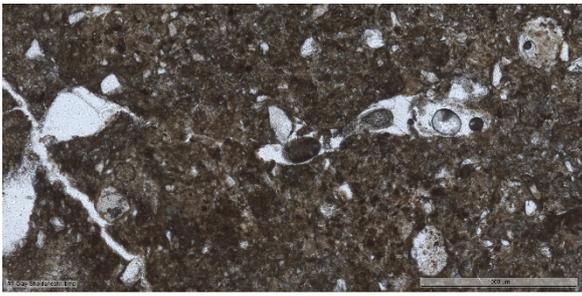
скрещенные николи



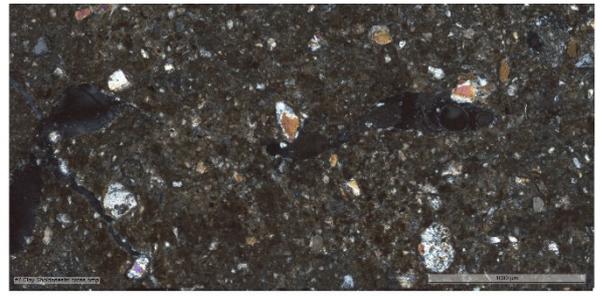
скрещенные николи и кварцевая пластинка

Фото 3.2. Керамика №369 Сахарна: поляризованный свет, скрещенные николи и скрещенные николи с кварцевой пластинкой. Сделано М.А. Кульковой.

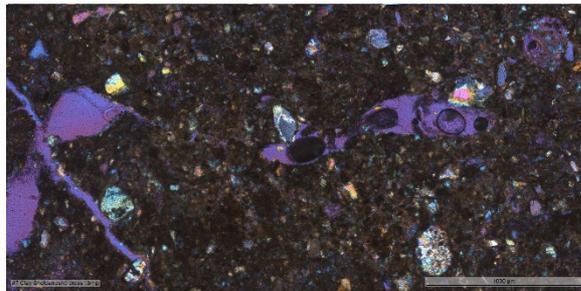
Шлиф №7. Матрикс породы имеет коричневый цвет, обломки – бесцветные. Порода на 10% состоит из глинистого матрикса, 10% – зерна, 10% – пустоты. Структура породы алевритовая. Цемент преобладающий несплошной, по распределению – открытый поровый. Обломки представлены неокатанными зернами кварца и полевого шпата. Зерна кварца имеют размер от 0,03 до 0,3 мм, полевого шпата – от 0,03 до 0,25 мм.



поляризованный свет



скрещенные николи



скрещенные николи и кварцевая пластинка

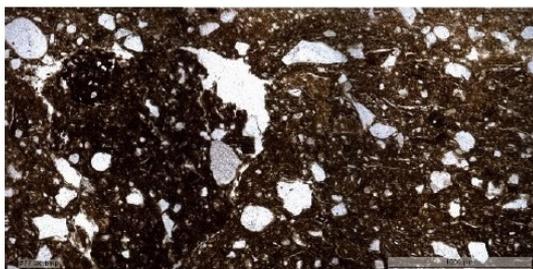
Фото 3.3. Шлиф №7 Шолданешть: поляризованный свет, скрещенные николи и скрещенные николи с кварцевой пластинкой.

Образец керамики №77 1544, Шолданешть. Тонкостенная керамика, покрытая светло-коричневой глиной. Состав пасты: смектит-гидрослюдистая глина с 25% содержанием кластического материала. Размеры зерен 0,028-0,04 мм. Состав: полевой шпат, кварц. Поры от сгоревшей органики имеют размер 0,5-2 мм, вторичные карбонаты внутри пор.

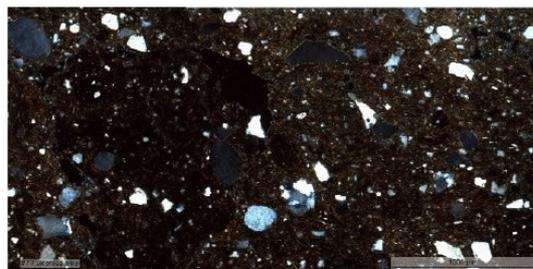
Отощитель:

1. Песок (16%): среднеокатанные зерна (полевой шпат, песчаник, гнейс, карбонаты, кварц). Размеры зерен 0,2-1,5 мм.
2. Шамот (5%) – дробленая необожженная керамика того же состава, размеры – 0,4-2 мм.

Пористость 15%, температура обжига составляет 650-700°C. Кратковременный обжиг в восстановительной атмосфере.



поляризованный свет



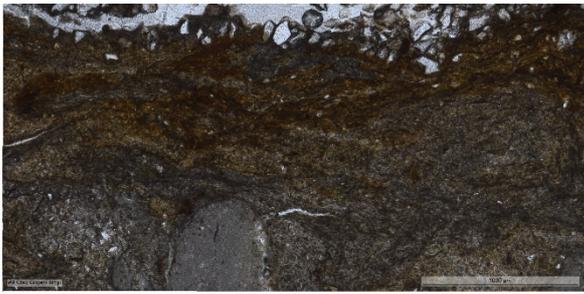
скрещенные николи



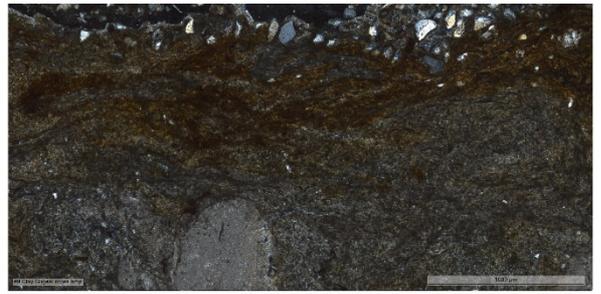
скрещенные николи и кварцевая пластинка

Фото 3.4. Керамика №77 1544 Шолданешть: поляризованный свет, скрещенные николи и скрещенные николи с кварцевой пластинкой. Сделано М.А. Кульковой.

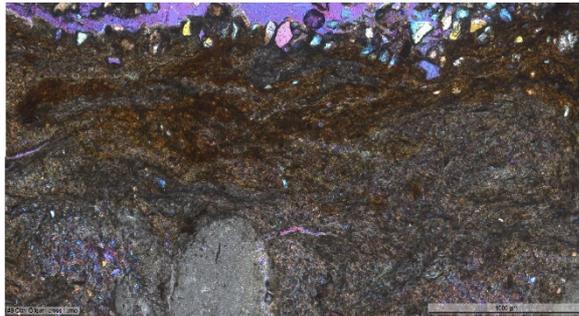
Шлиф №9. Основная масса породы имеет коричневый цвет, местами – бурые полосы, обломки – бесцветные. Порода на 63% состоит из глинистого матрикса, 30% – зерна, 7% – пустоты. Структура породы алевритовая. Матрикс преобладающий несплошной, по распределению – базальный. Отмечается появление новых аутигенных некарбонатных минералов – гидроксидов железа. В шлифе была обнаружена песчаная жила, сложенная кварцем, полевым шпатом и карбонатами (фото). Обломки средней окатанности, отмечаются сглаженные углы. Зерна кварца в жиле имеют размер от 0,05 до 0,4 мм, полевого шпата – от 0,05 до 0,4 мм, карбонатов – до 0,2 мм.



поляризованный свет



скрещенные николи



скрещенные николи и кварцевая пластинка

Фото3.5. Шлиф №9 Хлиджени: поляризованный свет, скрещенные николи и скрещенные николи с кварцевой пластинкой.

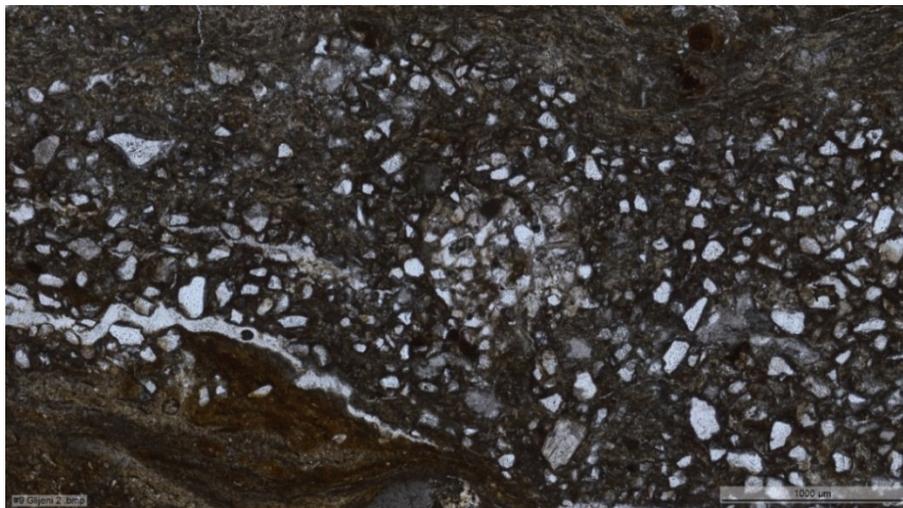


Фото3.6. Фрагмент кварцевой жилы в шлифе №9: поляризованный свет.



Фото3.7. Фрагмент кварцевой жилы в шлифе №9: скрещенные николи.

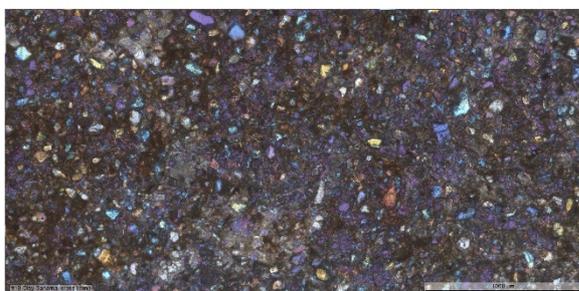
Шлиф №10 Основная масса породы имеет коричневый цвет, местами – бурые пятна, обломки – бесцветные. Порода на 50% состоит из глинистого матрикса, 40% – обломки кварца и полевого шпата, 10% - карбонатные включения. Структура породы псамитовая. Матрикс преобладающий несплошной, по распределению – открытый поровый. Отмечается появление новых аутигенных некарбонатных минералов – гидроксидов железа. Обломки зерен средней окатанности, отмечаются сглаженные углы. Зерна кварца имеют размер до 0,02 мм, полевого шпата – до 0,15 мм.



поляризованный свет



скрещенные николи



скрещенные николи и кварцевая пластинка

Фото3.8. Шлиф №10 Хлиджени: поляризованный свет, скрещенные николи и скрещенные николи с кварцевой пластинкой.

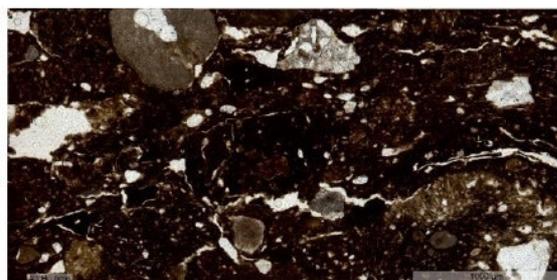
Образец керамики №1, Хлиджени II.

Тонкостенная керамика, светло-коричневого цвета. Состав пасты: смектитовая глина с 50% содержанием кластического материала. Размеры зерен 0,02-0,08 мм. Состав: полевой шпат, слюда, амфибол, органические включения, карбонат. Поры от сгоревшей органики имеют размер 0,5-2 мм, вторичные карбонаты внутри пор.

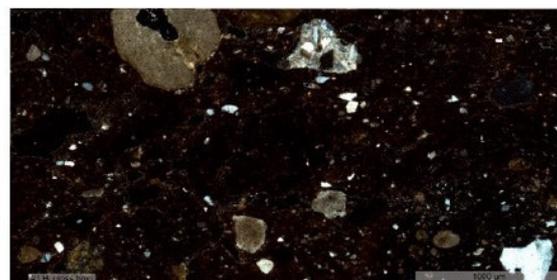
Отощитель:

3. Дробленный карбонат (20%): мел или известняк с арагонитовыми сфероидами в окружении кристаллов кальцита и органических включений. Размеры фрагментов 0,5-1,5 мм.
4. Шамот (25%) – дробленная необожженная керамика того же состава, размеры – 0,4-2 мм.

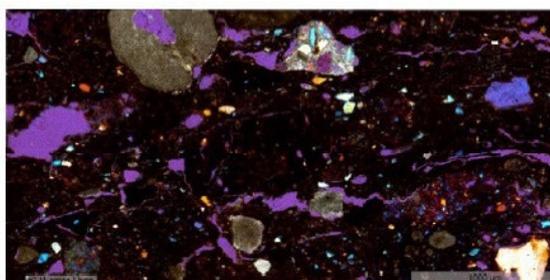
Пористость 10%, температура обжига составляет 650-700°C, карбонаты и органика не сгорели. Кратковременный обжиг в восстановительной атмосфере.



поляризованный свет



скрещенные николи



скрещенные николи и кварцевая пластинка

Фото 3.9. Керамика №1 Хлиджени II: поляризованный свет, скрещенные николи и скрещенные николи с кварцевой пластинкой. Сделано М.А. Кульковой.

Обобщение результатов. В образцах глины Сахарны и Шолданешта прослеживается некоторое сходство: порода состоит из глинистого матрикса и содержит обломки кварца и полевого шпата. Глина из Хлиджени имеет отличия от остальных в виде полосчатости, а именно ожелезненной ее части; в шлифе так же отчетливо видны

карбонатные овальные стяжения, как и в керамике. В глине из Сахарны карбонатов не выявлено, тогда как в керамике добавлялся дробленный карбонат в качестве отошителя.

3.2. Рентгенофлюорисцентный анализ.

Химический состав элементов, полученных в результате рентгенофлюоресцентного анализа, представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Химический состав элементов, полученный методом XRF (%)

| Образец | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Потери при прокаливании |
|------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Гл. №1 | 68,16 | 0,83 | 13,99 | 3,54 | 0,087 | 1,82 | 1,82 | 0,75 | 1,98 | 0,15 | 6,87 |
| Гл. №2 | 69,52 | 0,79 | 13,89 | 3,31 | 0,096 | 1,81 | 1,02 | 0,70 | 1,97 | 0,14 | 6,75 |
| Кер. №394 Сахарна | 62,36 | 0,79 | 15,50 | 4,46 | 0,098 | 2,42 | 3,14 | 0,43 | 2,80 | 0,43 | 7,57 |
| Гл. №7 | 61,91 | 0,74 | 12,07 | 3,09 | 0,077 | 2,27 | 6,62 | 1,64 | 1,90 | 0,15 | 9,53 |
| Гл. №8 | 61,33 | 0,72 | 14,11 | 3,54 | 0,098 | 2,22 | 6,13 | 0,35 | 1,99 | 0,14 | 9,38 |
| Кер. №69 Шолданешть | 64,57 | 0,91 | 14,65 | 4,71 | 0,095 | 2,22 | 1,84 | 0,18 | 2,65 | 0,15 | 8,03 |
| Гл. №9 | 55,26 | 0,79 | 15,53 | 5,23 | 0,067 | 2,43 | 5,19 | 0,40 | 2,77 | 0,02 | 12,31 |
| Гл. №10 | 55,84 | 0,91 | 15,07 | 3,84 | 0,078 | 2,25 | 6,84 | 0,71 | 2,34 | 0,04 | 12,09 |
| Кер. №2 Хлиджени | 58,59 | 0,74 | 13,82 | 5,15 | 0,081 | 1,94 | 7,80 | 0,29 | 2,77 | 0,24 | 8,58 |

Содержание SiO₂ в глинах варьирует от 55 до 68%, наименьшее содержание отмечается в образце №9 (Хлиджени), наибольшее – №1. Это может отразиться на физико-механических свойствах породы и гранулометрическом составе, образцы могут относиться к разным видам грунтам. Сопоставление с образцами керамики показало, что содержание SiO₂ не имеет значительных различий в глинах и керамике.

В образце №9 так же отмечается высокое содержание Fe₂O₃, почти на 2% выше по сравнению с остальными образцами. Данные значения сопоставимы с результатами керамики и петрографического анализа, где в породе были найдены полосы ожелезнения.

Наблюдаются отличия в содержании CaO в глинах: для образцов из Сахарны (№1,2) характерны низкие значения карбонатов (до 2%), для образцов из Шолданешта (№7,8) и Хлиджени (№9,10) значения варьируются от 5 до 7%, что является довольно высоким показателем. В свою очередь, в образцах керамики самые низкие значения представлены у образца из Шолданешта (1,84%), а в образце Хлиджени содержание CaO возрастает до 8%.

Отмечена тенденция повышения содержания MgO и K₂O от первого образца к последнему. Только в образце №7 (Шолданешть) наблюдаются значения Na₂O выше 1%. Оксиды фосфора в глинах и керамике отмечаются только в виде следов.

При прокаливании образцы потеряли довольно большое количество общей массы (6-12%), что может свидетельствовать о содержании органической компоненты. Самые высокие значения потери получились в образцах №9 и 10 (Хлиджени), самые низкие – образцы №1 и 2 (Сахарна).

Химический состав редких элементов, полученных при помощи рентгенофлуоресцентного анализа представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Химический состав редких элементов, полученный методом XRF (ppm)

| Образец | V | Cr | Ni | Cu | Zn | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Ba | La | Pb |
|------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|------|----|----|
| Гл. №1 | 79 | 111 | 39 | 38 | 70 | 105 | 130 | 30 | 355 | 15 | 515 | 51 | 21 |
| Гл. №2 | 95 | 80 | 42 | 28 | 77 | 97 | 123 | 32 | 350 | 16 | 482 | 52 | 19 |
| Кер. №394 Сахарна | 149 | 117 | 67 | 57 | 102 | 117 | 206 | 30 | 225 | 16 | 1254 | 58 | 25 |
| Гл. №7 | 76 | 88 | 35 | 36 | 65 | 93 | 257 | 30 | 309 | 13 | 593 | 70 | 17 |
| Гл. №8 | 92 | 96 | 41 | 28 | 70 | 93 | 127 | 28 | 223 | 12 | 478 | 38 | 13 |
| Кер. №69 Шолданешть | 155 | 120 | 65 | 83 | 98 | 135 | 235 | 32 | 243 | 17 | 862 | 32 | 32 |
| Гл. №9 | 122 | 123 | 66 | 56 | 101 | 146 | 224 | 29 | 150 | 12 | 449 | 44 | 21 |
| Гл. №10 | 93 | 23 | 48 | 365 | 80 | 84 | 376 | 22 | 181 | 14 | 363 | 51 | 6 |
| Кер. №2 Хлиджени | 125 | 125 | 52 | 24 | 96 | 106 | 177 | 30 | 188 | 17 | 718 | 15 | 25 |

Для всех образцов характерны высокие концентрации таких редких элементов как Sr, Zr, Ba. В образцах керамики из Сахарны и Шолданешта, а также глины и керамики из Хлиджени отмечается содержание Cr больше 100 ppm. В глине №10 зафиксировано содержание Cu больше 360 ppm, в то время как в остальных образцах оно гораздо ниже.

