

УДК 902.65

ДАТИРОВАНИЕ ОБОЖЖЕННОЙ ГЛИНЯНОЙ КЕРАМИКИ

Бурыкина А.В., Яшина Н.К.

Владимирский государственный университет
имени А.Г. и Н.Г. Столетовых
г. Владимир

Аннотация. Обожженные глиняные материалы, широко встречаются в археологических месторождениях. Медленный химический процесс регидроксилирования (РНХ), протекающий в керамике с течением времени, является основой для археологического датирования. Рассчитанный возраст образцов установленного происхождения от римских до современных дат прекрасно согласуется с установленным (известным) возрастом. Это согласие показывает, что закон мощности точно работает на тысячелетних временных масштабах. Экспонента закона мощности точно равна 1/4, что согласуется теорией дробной (аномальной) "однофайловой" диффузии.

Ключевые слова: керамика; кирпич; датирование; регидроксилирование

Методы датирования значимы в науках, касающихся археологии, палеонтологии, истории искусства и науках о Земле. Датирование любого материала зависит от измерения физико-химических свойств, которые изменяются со временем, обеспечивая материалу внутренние часы (как в радиометрическом датировании). Обожженная глиняная керамика, получаемая при производстве кирпича, черепицы и керамики, постоянно набирает массу и расширяется с момента обжига в результате химической рекомбинации (взаимодействия) с влагой окружающей среды, то есть в процессе регидроксилирования. Кроме того, эту керамику можно вернуть в исходное состояние после обжига путем нагревания до подходящей высокой температуры. Предполагается, что эта связь сохраняется и на более длительных временных масштабах. Измерение прироста массы вместе с общим приростом массы с момента изготовления (полученным повторным нагревом) обеспечивает точный самокалибрующийся метод археологического датирования керамики. Результаты, образцов с известным возрастом до 2000 лет, демонстрируют возможности того, что мы называем регидроксилиционным датированием.

Для производства керамических строительных материалов, как правило, используется разное глинистое сырье (чаще каолинит, иллит и хлорит). Во время обжига глина сначала теряет слабосвязанную молекулярную воду, а после при температурах в диапазоне 450-900° С вода уходит из октаэдрических листов путем химического дегидроксилирования ($2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$). При более высоких температурах происходят дальнейшие реакции с образованием безводных минералов. После

охлаждения происходит медленное регидроксилирование. Исследования отдельных чистых глин показывают, что температура дегидроксилирования зависит от минералогии и, в частности, от стереохимии глин, причем гидроксильные структуры с транс-вакансией tv дегидратируются легче, чем цис-вакансированные конфигурации cv. Для иллита, каолинита и монтмориллонита при дегидроксилировании происходит структурная реорганизация, так что когда дегидроксилированная глина подвергается регидроксилированию, реформированная структура является преимущественно tv, и в любом последующем цикле нагревания дегидроксилирование происходит при температуре около 450-550 С°.

В настоящее время установлено, что скорость регидроксилирования керамики описывается степенным законом $(\text{время})^{1/4}$. Наблюдаются две стадии: 1) первая стадия длится несколько часов, протекает гораздо быстрее, чем вторая, которая длится продолжительное время. На рисунке 1 показаны данные по приросту массы, полученные на повторно нагретом средневековом обожженном глиняном кирпиче, которые демонстрируют эти характерные особенности. Тщательный анализ этих высокоточных данных показывает, что экспонента закона мощности действительно точно равна 1/4, а не 1/2, как ожидается для классического броуновского процесса диффузии. Такая аномальная диффузия часто встречается, когда частицы движутся в сильно ограниченных геометриях или имеют длительное время ожидания между скачками, вызванными захватом. В частности, при однофайловой диффузии на линейной структуре движению каждой частицы препятствуют соседние частицы в файле, и для этого конкретного случая среднеквадратичное смещение частиц растет как $t^{1/4}$. В таком дробном диффузионном процессе после переходного процесса в ранние моменты времени кумулятивное поглощение первоначально пустой системы с граничным условием постоянной концентрации возрастает как $t^{1/4}$, как мы и наблюдаем. В этой обожженной керамике вода в виде пара или жидкости легко проникает во всю систему макропор, поддерживая это граничное условие. Определяющая скорость реакция регидроксилирования должна протекать путем сверхмедленного наноразмерного твердофазного переноса с поверхности макропор в аморфные или глинистые дегидроксилатные компоненты.

