

УДК 902.65

## ПРОЦЕССЫ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ДАТИРОВКИ АРХЕОЛОГИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Степаненко Д.А., Коляда Е.А., Запольская К.В.

*Белорусский национальный технический университет  
Минск, Республика Беларусь*

**Аннотация.** Рассмотрены методика и результаты экспериментальных исследований процессов накопления воды в образцах археологической гончарной керамики. Полученные результаты хорошо согласуются с известными положениями теории транспорта воды в пористых средах и результатами, полученными другими исследователями при изучении археологической керамики регидроксиляционным методом. Уточнение и развитие предложенной методики исследований позволит получать на ее основе количественные оценки возраста керамических изделий.

**Ключевые слова:** керамические материалы, гончарная керамика, археологическая керамика, датировка, гидрокселирование.

## HYDROXYLATION PROCESSES OF CERAMIC MATERIALS AND POSSIBILITY OF THEIR APPLICATION FOR DATING OF ARCHAEOLOGICAL POTTERY

Stepanenko D.A., Kaliada E.A., Zapolskaya K.V.

*Belarusian National Technical University  
Minsk, Republic of Belarus*

**Abstract.** The article considers methodology and results of experimental studies of water accumulation in the samples of archaeological pottery. Obtained results are in good agreement with the known postulates of the theory of water transport in porous media and with results obtained by other researchers during studies of archaeological pottery by means of rehydroxylation method. Updating of the suggested methodology of studies will enable qualitative estimation of the age of ceramic objects.

**Key words:** ceramic materials, pottery, archaeological pottery, dating, hydroxylation.

*Адрес для переписки: Степаненко Д.А., пр. Независимости, 65, г. Минск, 220113, Республика Беларусь  
e-mail: dstepanenko@bntu.by*

Большое внимание в археологии уделяется изделиям из керамики, которые важны не только как самостоятельные предметы исторического и культурного наследия, но и как маркеры для датировки сопутствующих археологических находок. Что касается датировки самой керамики, то она может производиться по типологическим признакам (форме и декору сосудов, технологии их изготовления и т. п.), а также с помощью физико-химических методов.

Все известные методы датировки археологических объектов принято делить на абсолютные и относительные. Абсолютные методы позволяют определять точный возраст исследуемых объектов и включают в себя радиоуглеродный, калий-аргоновый и аргон-аргоновый методы, а также методы урановых серий и треков. Подходящими для датировки керамики являются радиоуглеродный, термолюминесцентный и археомагнитный методы, а также метод оптически-стимулированной люминесценции, однако, они имеют определенные недостатки. Например, в радиоуглеродном методе существует проблема наличия в образце разновозрастного углерода. Термолюминесцентный метод является деструктивным. Археомагнитный метод имеет проблемы с однозначностью. Помимо указанных недостатков все эти методы сложны в реализации.

В 2009 году была предложена новая, простая методика регидроксиляционной датировки керамических объектов [1], уточнение и развитие которой является актуальной темой, так как открывает много перспектив для датировки археологических объектов и находок в будущем.

В качестве объектов исследования были выбраны два образца, собранных при сборе подъемного материала на городище на реке Менка. Типологически образец № 1 относится к XI веку, а образец № 2 – к XV веку.

Для изучения объектов был использован метод регидроксиляционной датировки. В его основу положено дегидроксилирование (удаление групп ОН («кристаллической» воды) из кристаллической решетки глинистых минералов) путем нагрева исследуемых образцов до высокой температуры с последующим весовым контролем кинетики накопления «кристаллической» воды в ходе повторного гидрокселирования (регидроксилирования): первичное гидрокселирование происходит после обжига керамики при ее изготовлении.

Процесс датировки регидроксиляционным методом можно разделить на следующие этапы:

1. Определение начальной массы образца.
2. Высушивание образца при температуре 120 °С до достижения постоянной массы  $m_1$  и полного удаления капиллярной воды.

3. Выдержка образца в контролируемых атмосферных условиях до достижения постоянной массы  $m_2$  (регидратация образца).

4. Нагрев образца при температуре 550 °С до достижения постоянной массы  $m_3$  и полного удаления всех типов воды.

5. Выдержка образца в контролируемых атмосферных условия, как на этапе 3. Происходят процессы регидратации и регидроксилирования.

