

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СРЕДНЕВЕКОВОЙ КРАСНОЛОЩЕНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСА УСТАНОВОК МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ.

Абрамов Д.В., Данилов О.В., Прокошев В.Г., Хорьков К.С.

ВВЕДЕНИЕ

С определенного этапа развития цивилизации керамика становится неизменным спутником человека. Наиболее массовым типом керамических изделий является посуда. К какому бы классу керамики не относилось изделие (глиняное обожженное, фаянсовое или фарфоровое), в основе его изготовления лежит материал – глина. Благодаря ярко выраженному отклику на внешние воздействия глина является хорошим датировочным материалом. Физико-химические процессы, протекающие в керамике при ее изготовлении и на протяжении последующего жизненного цикла, техника и технология производства, состав исходного материала дают важную информацию для датирования археологического материала и анализа развития и взаимодействия исторических культур. Безусловно, наиболее интересны процессы, обеспечивающие возможность абсолютного датирования, например на основе метода термолюминесценции [1]. Но такие подходы достаточно сложны и недоступны не только в полевых условиях, но в большинстве лабораторий. Поэтому традиционные методы оптической и электронной микроскопии, а также спектроскопии, являются по-прежнему востребованными с точки зрения естественнонаучного обеспечения археологической науки. Они позволяют выявить особенности технологии производства изделия, а совокупность приемов изготовления посуды может быть хорошим датировочным материалом. Причем если основные методы или материалы уверенно дают достаточно большой временной интервал, то именно технологические нюансы помогут выделить локальный временной период и/или место изготовления предмета. Последний аспект тоже важен, так как позволяет выявить экономические связи между территориями. В результате дополнение или уточнение основных употребляемых методов результатами физического анализа позволит уточнить датировку. В данной работе представлены результаты исследования красной керамики методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования являлся фрагмент краснолощеного кувшина из культурного слоя города Владимира (Рис. 1). Данный тип глиняной посуды относится к периоду конца XIII – начала XVI веков и считается одной из основных групп русской керамики в XIV – XV веках [2]. Во Владимире такую посуду, как правило, относят к концу XV веку.

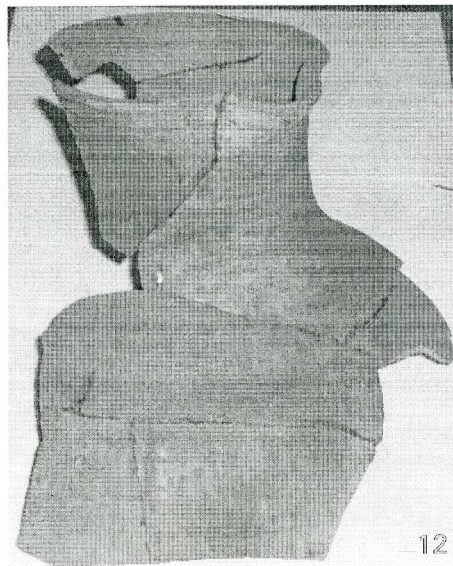


Рис. 1. Реконструированная часть краснолощеного кувшина, фрагмент которого был подвергнут исследованию.

На изломе черепка невооруженным глазом регистрируются пять характерных зон. Центральная зона имеет серо-коричневый цвет. По обе стороны от нее симметрично расположены сначала зоны красного цвета, а затем внешние зоны красно-коричневого цвета. Следует отметить, что граница между красным слоем и внешней зоной является четкой, а граница между ним и центральной зоной размыта. Общая красная составляющая окраса керамики, безусловно, определяется наличием оксида железа. Считается, что серый оттенок центральной зоны вызван остатками невыгоревшего углерода в результате понижения температуры к центру стенки изделия. Причинами более темного цвета внешних зон черепка принято считать высокую температуру и уплотнение материала в процессе формирования сосуда и лощения его поверхности. В случае исследуемой керамики это вызывает сомнение. Конечно, механическое воздействие на материал сосуда должно привести к его локальному уплотнению, но обработка однородного материала не должна привести к скачкообразному уменьшению его плотности. Аналогично, распределение температуры по сечению стенки сосуда не должно иметь резких перепадов.

Исследование фрагмента керамики осуществлялось при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D и системы спектроскопии комбинационного рассеяния комплекса «Зондовая НаноЛаборатория ИНТЕГРА Спектра LS». Для проведения исследований был вырезан образец из стенки сосуда. Общий вид сечения исследуемого образца приведен на Рис.2.

