

УДК 666.3:536+902.01

*МАНАНКОВ АНАТОЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ, докт. геол.-мин. наук,
профессор,
mav.39@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

*ДУБРОВСКАЯ ВИКТОРИЯ СЕРГЕЕВНА, соискатель,
zsaek-15@mail.ru*

*Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В АРХЕОЛОГИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ ТОМСКОГО ОСТРОГА

Приведена характеристика термо- и рентгенолюминесценции археологической керамики Томского острога (кремля) и дан анализ спектров на новой методологической основе. Изучены механизмы и динамика структурного типоморфизма минеральных фаз артефактовой керамики и сделаны выводы об источниках местного минерального сырья. Установлено, что тонкая керамика местного производства создавалась на основе каолиновых глин Лагерного сада, а грубая керамика (печные изразцы) – из суглинков восточного склона Воскресенского холма.

Ключевые слова: термо- и рентгенолюминесценция; тонкая керамика; грубая керамика; светосумма; структурная дефектность; радиационная сенсibilизация дефектов; волновые процессы структурирования; когерентность; низкоэнергетические взаимодействия.

*ANATOLII V. MANANKOV, DSc, Professor,
mav.39@mail.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

*VIKTORIYA S. DUBROVSKAYA, Degree-Seeking Student,
zsaek-15@mail.ru*

*Tomsk State University,
36, Lenin Ave., 634050, Tomsk, Russia*

DYNAMICS OF CRYSTAL-CHEMICAL PHENOMENA IN ARCHAEOLOGICALLY EXCAVATED CERAMICS OF TOMSK PRISON

The paper presents characteristics of thermo and X-ray luminescence of archaeological ceramics the spectral analysis of which is suggested on a new methodological basis. Mechanisms and the dynamics of structural typomorphism of mineral phases of archaeological ceramics are studied, and conclusions on the local mineral sources are drawn herein. The results show that ceramics was produced on the basis of kaolinite clays obtained in Lagernyi Garden, while coarse ceramics (stove tiles) from loams on the eastern slope of Voskresenskii Hill.

Keywords: thermo and X-ray luminescence; fine ceramics; coarse ceramics; light sum; structural defects; radiation sensitization of defects; wave structuring processes; coherence; low-energy interactions.

Актуальность исследования истории создания и производства строительных материалов в Томске, одном из древнейших сибирских городов, со временем возрастает.

Территория г. Томска, как и древнего Рима, расположена на семи холмах, хранящих множество секретов прошлого. Однако среди семи холмов должен быть первый, как, например, в Древнем Киеве Владимирская горка со знаменитым на весь мир христианским Свято-Владимирским кафедральным патриаршим собором.

С момента основания Томска по велению государя в 1604 г. начинается формирование укрепленной крепости – Томского острога (кремля). В 1648 г. Томский город-кремль в силу целого ряда причин был перенесен на южный мыс Воскресенской горы, с юга опускающейся в долину р. Ушайки. Он был отстроен по всем правилам градостроительства того времени и выполнял руководящие, оборонительные и другие функции управляющего центра города вплоть до 80-х гг. XVIII в.

В центре южного крыла расположен Воскресенский кафедральный собор, выстроенный раньше киевского на два с половиной века. Первому собору Томска требуется радикальная реставрация внутри по всем каноническим правилам. После открытия арок и сводов второго этажа и восстановления подкупольных пространств с привлечением для росписи художников – достойных последователей В.М. Васнецова и М.А. Врубеля, проявивших себя прекрасными иконописцами в киевском соборе, можно надеяться на возрождение одного из самых величественных христианских храмов Сибири. По архитектуре собор соответствует стилю Сибирского барокко с элементами готики в деталях ее не только внешнего, но и внутреннего убранства.

Археологические исследования на Воскресенском холме сотрудниками Томского государственного университета активно проводятся с середины XX в. За это время собраны важные артефакты средневекового среза истории Томска. Раскрыты принципиально значимые особенности ритуалов закладки русских городов Сибири, строительства деревянных и каменных зданий, обустройства башен и создания ряда важных инженерных и других жизнеобеспечивающих систем города.

Об активном использовании керамических материалов в жизнедеятельности города свидетельствуют сохранившиеся в раскопках стены каменных кладовых палат, а также многочисленные фрагменты керамических изделий в хорошо стратифицированных отложениях второй половины XVII – XVIII века [1]. Косвенным доказательством наличия в городе керамического производства можно считать также сохранившиеся в топонимике города до настоящего времени семь «кирпичных» переулков восточнее Воскресенской горы на правом берегу р. Ушайки. Имеются и письменные документы о том, что в районе восточного склона Воскресенской горы в эпоху Средневековья было развито гончарное дело.

Для раскрытия тайн материаловедения и технического уровня керамического производства средневекового Томска нужна современная методология и соответствующие ей новые методические подходы, поскольку все доступные археологам методы здесь уже использованы, а логика развития научных исследований доказывает, что свежие идеи рождаются с привлечением новых методов.

Цель настоящей работы – изучение механизмов и динамики структурного типоморфизма минеральных фаз древней керамики как источника необходимой информации для определения исходного минерального сырья и технологических особенностей с помощью комплекса люминесцентных методов.

Методологическая концепция изоморфизма природных и синтетических минералов

Реальная структура искусственных минералов керамики отличается многоуровневостью и многофакторностью.