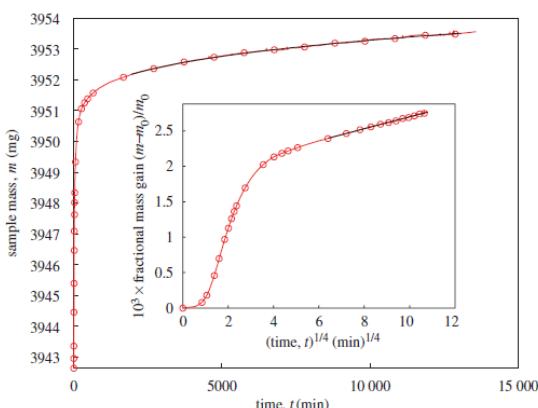


Рисунок 1. Кинетика регидроксилирования перегретого обожженного глиняного кирпича. Основной рисунок: зависимость массы m от времени t для обожженной глиняной плитки в процессе регидроксилирования; образец из церкви Святого Брайда, Флит-стрит, Лондон, Великобритания (Музей Лондона, WFG62 Penn floor tile), датированный 1350-1390 гг. н.э. Масса m при температуре 25° С и относительной влажности 35 %, зарегистрированная за период 9,1 суток. $m(t)$ измерена с интервалом 30 с (сплошная светлая линия); выборка равноотстоящих друг от друга точек данных (кружки). Жирная черная линия представляет собой подгонку данных за период 1,3-9,1 суток по уравнению $m - m_0 = at^b + c$ с параметрами $a = 0,3117$, $b = 0,254$, $c = 3950,0$ мг. Вставка: данные основного рисунка построены как дробный прирост массы $(m(t) - m(0))/m_0$ по отношению к $t^{1/4}$; выборка одинаково расположенных точек данных (кружки).

Для процесса датирования (а также для инженерных приложений закона $t^{1/4}$, например, для расчета напряжения расширения влаги в кирпичных конструкциях) критичным является измерение скорости регидроксилирования на второй стадии. Для второй стадии мы запишем следующее кинетическое уравнение:

$$y = \frac{m(t) - \beta}{m_0} = \alpha(T)t^{1/4},$$

где $m(t)$ – это масса образца, m_0 – масса образца после повторного нагревания, α – это кинетическая постоянная, t – это прошедшее время. Величина $\beta = m_1 - \alpha t^{1/4}$, где m_1 – масса образца в конце первой стадии при $t = t_1$. Наиболее просто получить β как перехват линии второй ступени при $t = 0$. Константа скорости регидроксилирования нечувствительна к давлению водяного пара при всех нормальных уровнях окружающей среды. Это объясняется тем, что долгосрочное поглощение воды невелико и медленно, так что потребность в воде чрезвычайно скромна; а также тем, что скорость регидроксилирования полностью контролируется внутренними процессами и не увеличивается при избытке воды в микросреде. Однако, скорость заметно возрастает с повышением температуры. α , измеренная от 14 до 50°C, демонстрирует поведение Аррениуса (рис. 2). Мы обнаружили, что полученная энер-

гия активации $E_a = R d \ln(\alpha^4)/d(1/T)$ составляет 182 ± 5 (с.д., $n=11$) кДж/моль для трех различных обожженных керамических кирпичей (T , абсолютная температура; R , газовая постоянная). Величина E_a указывает на химический процесс, определяющий скорость. Аналогичные энергии активации были получены для высокотемпературных реакций дегидроксилирования в каолините и иллите.