Получаемая на этапе 5 кривая зависимости изменения массы образца от времени в степени 1/4 имеет два участка: начальный нелинейный, характеризующийся параллельным накоплением капиллярной и «кристаллической» воды, и линейный, на котором происходит накопление только «кристаллической» воды после насыщения образца капиллярной водой. Предполагается, что линейный характер зависимости  $\Delta m(t^{1/4})$  на участке регидроксилирования является универсальным для всех образцов керамики, что подтверждается статистическими данными [1]. Определение возраста требует знания двух параметров: коэффициента  $\alpha_m$  наклона линейного участка кривой  $m(t^{1/4})$  и значения  $m_4$  массы, получаемого экстраполяцией линейного участка кривой до пересечения с осью массы. Возраст определяется по формуле  $t = ((m_4 - m_2)/\alpha_m)^4$ .

Взвешивание образцов осуществлялось на лабораторных весах Ohaus Explorer с точностью 0,1 мг. Нагрев образцов производился в программируемой печи ЭКПС-10. Для образцов массой 2,5–3,5 г суммарная продолжительность высушивания при температуре 120 °С составила 13–13,5 часов. Выдержка образцов в контролируемых атмосферных условиях осуществлялась в эксикаторе с насыщенным раствором хлорида натрия, обеспечивающим постоянное значение относительной влажности (около 75 %).

Пример кривой регидратации, полученной для образца № 1 на этапе 3, представлен на рисунке 1.

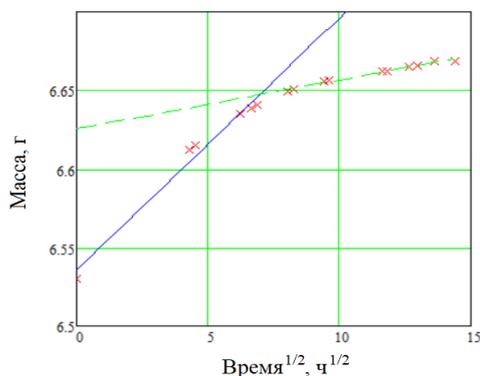


Рисунок 1 – Кривая регидратации образца

Кривая содержит два участка, на которых масса линейно зависит от времени в степени 1/2.

Подобная зависимость характерна для транспорта воды в пористых средах: в частности, известно уравнение Ричардса, согласно которому изменение массы воды в почве в процессе сорбции описывается линейной функцией  $m(t^{1/2})$  [2].

Линейная зависимость  $m(t^{1/2})$  также наблюдается для пористых строительных материалов, например, бетонов [3]. Билинейный характер зависимости объясняется наличием в образце разномасштабной пористости: начальный участок кривой соответствует быстрому капиллярному заполнению мелких пор, а последующий участок – медленному заполнению более крупных пор в результате диффузионного растворения захваченного в них воздуха [3].

На рисунке 2 приведен пример кривой изменения массы, полученной для образца № 2 на этапе 5.

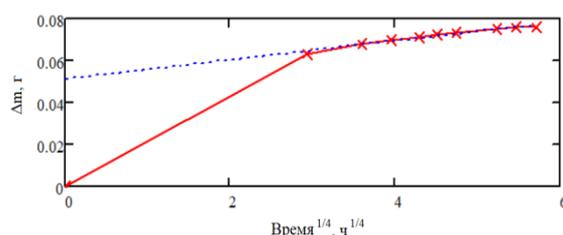


Рисунок 2 – Кривая изменения массы образца

Как предсказывает теория, кривая имеет участок с близкой к линейной зависимостью  $\Delta m(t^{1/4})$ . Значение  $\alpha_m/m_4$  составило  $1,717 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1/4}$ , что согласуется с литературными данными:  $(1,8-5,8) \cdot 10^{-4} \text{ ч}^{-1/4}$  [1]. Анализ экспериментальных данных в log-log осях [2] показывает, что они наиболее точно описываются зависимостью  $\Delta m \sim t^\beta$  с показателем степени  $\beta = 0,267-0,269$ , близким к теоретическому значению 0,25.

Таким образом, результаты исследований образцов регидроксиляционным методом не противоречат известным положениям теории транспорта воды в пористых средах и наблюдениям других авторов. Для получения количественных оценок возраста требуется дальнейшее уточнение и совершенствование методики проведения исследований.

### Литература

1. Dating fired-clay ceramics using long-term power law rehydroxylation kinetics / M.A. Wilson [et al.] // Proceeding of the Royal Society A. – 2009. – Vol. 465. – P. 2407–2415.
2. Generalized Richards' equation to simulate water transport in unsaturated soils / Y. Pachepsky [et al.] // Journal of Hydrology. – 2003. – Vol. 272. – P. 3–13.
3. A hydro-thermo-mechanical multiphase model for long-term water absorption into air-entrained concrete / D. Eriksson [et al.] // Transport in Porous Media. – 2019. – Vol. 127. – P. 113–141.