Многоуровневость и проблема взаимоотношения структурных уровней представляют объект изучения с позиции системного анализа, где причинно-следственные связи обогатились понятием «обратная связь» [2]. Новое мышление привело к признанию возможности «следствия» влиять на собственную «причину», что пробудило развитие нелинейных представлений в науке, так или иначе затрагивающее аксиоматическую базу научных представлений, т. е. саму геометрическую схему пространственно-временных отношений.

Многофакторность структуры минералов древней керамики раскрывается благодаря их памяти, она отражает типохимические и типоморфные особенности, которые определяются минеральным и химическим составом исходного природного сырья и температурно-временными параметрами технологических стадий производства. Характеристика реальной структуры включает в себя как типохимизм минерала, так и его структурный типоморфизм. Прочие диагностические свойства – это производные особенностей химического состава и кристаллической структуры.

В рамках типохимического изучения с использованием современных высокочувствительных методов может быть получена информация об источниках и путях миграции элементов-примесей и о структурных формах их нахождения в минеральной матрице (замещение ионов, атомов или их групп, структурные «пустоты», автоизоморфизм и т. п.).

Структурный типоморфизм включает отличия реальной кристаллической структуры от ее идеальной модели; находит свое выражение не только в перераспределении атомов и ионов, но и в перестройке кластеров, в изменении типа координационного полиэдра с изменением (или без изменения) координационного числа, в изменении симметрии полиэдра. Важную роль здесь играет степень и характер распада твердых растворов, образование метастабильных фаз и упорядоченных кристаллических структур, а также формирование продуктов полиморфизма первого и второго рода. При осмыслении и интерпретации взаимоотношения всех параметров структурных уровней, конечно, необходимо выявлять пространственно-временные прямые и обратные связи. При производстве керамики, даже при постоянном химическом

и минеральном составе шихты, разные виды структурного типоморфизма могут быть по-разному связаны с фактором времени. По этому критерию их можно разделить на три группы: 1) непрерывно изменяющиеся, 2) бифуркационные (скачкообразные превращения) и 3) постоянные (не изменяющиеся, стабильные или деформируемые во времени технологического процесса).

Определенный прогресс в понимании структурного типоморфизма и смежных кристаллохимических явлений в минералогии наметился с привлечением к описанию структуры реального вещества представлений римановой геометрии [3], на основе которых разработана голографическая модель вещества [2]. В этой модели вещество представляется пространственно-замкнутыми динамическими структурами, т. е. предстает в виде динамических голограмм, для которых характерны решетки из областей конструктивной и деструктивной интерференции. Области конструктивной интерференции в электронной микроскопии регистрируются как области повышенной электронной плотности. Пространства деструктивной интерференции с энергетических позиций являются кластерами, которые могут заселяться примесными ионами. Эти кластеры обладают свойством эквипотенциальности, поэтому ионы-примеси в них могут перемещаться практически безактивационно, когда они не образуют собственные надатомные структуры. При изоморфных концентрациях примеси, обладающие большим радиусом взаимодействия, образуют свои когерентные сверхструктуры, слабо взаимодействующие с матричным кристаллом. При больших концентрациях элементы-примеси образуют прима-тела (по Е.И. Чепижному), которые выпадают в самостоятельную субфазу. Этот процесс соответствует субсидидусному спинодальному распаду. Среди всех известных ионов (за исключением протона) нет обладающих радиусом электрических взаимодействий, превышающим размеры прима-тел. Однако известны ионы с большим магнитным радиусом, среди которых порядками величин отличаются хром и неодим, являющиеся хорошими хромофорами. К ним приближаются молекулярные ионы оксидов железа, никеля и кобальта. Размеры примесных сверхструктурных решеток напрямую соответствуют длинам волн поглощаемого света либо обратны им, что непосредственно указывает на кооперативную природу оптических спектральных свойств вещества керамики, взаимодействие которого со светом аналогично взаимодействию антенн с электромагнитным полем.

Наиболее доступной протонсодержащей средой при получении керамики является вода исходных глин (гигроскопическая, конституционная и др.). Но ее прямое использование сталкивается с тем, что при обычных температурах степень ее ионизации невысока, достигает максимума при 250–300 °С, когда наблюдается максимальная эффективность протон-катионного обмена. Кроме того, высокая проникающая способность протонов блокируется поляризационными эффектами и высокими акцепторными свойствами ионов гидроксидов.

Большое значение низкоактивационных процессов в минерагенезе имеют растворы слабых (нафтенных и карбоновых) кислот, активно участвующих в переносе вещества, осуществляя протонно-катионный обмен, благодаря своим слабосвязанным протонам. Привлечение новых представлений

о структурной перестройке вещества на основе процессов образования и деструкции протонных подрешеток позволяет шире использовать системный анализ и увязывать в новые логические цепи последовательность описываемых природных явлений и процессов технологических переделов бедных руд. Но, оказывается, история технологической практики человека также дает немало примеров использования именно низкоактивационных процессов. К наиболее древним, из известных нам, можно отнести некоторые египетские пирамиды [4, 5], которые поражают воображение людей уже более пяти тысяч лет. Другим ярким примером использования низкоактивационных процессов является тысячелетний секрет изготовления древнего китайского фарфора, обжигавшегося лишь на тепле горящей рисовой соломы. В принципе, вся керамика, включая грубую, еще не так давно изготавливалась с использованием низкоактивационных приемов подготовки исходного минерального сырья [6–9]. Сырьевая шихта протонированием частично переводилось в золь (а сырье китайского фарфора – полностью). Для этого алюмосиликатное сырье увлажнялось путем закачки обогащенных органикой технических и бытовых сточных вод на долгие годы. По свидетельству технологов Ташкентского, Рижского и других фарфоровых заводов, с которыми мы работали, «шихта делается не для себя, а для внуков».