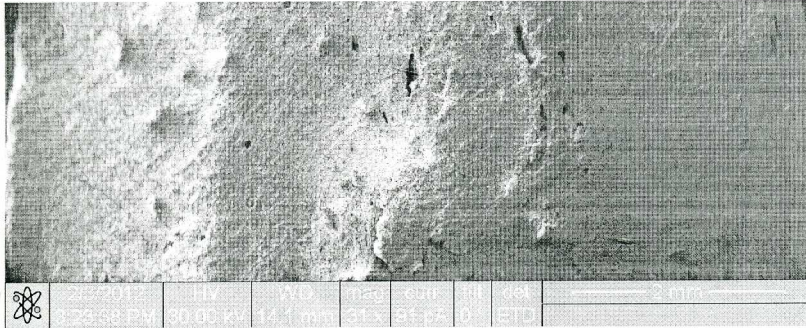


Рис. 2. Общий вид сечения исследуемого фрагмента.

С целью захвата полем исследования всего сечения черепка, его общий вид регистрировался с небольшим увеличением ($\times 31$). На изображении, полученном при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ изображении), уверенно выделяются пять структурно отличных друг от друга зон, аналогично результатам наблюдения, основанного на оптических свойствах материала сосуда. Прежде всего, слой на внутренней поверхности сосуда плотность толщиной около 0,7 мм (левый край изображения) и слой на его внешней поверхности толщиной около 2 мм (правый край изображения) практически лишены крупных кристаллических включений с характерными размерами 0,1 – 0,2 мм и пор, которых в значительном количестве присутствуют во внутренних зонах. Кроме того, выделяется более высокая плотность внешних слоев. Но последний факт требует исследований с большим увеличением. Результаты таких исследований с увеличением $\times 1000$ приведены на Рис. 3. Морфология слоев на внутренней и внешней поверхностях сосуда представлена на Рис. 3а и Рис. 3в соответственно. Как показали исследования, морфология внутренних зон черепка одинакова, несмотря на разницу в оптических характеристиках. Поэтому они представлены одним изображением (Рис. 3б). Сравнительный анализ показывает, что внутренние зоны сосуда в отличие от внешних содержат значительно большее количество крупных кристаллических включений (порядка 10 мкм). Кроме того, во внешних слоях отмечается заполнения пространство между кристаллитами стеклообразной массой (Рис. 3г).

— Выявленная стратиграфия материала по сечению черепка может иметь следующие причины. Как известно изделия из хорошо очищенной от посторонних включений глины

(так называемой жирной глины) при термической обработке сильно расположены к деформации из-за возникающих напряжений, вызванных неоднородным нагревом объема материала. Этот факт учитывался и при изготовлении древнерусской глиняной посуды. Использовалась глина с определенной концентрацией разрыхляющих включений, а иногда она специально отошалась добавлением песка, дресвы и других материалов. С другой стороны, использование жирной глины улучшает декоративные характеристики и уменьшает его водопроницаемость.