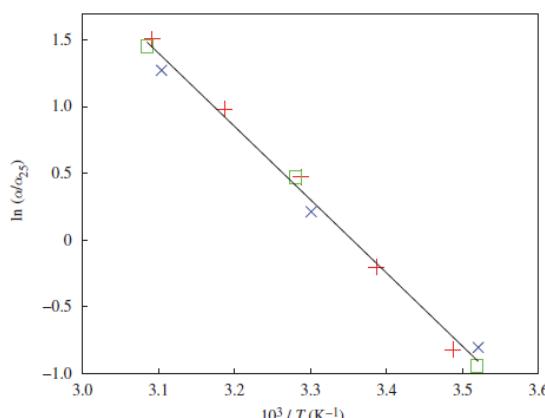


Рисунок 2. График Аррениуса: влияние температуры на скорость набора массы при регидроксилировании. Нормированный наклон стадии 2 $\ln(a/a_{25})$ от $10^3/T (K^{-1})$, где a_{25} - интерполированный наклон при $25^\circ C$, для трех образцов обожженного глиняного кирпича и плитки. +, римский глиняный тротуарный кирпич *opus spicatum*, Лондон; ×, глиняная плитка "Вестминстер", Мertonский приор; □, глиняный кирпич, двор короля Карла II, Гринвич. Подробные сведения о происхождении образцов см. на рис. 4.

Принцип метода датирования показан на рисунке 3. Измеренная начальная масса образца представляет собой сумму первоначальной массы обожженного материала и массы воды, которая химически соединилась с ним за время его жизни. Чем старше образец, тем большую массу он приобрел в результате медленного регидроксилирования и, соответственно, тем большую массу он теряет при нагревании при $500^\circ C$ в результате дегидроксилирования. После повторного воздействия влаги окружающей среды материал вновь набирает массу в соответствии с двухступенчатым законом (времени) $^{1/4}$. Возраст образца определяется путем экстраполяции данных о массе на втором этапе для нахождения времени, необходимого для восстановления массы, потерянной при нагревании. Таким образом, метод является самокалибрующимся, а влияние температуры обжига, минералогии и микроструктуры, следовательно, исключается.

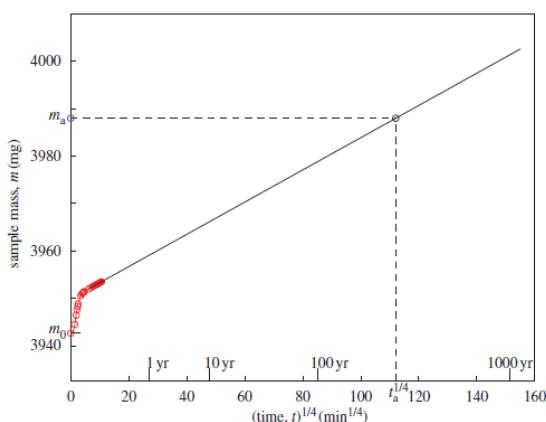


Рисунок 3. Схема метода датирования регидроксилирования. Типичные экспериментальные данные по приросту массы (кружки) показывают линейную зависимость m от $t^{1/4}$. Расчетный возраст t_a (здесь 300 лет только для иллюстрации) получен экспоненциацией к начальной массе m_a .