Обобщение результатов. По результатам определения валового химического состава, глины и керамика имеют схожий элементный состав. В частности, это касается содержаний SiO₂, CaO и редких элементов как Ba, Sr, Zr.

3.3. Рентгеновская порошковая дифракция (XRD).

При использовании трех методов съемки образцов, нам удалось расчлнить некоторые пики и получить результаты, позволяющие установить некоторые минеральные ассоциации. Так нам удалось подтвердить пики хлорита, микроклина, альбита, мусковита, каолина, кальцита.

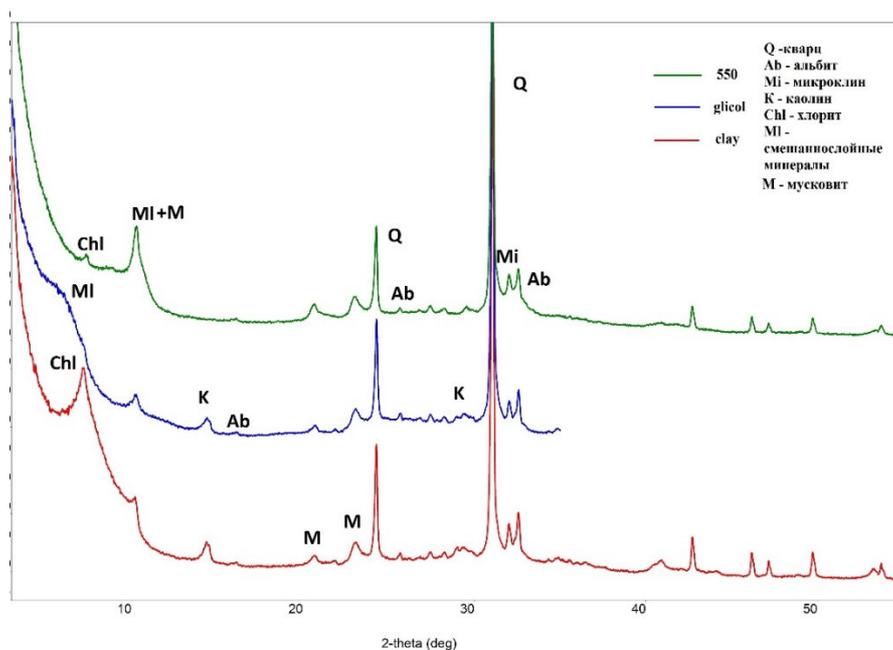


График 3.1. Дифрактограмма глины №1 Сахарна: clay – кривая, полученная при съемке воздушно-сухого грунта; glycol – кривая, полученная при съемке образца, насыщенного этиленгликолем; 550 – кривая, полученная при обжиге образца при 550°C.

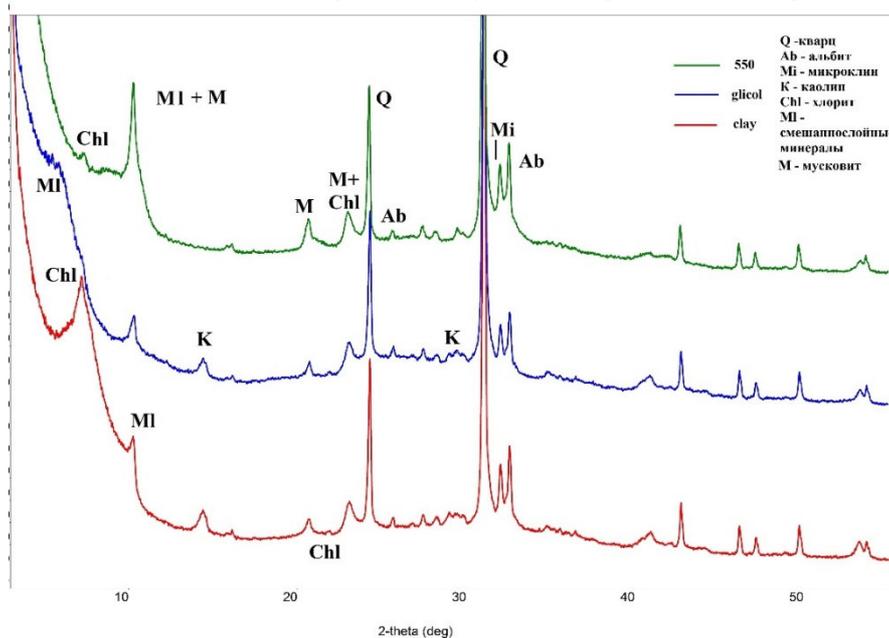


График 3.2. Дифрактограмма глины №2 Сахарна: clay – кривая, полученная при съемке воздушно-сухого грунта; glycol – кривая, полученная при съемке образца, насыщенного этиленгликолем; 550 – кривая, полученная при обжиге образца при 550°C.

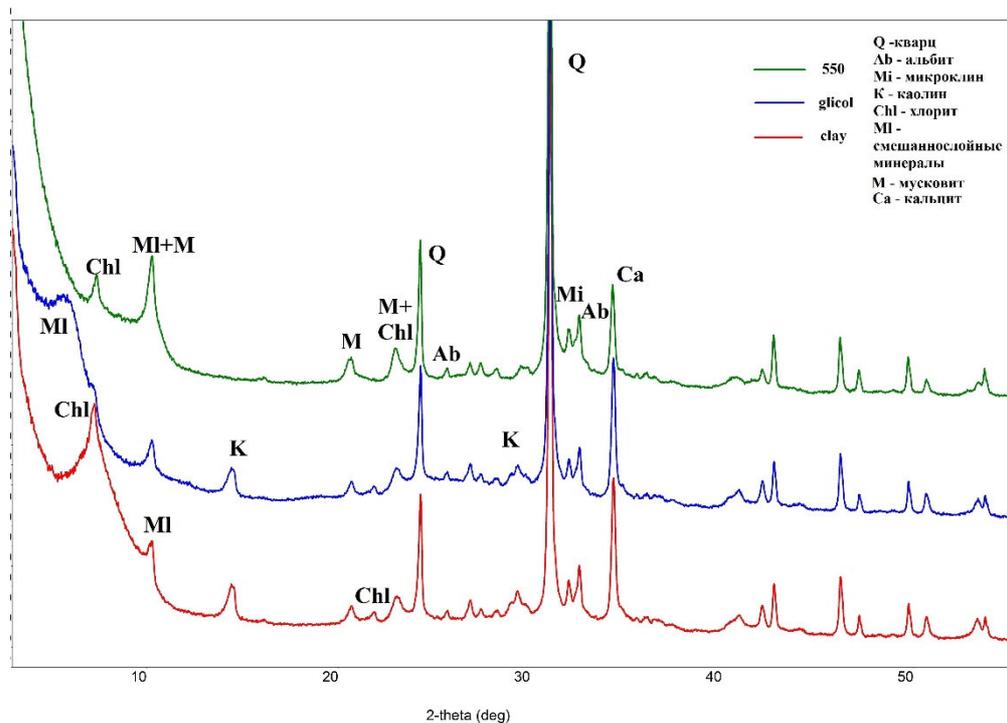


График 3.3. Дифрактограмма глины №7 Шолданешть: clay – кривая, полученная при съемке воздушно-сухого грунта; glycol – кривая, полученная при съемке образца, насыщенного этиленгликолем; 550 – кривая, полученная при обжиге образца при 550°C.

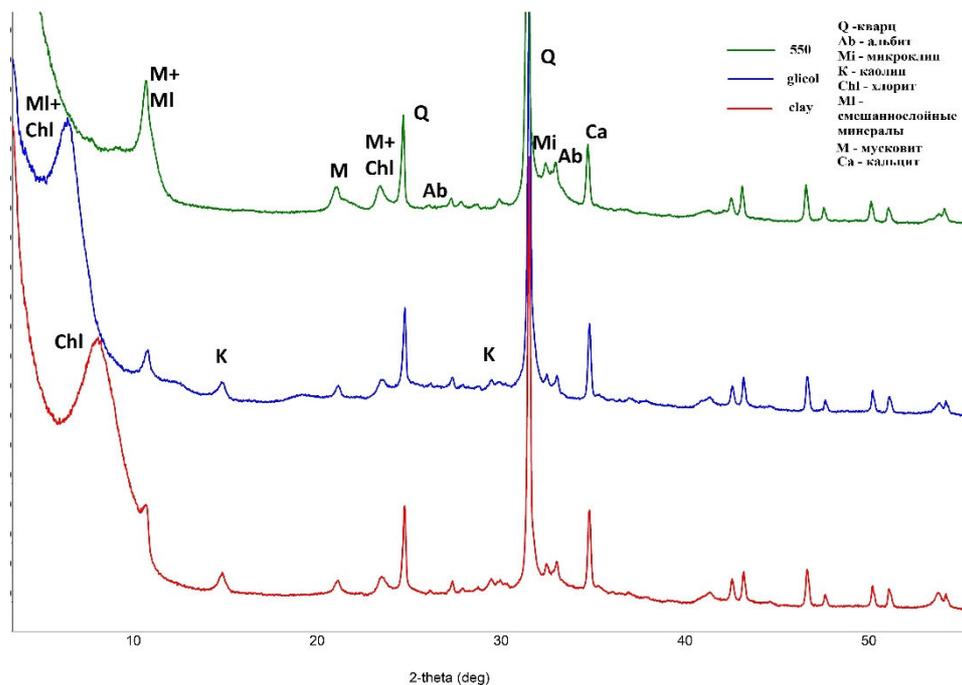


График 3.4. Дифрактограмма глины №8 Шолданешть: clay – кривая, полученная при съемке воздушно-сухого грунта; glycol – кривая, полученная при съемке образца, насыщенного этиленгликолем; 550 – кривая, полученная при обжиге образца при 550°C.

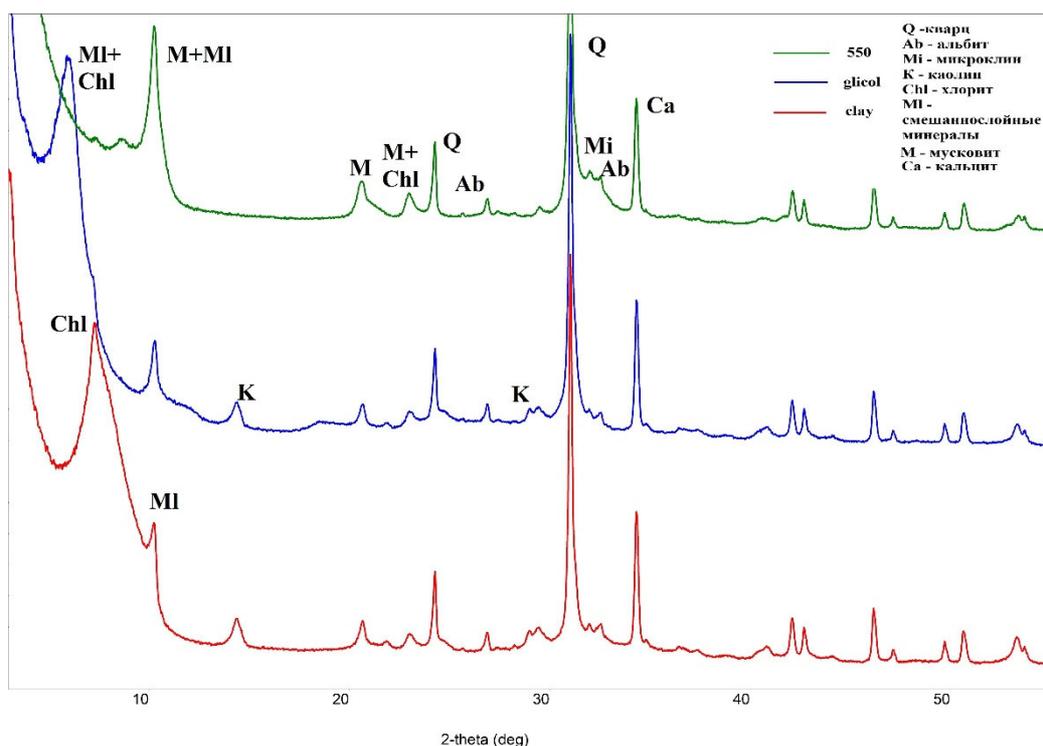


График 3.5. Дифрактограмма глины №9 Хлиджени: clay – кривая, полученная при съемке воздушно-сухого грунта; glycol – кривая, полученная при съемке образца, насыщенного этиленгликолем; 550 – кривая, полученная при обжиге образца при 550°C.

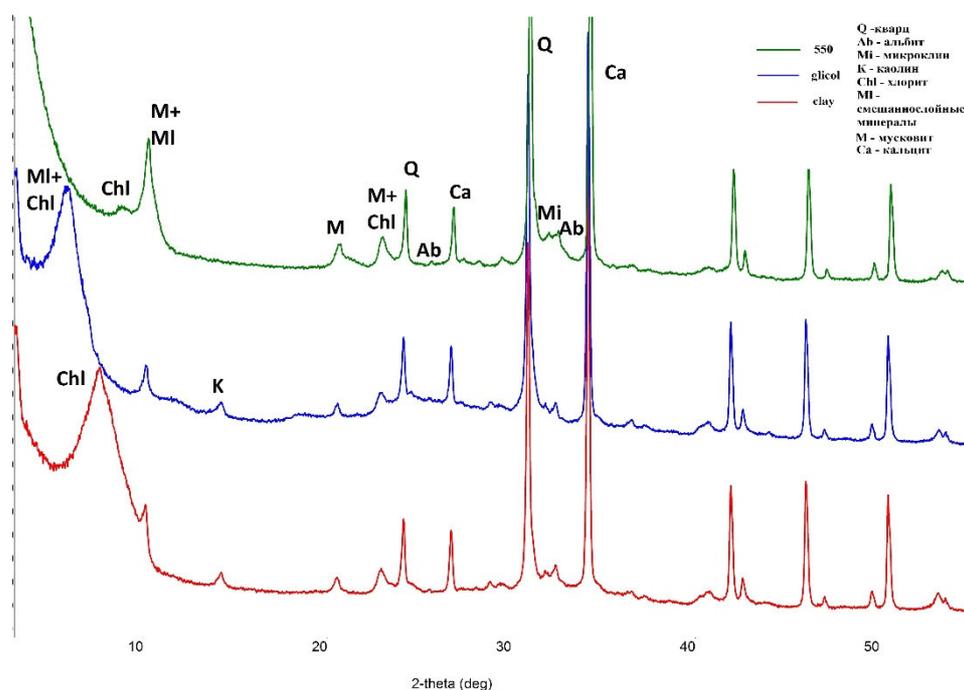


График 3.6. Дифрактограмма глины №10 Хлиджени: clay – кривая, полученная при съемке воздушно-сухого грунта; glycol – кривая, полученная при съемке образца, насыщенного этиленгликолем; 550 – кривая, полученная при обжиге образца при 550°C.

В таблице 3.3 приведены результаты количественного фазового состава керамики.

Таблица 3.3. Количественный фазовый состав образцов (вес. %) по данным полнопрофильного анализа методом Ритвельда

| Минералы | Сахарна (№394) | Шолданешть (№69) | Хлиджени (№2) |
|---------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Кварц | 61,1 | 68,9 | 56,0 |
| Слюда (мусковит) | 9,3 | 8,4 | 22,0 |
| Альбит | 6,6 | 8,1 | 5,0 |
| Микроклин | 5,1 | 9,0 | 2,0 |
| Кальцит | 8,3 | 3,6 | 15,0 |
| Доломит | | | <1 |
| Хлорит | 4,8 | 2,1 | |
| Эпидот | 3,5 | | |
| Гипс | 4,4 | | |
| Rp (%)* | 3,9 | 4,0 | 3,4 |

Результаты анализа керамики показали преобладающее содержание кварца в образцах (от 56%). Также в керамике были отмечены минералы, схожие с составом глины: мусковит, альбит, микроклин, кальцит. В керамике Сахарны отмечено наличие кальцита, тогда как в глине он отсутствует.

Обобщение результатов. К сожалению, из-за наличия смешаннослойных минералов и неспособности правильного их расчленения, у нас нет возможности верно рассчитать количественный анализ глины.

3. 4. Сканирующая электронная микроскопия в совокупности с энергодисперсионным микронзондом (SEM-EDX).

Используя данный метод, мы получили набор минералов, содержащихся в образцах керамики и глин. Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Минералы, содержащиеся в образцах керамики и глинах.

| Минерал | Формула | Сахарна | | Шолданешть | | Хлиджени | |
|--------------------|--|---------|----------|------------|----------|----------|----------|
| | | глина | керамика | глина | керамика | глина | керамика |
| Кварц Qz | SiO ₂ | + | + | + | + | + | + |
| Микроклин Fsp | K(AlSi ₃ O ₈) | + | + | + | + | + | + |
| Альбит Ab | Na(AlSi ₃ O ₈) | + | + | | + | + | |
| Нонтронит Nont | (Ca _{0,5} ,Na) _{0,3} Fe ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *nH ₂ O | + | + | + | + | + | + |
| Монтмориллонит Mnt | (Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ SiO ₁₀ (OH) ₂ *nH ₂ O | | + | | + | | + |
| Кальцит Cal | Ca(CO ₃) | | + | + | | + | + |
| Мусковит Ms | KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂ | | + | | + | | + |
| Группа хлорита Chm | (Mg ₅ Al)(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ (Fe ₅ Al)(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ | + | + | + | + | + | + |
| Рутил Rt | TiO ₂ | + | + | + | + | + | + |
| Ильменит Ilт | FeTiO ₃ | + | + | + | + | + | + |
| Циркон Zrn | Zr[SiO ₄] | + | + | + | + | + | + |
| Монацит Mnz | Ce(PO ₄) | + | + | + | + | + | + |
| Хромит | FeCr ₂ O ₄ | | | | | + | + |
| Апатит Ap | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH) | + | + | + | + | + | + |
| Титанит Ttn | CaTi[SiO ₄]O | | + | + | | + | + |
| Барит Brt | Ba(SO ₄) | | + | + | + | | + |
| Халькозин Cct | Cu ₂ S | | | + | | | |
| Стибнит Stb | Sb ₂ S ₃ | | | | | + | |
| Мушистонит | (Cu,Zn,Fe)Sn(OH) ₆ | + | | | | + | |
| Цоизит | Ca ₂ Al ₃ [SiO ₄][Si ₂ O ₇]O(OH) | | + | | + | | + |
| Пирит | Fe(S ₂) | | + | | | | + |
| Шпинель Spl | Mg(Cr,Al ₂)O ₄ | | + | | | + | + |
| Куприт Cpr | Cu ₂ O | + | | | + | + | |
| Эпидот | Ca ₂ (Al,Fe)[SiO ₄][Si ₂ O ₇]O(OH) | | + | | + | | + |
| Пирофиллит | Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ | | | | + | | |
| Ксенотим | YPO ₄ | | + | + | | + | + |
| Альмандин Alm | Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ | + | | + | + | + | + |
| Спессартин Sps | Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ | | | | + | + | |
| Гроссуляр Grs | Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ | | | | | | + |

Кварц (SiO_2) содержится во всех образцах керамики и глин, является одним главным породообразующих минералов. Размер зерен от 0,05 до 0,25 мм, плохоокатанные с резкими границами зерен.