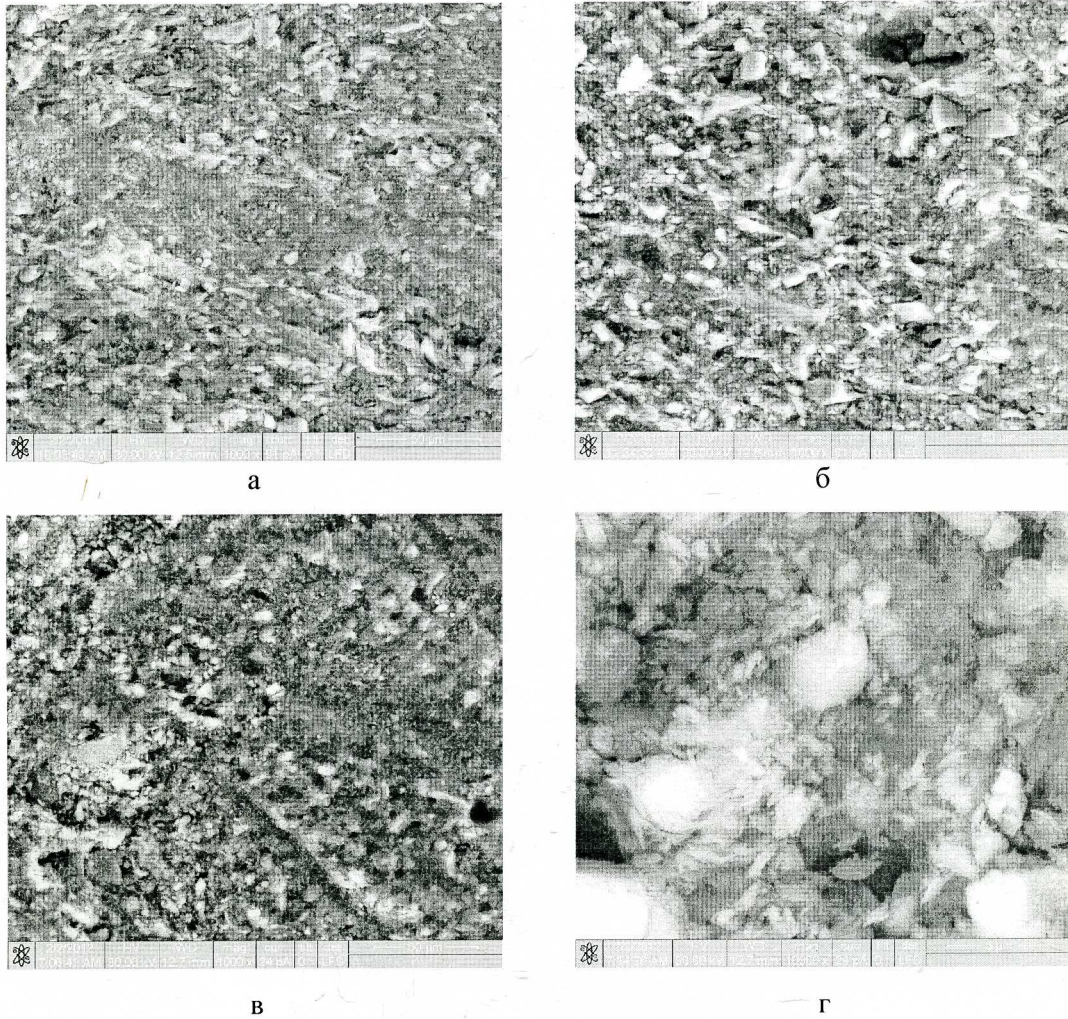


Рис. 3. РЭМ изображения характерных зон сечения черепка: а – слой на внутренней поверхности сосуда (увеличение $\times 1000$); б – поверхность внутренних зон черепка ($\times 1000$); в – слой на внешней поверхности сосуда (увеличение $\times 1000$); г – слой на внутренней поверхности сосуда (увеличение $\times 10000$).

Анализ полученных РЭМ изображений показал, что при изготовлении исследуемого сосуда был использован комбинированный подход. Основа сосуда формировалась из отошенной глины, которая затем подсушивалась до состояния, в котором невозможна произвольная деформация формы. Принципиально после соответствующего

обжига данная заготовка превратиться в готовое изделие. Но в случае исследуемого сосуда следующим этапом было покрытие заготовки слоем хорошо очищенной глины, вероятно по технологии, приближающейся к ангобированию. На внешней поверхности сосуда этот слой более толстый, так как предусматривает формирование орнамента, а на внутренней поверхности он тоньше, что объясняется, как только функциональным назначением уменьшение водопроницаемости, так трудностью нанесения. Присутствие во внешних слоях стеклообразной массы объясняется окончательным обжигом сосуда в горне, температура в котором может быть порядка 1200 °С [2, 3].

Микроскопические исследования структуры красной глины были дополнены анализом ее химического элементного состава. Для этого использовалась система рентгеновского энергодисперсионного анализа EDAX, входящая в состав растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D. Исследования химического состава производились в соответствии с выделенными выше зонами черепка. Для изучения выбирались области без крупных включений кварца или кремния. Результаты анализа показали идентичность состава глины во всех выделенных зонах сечения черепка (Рис. 4). Таким образом, материал, использованный на различных этапах производства посуды, отличается только особенностями механической подготовки.