Методика датирования напрямую вытекают из литературы. Мы берем образец керамического материала (обычно 3-5 г) и, удалив все рыхлые обломки, обрабатываем его для удаления капиллярной воды путем нагревания при 105° С до постоянной ("исходной по состоянию") массы m_a . Затем образец нагревают до 500° С в течение 4 ч. Масса после повторного нагревания равна m_0 . Затем образец переносят на микровесы, где он охлаждается и подвергается воздействию водяного пара (при контролируемой температуре и относительной влажности) для определения кинетики увеличения массы за счет рекомбинации с водой. Данные собираются в течение времени (обычно 2-4 дня), достаточного для того, чтобы скорость набора массы стала постоянной. Мы используем сверхточные регистрирующие микровесы емкостью 5 г, взвешивающие до 0,1 мкг в точно контролируемых условиях относительной влажности (обычно 30,0±0,1% RH) и температуры (± 0,2°C). Температура камеры и образца соответствует средней многолетней температуре T_a , которую керамический материал испытывал с момента изготовления. Здесь мы использовали данные по среднегодовым температурам земли и воздуха на нескольких станциях в южной Англии и установили $T_a = 11^\circ\text{C}$. Из этих экспериментальных величин мы вычислили кинетическую константу (T_a), используя уравнение. Тогда предполагаемый возраст образца t_a равен $(y_a/\alpha)^4$, где $y_a = (m_a - \beta)/m_0$.

На рисунке 4 показано основное соотношение датировки, где $t_a^{1/4} = (y_a/\alpha)$ откладывается в зависимости от $(установленного возраста)^{1/4}$ для образцов кирпича и черепицы разного возраста. Все образцы лежат близко к основной линии. Отличие между рассчитанным и установленным возрастом является прямым доказательством того, что кинетический закон $t^{1/4}$ увеличивается до 2000 лет. На образце глиняного кирпича (с на рис. 4)

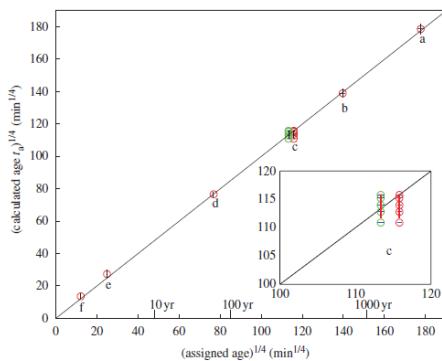


Рисунок 4. Мастер-график возрастов: сравнение рассчитанных и установленных возрастов. (Рассчитанный возраст)^{1/4}, ya/a , сравнивается с археологически установленным ("известным") возрастом для образцов обожженного глиняного кирпича и черепицы.

Описанный метод датирования имеет несколько ценных характеристик:

- Метод довольно прост по сравнению со сложными люминесцентными методами – он самокалибруется и основан на точном кинетическом законе;
- Не требует сложного оборудования и высококвалифицированных специалистов для его проведения;
- Процесс регидроксилирования настолько медленный, что его легко поддержать минимальной концентрацией влаги в окружающей среде.

Стоит отметить, что материалы, которые в процессе эксплуатации подвергались воздействию экстремального тепла или огня (более 500°C), часы датирования сбрасываются.

Подчеркнем, что соответствие между рассчитанными и установленными возрастами служит убедительным доказательством того, что кинетический силовой закон точно действует на временных масштабах на несколько тысяч лет. Таким образом, удивительно, что лежащая в основе аномальная диффузия действует и на тысячелетних временных масштабах. За такой период общий прирост массы при регидроксилировании как правило составляет 1-2 % от массы образца. Это значительно меньше, чем предельная способность к регидроксилированию обожженной глиняной керамики, рассчитанная по известной потере массы при дегидроксилировании, так что датирование материалов большего возраста (скажем, не менее 10 000 лет) вполне возможно.

Список литературы:

1. Гражданкина Н. С. Методика химико-технологического исследования древней керамики // Археология и естественные науки. – М. : Наука, 1965. – С. 158.