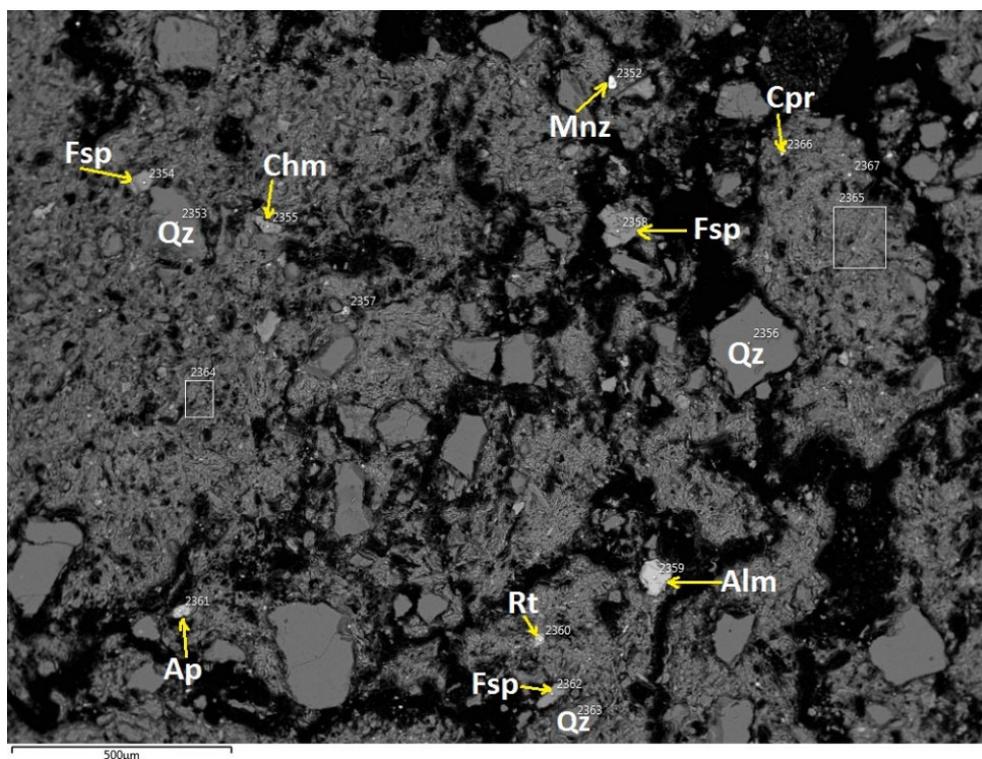


Фото 3.10. Минеральный состав глины Сахарна №1 в обратно рассеянных электронах.

Группа полевых шпатов представлена калиевым полевым шпатом – микроклином и плагиоклазом – альбитом.

Микроклин ($K(AlSi_3O_8)$) содержит в составе примесь *Ba*, что является довольно специфическим явлением для калиевых полевых шпатов. Минерал отмечен во всех образцах и относится к главным породообразующим. Размеры зерен 0,02-0,08 мм. Химический состав микроклина приведен в таблице 3.5. В ней видно, что *Ba* так же содержится в полевых шпатах керамики.

Альбит $Na(AlSi_3O_8)$. Плагиоклаз встречается в образцах из Сахарны (глина и керамика), керамике Шолданешта и глине Хлиджени. Самое крупное зерно размером 0,03 мм (керамика, Шолданешть).

Таблица 3.5. Химический состав (мас.% и формульные единицы) микроклина в глине и керамике. Расчёт на 5 катионов

| | Сахарна | | Шолданештъ | | | Хлиджени | | | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Глина | Керамика | Глина | Керамика | Глина | Керамика | Глина | Керамика | |
| <i>мас%/№</i> | 2354 | 2358 | 3180 | 2453 | 2470 | 1448 | 2511 | 2565 | 4019 |
| SiO₂ | 64 | 64,31 | 63,29 | 64,86 | 63,6 | 64,17 | 66,39 | 64,36 | 64,12 |
| Al₂O₃ | 18,54 | 18,64 | 19,07 | 18,42 | 18,97 | 18,28 | 19,07 | 18,7 | 18,58 |
| Na₂O | | 0,49 | 1,02 | | 0,62 | 0,52 | 5,29 | 1,2 | 0,32 |
| K₂O | 16,64 | 16,06 | 15,05 | 16,72 | 15,65 | 16,23 | 9,25 | 14,88 | 16,32 |
| BaO | 0,82 | 0,5 | 1,56 | | 1,16 | 0,8 | | 0,85 | 0,76 |
| Сумма | 100 | 100 | 99,99 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99,99 | 100,1 |
| <i>Fc/№</i> | 2354 | 2358 | 3180 | 2453 | 2470 | 1448 | 2511 | 2565 | 4019 |
| Si | 2,98 | 2,98 | 2,94 | 3,01 | 2,96 | 2,98 | 2,99 | 2,98 | 2,98 |
| Al | 1,02 | 1,02 | 1,05 | 1,01 | 1,04 | 1 | 1,01 | 1,02 | 1,02 |
| Na | | 0,04 | 0,09 | | 0,06 | 0,05 | 0,46 | 0,11 | 0,03 |
| K | 0,99 | 0,95 | 0,89 | 0,99 | 0,93 | 0,96 | 0,53 | 0,88 | 0,97 |
| Ba | 0,01 | 0,01 | 0,03 | | 0,02 | 0,1 | | 0,02 | 0,01 |

Нонтронит $(Ca_{0,5},Na)_{0,3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Минерал является главным представителем группы смектитов, являющийся породообразующим всех образцов глины и керамики по результатам микронзондового анализа. Нонтронит глины и керамики Шолданешта характеризуется примесью Mn в своем составе. Химический состав нонтронита представлен в таблице 3.6.

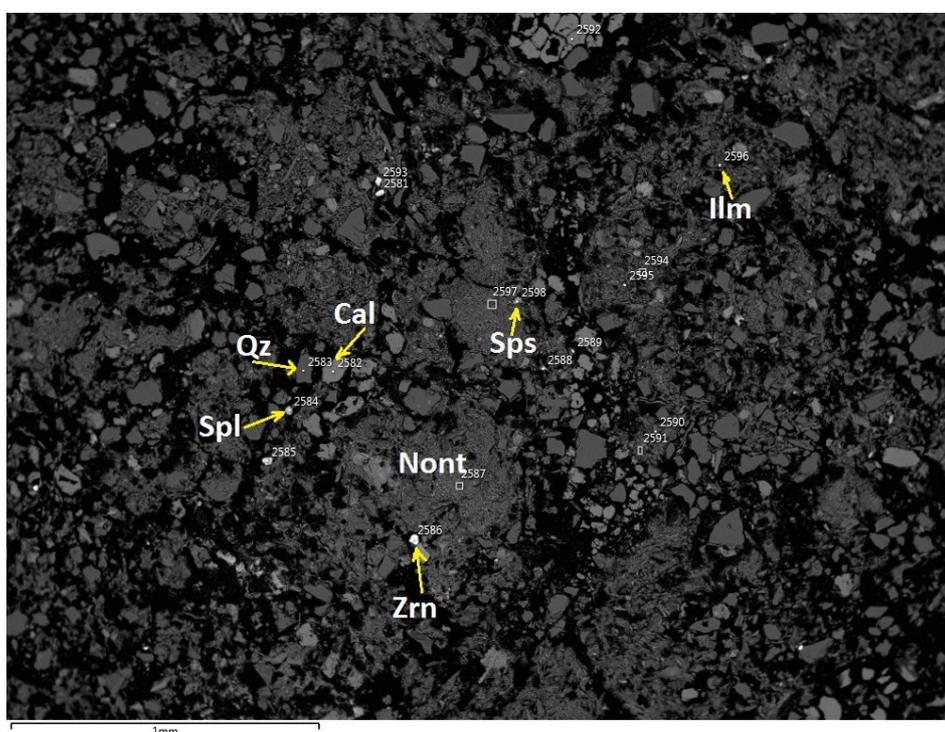


Фото 3.11. Минеральный состав глины Хлиджени №10 в обратно рассеянных электронах.

Таблица 3.6. Химический состав (мас.% и формульные единицы) нонтронита в глине. Расчёт на 22 заряда.

| | Сахарна | | | Шолданешть | | | Хлиджени | | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Глина | Керамика | | Глина | Керамика | | Глина | Керамика | |
| <i>мас%/№</i> | 2377 | 2389 | 3761 | 2431 | 2474 | 1440 | 2512 | 2560 | 4344 |
| <i>SiO₂</i> | 64,48 | 64,56 | 42,74 | 53,89 | 53,92 | 43,46 | 59,82 | 64,04 | 41,19 |
| <i>TiO₂</i> | 1,13 | 0,79 | 0,7 | 0,48 | 1,14 | 1,18 | 0,94 | 0,56 | |
| <i>Al₂O₃</i> | 21,17 | 21,61 | 18,4 | 15,96 | 9,79 | 9,78 | 20,08 | 18,57 | 22,34 |
| <i>FeO</i> | 6,34 | 5,93 | 29,11 | 5,41 | 17,56 | 24,8 | 6,21 | 6,74 | 19,58 |
| <i>MgO</i> | 1,95 | 1,85 | 2,64 | 2,15 | 7,03 | 5,91 | 2,55 | 2,47 | 12,76 |
| <i>MnO</i> | | | 0,84 | 0,84 | 0,23 | 0,76 | | | |
| <i>CaO</i> | 1,3 | 0,83 | 1,68 | 18,44 | 7,53 | 11,36 | 5,86 | 4,19 | 0,87 |
| <i>Na₂O</i> | 0,74 | 0,74 | | 0,63 | 1,38 | 1,17 | 0,65 | | 0,33 |
| <i>K₂O</i> | 2,88 | 3,7 | 3,22 | 1,96 | 1,11 | 1,34 | 3,58 | 3,21 | 2,74 |
| <i>Сумма</i> | 99,99 | 100 | 99,33 | 99,76 | 99,69 | 99,76 | 99,69 | 99,78 | 99,81 |
| <i>Fc/№</i> | 2377 | 2389 | 3761 | 2431 | 2474 | 1440 | 2512 | 2560 | 4344 |
| <i>Si</i> | 3,93 | 3,94 | 3,09 | 3,55 | 3,65 | 3,18 | 3,77 | 3,97 | 2,83 |
| <i>Ti</i> | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | |
| <i>Al (IV)</i> | 0,07 | 0,06 | 0,91 | 0,45 | 0,35 | 0,82 | 0,23 | 0,03 | 1,17 |
| <i>Al(VI)</i> | 1,45 | 1,5 | 0,66 | 0,79 | 0,43 | 0,02 | 1,26 | 1,33 | 0,64 |
| <i>Fe</i> | 0,32 | 0,3 | 1,76 | 0,3 | 1 | 1,52 | 0,33 | 0,35 | 1,12 |
| <i>Mg</i> | 0,18 | 0,17 | 0,28 | 0,21 | 0,71 | 0,64 | 0,24 | 0,23 | 1,31 |
| <i>Mn</i> | | | 0,05 | 0,05 | 0,01 | 0,05 | | | |
| <i>Ca</i> | 0,09 | 0,05 | 0,13 | 1,3 | 0,55 | 0,89 | 0,4 | 0,28 | 0,06 |
| <i>Na</i> | 0,09 | 0,09 | | 0,08 | 0,18 | 0,17 | 0,08 | | 0,04 |
| <i>K</i> | 0,22 | 0,29 | 0,3 | 0,16 | 0,1 | 0,13 | 0,29 | 0,25 | 0,24 |

Монтмориллонит $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2SiO_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ характерен только для образцов керамики всех трёх поселений. В монтмориллоните из керамики Шолданешта содержится примесь Mn. Химический состав монтмориллонита в керамике представлен в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Химический состав (мас.% и формульные единицы) монтмориллонита
в керамике. Расчёт на 22 заряда.

| | Сахарна | | Шолданешть | | Хлиджени | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Керамика | | Керамика | | Керамика | |
| <i>мас%/№</i> | 3772 | 3301 | 1034 | 1431 | 4445 | 4356 |
| <i>SiO₂</i> | 51,46 | 45,24 | 57,2 | 61,35 | 60,07 | 61,81 |
| <i>TiO₂</i> | 0 | 4,45 | 0,98 | 0,71 | 0,7 | 0,47 |
| <i>Al₂O₃</i> | 15,54 | 15 | 21,19 | 19,63 | 24,02 | 22,03 |
| <i>FeO</i> | 25,22 | 16,18 | 8,8 | 8,95 | 4,73 | 7,72 |
| <i>MgO</i> | 1,79 | 11,55 | 1,91 | 1,39 | 2,39 | 2,65 |
| <i>MnO</i> | | | 3,22 | | | |
| <i>CaO</i> | 1,43 | 2,41 | 2,71 | 4,2 | 1,83 | 1,71 |
| <i>Na₂O</i> | 0 | 0 | 0,5 | 0,4 | 0,71 | 0 |
| <i>K₂O</i> | 4,07 | 5,18 | 3,5 | 2,97 | 4,22 | 3,61 |
| <i>Сумма</i> | 99,51 | 100,01 | 100,01 | 99,6 | 98,67 | 100 |
| <i>Fc/№</i> | 3772 | 3301 | 1034 | 1431 | 4445 | 4356 |
| <i>Si</i> | 3,58 | 3,01 | 3,66 | 3,86 | 3,74 | 3,82 |
| <i>Ti</i> | | 0,23 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| <i>Al (IV)</i> | | | 0,34 | 0,14 | | |
| <i>Al (VI)</i> | | | 1,26 | 1,32 | | |
| <i>Al общ</i> | 1,27 | 1,21 | 1,6 | 1,46 | 1,78 | 1,61 |
| <i>Fe</i> | 1,47 | 0,93 | 0,47 | 0,47 | 0,25 | 0,4 |
| <i>Mg</i> | 0,19 | 1,18 | 0,18 | 0,13 | 0,22 | 0,24 |
| <i>Mn</i> | | | 0,17 | 0 | | |
| <i>Ca</i> | 0,11 | 0,18 | 0,19 | 0,28 | 0,12 | 0,11 |
| <i>Na</i> | | | 0,06 | 0,05 | 0,09 | |
| <i>K</i> | 0,36 | 0,45 | 0,29 | 0,24 | 0,34 | 0,28 |

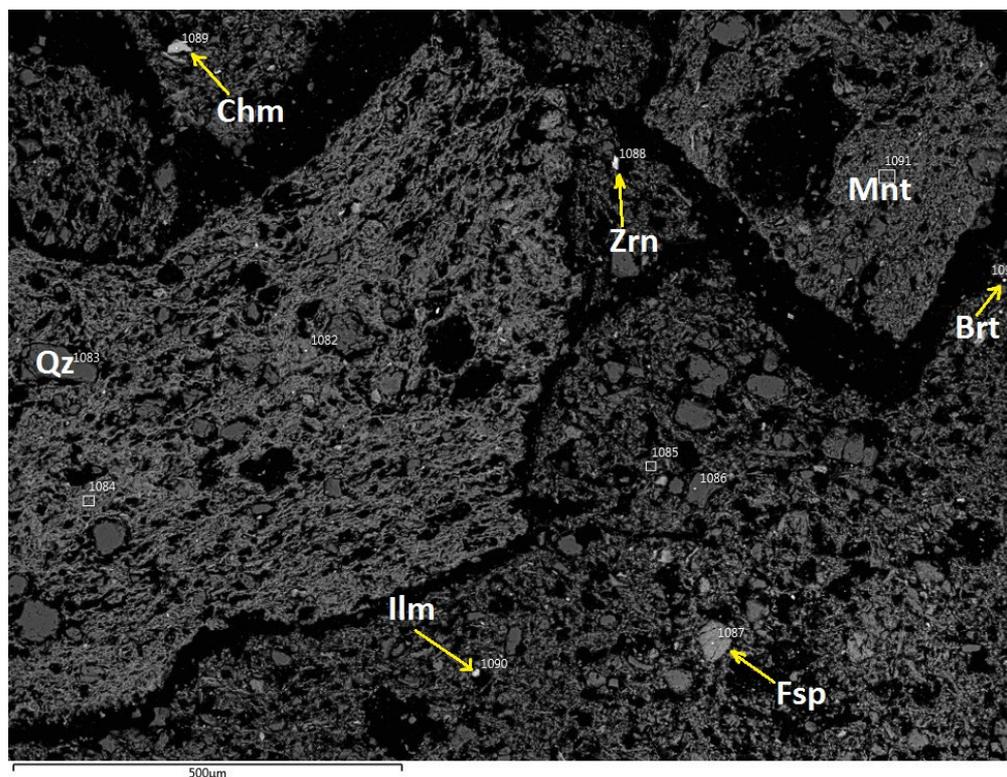


Фото 3.12. Минеральный состав керамики поселения Шолданешть в обратно рассеянных электронах.

Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ был найден в образцах керамики Сахарны и глины Шолданешта. В образцах из поселения Хлиджени кальцит присутствует как в керамике, так и в глине. Размер зерен от 0,05 до 0,5 мм. По химическому составу присутствуют примеси Mg и Fe. Результаты химического состава представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Химический состав (мас.% и формульные единицы) кальцита в глине и керамике. Расчёт на 2 катиона

| | Шолданешть | | | | | Хлиджени | | | | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Глина | | | Глина | | Керамика | | | | |
| <i>мас%/№</i> | 2510 | 2506 | 2540 | 2558 | 2577 | 2609 | 3788 | 3810 | 3877 | 3964 |
| FeO | | | | | 2,76 | 1,73 | | | 1,69 | |
| MgO | 1,74 | 1,2 | | 1,53 | 0,64 | 0 | 4,9 | 1,29 | 1,54 | |
| MnO | | | | | | 0,74 | | | | |
| CaO | 92,89 | 90,04 | 100 | 93,98 | 93,3 | 97,52 | 95,1 | 97,54 | 96,77 | 100 |
| Сумма | 94,63 | 91,24 | 100 | 95,51 | 96,7 | 99,99 | 100 | 98,83 | 100 | |
| <i>Fc/№</i> | 2510 | 2506 | 2540 | 2558 | 2577 | 2609 | 3788 | 3810 | 3877 | 3964 |
| Fe | | | | | 0,02 | 0,01 | | | 0,01 | |
| Mg | 0,03 | 0,02 | | 0,02 | 0,01 | | 0,07 | 0,02 | 0,02 | |
| Mn | | | | | | 0,01 | | | | |
| Ca | 0,97 | 0,98 | 1 | 0,98 | 0,97 | 0,98 | 0,93 | 0,98 | 0,97 | 1 |
| CO3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

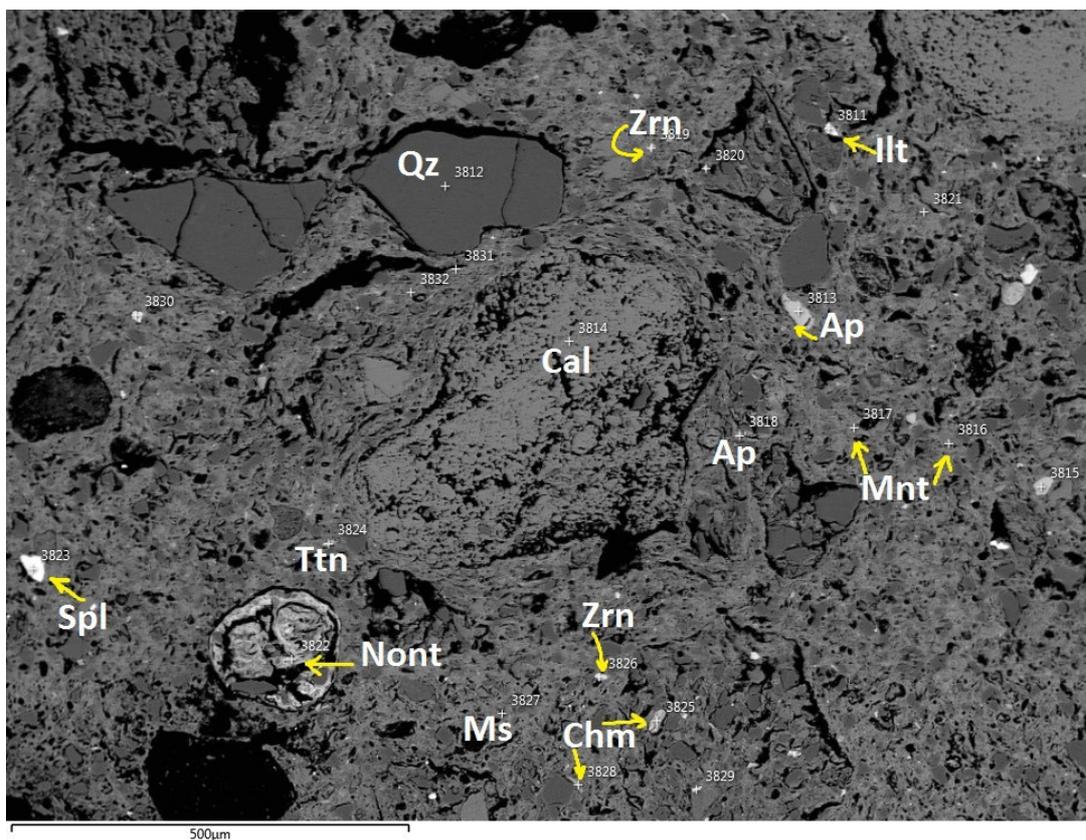


Фото 3.13. Минеральный состав керамики поселения Хлиджени в обратно рассеянных электронах.

Мусковит $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ отмечается во всех образцах керамики, в образцах глин найден не был.

Минералы *группы хлорита* $((Mg_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$, $(Fe_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$), **рутил** (TiO_2), **ильменит** ($FeTiO_3$), **циркон** ($Zr[SiO_4]$), **монацит** ($Ce(PO_4)$) содержатся в образцах как глин, так и керамики. Перечисленные минералы относятся к второстепенным (аксессуарным). Зерна рутила достигают 0,07 мм в размере в некоторых образцах.

Цирконы ($Zr[SiO_4]$), в основном, Hf-вые, но в некоторых образцах были отмечены примеси U, Sc, Th, Y. Особенно редкая минерализация характерна для образцов керамики. Размер зерен до 0,02 мм. Химический состав цирконов в глине и керамике представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9. Химический состав (мас.% и формульные единицы) циркона в глине и керамике. Расчёт на 2 катиона

| | Сахарна | | | | Шоданешть | | | | Хлиджени | | | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Керамика | | Глина | | Керамика | | Глина | | Керамика | | Глина | |
| <i>мас%/№</i> | 3227 | 3770 | 2347 | 2348 | 1078 | 1271 | 2466 | 2432 | 3798 | 4210 | 2520 | 2567 |
| <i>SiO₂</i> | 27,29 | 31,43 | 32,57 | 32,2 | 30,99 | 32,76 | 32,48 | 30,98 | 32,07 | 28,65 | 32,47 | 32,81 |
| <i>ZrO₂</i> | 49,64 | 64,28 | 65,81 | 66,25 | 60,59 | 61,21 | 64,65 | 60,9 | 66,9 | 60,91 | 65,25 | 65,88 |
| <i>HfO₂</i> | 0,9 | 1,59 | 1,53 | | 0,9 | 1,03 | 1 | 0,99 | 1,16 | 1,26 | 1,6 | 1,23 |
| <i>UO₂</i> | | | | 1,34 | 1,12 | | 1,88 | | | | | |
| <i>Sc₂O₃</i> | | | | | 0,44 | 0,73 | | 0,36 | | 1,11 | | |
| <i>ThO₂</i> | | | | | 1,12 | | | | | | | |
| <i>Y₂O₃</i> | 4,04 | 0,7 | | | 1,1 | 0,54 | | | 0,79 | 1,11 | | |
| <i>Сумма</i> | 81,87 | 98 | 99,91 | 99,79 | 96,26 | 96,27 | 100,01 | 93,23 | 100,9 | 93,04 | 99,32 | 99,92 |
| <i>Fc/№</i> | 3227 | 3770 | 2347 | 2348 | 1078 | 1271 | 2466 | 2432 | 3798 | 4210 | 2520 | 2567 |
| <i>Si</i> | 0,99 | 0,98 | 1 | 0,99 | 0,98 | 1 | 1 | 1 | 0,98 | 0,91 | 1 | 1,01 |
| <i>Zr</i> | 0,88 | 0,01 | 0,99 | 1 | 0,93 | 0,91 | 0,97 | 0,95 | 0,99 | 0,95 | 0,98 | 0,98 |
| <i>Hf</i> | 0,01 | | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 |
| <i>U</i> | | | | | 0,01 | | 0,01 | | | | | |
| <i>Sc</i> | | | | | 0,04 | 0,06 | | 0,03 | | 0,09 | | |
| <i>Th</i> | | | | | 0,01 | | | | | | | |
| <i>Y</i> | 0,13 | 0,02 | | | 0,03 | 0,01 | | | 0,02 | 0,03 | | |

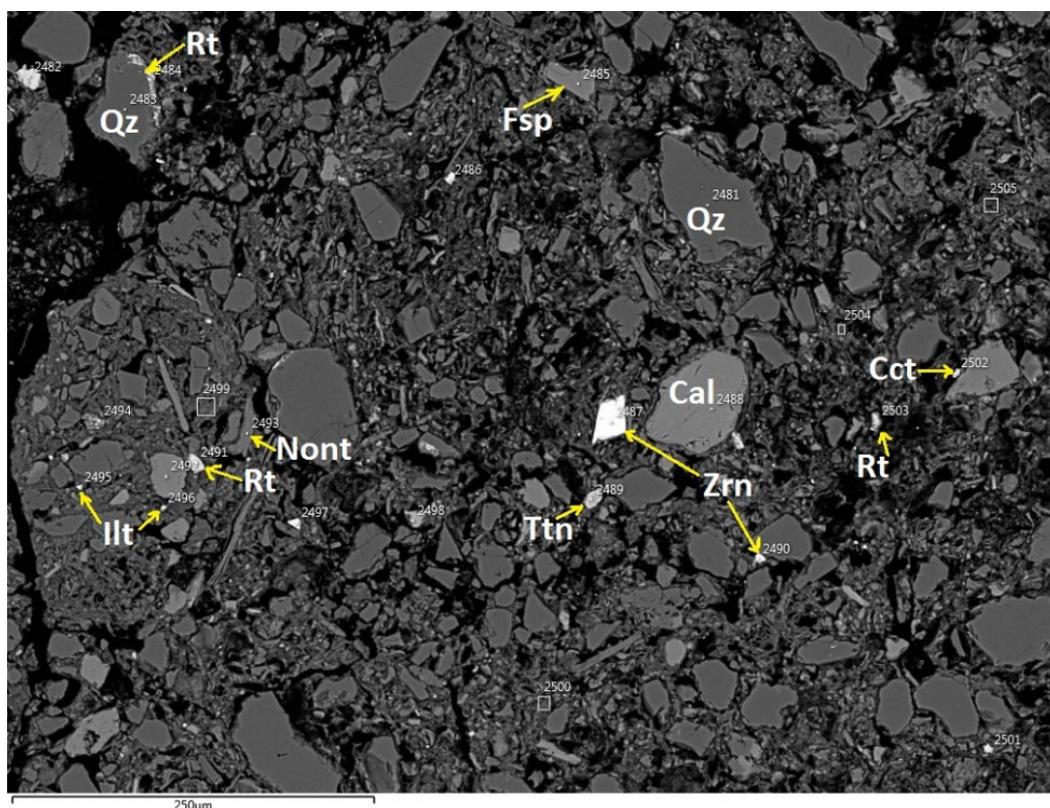


Фото 3.14. Минеральный состав глины Шолданешть №7 в обратно рассеянных электронах.

Хромит ($FeCr_2O_4$) был найден только в образцах керамики и глины Хлиджени. Он относится к редкой минерализации и может являться маркером источника сырья для производства керамики.

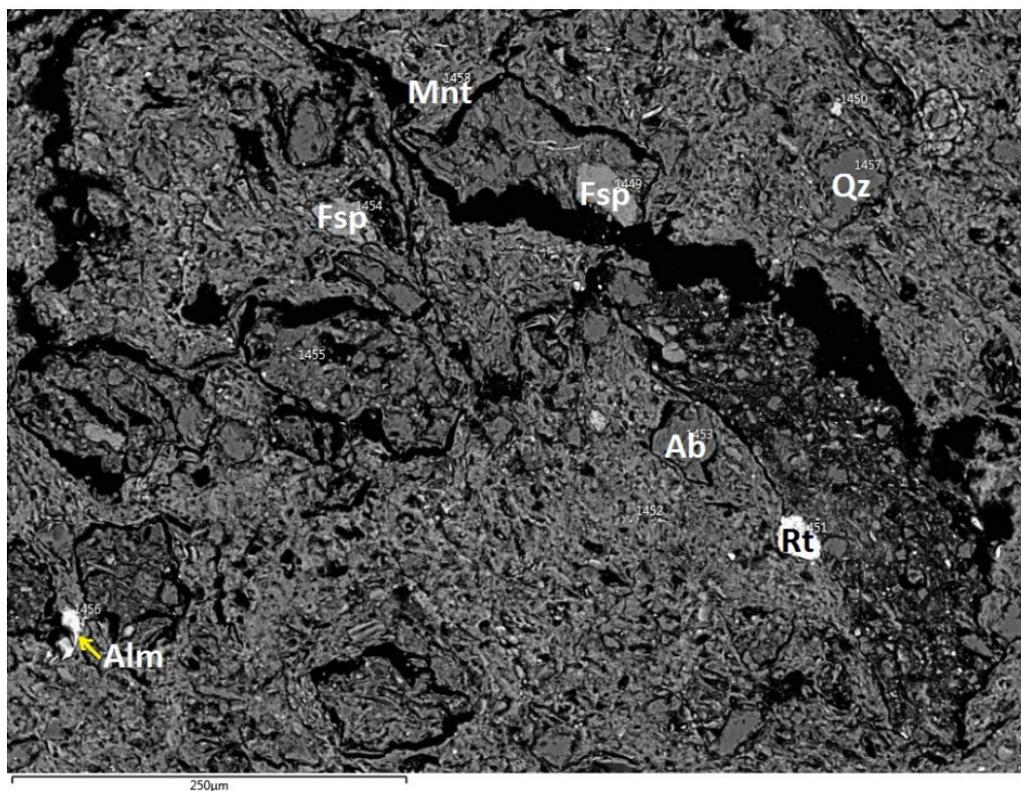


Фото 3.15. Минеральный состав керамики поселения Шолданешть в обратно рассеянных электронах.

Апатит $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ содержится в образцах из всех трех поселений.

Титанит $CaTi[SiO_4]O$ был найден в глине и керамике Хлиджени. В керамике поселения Сахарна так же был обнаружен титанит, а в Шолданеште – только в глине.

Наличие **барита** $Ba(SO_4)$ отмечено только в образцах керамики из всех поселений.

Халькозин Cu_2S содержится только в образце глин из Шолданешта.

Стибнит Sb_2S_3 обнаружен в глине из поселения Хлиджени, в остальных образцах отсутствует.

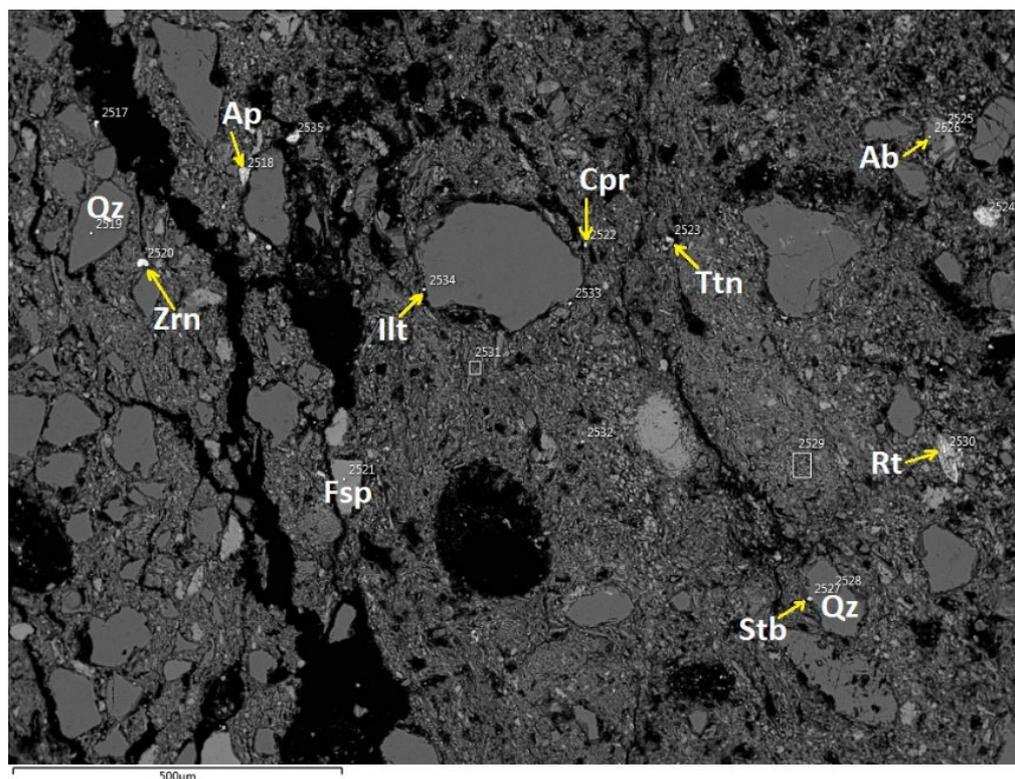


Фото 3.16. Минеральный состав глины Хлиджени №9 в обратно рассеянных электронах.

Мушистонит $(Cu,Zn,Fe)Sn(OH)_6$ характерен для глин из Сахарны и Хлиджени.

Цоузит $Ca_2Al_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$ найден в керамике всех поселений.

В керамике поселений Сахарна и Хлиджени были найдены **пирит** $Fe(S_2)$ и **шпинель** $Mg(Cr,Al_2)O_4$. Шпинель, в основном, хромовая, но в керамике Сахарны отмечено наличие магнезиоферрита. Результаты химического состава представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Химический состав (мас.% и формульные единицы) шпинели в глине и керамике. Расчёт на 3 катиона

| | Сахарна | | | Хлиджени | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | керамика | глина | керамика | глина | керамика |
| мас%/№ | 2879 | 3091 | 3139 | 2584 | 3823 |
| Al₂O₃ | 21,87 | 0 | 23,5 | 30,54 | 13,86 |
| Cr₂O₃ | 46,84 | 27,08 | 45,77 | 39,21 | 53,06 |
| FeO | 15,57 | 43,09 | 15,77 | 15,54 | 25,71 |
| MgO | 15,87 | 19,68 | 14,96 | 14,48 | 7,36 |
| MnO | | 10,15 | | 0,23 | |
| Сумма | 100,15 | 100 | 100 | 100 | 99,99 |
| Fc/№ | 2879 | 3091 | 3139 | 2584 | 3823 |
| Al | 0,78 | | 0,84 | 1,06 | 0,54 |
| Cr | 1,12 | 0,98 | 1,09 | 0,91 | 1,39 |
| Fe³⁺ | 0,11 | 1,04 | 0,07 | 0,02 | 0,07 |
| Fe²⁺ | 0,29 | | 0,33 | 0,36 | 0,64 |
| Mg | 0,71 | 0,51 | 0,67 | 0,64 | 0,36 |
| Mn | | 0,47 | | 0,06 | |

Куприт Cu_2O содержится только в одном образце – керамике Шолданешта.

Эпидот $Ca_2(Al,Fe)[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$ был обнаружен в образцах керамики трех поселений.

Пирофиллит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ найден в одном образце керамики Шолданешта.

Ксенотим YPO_4 рассчитан в образцах глин Шолданешта и Хлиджени, а также керамики Сахарны и Хлиджени.