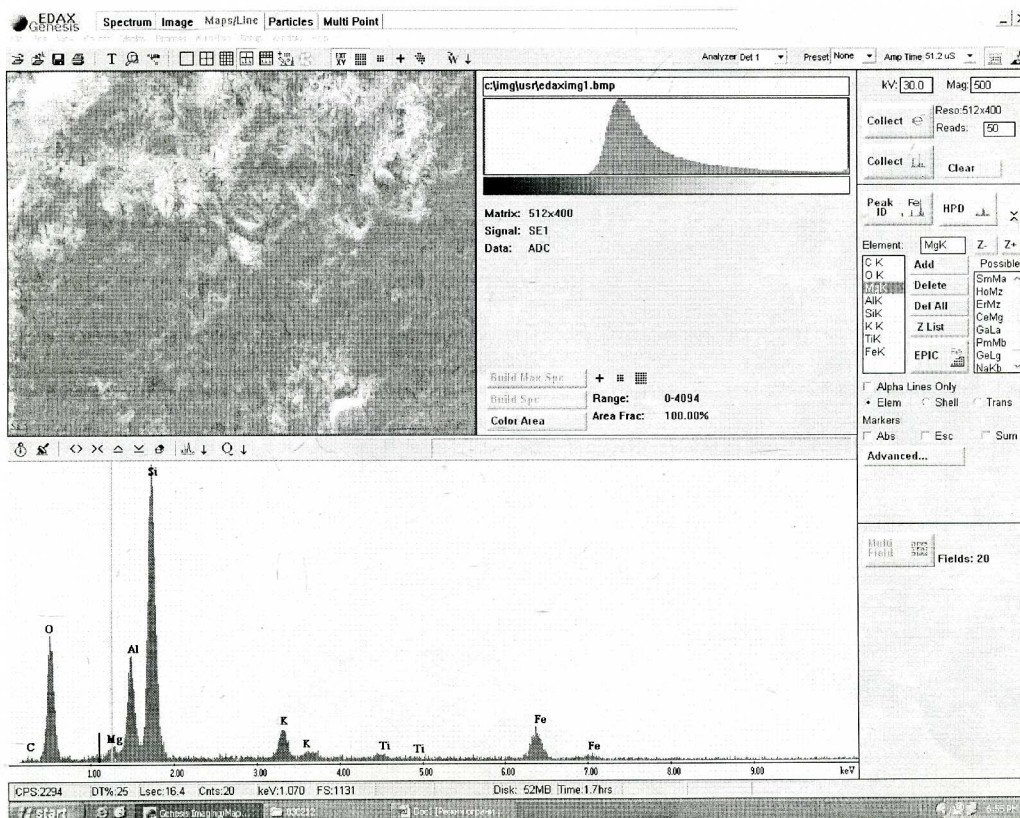


Рис. 4. Результаты элементного анализа поперечного сечения фрагмента керамики.

В составе глины ярко выделяются основные компоненты (Al_2O_3 и SiO_2), присутствуют оксиды железа и рутил TiO_2 , а также минеральные примеси, содержащие магний и калий. Следует отметить, что концентрация углерода пренебрежимо мала и одинакова по всему сечению черепка, включая центральную серо-коричневую зону. Это означает, что потемнение центральной зоны вызвано не остаточным углеродом, а образованием в ней значительной концентрации закиси железа FeO . Для образования закиси железа необходим восстановительный режим обжига, то есть атмосфера обедненная кислородом. Такие условия вполне могут быть обеспечены внутри объема сосуда. В других слоях содержания кислорода достаточно для преобладающего формирования оксида железа Fe_2O_3 , придающего керамике характерный красный цвет.

Химический анализ внешней поверхности черепка выявил присутствие дополнительных элементов Na, Cl, P и значительное количество С (Рис. 5). Аналогичный состав имеет и внутренняя поверхность стенки сосуда.