2. Григорьев А. М. Проблемы классификации и типологии античных каменных кладок в трудах зарубежных и российских исследователей // Исторический журнал: научные исследования/ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова – Москва, 2020. – С. 1-14.
3. Деревянко В. Н. Структура и свойства керамического кирпича, модифицированного техногенными минеральными системами / В. Н. Деревянко, А. Н. Гришко, Ю. Н. Вечер. // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Мінськ, 2016. – № 7. – С. 21-28.
4. Дубенский Н. Статистическая карта Владимирской губернии 1859 года 7015x4950 / Н. Дубенский. — Текст : электронный // etomesto.ru : [сайт]. – URL: http://www.etomesto.ru/img_map.php?id=4383
5. Желдаков Д. Ю. Определение долговечности строительной керамики / Д.Ю. Желдаков, В.Т.Ерофеев // Вестник МГСУ. – 2024, Т. 19, № 3. – С. 394-402.
6. Зах В. А. О некоторых методах изучения древней западносибирской керамики // Вестник археологии, антропологии и этнографии. – Тюмень : Изд-во ИПОС СО РАН , 1999. – №. 2. – С. 5.
7. Кедринский А. А. Основы реставрации памятников архитектуры. Обобщение опыта шк. ленингр. реставраторов: Учеб. пособие – М. : Изобраз. Искусство – Москва, 1999. – С. 182.
8. Киселев И. А. Архитектурные детали в русском зодчестве XVIII-XIX веков. Справочник архитектора-реставратора. – М. : Academia, 2005. – С. 213.
9. Киселев И. А. Датировка кирпичных кладок XVI-XIX вв. по визуальным характеристикам : метод. пособие. – М. : Ин-т «Спецпроектреставрация», 1990. – С. 2.
10. Коряков А. С. Датировка зданий исторической застройки по характерным признакам строительных материалов / А. Е. Гулий // Инженерные изыскания и обследование зданий. – 2016. – № 9. – С. 62-74.
11. Кочетков И. С. Оценка долговечности керамического кирпича / И.С. Кочетков, В.П. Снисарь, Б.М. Даценко // Строительные материалы. – 2010, С. 34-36.
12. Круг О. Ю. О применении петрографии в археологии // Археология и естественные науки. – М. : Наука, 1965. – С. 147.
13. Кулькова М. А. Радиоуглеродное датирование древней керамики // Самарский научный вестник. – 2014. – № 3. – С. 115-122.
14. ПруцЫн О. И. Реставрационные материалы: учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности 05.29.00 "Реставрация" и направлению подгот. бакалавров 53.03.00 "Реставрация" – М. : Ин-т искусства реставрации, 2004. – С. 263.
15. Степаненко Д. А. Процессы гидроксилирования керамических материалов и возможность их применения для датировки археологической керамики / Е. А. Коляда, К. В. Запольская // Приборостроение-2023 : материалы 16-й Международной научно-технической конференции, 15-17 ноября

2023 года, Минск, Республика Беларусь / редкол.: О. К. Гусев (пред.) [и др.]. – Минск, 2023. – С. 270-271.

16. Стороженко Г. И. К обсуждению развития теории химической коррозии кирпичной кладки // Строительные материалы. 2019. № 9. С. 62-65.

17. Чернышов В. Н. Метод и система оперативного контроля тепло-физических характеристик строительных материалов / В. Н. Чернышов, Д. О. Голиков, А. В. Чернышов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. — 2009. — Т. 15, № 1. — С. 85—91.

18. Чернышев М. Б. Счетные метки на кирпиче // Вестник Литературного института им. А. М. Горького. – М. : Изд-во Лит. инт-та им. А. М. Горького – Москва, 2006. – № 1. – С. 213–215.

19. Черный А. А. История техники : учеб. пособие. – Изд-во Пенз. гос. ун-та – Пенза, 2005. – С. 138.

20. Moira A. W. Dating fired-clay ceramics using long-term power law rehydroxylation kinetics / Margaret A. C., Christopher H., William D. H., Ceren I., Shaun D. S., Bernard M., Ian M. B. // Proceedings of the Royal Society A, 465(2108). – 2009 – P. 1-9.

21. Wilson M. A. Kinetics of moisture expansion in fired clay ceramics / Hoff, W. D., Hall, C., McKay, B. & Hiley, A. // a (time)^{1/4} law. Phys. Rev. Lett. 90, 125503. – 2003.