Превращение золя в гель происходит при высушивании отформованных изделий, последующая кристаллизация осуществлялась при аномально низких температурах, а именно на 150–500 °С ниже современных, где для «связывания» и армирования минеральных фаз керамики вводят ускорители варки и стеклообразующие добавки. В связи с высокой дисперсностью и однородностью частиц золь, их аморфностью и образованием в них химических связей дальнего порядка, характерных для стекла, конечный продукт должен обладать высокой чистотой, химически-структурной однородностью и более низкими температурами остекловывания и кристаллизации. Это определяет энергетический выигрыш технологических процессов. Современные технологии игнорируют опыт предшественников, но остается актуальным выражение: все новое – это хорошо забытое старое. Необходим возврат к «старым» технологиям, но с позиций новых представлений о механизме процессов. Пока эти механизмы протонирования находят все более широкое применение в технологии золь-гельных процессов создания инновационных керамик с высокими техническими свойствами для новой техники. Наноструктурные технологии полупроводниковых устройств с когерентными свойствами и волоконные линии связи стали возможными благодаря использованию золь-гельных процессов. Но эти материалы не используют древние низкочастотные способы подготовки сырья. Они работают на дорогих синтетических сырьевых материалах типа алкоксидов металлов, что экономически невыгодно и экологически нецелесообразно.

Люминесцентные методы исследования

Для достижения цели необходимы методы, которые обеспечат достоверность результата. Именно стремление к достоверности и корректности предопределило использование комплекса современных минералогеохимических структурно-чувствительных методов. Он представлен минера-

лого-петрографическими и структурно-чувствительными методами РФА, ДТА, методом определения степени водопоглощения, а также методами термо- и рентгенолюминесценции. В результате установлен минеральный состав исходного сырья, последовательность стадий фазовых превращений в них при технологическом переделе и конечный минеральный состав керамик.

Люминесценция является следствием различных преобразований энергии в веществе, включая тепловую, радиационную, в световую и испускание света различной интенсивности в центрах свечения. Люминесценция образцов археологической керамики и глин выполнена в люминесцентной лаборатории ТГУ доцентом Н.Н. Борозновской на оригинальных приборах, детально представленных в опубликованных трудах [10, 11]. Установка для регистрации интегральной термолюминесценции включает нагревательную печь с термопарой и регулятором температуры, блок питания (ФЭУ-39), пару усилителей (для ФЭУ и для термопары) и блок оцифровки сигналов с ФЭУ и термопары и передачи их на компьютер. Скорость нагрева печи постоянная: 3,8–4,0 градуса в секунду.

Основными радиационными эффектами в минералах являются эффекты ионизации и возбуждения атомов, приводящие к термовысвечиванию и появлению оптического и резонансного поглощения, электрических и других структурно-чувствительных свойств, а также сдвига атомов, изменяющие плотность вещества. Спектры рентгенолюминесценции в диапазоне длин волн 200–400 нм получены на установке, состоящей из монохроматора МДР-12 с компьютерным управлением. Излучатель – рентгеновская трубка БСВ-2 (от УРС-55) с Мо – антикатодом.

Нами проанализированы спектры интегральной природной термолюминесценции исходных образцов (ТЛ1), искусственная термолюминесценция образцов, облученных рентгеновскими лучами без предварительного прокаливания (ИТЛ), термолюминесценции образцов, облученных рентгеновскими лучами после предварительного прокаливания до 500 °С (ТЛ-2) и рентгенолюминесценции (РЛ). При этом мы руководствовались методическими и нормативными документами, включая ГОСТ Р 22.8.08–2001 «Метод определения поглощенной дозы внешнего гамма-излучения по термолюминесценции кварца строительной керамики». Мы ранее изучали люминесценцию в плагиоклазах лавовых потоков Камчатки, некоторых плутонов базит-гипербазитового состава и установили важные типоморфные признаки динамики дифференциации магмы [12,13]. Исследовали разработанные нами медицинские имплантаты, а также другие российские и зарубежные стоматологические керамические материалы и установили кристаллохимические критерии для оценки их качества [14], которые нашли применение в медицинском материаловедении. В итоге сделан вывод, что центрами свечения в этих керамиках служат собственные структурные дефекты в анионных подрешетках (SiO_4 , AlO_4 , $\text{SiO}_4+\text{AlO}_4$, кислородные вакансии) и дефекты в катионных подрешетках (междоузельные кислородные атомы с модификатором, междоузельные кислородные атомы), а также ионы элементов-примесей, расположенных в узлах кристаллической решетки, в междоузлиях или в дефектах решеток.

Изучение термолюминесценции позволило по динамике интенсивности свечения от температуры нагревания образцов и исходного состава глин выявить две генетические группы древней керамики Томского кремля. Одна группа – это тонкая керамика белого цвета и каолиниты Лагерного сада (образец № 12). Другая – грубая керамика и поликомпонентный, существенно монтмориллонитовый суглинок светло-коричневого цвета с восточного склона Воскресенского холма (образец № 15).