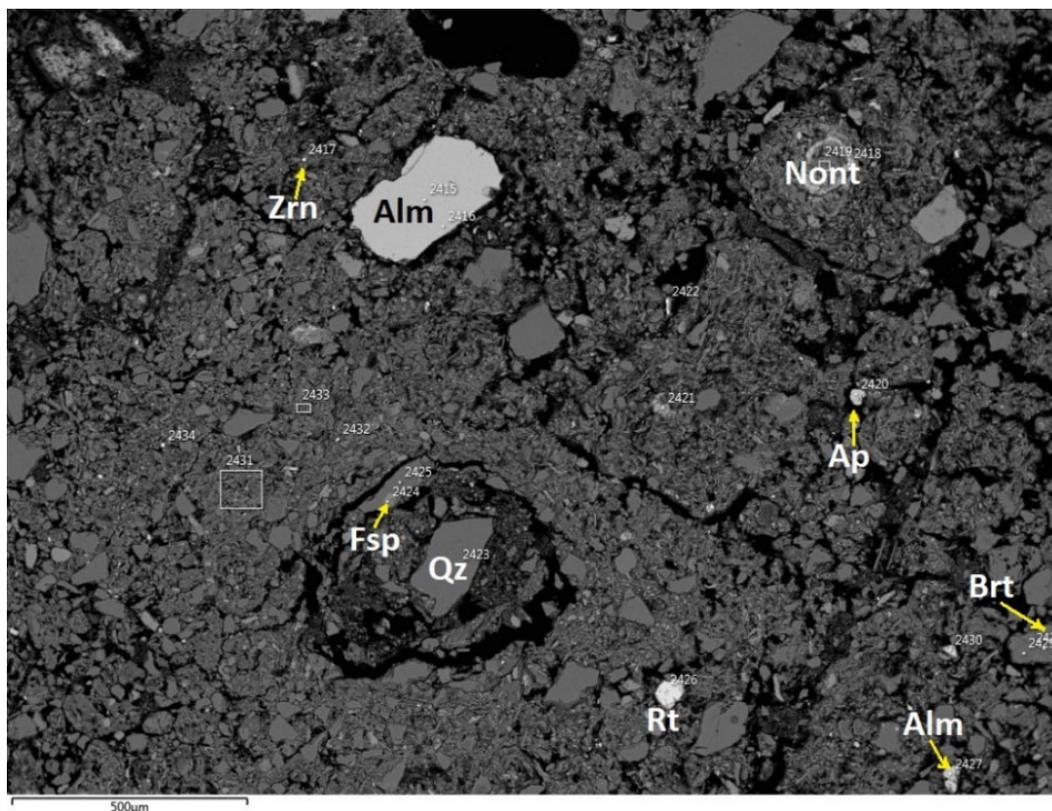


Фото 3.17. Минеральный состав глины Шолданешта №7 в обратно рассеянных электронах.

Альмандин $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ встречается во всех образцах глин и в керамике Хлиджени, Шолданешта и глине из Сахарны. Крупный кристалл альмандин был найден в образце глины из Шолданешта – около 0,4 мм. Химический состав альмандин представлен в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Химический состав (мас.% и формульные единицы) альмандина в глине и керамике. Расчёт на 8 катионов

| | Сахарна | | Шолданешть | | Хлиджени | | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Глина | Глина | Керамика | Глина | Керамика | | |
| <i>мас%/№</i> | 2359 | 2415 | 2427 | 1100 | 1456 | 2538 | 4429 |
| SiO₂ | 37,79 | 38,51 | 36,64 | 37,57 | 36,48 | 36,56 | 36,6 |
| Al₂O₃ | 21,35 | 21,87 | 21,64 | 21,33 | 20,46 | 20,5 | 20,8 |
| FeO | 23,31 | 29,88 | 32,45 | 26,97 | 31,85 | 32,4 | 25,46 |
| MgO | 4,28 | 7,56 | 3,06 | 2,13 | 1,44 | 0,83 | 0 |
| MnO | 2,8 | 0 | 2,12 | 1,22 | 2,05 | 2,97 | 14,67 |
| CaO | 10,47 | 2,17 | 4,09 | 10,79 | 7,71 | 6,75 | 2,47 |
| Сумма | 100 | 99,99 | 100 | 100,01 | 99,99 | 100,01 | 100 |
| <i>Fc/№</i> | 2359 | 2415 | 2427 | 1100 | 1456 | 2538 | 4429 |
| Si | 2,95 | 2,99 | 2,94 | 2,97 | 2,94 | 2,96 | 3 |
| Al | 1,97 | 2,01 | 2,04 | 1,99 | 1,94 | 1,96 | 2,01 |
| Al(IV) | 0,05 | 0,01 | 0,04 | 0,03 | | 0,04 | |
| Al(VI) | 1,92 | 2,00 | 2,00 | 1,96 | | 1,92 | |
| Fe общ | 1,52 | 1,94 | 2,17 | 1,79 | 2,14 | 2,19 | 1,75 |
| Fe³⁺ | 0,09 | | | 0,4 | | 0,08 | |
| Fe²⁺ | 1,43 | 1,94 | 2,17 | 1,75 | | 2,11 | |
| Mg | 0,5 | 0,88 | 0,36 | 0,25 | 0,17 | 0,1 | 1,02 |
| Mn | 0,19 | | 0,14 | 0,08 | 0,14 | 0,2 | |
| Ca | 0,88 | 0,18 | 0,35 | 0,92 | 0,67 | 0,59 | 0,22 |

Спессартин $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ обнаружен в образце глины из Хлиджени и в образце керамики Шолданешта. **Гроссуляр** $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ найден в образце керамики Хлиджени. Химический состав спессартина и гроссуляра представлен в таблице 3.12.

Таблица 3.12. Химический состав (мас.% и формульные единицы) спессартина и гроссуляра в глине и керамике. Расчёт на 8 катионов

| | Шолданешть | | Хлиджени |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Керамика | Глина | Керамика |
| | спессартин | | гроссуляр |
| <i>мас%/№</i> | 1434 | 2598 | 4420 |
| SiO₂ | 35,8 | 35,61 | 37,69 |
| Al₂O₃ | 21,02 | 20,48 | 21,82 |
| Fe₂O₃ | 0 | 0 | 0 |
| FeO | 6,93 | 7,06 | 35,04 |
| MgO | 1,52 | 2,2 | 2,12 |
| MnO | 31,61 | 26,47 | 1,73 |
| CaO | 3,24 | 2,84 | 1,61 |
| Сумма | 100,12 | 94,66 | 100,01 |
| <i>Fc/№</i> | 1434 | 2598 | 4420 |
| Si | 2,9 | 3,02 | 3,04 |
| Al | 2 | 2,05 | 2,08 |
| Fe общ | 0,47 | 0,5 | 2,37 |
| Mg | 0,18 | 0,28 | 0,26 |
| Mn | 2,17 | 1,9 | 0,12 |
| Ca | 0,28 | 0,26 | 1,61 |

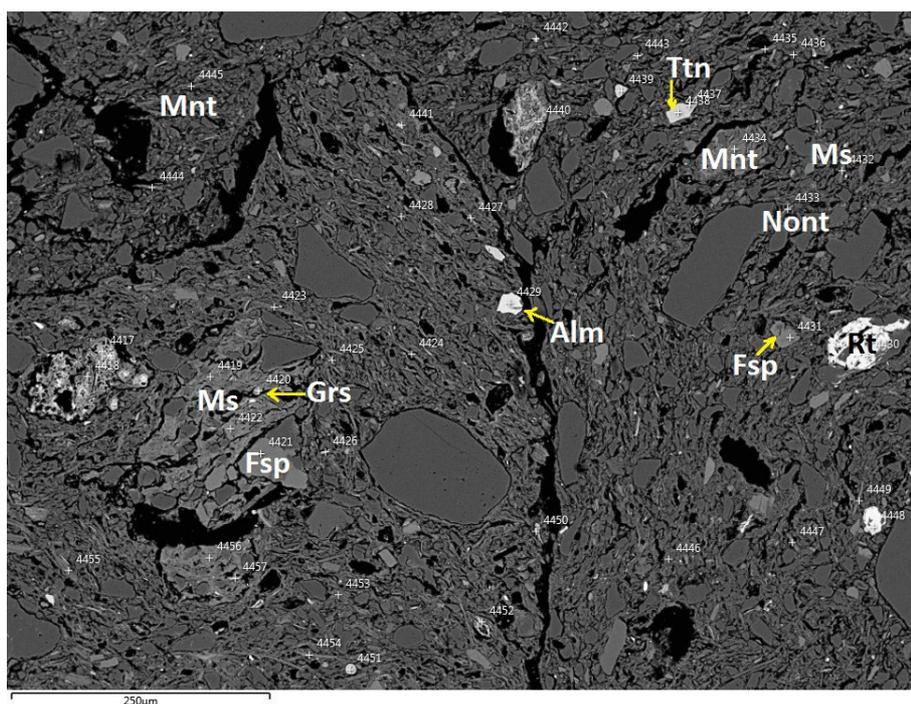


Фото 3.18. Минеральный состав керамики поселения Хлиджени в обратно рассеянных электронах.

Обобщение результатов. Главными породообразующими минералами всех исследуемых образцов являются кварц, микроклин, альбит и смектиты. К акцессорным относятся хлорит, мусковит, рутил, ильменит, циркон, монацит. Редкие – эпидот, барит, титанит, ксенотим, апатит, куприт, халькозин, хромит, стибнит, гроссуляр, спессартин.

Схожесть керамики и глин лучше всего проявляется в схожести редких и акцессорных минералов. Для образцов из Хлиджени это минералы хромит, титанит, ксенотим, шпинель, алмандин. Барит, алмандин характерны для образцов керамики и глины Шолданешта. Для Шолданешта так же характерна медная минерализация (куприт, халькозин). Схожесть образцов керамики и глины Сахарны обусловлена схожим химическим составом калиевых полевых шпатов, в которых была найдена примесь Ва.

3.5. Дифференциальный термический анализ.

Во всех образцах температура 20-209°C приурочена к выходу адсорбционной воды. Кривая этого диапазона согласуется с литературными данными (Иванова и др., 1974) для слоистых минералов группы смектитов монтмориллонита и нонтронита. Промежуток 300-500°C показывает, что происходит выход кристаллизационно-связанной воды, а также выгорание органического вещества. Во всех изученных образцах пик на 570°C приурочен к переходу α - β кварца. В образцах №7, 9, 10 отчетливо видны резкие перепады кривых в

интервале 750-800°C и резкая потеря массы, что приурочено к разложению минералов группы карбонатов.

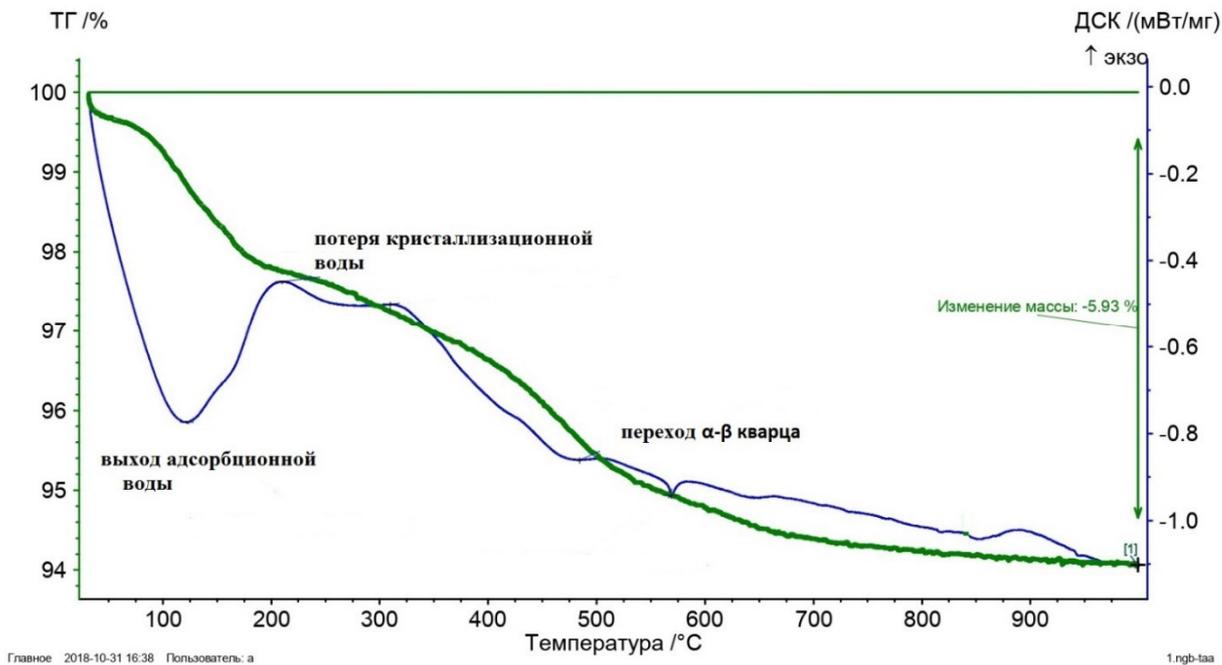


График 3.7. TG/DTA для образца №1.

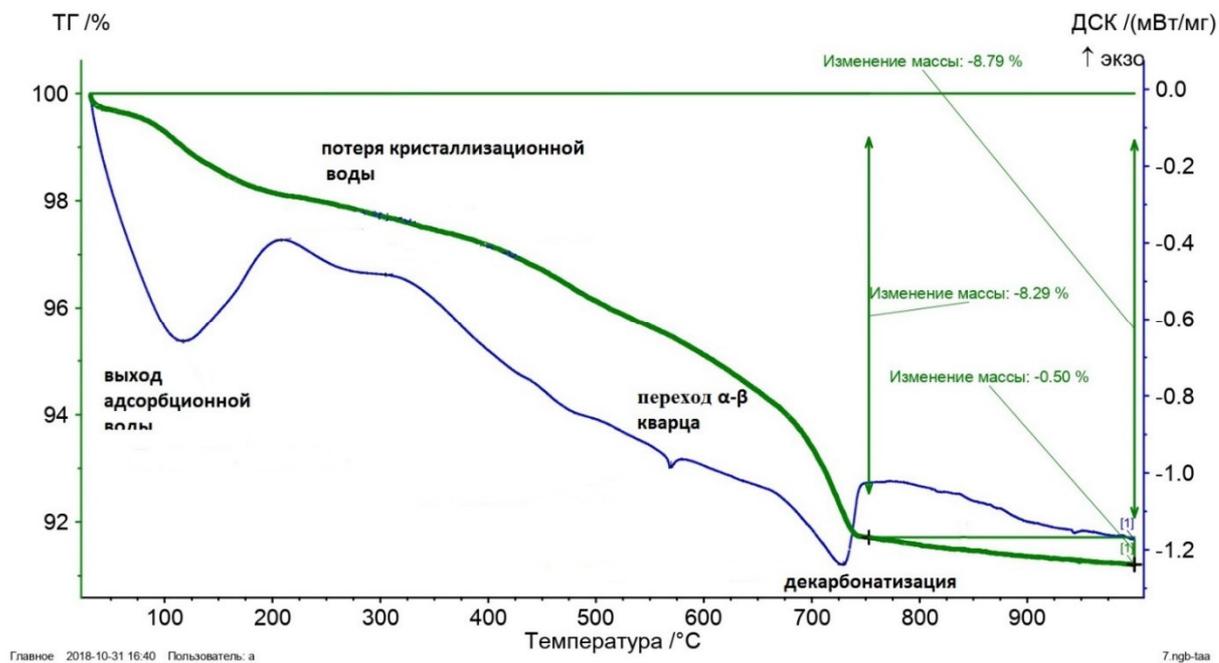


График 3.8. TG/DTA для образца №7.

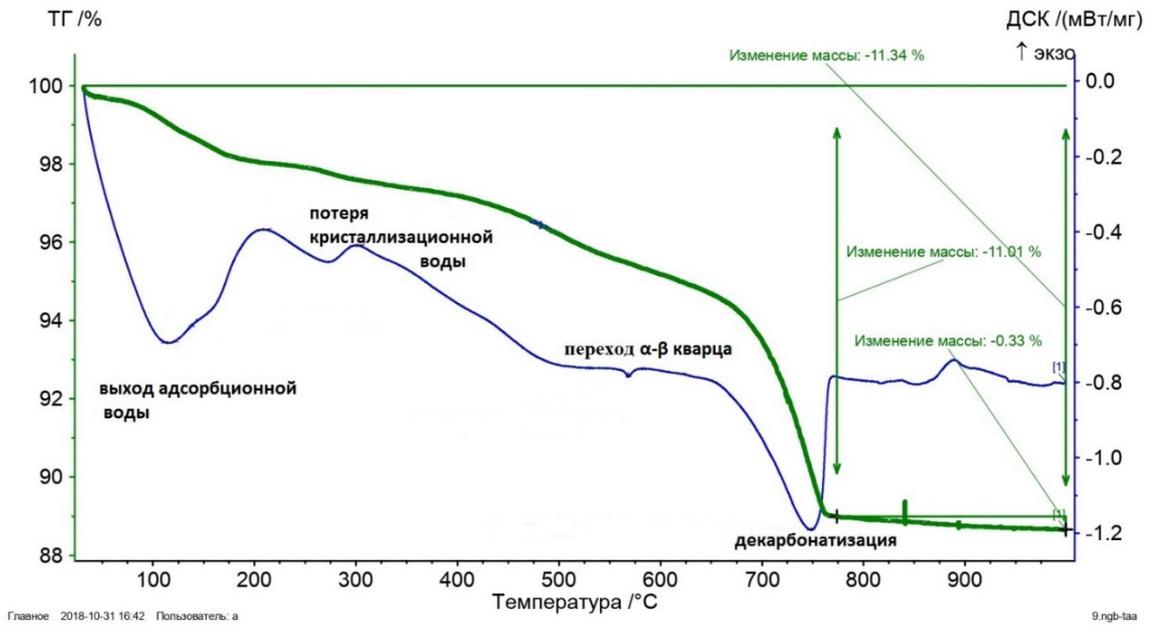


График 3.9. TG/DTA для образца №9.

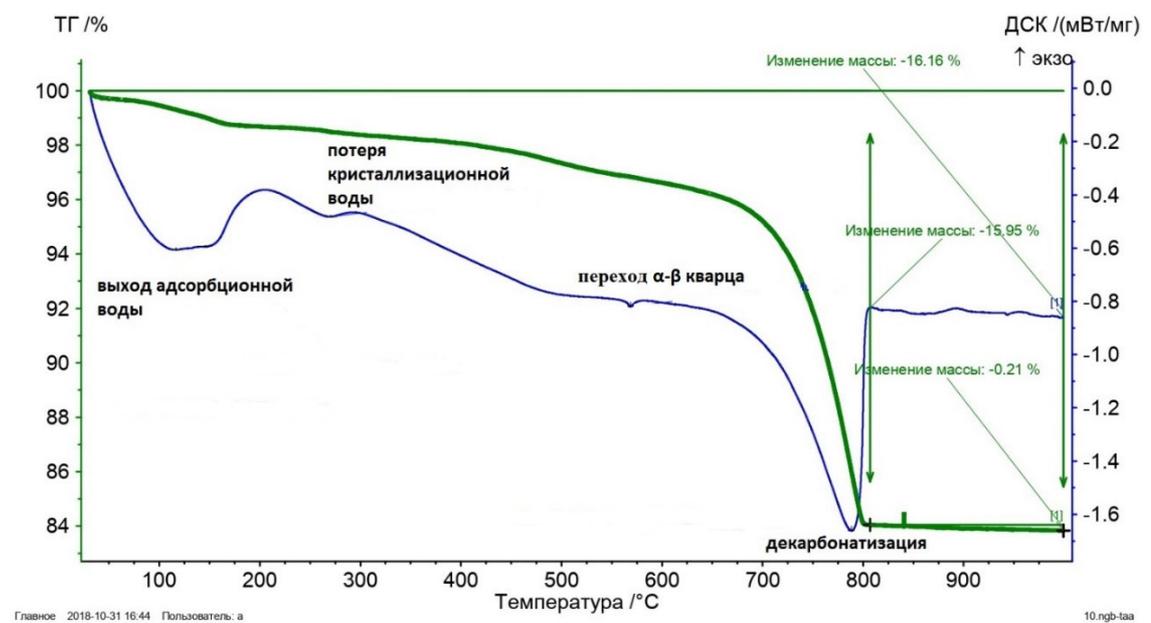


График 3.10. TG/DTA для образца №10.