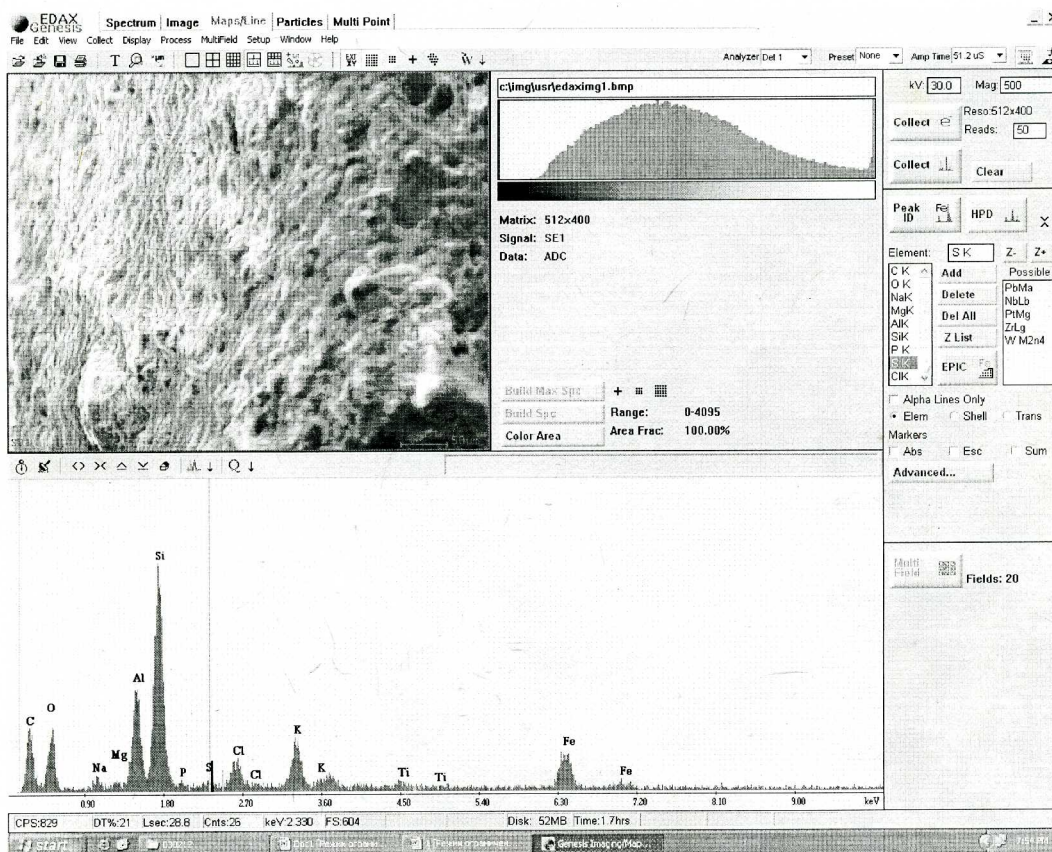


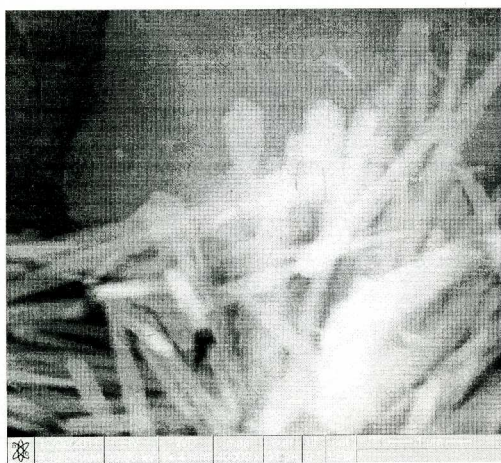
Рис. 5. Результаты элементного анализа внешней поверхности черепка.

Наиболее простым объяснением появлением данных элементов является их осаждение из почвы, в контакте с которой черепок пролежал несколько сотен лет. Однако химический анализ сечения стенки сосуда, подготовка которого заключалась только в промывке в воде, показал отсутствие натрия и хлора при наличии углерода и фосфора.

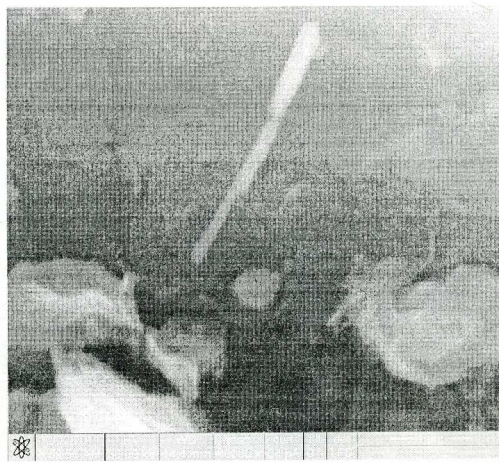
Таким образом, контакт с почвой объясняет только органическое загрязнение поверхности черепка, но не присутствие NaCl. Вероятно, одним из технологических приемов изготовления данного красноглиняного сосуда является дополнительная обработка раствором поваренной соли, например с целью увеличения плотности материала и эффективности лощения. Проникновение NaCl в объем материала отмечено на глубину, не превышающую 100 мкм. Вероятными приемами нанесения раствора поваренной соли на поверхность посуды могут быть опрыскивание, обмазка кистью или кратковременное окунание в жидкость. В пользу последнего приема выступает присутствие NaCl на внутренней поверхности сосуда. Размеры исследуемого изделия достаточно большие и его окунание в раствор поваренной соли требует использования значительного количества этого достаточно дорогого в средние века продукта. Реализация такого технологического приема изготовления глиняной посуды возможно в условиях профессионального и достаточно крупного гончарного производства.