На рис. 1 представлены типичные графики температурной зависимости природной и наведенной термо- и рентгенолюминесценции представителей артефактов первой группы. Сравнение кривых ТЛ1 показывает, что светосумма (площадь пиков) керамики несколько выше, чем у исходного каолинита, а в интервале 270–340 °С разница возрастает до 20 у. е. Главные максимумы при 100–250 °С, очевидно, отвечают за собственные структурные дефекты в анионных и катионных подрешетках метакаолинита в процессе его образования и превращения в конечные стабильные фазы. Это подтверждается совпадением температур главных максимумов. Высота и светосумма отвечают за плотность центров свечения и структурную дефектность вещества. У тонкой керамики светосумма ИТЛ по расчету в 2,13 раза больше, чем у каолинита; светосумма ТЛ2 керамики в 1,75 раза больше каолиновой. Сравнение главных пиков ИТЛ и ТЛ2 тонкой керамики и каолинита показывает, что после предварительного прокаливания светосумма уменьшается от 1,5 (образец № 5) до 2,0 (образец № 12) раза, что можно объяснить реабсорбцией в этом диапазоне – поглощением центров свечения и сокращением собственных структурных дефектов.

Результаты обработки экспериментальных кривых термолюминесценции образцов, облученных рентгеновскими лучами после предварительного прокаливания до 500 °С (ТЛ2), представленные в табл. 1, демонстрируют две группы керамик и их исходное минеральное сырье.

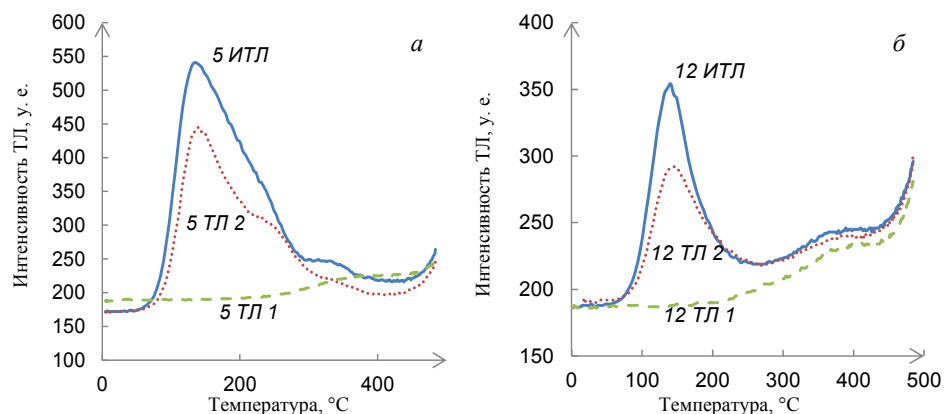


Рис. 1. Термо- и рентгенолюминесценция (у. е.) тонкой керамики (а) и каолиновой глины (б) от температуры: кривые ТЛ1 – природная ТЛ необлученных проб; ИТЛ – искусственная ТЛ образцов, облученных рентгеновскими лучами без предварительного прокаливания; ТЛ2 – ТЛ образцов, облученных рентгеновскими лучами после предварительного прокаливания до 500 °С

Таблица 1

Люминесцентные характеристики образцов, облученных рентгеновскими лучами после предварительного прокаливания до 500 °С (ТЛ2)

№ образца	ТЛ2 в у. е.				
	Тонкая керамика				
°С	20–100	100–200	200–300	300–400	400–500
1	160–500	660	330 (400–220)	200	210
5	180–260	440	300 (350–240)	210	190
7	190–400	780	350 600–270	230	190
12-каолинит	180–230	280	230 (240–220)	240	270
	Грубая керамика				
3	170–450	780	450 (720–300)	220	170
4	170–350	580	380 (580–280)	270	190
15-суглинок	200–1060	1060	810 (1060–410)	280	220

Рентгенолюминесцентные характеристики изучаемых проб древних керамик иллюстрируются на рис. 2 и в табл. 2. Они так же, но еще более зримо, доказывают специфику двух генетических групп древней керамики.

Таблица 2

Рентгенолюминесцентные характеристики образцов археологической керамики Томского кремля

№ образца	РЛ в у. е.			
	Тонкая керамика			
Длина волны, нм	200–250	250–290	300–370	380–480
1	240	270	310	280
5	240	270	300	270–340
7	240	270	305–320	260
12-каолинит	250	280	300	270
	Грубая керамика			
3	410–430	440	460	430–440
4	320	440	560	420
15-суглинок	390	430	500–510	480

Есть и легко улавливаемая схожесть спектров. В обеих группах максимальная интенсивность излучения приходится на широкую полосу излучения в интервале 300–370 нм. При этом выявлены и количественные различия: интенсивность спектров проб грубой керамики вместе с исходным суглинком обладают в 1,5–2,0 раза большей интенсивностью свечения по сравнению с белой тонкой керамикой. А разброс значений интенсивности в интервале

200–400 нм у проб тонкой керамики в целом в пять раз меньше, чем у грубой керамики.