3.6. Инженерно-геологические испытания.

Использование инженерно-геологических методов позволило определить ряд физико-механических характеристик исследуемых грунтов. Мы получили значения гигроскопической влажности и плотности частиц грунта, являющимися важными компонентами в получении следующих физико-механических характеристик (табл.3.13). Согласно результатам, гигроскопическая влажность имеет примерно одинаковые значения, пониженные характеристики наблюдаются только у образца №7. Это касается и плотности частиц грунта, где пониженная плотность характерна для образца №7, а повышенная – для образца №2.

Таблица 3.13. Результаты определения гигроскопической влажности и плотности частиц грунта.

| Образец | Гигроскопическая влажность ($w_r, \%$) | Плотность частиц грунта (ρ_s) |
|---------------|--|--------------------------------------|
| №1 Сахарна | 3,53 | 2,73 |
| №2 Сахарна | 3,31 | 2,81 |
| №7 Шолданешть | 3,03 | 2,66 |
| №8 Шолданешть | 3,52 | 2,75 |
| №9 Хлиджени | 3,55 | 2,74 |

Гранулометрический состав исследуемых грунтов (табл.) показывает, что все образцы имеют в большинстве пылеватую фракцию. В образцах №1, 2 и 8 наблюдается повышенное содержание мелкого песка (больше 10%).

Таблица 3.14. Гранулометрический состав образцов, %

| Образцы | Песчаные частицы | | | | Пылеватые частицы | | Глинистые частицы |
|---------|------------------|----------|----------|----------|-------------------|------------|-------------------|
| | крупные | средние | мелкие | тонкие | крупные | мелкие | |
| | 1-0,5 | 0,5-0,25 | 0,25-0,1 | 0,1-0,05 | 0,05-0,01 | 0,01-0,002 | <0,002 |
| №1 | 0,16 | 0,92 | 10,53 | 21,57 | 30,56 | 29,52 | 6,73 |
| №2 | 0,12 | 0,85 | 15,42 | 27,64 | 19,75 | 27,28 | 8,94 |
| №7 | 0,13 | 1,5 | 7,97 | 17,97 | 32,31 | 32,83 | 7,3 |
| №8 | 0,45 | 3,02 | 14,62 | 17,58 | 26,55 | 32,16 | 5,62 |
| №9 | 0,45 | 0,87 | 4,98 | 15,75 | 37,46 | 34,93 | 5,57 |

В лабораторных условиях так же были определены границы текучести и раскатывания. Число пластичности было рассчитано посредством вычитания значений предела раскатывания из предела текучести. Результаты представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15. Число пластичности грунта.

| Образец | Число пластичности (%) |
|---------------|------------------------|
| №1 Сахарна | 14 |
| №2 Сахарна | 13 |
| №7 Шолданешть | 13 |
| №8 Шолданешть | 16 |
| №9 Хлиджени | 25 |

Обобщение результатов. Согласно полученным данным, мы можем подразделить образцы на тяжелые суглинки (образцы №1, 2, 7 и 8) и легкую глину (образец №9).

3.7. Рентгеновская микротомография (μ -СТ) и поровый анализ.

При помощи компьютерной микротомографии были исследованы 4 образца керамики. Предварительно образцы №1, 2, 7, 9 были высушены на протяжении 7 дней при температуре 20°C, а после обожжены при температурах 400, 600, 800 и 900°C. Три образца (№1,2,9) были высушены в течении одного дня и обожжены при температуре 700°C.

Из полученных данных было построено распределение сферичности пор в зависимости от объема. Это позволило нам узнать объем, форму пор, содержащихся в керамических изделиях. Результаты указывают на то, что с увеличением объема сферичность пор пропадает, переходя в трещиноватость.

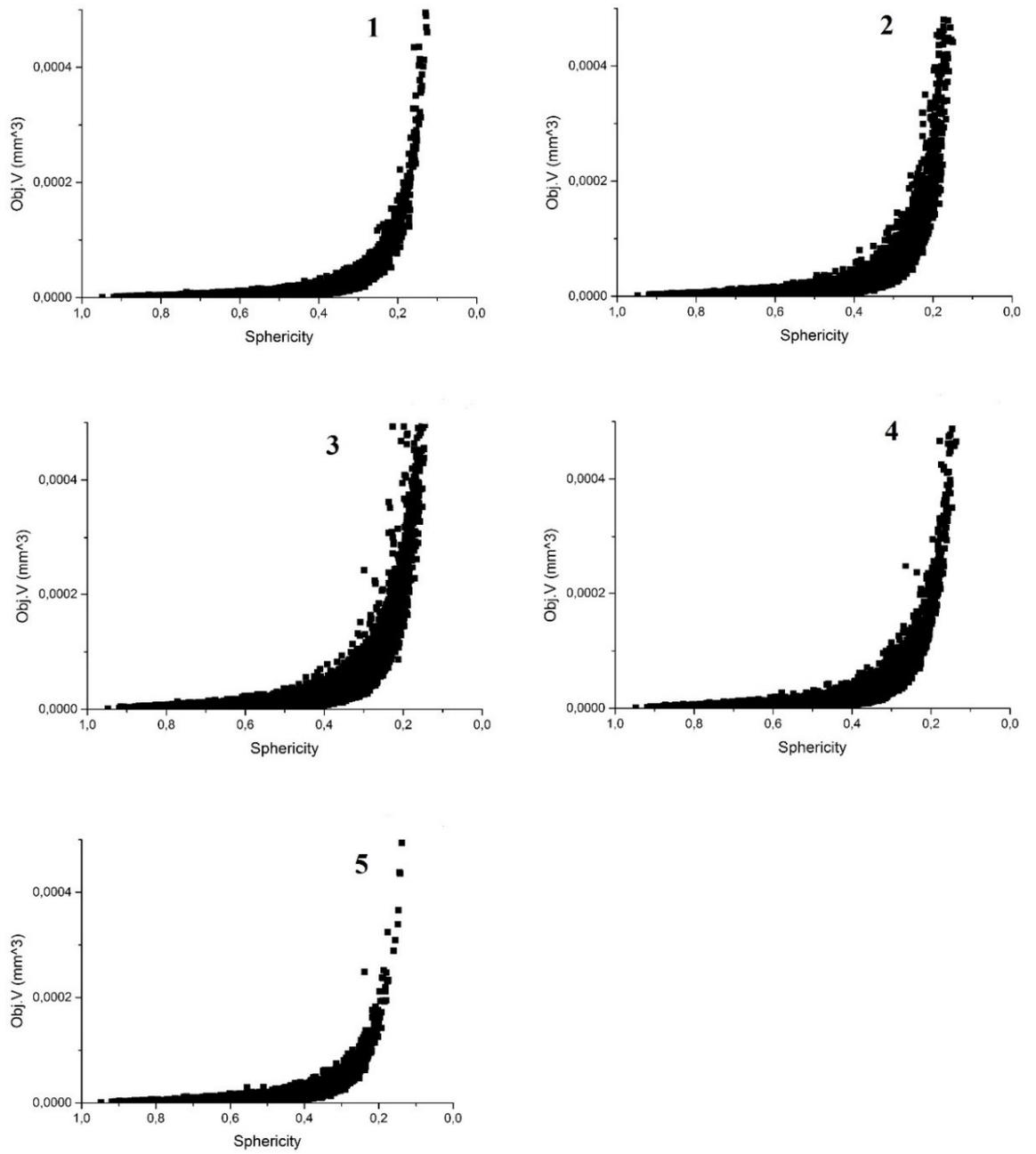


График 3.11. Распределение зависимости сферичности пор от объема. Образец №1 Сахарна: 1) 20°C; 2) 400°C; 3) 600°C; 4) 800°C; 5) 900°C.

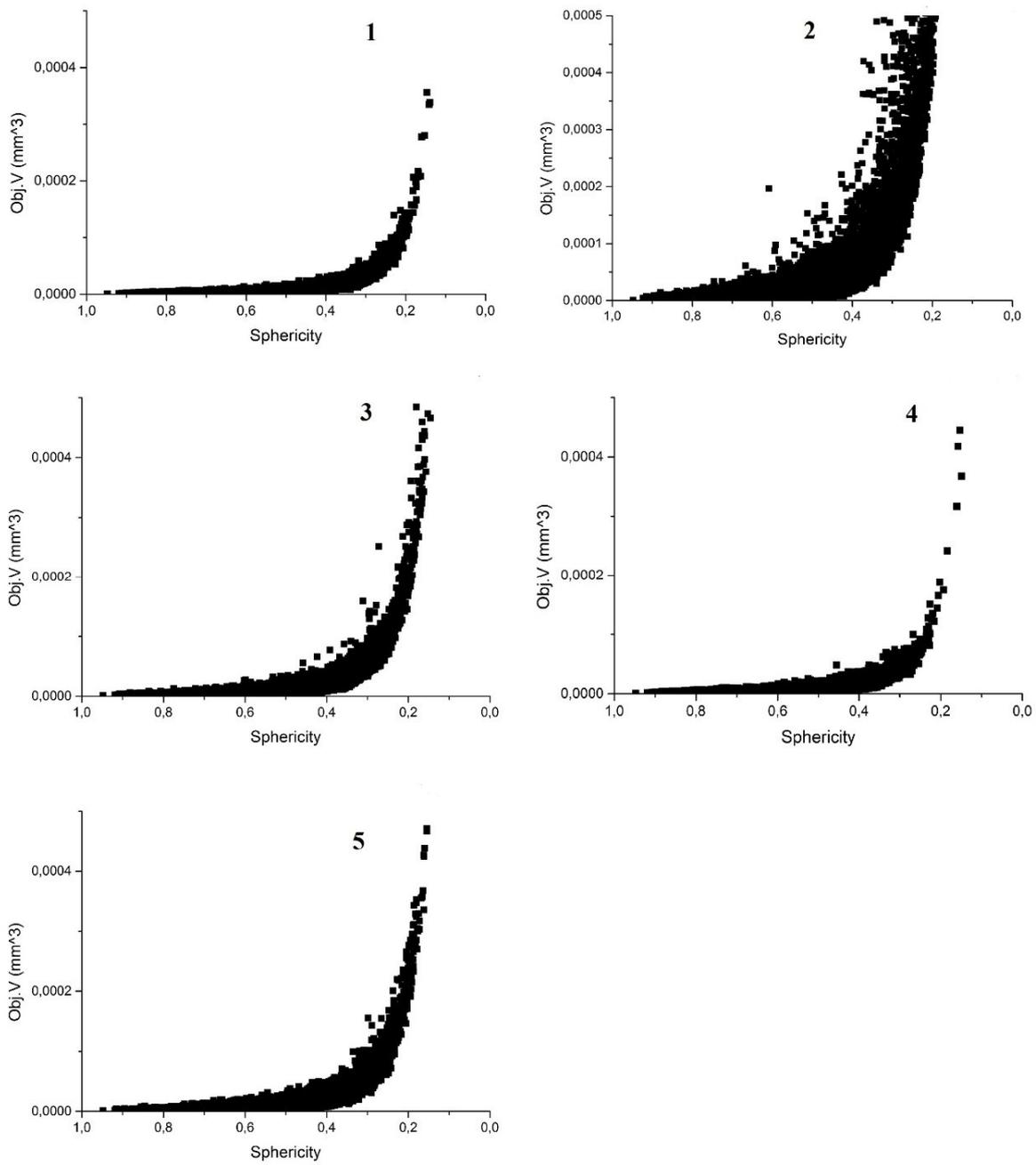


График 3.12. Распределение зависимости сферичности пор от объема. Образец №2 Сахарна: 1) 20°C; 2) 400°C; 3) 600°C; 4) 800°C; 5) 900°C.

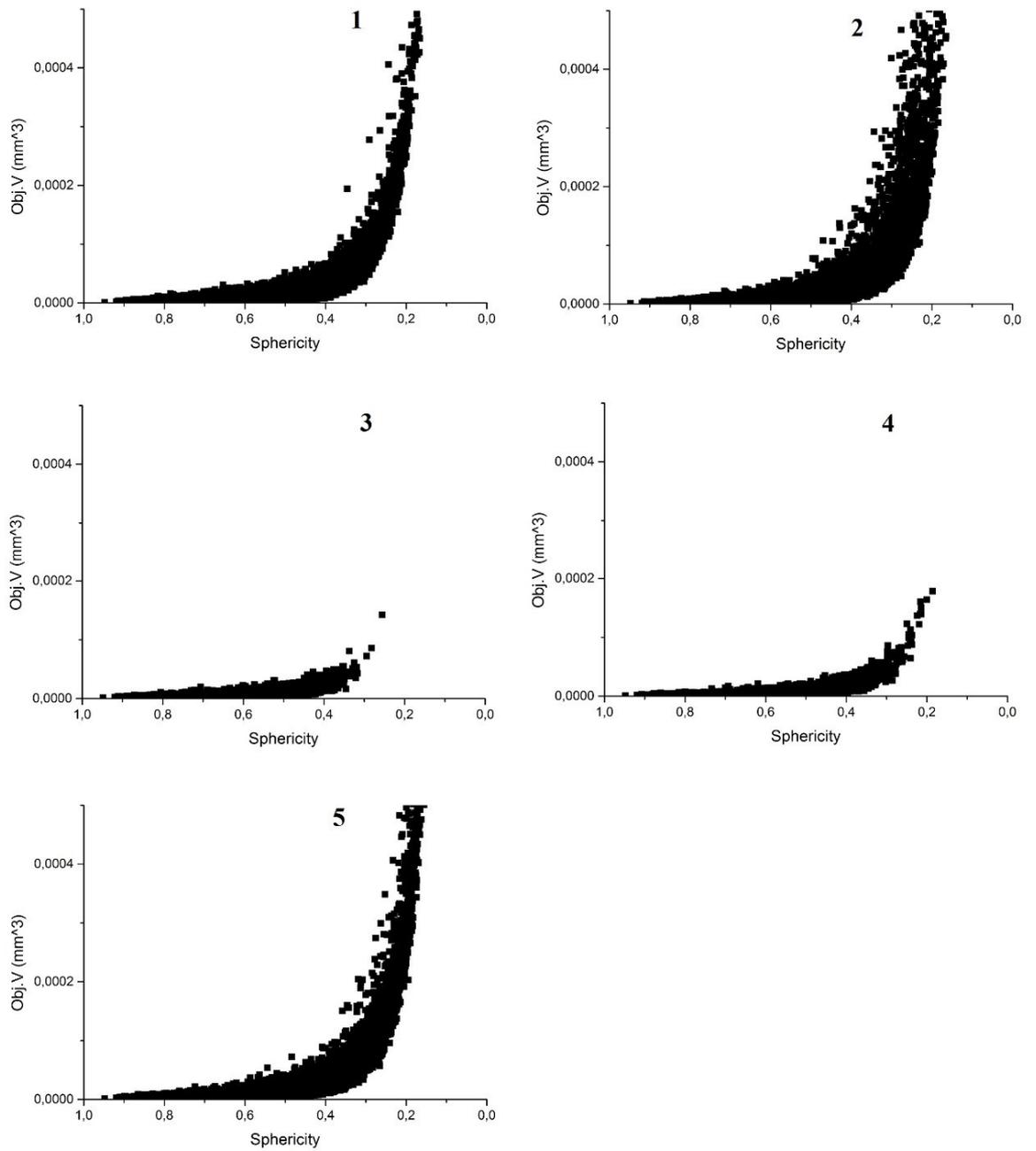


График 3.13. Распределение зависимости сферичности пор от объема. Образец №7 Шолданештъ: 1) 20°C; 2) 400°C; 3) 600°C; 4) 800°C; 5) 900°C.

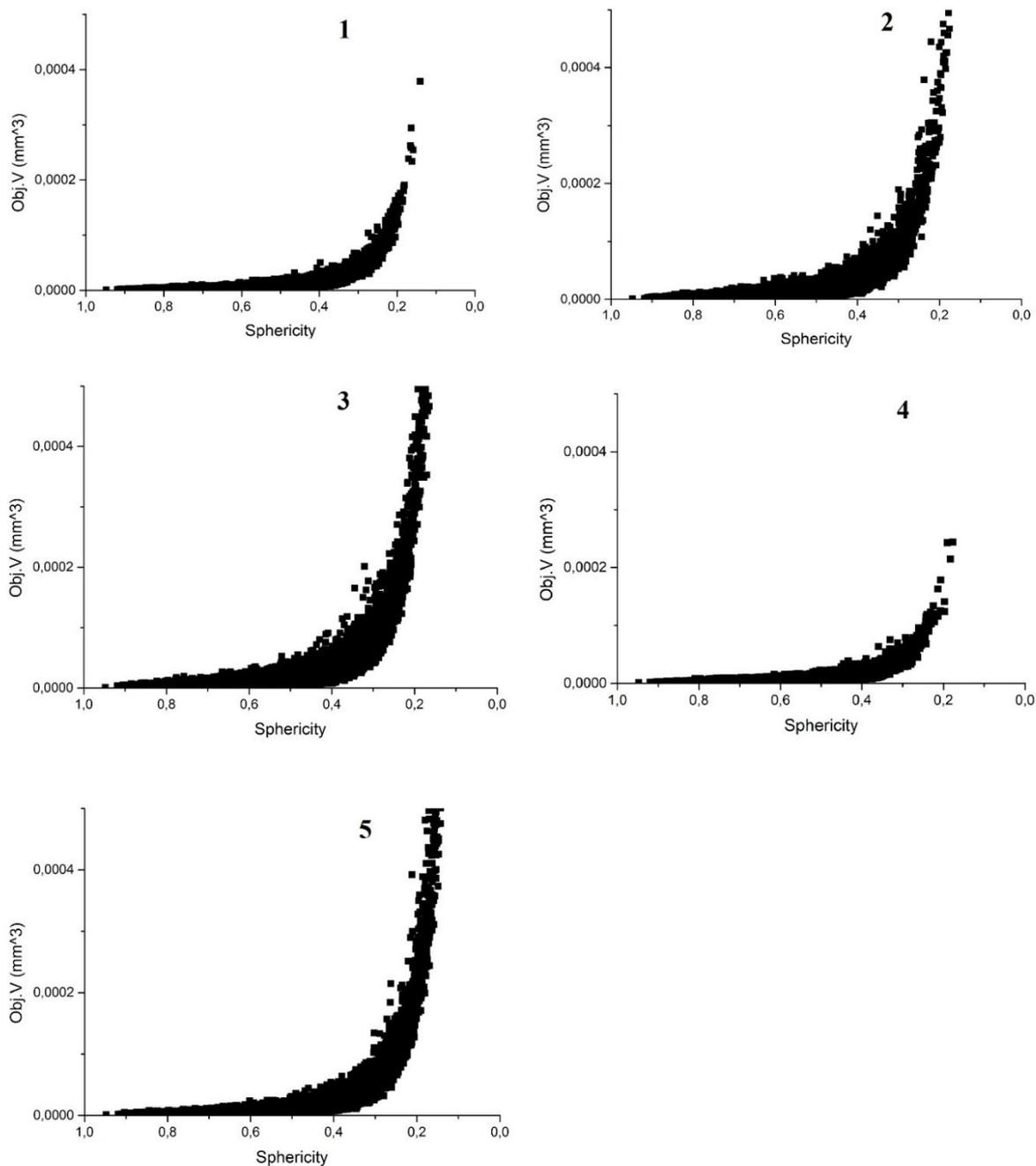


График 3.14. Распределение зависимости сферичности пор от объема. Образец №9 Хлиджени: 1) 20°C; 2) 400°C; 3) 600°C; 4) 800°C; 5) 900°C.