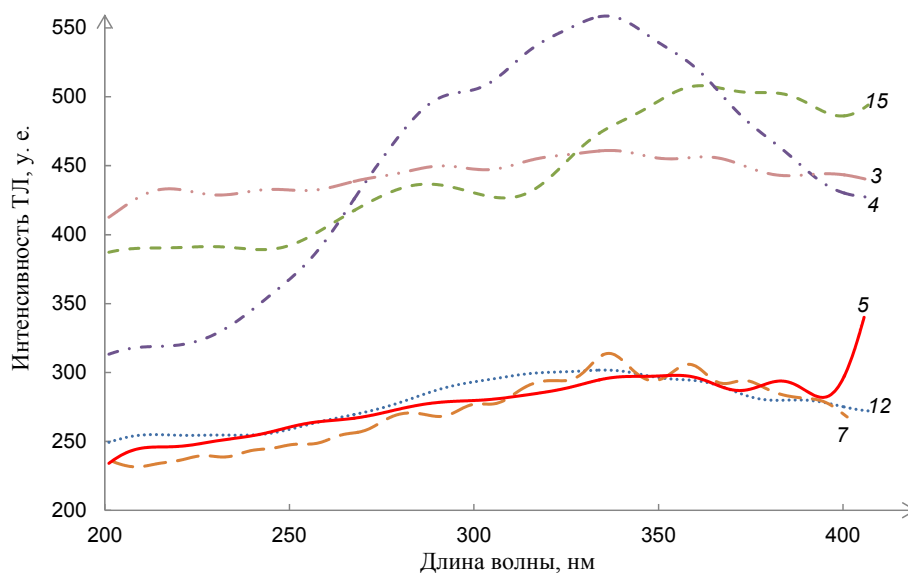


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции. Номера проб соответствуют номерам в табл. 1

Обсуждение экспериментальных результатов

В кристаллофизике известен обширный класс явлений, наблюдаемых при нагревании кристаллов и стекол. Сюда относятся термоактивированная, радиационно сенсibilизированная люминесценция природных и синтетических минералов, импульсное электромагнитное излучение, акустические и радиоимпульсы, изменения окраски и диэлектрических свойств. Как правило, интенсивность этих явлений зависит от абсолютного значения температуры и скорости нагрева. Кривые зависимости интенсивности от температуры имеют немонотонный характер и представлены набором пиков. По мере накопления экспериментального материала обнаруживается одна общая особенность, заключающаяся в том, что при одинаковых скоростях нагрева положения максимумов пиков разных по характеру и механизму явлений в однотипных кристаллах, как правило, совпадают. Более того, наблюдается близость их и для кристаллов разного состава, и, хотя сдвиги достигают иногда нескольких десятков градусов, всегда можно указать температурный диапазон, где они проявятся. Такая общность в проявлении термоактивированных явлений в кристаллах является весьма симптоматичной и требует своего объяснения.

Полученные результаты могут быть интерпретированы с помощью целого ряда моделей, известных в структурной минералогии. Для описания оптических свойств кристаллов с дефектами наиболее популярными и плодотворными к настоящему времени являются квазимолекулярные модели, моде-

ли зонной теории, кластерная, конфигурационная. Существует также ряд других подходов для объяснения тех или иных спектральных проявлений дефектов в кристаллах. Совершенно очевидно, что все эти модельные представления являются взаимодополняющими, и трудности понятийного и кристаллофизического характера не дают уверенности в том, что корректное и целостное описание свойств реальных кристаллов, основанное на «первых принципах», может быть сделано на этом пути. Даже с позиции формализованных положений зонной теории остаются в тени природа «мелких уровней захвата» носителей заряда и механизмы начальных этапов термоактивированных процессов. Обсуждение моделей центров окраски и первичной неоднородности термовысвечивания показывает, что строго однозначная идентификация спектров кристаллов в общем случае не имеет смысла без привлечения разнообразного экспериментального материала по особенностям их типохимизма и структурного типоморфизма.

Обнаруженные нами ранее [15–17] зависимости локализации и свойств дефектов, созданных действием ионизирующей радиации и тепловых колебаний, позволили по-новому подойти к проблеме. Наши результаты достаточно корректно укладываются в рамках концепции резонансной природы взаимодействий с позиции голографической модели вещества [3], в которой ответственным за конкретную полосу может быть большой набор дефектов. Вещество в голографической модели предстает как пространственно-замкнутые динамические структуры (голограммы), образующиеся в результате автоинтерференции локальных электромагнитных полей и обладающие пространственной и временной когерентностью в оптическом смысле. Взаимодействие элементарных объектов имеет резонансный характер и приводит к образованию динамических голограмм в виде кристаллов. Основанием этой модели является равноправие векторов в произведении

$$E \cdot H = P,$$

где E – электрическая напряженность; H – магнитная напряженность и P – механический импульс, или вектор Пойнтинга электромагнитного поля.

Поскольку инициация обсуждаемых физических явлений происходит под действием тепловых колебаний, то естественно предположить, что ответственными за запуск той или иной цепи процессов являются структурные элементы кристалла с частотами колебаний, отличающимися от континуума частот колебаний решетки, и включение в структуру дефекта, находящегося в метастабильном состоянии. Существенным обстоятельством, сопутствующим образованию реальных структур минералов, является наличие структурированных полей, заселение узлов которых «вещественными» частицами соответствует росту и эволюции кристаллов. К числу наиболее характерных проявлений таких полей можно отнести образование скелетных кристаллов или фрактальных ансамблей, демонстрирующих, как велики могут быть размеры структурированных пространств.

Пространственная (собственно структура) и временная когерентность вещества определяется типом электромагнитного взаимодействия. В чистом виде здесь можно выделить три типа:

- электрическое взаимодействие, соответствующее электронной когерентности для ионных кристаллов;
- магнитное взаимодействие – магнитная (обменная) когерентность металлов;
- механическое взаимодействие – фононная когерентность стекол.

Для стеклокристаллических материалов класса керамик наиболее характерным является электронно-фононная когерентность – один из четырех промежуточных (переходных) подтипов взаимодействий, поскольку структурирование пространства в их объеме имеет преимущественно электрическую и механическую природу. В качестве структурных элементов, вызывающих ТЛ, оказываются, в первую очередь, молекулярные ионы и радикалы, содержащие легкие ядра водорода и его изотопов. Размеры области электрической активности протона на 4 порядка превышают размеры атома водорода, и в связи с этим протонное структурирование с участием протонно-катионного обмена оказывается доминирующим типом внутренних факторов образования резонансных структур при формировании минеральной матрицы. Возбужденные радикалы, естественно, обладают повышенной подвижностью в решетке кристалла, проявляющейся в виде диффузионных переходов из узла и переориентации осей. В свою очередь, эти перемещения вызывают необходимость изменения всей структуры кристалла в области энергетического воздействия радикала. Процесс экзотермический, и потому выделяется энергия, представляющая разность энергий состояний локального объема.

Частоты колебаний радикалов с иными ядрами значительно меньше и возбуждаются при комнатных и более низких температурах. Эти ионы имеют размеры области эффективного электрического взаимодействия того же порядка, что и они сами, и поэтому «электрическое» структурирование осуществляется, в основном, по принципу близкодействия, и его изучение требует другого комплекса аппаратуры. Это можно иллюстрировать наличием у многих минералов последовательного, близкого к монослойному, приращенного объема природных кристаллов.

Исходным сырьем для тонкой и грубой керамик Томского кремля являются глины, четко различающиеся по гидрофильности и количеству протонов, содержащихся в конституционной и гигроскопической воде. В структуре каолинита общее количество воды составляет 14 %, а в монтмориллоните значительно больше – до 24 %. Структурные кластеры с участием протонов, по частотам колебаний резко отличающиеся от континуума, играют роль спускового механизма динамики перестройки дефектных кристаллических областей в направлении нормативной когерентности. Отсюда становится понятно, почему грубая керамика на основе суглинка обладает в 1,5–2,0 раза большей интенсивностью свечения по сравнению с тонкой керамикой. Подтверждением предложенного механизма являются опубликованные результаты изучения ТЛ и РЛ мономинеральных глин [18] и представленные здесь результаты исследования динамики люминесценции и генерации радиоимпульса при селективном инфракрасном возбуждении кристаллов.

Выводы

Стабильное кристаллическое вещество с позиции голографической модели представляется гармоническим волновым пространственно-замкнутым пакетом, поэтому процессы взаимодействия метастабильных центров и кластеров в подрешетках и между ними должны иметь резонансный механизм.

Для стеклокристаллических материалов класса керамик структурирование реализуется с помощью электронно-фононной когерентности.

Очень важная роль в этих процессах принадлежит низкоэнергетическим взаимодействиям, влияние которых определяет ход и направленность последовательных стадий структурирования вещества. Молекулярные ионы и радикалы, содержащие легкие ядра водорода и его изотопов, вызывают ТЛ и РЛ. Размеры области электрической активности протона на 4 порядка превышают размеры атома водорода, и в связи с этим протонное структурирование с участием протонно-катионного обмена оказывается доминирующим типом внутренних факторов образования резонансных структур при формировании минеральной матрицы тонкой и грубой керамик.

Возбужденные радикалы, естественно, обладают повышенной подвижностью в решетке кристалла, проявляющейся в виде диффузионных переходов из узла и переориентации осей. Их перемещения вызывают необходимость изменения всей структуры кристалла в области энергетического воздействия радикала. Процесс экзотермический, что подтверждается выделением энергии, представляющей разность энергий состояний локального объема.

Изучение динамики свечения образцов артефактовой керамики и пробы глины 7 разновидностей позволило установить исходные составы местного сырья для ее изготовления и далее выявить две генетические группы древней керамики Томского кремля.

Общей особенностью керамик является совпадение температур главных максимумов ТЛ и синхронность по частотам в инфракрасной области максимумов РЛ. Главные максимумы ТЛ при 100–250 °С обоих типов древней керамики, очевидно, отвечают за собственные структурные дефекты в анионных и катионных подрешетках формирующихся структур конечных минералов.

Светосумма отвечает за плотность центров свечения и структурную дефектность вещества. У тонкой керамики светосумма ИТЛ в 2,13, а ТЛ2 в 1,75 раза больше, чем у исходного сырья (каолинита). Примерно такие же соотношения в группе грубой керамики. Сравнение пиков ИТЛ и ТЛ2 тонкой керамики и каолинита показывает, что после предварительного прокалывания светосумма уменьшается от 1,5 (образец № 5) до 2,0 (образец № 12) раза, что можно объяснить реабсорбцией центров свечения и сокращением собственных структурных дефектов.

Рентгенолюминесцентные характеристики демонстрируют также специфику обеих генетических групп древней керамики. Максимальная интенсивность излучения в обеих группах приходится на широкую полосу излучения в интервале 300–370 нм. Выявлены и четкие количественные отличия.

Интенсивность спектров РЛ грубой керамики и исходного суглинка в 1,5–2,0 раза больше, чем у тонкой керамики и каолинита.

Выявленная принципиальная общность спектров стимулирует развитие теории структурирования на основе низкоэнергетических взаимодействий (по механизму протонно-катионного замещения) континуума и слагающих структурных элементов, находящихся в метастабильном состоянии.