В таблице 3.16 рассчитаны значения открытой, закрытой и общей пористостей для каждого образца в различных температурных условиях.

Таблица 3.16. Процентное содержание пор в каждом из исследованных образцов.

| Температура, °С | Образец | Пористость, % | | |
|-----------------|---------|---------------|----------|-------|
| | | Закрытая | Открытая | Общая |
| 20 | 1 | 0,07 | 20,81 | 20,87 |
| | 2 | 0,54 | 9,92 | 10,41 |
| | 7 | 1,44 | 5,43 | 6,78 |
| | 9 | 0,24 | 15,27 | 15,48 |
| 400 | 1 | 0,67 | 10 | 10,61 |
| | 2 | 2,44 | 4,7 | 7,02 |
| | 7 | 1,75 | 5,58 | 7,24 |
| | 9 | 1,98 | 4,47 | 6,36 |
| 600 | 1 | 0,18 | 12,43 | 12,59 |
| | 2 | 0,22 | 12,66 | 12,85 |
| | 7 | 0,1 | 13,31 | 13,4 |
| | 9 | 0,3 | 12,51 | 12,77 |
| 800 | 1 | 0,03 | 24,94 | 24,96 |
| | 2 | 0,08 | 19,74 | 19,81 |
| | 7 | 0,09 | 16 | 16,07 |
| | 9 | 0,21 | 16,84 | 17,01 |
| 900 | 1 | 0,08 | 19,82 | 19,88 |
| | 2 | 0,99 | 9,16 | 10,05 |
| | 7 | 0,7 | 10,43 | 11,06 |
| | 9 | 0,24 | 14,14 | 14,34 |

Поровый анализ показывает нам содержание общего объема открытой пористости в керамическом изделии. Каждый образец был измерен трижды, а значения усреднены и показаны в таблице 3.17.

Таблица 3.17. Объем открытой пористости в образцах, %.

| Температура, °С | №1 Сахарна | №2 Сахарна | №7 Шолданешть | №9 Хлиджени |
|-----------------|------------|------------|---------------|-------------|
| 20 | 28,97 | 31,29 | 30,69 | 34,94 |
| 400 | 34,05 | 32,14 | 34,45 | 36,14 |
| 600 | 23,12 | 34,04 | 34,01 | 38,74 |
| 800 | 30,45 | 30,56 | 29,18 | 30,67 |
| 900 | 32,39 | 28,62 | 30,96 | 34,65 |

Причины проведения дополнительного порометрического анализа были описаны в главе методы, но все же существует необходимость объяснить принцип выбора методики более детально. Микротомография учитывает только макропористость образцов, разрешение съемки варьирует от 5 до 80μ. В свою очередь, порометрический анализ способен нам показать поры более мелкого размера и оценить их общий объем. Влияние температурного режима удобно оценивать в совокупном применении двух этих съемок. Для более наглядного представления все результаты были вынесены на графики и проанализированы. Для наглядности результаты представлены на графике 3.15.

400°C. Во всех образцах наблюдается рост общей открытой пористости, измеренной поромером, и закрытой пористости. Открытая пористость, измеренная при помощи микротомографии, в свою очередь понижается. Это связано с потерей адсорбционной воды при обжиге. Как нам известно, это происходит в диапазоне с 25 до 150°C.

600°C. Согласно проинтерпретированным данным анализа ДТА/TG, для температурных пределов 400-600°C характерно исчезновение конституционно связанной воды, сжиганием органических компонент и переходом α-β кварца. Потеря воды хорошо коррелируется с общей открытой пористостью, полученной методом порометрии. Рост открытой макропористости можно сопоставить как с потерей воды, так и с выгоранием органического вещества. Закрытая пористость в данном температурном диапазоне уменьшается.

800°C. При данной температуре наблюдается скачок открытой пористости, связанный с декарбонатизацией образцов и подтвержденный результатами ДТА/TG. Закрытая пористость уменьшается, общая открытая пористость тоже претерпевает падение пористости, кроме образца №1. Однако если значение скоррелировать с процентным соотношением в других образцах, то оно одинаково колеблется в диапазоне 29-31%.

900°C. Данный температурный интервал характеризуется повышением закрытой пористости и понижением открытой. Общая открытая пористость в большинстве образцов повышается, только в образце №2 отмечается понижение. Такое изменение пористостей может быть связано с температурным переходом каолина в муллит.

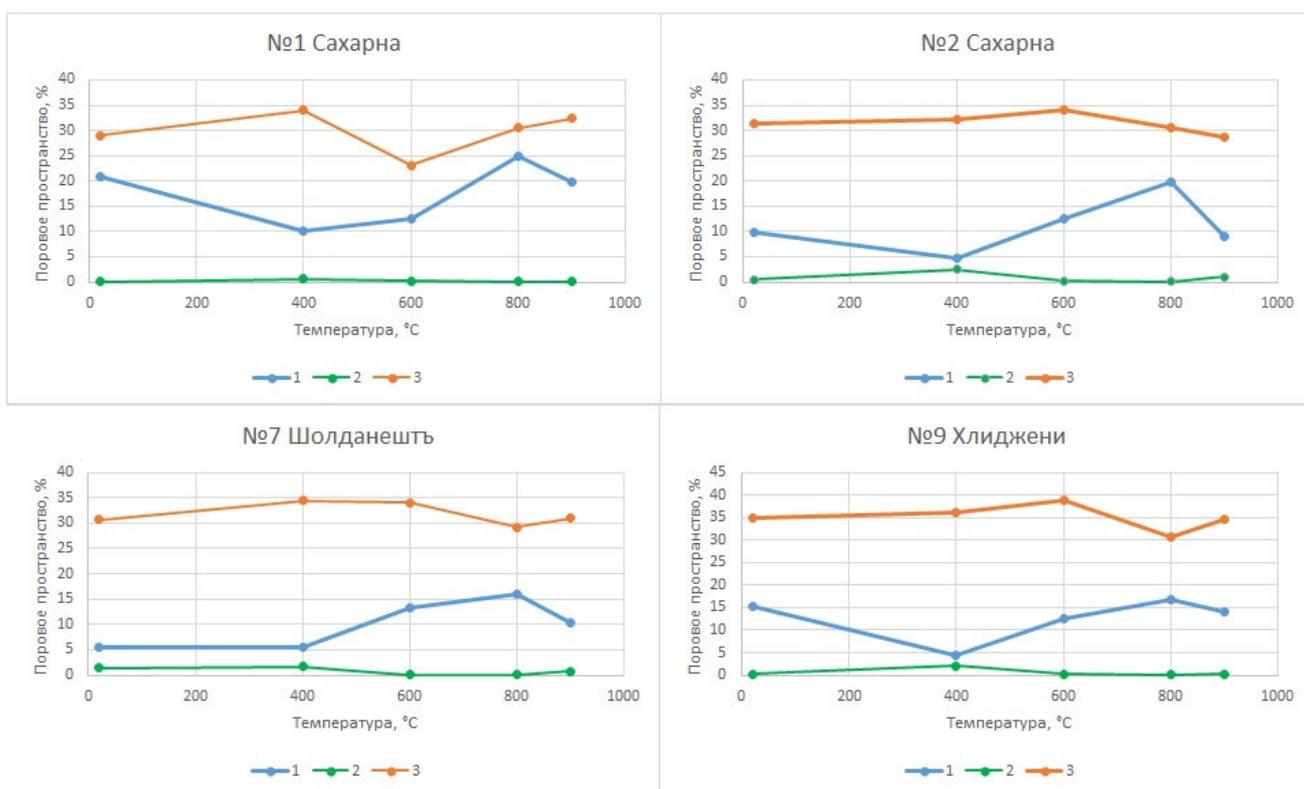


График 3.15. Изменение порового пространства в зависимости от температуры. Результаты, полученные методом микротомографии: 1 – открытая пористость; 2 – закрытая пористость. 3 – общая открытая пористость, полученная порометрическим анализом.

Дополнительно был проведен эксперимент с так называемой быстрой сушкой. Для этого образцы №1 и 9 были высушены в течении одного дня и обожжены при температуре 700°C. Позже при помощи микротомографии и порометрического анализа было измерено их поровое пространство. Результаты представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18. Результаты измерения порового пространства (%) при быстрой сушке

| Образец | Микротомография | | Поромер |
|-------------|-----------------|----------|----------------|
| | Открытая | Закрытая | Общая открытая |
| №1 Сахарна | 12,13 | 0,58 | 39,24 |
| №9 Хлиджени | 16,08 | 0,21 | 36,09 |

Эксперимент был сделан с целью выявить различия порового пространства при разных условиях сушки. Мы сравнили образцы, высушенные в течение 7 дней (длительная сушка) и обожжённые при температуре 600°C с образцами, высушенными в течение 1 дня (быстрая сушка).

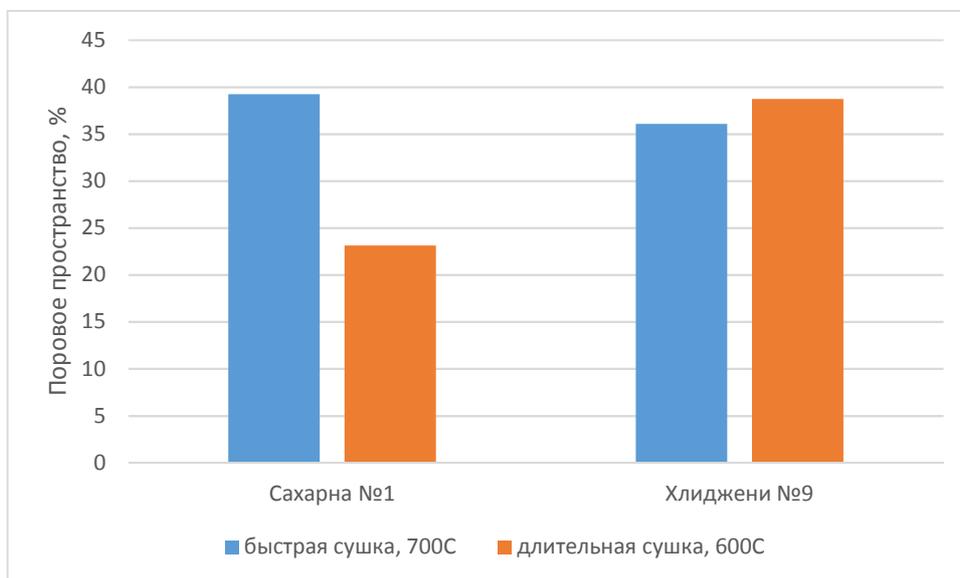


График 3.16. Поровое пространство (%). Сравнение результатов различных видов сушки в образцах №1 и 10.

На графике видно, что в образце №1 поровое пространство в результате быстрой сушки выросло больше, чем на 15% по сравнению с длительной. В образце №9 наблюдаются противоположные результаты. Такая разница может быть обусловлена так же минеральным составом образцов. По данным рентгенофлуорисцентного анализа известно, что в составе образца №1 больше кремнезема, чем в образце №9, размерность частиц образца №1 так же больше, чем у второго. Согласно результатам инженерно-геологических испытаний, оба образца благодаря своему минеральному составу и свойствам относятся к разным категориям грунтов и водопоглощение у них происходит по-разному: у образца №1 оно гораздо быстрее, чем у образца №9. Соответственно, при коротких сроках сушки, вода из материала уходит медленнее, а при обжиге поровое пространство и трещиноватость возрастают.

Обобщение результатов. Из полученных результатов мы можем сделать вывод, что минеральный состав и подбор индивидуальной технологии изготовления играет важную роль в создании керамики и оказывает непосредственное влияние на трещиноватость готового изделия.

Заключение

В петрографическом анализе в образцах глины Сахарны и Шолданешта прослеживается некоторое сходство: порода состоит из глинистого матрикса и содержит обломки кварца и полевого шпата. Глина из Хлиджени имеет отличия от остальных в виде полосчатости, а именно ожелезненной ее части; в шлифе так же отчетливо видны карбонатные включения. Керамика Сахарны имеет отличия от глины №1: в керамике видны добавки дробленных карбонатов, тогда как в глине их не обнаружено.

По результатам определения валового состава, глины и керамика имеют схожий элементный состав. В частности, это касается содержаний SiO_2 , CaO и таких редких элементов как Ba, Sr, Zr.

Интерпретация результатов сканирующей электронной микроскопии показала, что главными породообразующими минералами всех исследуемых образцов являются кварц, микроклин, альбит и смектиты. К акцессорным относятся хлорит, мусковит, рутил, ильменит, циркон, монацит. Редкие – эпидот, барит, титанит, ксенотим, апатит, куприт, халькозин, хромит, стибнит, гроссуляр, спессартин.

Схожесть керамики лучше всего проявляется в схожести редких и акцессорных минералов. Для образцов из Хлиджени это минералы хромит, титанит, ксенотим, шпинель, алмадин. Барит, алмадин характерны для образцов керамики и глины Шолданешта. Для Шолданешта так же характерна медная минерализация (куприт, халькозин). Схожесть образцов керамики и глины Сахарны обусловлена схожим химическим составом калиевых полевых шпатов, в которых была найдена примесь Ba.

В рентгенодифракционном анализе из-за наличия смешаннослойных минералов и неспособности правильного их расчленения, у нас нет возможности верно рассчитать количественный анализ глины.

Согласно дифференциальному термогравиметрическому анализу, во всех образцах температура 20-209°C приурочена к выходу адсорбционной воды. Кривая этого диапазона согласуется с литературными данными для слоистых минералов группы смектитов монтмориллонита и нонтронита. Промежуток 300-500°C показывает, что происходит выход кристаллизационно-связанной воды, а также выгорание органического вещества. Во всех изученных образцах пик на 570°C приурочен к переходу α - β кварца. В образцах №7, 9, 10 отчетливо видны резкие перепады кривых в интервале 750-800°C и резкая потеря массы, что приурочено к разложению минералов группы карбонатов.

Инженерно-геологические исследования разделили образцы на тяжелые суглинки (образцы №1, 2, 7 и 8) и легкую глину (образец №9).

Из результатов микротомографии и порометрического анализа мы можем сделать вывод, что минеральный состав и подбор индивидуальной технологии изготовления играет важную роль в создании керамики и оказывает непосредственное влияние на трещиноватость готового изделия. Возможно, что добавление карбонатов в пасту могло снизить время сушки. Так же, согласно литературным данным, известно, что примесь карбонатов увеличивает пористость и улучшает процесс лощения керамики.

Исследование имеет смысл только при наличии комплексного подхода при использовании естественно-научных методов.

Список литературы

1. Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. – СПб.: СПбГУ, 2014. – 132 с.
2. Геологическая карта СССР масштаба 1:1000000. Лист L-35,36 (Кишинев).
Объяснительная записка – Ленинград – 1988.
3. ГОСТ 12536-79 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. Дата введения 01.07.1980.
4. ГОСТ 25100-2011 Грунты. Классификация. Дата введения 01.01.2013
5. ГОСТ 5180-84 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. Дата введения 01.07.1985.
6. Гребенщиков В.П., Проданов Ф.П. Особенности тектоники и геологического строения территории Приднестровской Молдавской Республики и Днестровско-Прутского междуречья. // Сост.: В. П. Гребенщиков, Ф.П. Проданов. –Тирасполь, 2014. – 61с.
7. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. М.: Недра, 1974.
8. Кайзер Э., Гаврилюк Н.А., Кашуба М.Т., Кулькова М.А. Сосуды «фракийской группы» из степных предскифских погребений в Северном Причерноморье: возможности изучения // Археология и древняя история Украины, 2017, вып.2 (23)
9. Платонов М.В., Тугарова М.А. Петрография обломочных и карбонатных пород // Учебно-методическое пособие, СПб: издательство СПбГУ, 2004 г., 72 стр.
10. Юшкевич М.О., Роговой М.И. Технология керамики, 3-е изд. М.: Стройиздат, 1969.
11. Ricci G. Archaeometric studies of historical ceramic materials. Venetia, 2017, 203, 48-54.
12. Wadell, Hakon (1935). "Volume, Shape and Roundness of Quartz Particles". *Journal of Geology*. 43 (3): 250—280. DOI:10.1086/624298.
13. География Молдавии // Режим доступа:
https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B5%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D1%8F_%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B4%D0%B0%D0%B2%D0%B8%D0%B8

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА СССР

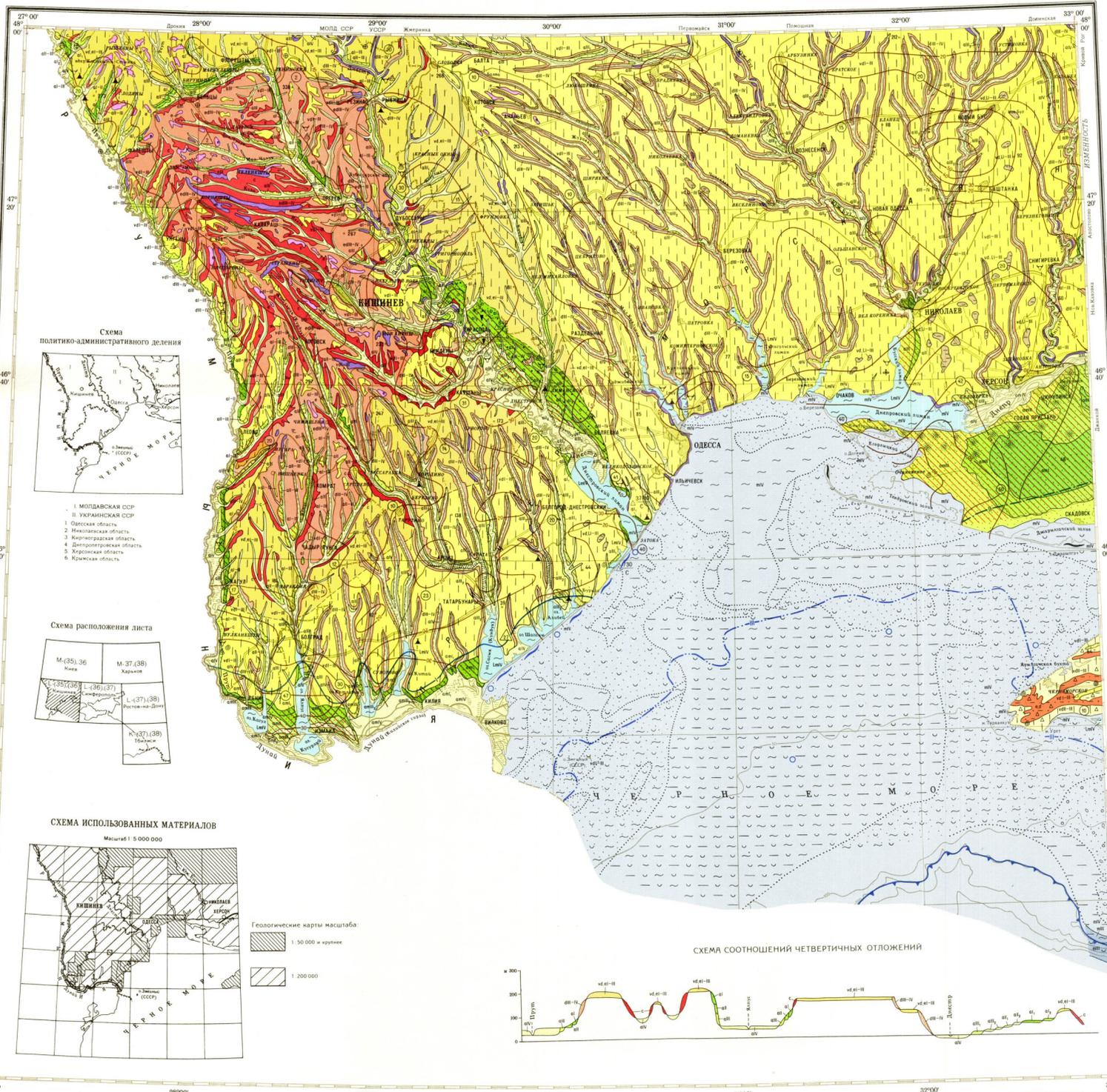
(НОВАЯ СЕРИЯ)

Масштаб 1:1 000 000

КАРТА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

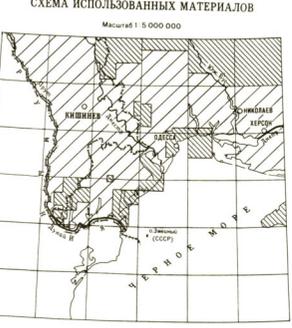
L-(35),(36) (Нишнев)

1985 г.