Понимание природы активации различных кристаллохимических процессов в кристаллах и стеклах позволяет более объективно проводить оценку состава археологической керамики и природного минерального сырья, что может иметь определяющее значение при выявлении сырьевых источников и приближении к отгадкам технологических особенностей древнего керамического производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Черная, М.П.* Томский кремль середины XVII–XVIII вв.: Проблемы реконструкции и исторической интерпретации / М.П. Черная. – Томск : ТГУ, 2002. – 187 с.
2. *Локтюшин, А.А.* Пространственно-замкнутые динамические структуры / А.А. Локтюшин, А.В. Мананков. – Томск : ТГУ, 1996. – 123 с.
3. *Руднев, С.В.* Геометрическое моделирование процесса роста кристаллов при эллиптической интерпретации федоровских групп / С.В. Руднев. – М., 1983. – Деп. в ВИНТИ. – 9 с. № 6027-83.
4. *Шевченко, В.Я.* Введение в техническую керамику / В.Я. Шевченко. – М. : Наука, 1993. – 112 с.
5. *Шлакоцеолочные цементы, бетоны и конструкции:* сб. докл. 3-й Всесоюзной научно-практической конференции. – Т. 1. – Киев, 1989. – 250 с.
6. *Зияев, А.С.* Упрочнение фарфорового полуфабриката комбинированными добавками / Ш.М. Миркамилов, А.С. Зияев, А. Эминов, Т.М. Миркамилов // Стекло и керамика. – 1989. – № 3. – С. 16–18.
7. *Палейчук, В.С.* Влияние водорастворенных химических отходов на реологические и сушильные свойства керамических масс / В.С. Палейчук // Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики: тезисы докладов. – М., 1995. – С. 114–115.
8. *Шхаулин, Р.* Геохимические технологии как метод решения экологических проблем / Р. Шхаулин, К. Шмулович // Информационный сборник МГП «Геоинформмарк» «Гео-экологические исследования и охрана недр». – М., 1992. – С. 24–30.
9. *Kampfer, S.* Biotechnology: State of the art and prospects for possible applications in ceramics technologies / S. Kampfer // Tib and Brik Int. – 1991. – V. 7. – № 4. – P. 229–230.
10. *Борозновская, Н.Н.* Особенности рентгенолюминесценции полевых шпатов как показатели их генезиса / Н.Н. Борозновская // Записки Всесоюзного минералогического общества. – 1989. – № 1. – С. 110–119.
11. *Рентгенолюминесценция* калиевого полевого шпата разноглубинных гранитных пегматитов Монголии / Н.Н. Борозновская, А.А. Баева, С.И. Коноваленко, О.Г. Жеребечкая, Т.С. Небера // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Азии. – Томск : Томский ЦНТИ, 2012. – Вып. 2. – С. 174–180.
12. *Мананков, А.В.* Дифференциация магмы в лавовых потоках и люминесценция плагиоклазов / А.В. Мананков, Н.Н. Борозновская // ДАН СССР – 1982. – Т. 263 – № 3. – С. 685–688.
13. *Борозновская, Н.Н.* О влиянии различных форм проявления калия на люминесценцию основных плагиоклазов / Н.Н. Борозновская, Ф.П. Леснов, А.В. Мананков // V Всесоюзный симпозиум по проблеме изоморфизма. – Черногоровка, 1981. – С. 46–47.

14. Оценка состава и качества керамического стоматологического материала по спектрам рентгенолюминесценции / Н.Н. Борозновская, М.А. Звигинцев, А.А. Локтюшин, А.В. Мананков, Т.С. Небера, С.И. Старосветский, В.М. Яковлев // Проблемы экологической минералогии и геохимии: материалы годичного собрания Минералогического общества РАН. – СПб., 1997. – С. 58–59.
15. Мананков, А.В. Динамическая модель кристаллизации / А.В. Мананков, А.А. Локтюшин // II Всесоюзное совещание «Физико-химическое моделирование в геохимии и петрологии на ЭВМ». Ч. II. – Иркутск, 1988. – С. 70–71.
16. Мананков, А.В. Динамика структуры F-агрегатных центров окраски в кристаллах / А.В. Мананков, А.А. Локтюшин, С.Ю. Баев // VI Всесоюзный симпозиум по изоморфизму. Звенигород, ноябрь 1988 г. – Москва, 1988. – С. 135.
17. Мананков, А.В. Радиационная сенсбилизация дефектов в кристаллах / А.В. Мананков, А.А. Локтюшин, С.Ю. Баев // VI Всесоюзный симпозиум по изоморфизму. Звенигород, ноябрь 1988 г. – Москва, 1988. – С. 136.
18. Рентгенолюминесценция свойства минералов глиноподобных образований Рубцовского месторождения (Рудный Алтай) / Н.Н. Борозновская, Л.А. Зырянова, А.В. Павловская, Т.С. Небера // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Азии. – Томск : Томский ЦНТИ, 2012. – Вып. 2. – С. 180–183.