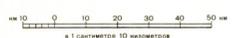
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

| ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ОТЛОЖЕНИЙ | | ГЕОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ | |
|---|---|--|--|
| СОВРЕМЕННОЕ ЗВЕНЬЕ | <ul style="list-style-type: none"> alV Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) lmlV Озерно-морские (лиманические) mlV Морские | <ul style="list-style-type: none"> Глина Лесс, лессовидный суглинок Покровные суглинки и супеси, залегающие на террасах | |
| ВЕРХНЕ-СОВРЕМЕННОЕ ЗВЕНЬЕ | <ul style="list-style-type: none"> alII-IV Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) - I-III надпойменные террасы alIII Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) - I надпойменная терраса alII Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) - II-III надпойменные террасы mlII Морские | <ul style="list-style-type: none"> Валуно-галечные-гравийно-песчаные отложения Песок равнинный и ракушечник песчаный Глина Илы пылеватые-глинистые Илы пылеватые-глинистые, пылеватые-глинистые, с ракушками Илы пылеватые-глинистые, равнинные, песчаные (фазиоловые и издревние) | |
| НИЖНЕ-ВЕРХНЕ-СРЕДНЕЕ ЗВЕНЬЕ | <ul style="list-style-type: none"> alI-III Аллювиальные - объединенные террасы alI Аллювиальные - I-IV надпойменные террасы alII Аллювиальные - I-V надпойменные террасы | <ul style="list-style-type: none"> Береговые (1) и покатные (2) вали Бугристые лески Уступы террас Криотубаши | |
| СРЕДНЕ-СРЕДНЕЕ ЗВЕНЬЕ | <ul style="list-style-type: none"> alI Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) - IV надпойменная терраса alI Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) - V надпойменная терраса | <ul style="list-style-type: none"> Прочие обозначения костей позвоночных (1) раковин морских (1) и пресноводных (2) моллюсков остатков растений (1): пыль и спор (2) Места взятия опорных колонн донных отложений Палеогеографические (1) и неогеографические (2) стоянки скважины обнажений Изопачты четвертичных отложений (мощность в м) Абсолютный возраст (числителем - возраст в тыс. лет; знаменателем - метод определения: Т - термолюминисцентный, С - углеродный) Границы стратиграфо-генетических подразделений достоверные и предполагаемые Границы площади распространения отложений различного вещественного состава в пределах единых стратиграфо-генетических подразделений подчетвертичный среднетвертичный раннетвертичный Границы между материковой отмелью (шельфом) и материковым склоном | |
| НИЖНЕ-СРЕДНЕЕ ЗВЕНЬЕ | <ul style="list-style-type: none"> alI Аллювиальные - IV-III надпойменные террасы alI Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) - IV-V надпойменные террасы alI Аллювиальные и аллювиально-морские (дельтавые - Δ) - VI-VII надпойменные террасы | | |
| НИЖНЕ-НИЖНЕ-СРЕДНЕЕ ЗВЕНЬЕ | <ul style="list-style-type: none"> e Элювиальные образования ed Элювиальные и делювиальные c Коллювиальные образования Доцетвертичные породы | | |
| ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ОТЛОЖЕНИЙ * | | | |
| <ul style="list-style-type: none"> Щебень Галечник Гравий Песок Суглинок | | | |

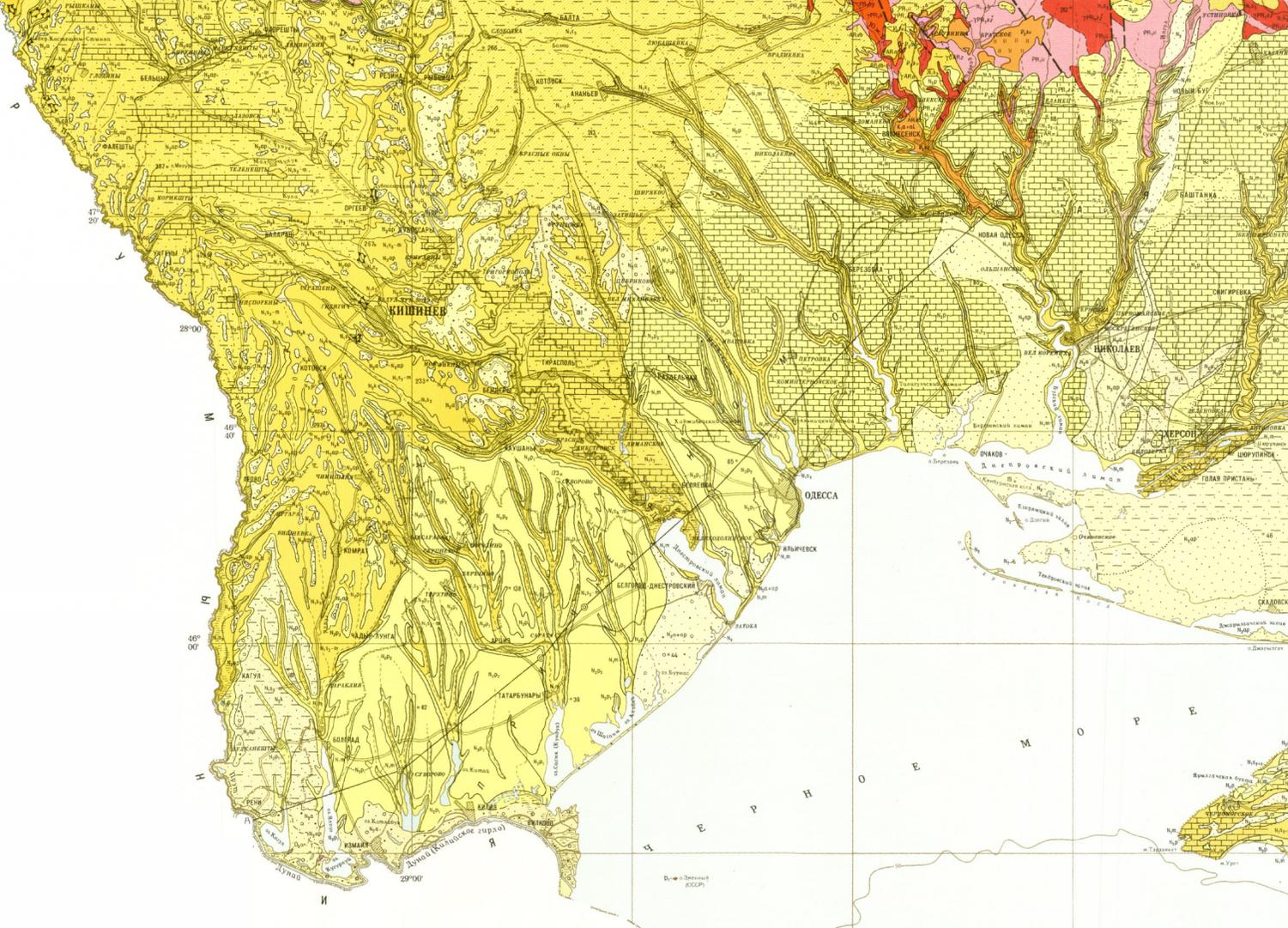


Карта составлена в Центральной тематической экспедиции Министерства геологии Украинской ССР.
 Авторы: В.С. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, П.Д. КУЧАЧУК, В.В. ПОКАТИЛОВ, А.А. АВАШИН.
 Редактор: М.Ф. ВЕКЛИЧ. Главная редактор: А.М. ЗАРИЦКИЙ.
 Карта собрана Главной редакцией "Госгеокарты СССР" 18 октября 1985 г.

Карта утверждена Научно-редакционным советом Министерства геологии СССР при ВСЕГЕИ 21 ноября 1985 г.
 Оформлена и отпечатана на Ловковской картографической фабрике ВСЕГЕИ.
 Редакторы оформления: картограф А.А. Кривоноз, геолог Е.Е. Злоупотребляева. Технический редактор А.А. Сеникина. Заказ 50, Д. Тираж 100 экз. Подписана и печатана 29/VIII 1986 г. Издание разрешено - тематический план 1985 г.



Министерство геологии СССР
 Всесоюзный ордена Ленина научно-исследовательский геологический институт (ВСЕГЕИ)
 Ленинград



УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ Приложение №2

| НЕОГЕНОВАЯ СИСТЕМА | | ПАЛЕОГЕНОВАЯ СИСТЕМА | | МЕЛОВЫЕ СИСТЕМА | | ЮРСКОЕ СИСТЕМА | | ТРИАСОВАЯ СИСТЕМА | | ДЕВОНСКАЯ СИСТЕМА | |
|--|---|---|--|--|---|--|---|--|--|-------------------|--|
| <p>ВЕРХНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Силурийская система</p> <ul style="list-style-type: none"> Н₁ Нерасчлененные отложения — толща континентальных песков. Ливадийский ярус — известняки, доломиты, аргилиты; прослои гальки* Н_{1ор} Ливадийский ярус — пески, гравий, галька, глины Н_{1р} Ливадийский ярус — пески с линзами гравия и гальки, глины, алевролиты Н_{1к} Киммерийский ярус — пески, глины, алевролиты Н_{1р} Гаурская толща — пески грубообломистые с «карлатской галькой» <p>Средний отдел</p> <ul style="list-style-type: none"> Н₂ Пантикийский ярус — известняки разуплотненные, глины, глины, Вернадскийский (Бобровый)* подъярус (Н_{2в}) — глины, известняки, прослои алевролитов и песков. Нантинотинский (подвершинный) подъярус (Н_{2п}) — пески, глины, алевролиты, известняки Н_{2п} Пантикийский ярус — известняки разуплотненные, глины, глины, Вернадскийский (Бобровый)* подъярус (Н_{2в}) — глины, известняки, прослои алевролитов и песков. Нантинотинский (подвершинный) подъярус (Н_{2п}) — пески, глины, алевролиты, известняки Н_{2п} Пантикийский ярус — известняки разуплотненные, глины, глины, Вернадскийский (Бобровый)* подъярус (Н_{2в}) — глины, известняки, прослои алевролитов и песков. Нантинотинский (подвершинный) подъярус (Н_{2п}) — пески, глины, алевролиты, известняки Н_{2п} Пантикийский ярус — известняки разуплотненные, глины, глины, Вернадскийский (Бобровый)* подъярус (Н_{2в}) — глины, известняки, прослои алевролитов и песков. Нантинотинский (подвершинный) подъярус (Н_{2п}) — пески, глины, алевролиты, известняки <p>Нижний отдел</p> <ul style="list-style-type: none"> Н₃ Вернадскийский подъярус — известняки, глины, алевролиты, алевролиты и пески Н_{3п} Вернадскийский подъярус — известняки, глины, алевролиты, алевролиты и пески Н_{3п} Вернадскийский подъярус — известняки, глины, алевролиты, алевролиты и пески Н_{3п} Вернадскийский подъярус — известняки, глины, алевролиты, алевролиты и пески Н_{3п} Вернадскийский подъярус — известняки, глины, алевролиты, алевролиты и пески | <p>ВЕРХНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Ордовикская система</p> <ul style="list-style-type: none"> О₂₋₃ Средний — верхний отделы. Молдавская серия — песчаные известняки <p>Средний отдел</p> <ul style="list-style-type: none"> О₁ Молдавская серия — известняки, алевролиты, аргилиты* <p>Нижний отдел</p> <ul style="list-style-type: none"> О₀ Молдавская серия — известняки, алевролиты, аргилиты* | <p>ВЕРХНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Палеогеновая система</p> <ul style="list-style-type: none"> Р Обедненные отложения — пески, глины, мергели* Р₁ Верхний отдел — олигоцен — глины, пески, алевролиты, песчанники Р₂ Киевская свита — мергели, пески, глины, ополки, песчанники Р₃ Букринская свита — пески, глины с прослоями бурых углей, бокситовые породы | <p>СРЕДНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Палеогеновая система</p> <ul style="list-style-type: none"> К₁ Известняки, пески, песчаники, опоки, мергели, мел пясик* К₂ Массаратский ярус — мергели, известняки К₃ Сениманский ярус — пески, песчаники, известняки, опоки, слюдянисты К₄ Глины, алевролиты, песчаники* К₄₋₀₁ Липский и Альбицкий ярусы — глины, песчаники, пески, известняки с прослоями углей, глины | <p>ВЕРХНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Меловые системы</p> <ul style="list-style-type: none"> М₁ Киммерийский и тиасовский ярусы — островные глины, песчаники, алевролиты* М₂ Киммерийский ярус — известняки, доломиты, анкериты, гипсы, алевролиты, песчаники* М₃ Сениманский ярус — известняки, глины* М₄ Колочевский ярус — известняки, мергели, алевролиты, песчаники* М₅ Средний отдел. Балковский — батюцкий ярусы — аргилиты, алевролиты, песчаники, в основании — гранитоиды* | <p>СРЕДНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Юрская система</p> <ul style="list-style-type: none"> Т₁₋₂ Нижняя — средняя отделы — известняки, доломиты, конгломераты <p>ВЕРХНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Юрская система</p> <ul style="list-style-type: none"> Т₃ Верхний отдел — доломиты (Вранский и Фанский ярусы)* Орловский свиты (О₁)* — сланцы, известняки, серпентиниты, фалиты, алевролиты, известняки Т₄ Нижний отдел — известняки, мергели | <p>ВЕРХНИЙ ОТДЕЛ</p> <p>Девонская система</p> <ul style="list-style-type: none"> Д₁ Верхний отдел — доломиты (Вранский и Фанский ярусы)* Орловский свиты (О₁)* — сланцы, известняки, серпентиниты, фалиты, алевролиты, известняки Д₂ Нижний отдел — известняки, мергели | <p>Силурийская система</p> <ul style="list-style-type: none"> С_{1р} Пантикийский ярус — известняки, доломиты, аргилиты; прослои гальки* С_{1д} Ливадийский ярус — доломиты, известняки, прослои аргилитов* С_{1к} Волосский ярус — известняки, доломиты, аргилиты* С_{1л} Ливадийский ярус — известняки, аргилиты* С₂₋₃ Средний — верхний отделы. Молдавская серия — песчаные известняки <p>Ордовикская система</p> <ul style="list-style-type: none"> О₁ Молдавская серия — известняки, алевролиты, аргилиты* <p>Палеогеновая система</p> <ul style="list-style-type: none"> Р Обедненные отложения — пески, глины, мергели* Р₁ Верхний отдел — олигоцен — глины, пески, алевролиты, песчанники Р₂ Киевская свита — мергели, пески, глины, ополки, песчанники Р₃ Букринская свита — пески, глины с прослоями бурых углей, бокситовые породы <p>Меловые системы</p> <ul style="list-style-type: none"> М₁ Киммерийский и тиасовский ярусы — островные глины, песчаники, алевролиты* М₂ Киммерийский ярус — известняки, доломиты, анкериты, гипсы, алевролиты, песчаники* М₃ Сениманский ярус — известняки, глины* М₄ Колочевский ярус — известняки, мергели, алевролиты, песчаники* М₅ Средний отдел. Балковский — батюцкий ярусы — аргилиты, алевролиты, песчаники, в основании — гранитоиды* <p>Юрская система</p> <ul style="list-style-type: none"> Т₁₋₂ Нижняя — средняя отделы — известняки, доломиты, конгломераты Т₃ Верхний отдел — доломиты (Вранский и Фанский ярусы)* Орловский свиты (О₁)* — сланцы, известняки, серпентиниты, фалиты, алевролиты, известняки Т₄ Нижний отдел — известняки, мергели <p>Девонская система</p> <ul style="list-style-type: none"> Д₁ Верхний отдел — доломиты (Вранский и Фанский ярусы)* Орловский свиты (О₁)* — сланцы, известняки, серпентиниты, фалиты, алевролиты, известняки Д₂ Нижний отдел — известняки, мергели | <p>Литологический состав пород</p> <ul style="list-style-type: none"> Конгломераты, галечники Гравелиты, гравий Песчаники, пески Аргилиты, глины Известняки Ополки <p>Примечание: Обозначение сложного состава показывается сочетанием знаков соответствующих литологических обозначений</p> <p>ПРОЧНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ</p> <ul style="list-style-type: none"> Границы между разновозрастными геологическими образованиями достоверные и предполагаемые Границы между фациально разными образованиями одного и того же возраста Глубинные разломы, определяющие границы структурно-формационных зон (разломы I разряда, прогибывающие) Глубинные разломы II разряда, прогибывающие Почти тектонические контакты предполагаемые (только на разрезе) Известняковые рифы Бурые скважины | | | |