REFERENCES

1. Chernaya M.P. Tomskii kreml' serediny XVII–XVIII vv.: Problemy rekonstruktsii i istoricheskoi interpretatsii [Tomsk Kremlin of the mid 17–18th centuries: Problems of reconstruction and historical interpretation]. Tomsk : TGU Publ., 2002. 187 p. (rus)
2. Loktyushin A.A., Manankov A.V. Prostranstvenno-zamknutyie dinamicheskie struktury [Spatially closed dynamic structures]. Tomsk : TGU Publ., 1996. 123 p. (rus)
3. Rudnev S.V. Geometricheskoe modelirovanie protsessa rosta kristallov pri ellipticheskoi interpretatsii fedorovskikh grupp [Geometric modeling of crystal growth with elliptical interpretation of Fedorov groups]. VINITI Publ., 1983. No 6027-83. 9 p. (rus)
4. Shevchenko V.Ya. Vvedenie v tekhnicheskuyu keramiku [Introduction to technical ceramics]. Moscow : Nauka Publ., 1993. 112 p. (rus)
5. Shlakoshchelochnye tsementy, betony i konstruksii [Slag cements, concretes and structures]. Proc. 3rd All-Union Sci. Conf. 1989. V. 1. 250 p. (rus)
6. Mirkamilov Sh.M. Ziyaev A.C. Eminov A., Mirkamilov T.M. Uprochnenie farforovogo polufabrikata kombinirovannymi dobavkami [Hardening of semi-porcelain combined additives]. *Glass and Ceramics*. 1989. No. 3. Pp. 16–18. (rus)
7. Paleichuk V.S. Vliyanie vodorastvorennykh khimicheskikh otkhodov na reologicheskie i sushil'nye svoystva keramicheskikh mass [Influence of water-dissolved chemical waste on the rheological and drying properties of ceramic masses]. Science and Technology of silicate materials in the modern market economy: Abstracts of Reports. Moscow, 1995. Pp. 114–115. (rus)
8. Shkhaulin R., Shmulovich K. Geokhimicheskie tekhnologii kak metod resheniya ekologicheskikh problem [Geochemical technology as a method for solving environmental problems]. *Coll. Papers 'Geoinformmark' 'Geoenvironmental research and conservation of mineral resources'*. Moscow, 1992. Pp. 24–30. (rus)
9. Kampfer S. Biotechnology: State of the art and prospects for possible applications in ceramics technologies. *Tib and Brik Int.* 1991. V. 7. No. 4. Pp. 229–230.
10. Boroznovskaya N.N. Osobennosti rentgenolyuminesentsii polevykh shpatov kak pokazateli ikh genezisa [Features X-ray luminescent feldspars as genesis indicators]. *Proc. Russian Mineralogical Society*. 1989. No. 1. Pp. 110–119. (rus)
11. Boroznovskaya N.N., Baeva A.A., Konovalenko S.I., Zhrebetskaya O.G., Nebera T.S. Rentgenolyuminesentsiya kalievogo polevogo shpata raznoglubinykh granitnykh pegmatitov Mongolii [X-ray luminescence of K-feldspar granite pegmatites in Mongolia]. *Mineralogiya, geokhimiya i poleznye iskopaemye Azii*. Tomsk : Tomskii TSNTI Publ., 2012. V. 2. Pp. 174–180. (rus)

12. *Manankov A.V., Boroznovskaya N.N.* Differentsiatsiya magmy v lavovykh potokakh i lyuminestsentsiya plagioklazov [Differentiation of magma in lava flows and luminescence of plagioclase]. *Proc. USSR Academy of Sciences*. 1982. V. 263. No. 3. Pp. 685–688. (rus)
13. *Boroznovskaya N.N., Lesnov F.P., Manankov A.V.* O vliyaniy razlichnykh form proyavleniya kaliya na lyuminestsentsiyu osnovnykh plagioklazov [Influence of different forms of potassium on luminescence of base plagioclase]. *Proc. 5th All-Union Symp. on Isomorphism Problem*. Chernogolovka, 1981. Pp. 46–47. (rus)
14. *Boroznovskaya N.N., Zvigintsev M.A., Loktyushin A.A., Manankov A.V., Nebera T.S., Starosvetskii S.I., Yakovlev V.M.* Otsenka sostava i kachestva keramicheskogo stomatologicheskogo materiala po spektram rentgenolyuminestsentsii [Evaluation of composition and quality of dental ceramic material on X-ray spectra]. *Proc. Ann. Meeting 'Problems of Environmental Mineralogy and Geochemistry'*. St-Petersburg, 1997. Pp. 58–59. (rus)
15. *Manankov A.V., Loktyushin A.A.* Dinamicheskaya model' kristallizatsii [Dynamic model of crystallization]. *Proc. 2nd All-Union Conf. 'Computer-Based Physical and Chemical Modeling in Geochemistry and Petrology'*. Pt. 2. Irkutsk, 1988. Pp. 70–71. (rus)
16. *Manankov A.V., Loktyushin A.A., Baev S.Yu.* Dinamika struktury F-agregatnykh tsentrov okraski v kristallakh [F-aggregate color centers dynamics in crystals]. *Proc. 6th All-Union Symp. on Isomorphism*. Moscow, 1988. P. 135. (rus)
17. *Manankov A.V., Loktyushin A.A., Baev S.Yu.* Radiatsionnaya sensibilizatsiya defektov v kristallakh [Radiation sensitization of defects in crystals]. *Proc. 6th All-Union Symp. on Isomorphism*. Moscow, 1988. P. 136. (rus)
18. *Boroznovskaya N.N., Zyryanova L.A., Pavlovskaya A.V., Nebera T.S.* Rentgenolyuminestsentsiya svoystva mineralov glinopodobnykh obrazovaniy Rubtsovskogo mestorozhdeniya (Rudnyi Altai) [X-ray properties of clay-like mineral formations in Rubtsovskoe deposit]. *Mineralogiya, geokhimiya i poleznye iskopaemye Azii*. Tomsk: Tomskii TSNTI Publ., 2012. V. 2. Pp. 180–183. (rus)