Обжиг глиняных изделий в горнах при температуре около 1200 °С может привести к формированию муллита. Этот минерал со сложным и непостоянным составом (от $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) интересен в приложении к исследованию средневековой керамики тем, что под действием естественной радиации он постепенно разрушается. Однако этот процесс является обратимым. Отжиг при 1000 °С восстанавливает кристаллическую структуру муллита [4]. Таким образом, определив концентрации муллита в керамике до отжига и после него, можно оценить возраст изделия.

При исследовании образца при помощи растрового электронного микроскопа массового скопления муллита обнаружено не было. Однако отдельные кристаллы и группы кристаллов регистрировались (Рис. 6), причем на них просматриваются следы деградации.



а



б

Рис. 6. РЭМ изображения кристаллов муллита: а – группа кристаллов, б – отдельный кристалл.

Идентификации муллита в составе исследуемого материала препятствует не только сложный минеральный состав глины, но существование его в виде разных форм (призм, игольчатых кристаллов, чешуек, сноповидных агрегатов и др.). Поэтому в данном направлении более перспективно использование спектроскопии комбинационного рассеяния.

Анализ фрагмента краснолощеной керамики был осуществлен при помощи системы спектроскопии комбинационного рассеяния комплекса «Зондовая НаноЛаборатория ИНТЕГРА Спектра LS». Исследования производились в пределах слоя примыкающего к внешней поверхности стенки сосуда, где вследствие наиболее высокой температуры формирование муллита наиболее вероятно. К сожалению, в научной литературе спектра комбинационного рассеяния муллита обнаружить не удалось. Поэтому для идентификации муллита на фоне других минеральных форм и соединений был получен спектр комбинационного рассеяния для его игольчатой модификации. Массовые скопления этой формы муллита были зарегистрированы при исследовании материала белоглиняной помадной банки XIX века (Рис. 7). По своей структуре эту керамику можно отнести к фаянсу. Общая матрица образована плавленными оксидами кремния и алюминия, в объеме которых сформировались кристаллы муллита. В порах стеклообразной массы кристаллы муллита выходят на поверхность.

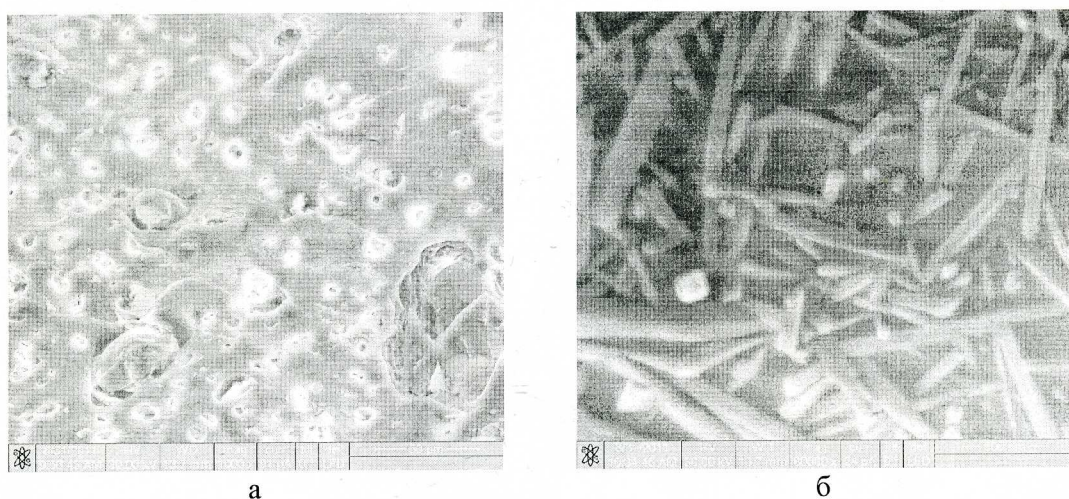


Рис. 7. РЭМ изображения поверхности скола белоглиняной помадной банки XIX века: а – стеклообразная матрица с порами; б – кристаллы муллита на поверхности поры.

Для фрагмента белоглиняной керамики были получены два характерных спектра комбинационного рассеяния (Рис. 8). На Рис. 8а представлен спектр стеклообразной массы. На нем присутствует пик 1090 см^{-1} . Подобные пики характерны для стекол [5, 6]. На Рис. 8б показан спектр кристаллов муллита. Данный спектр использовался для идентификации муллита в материале краснолощеной керамики.

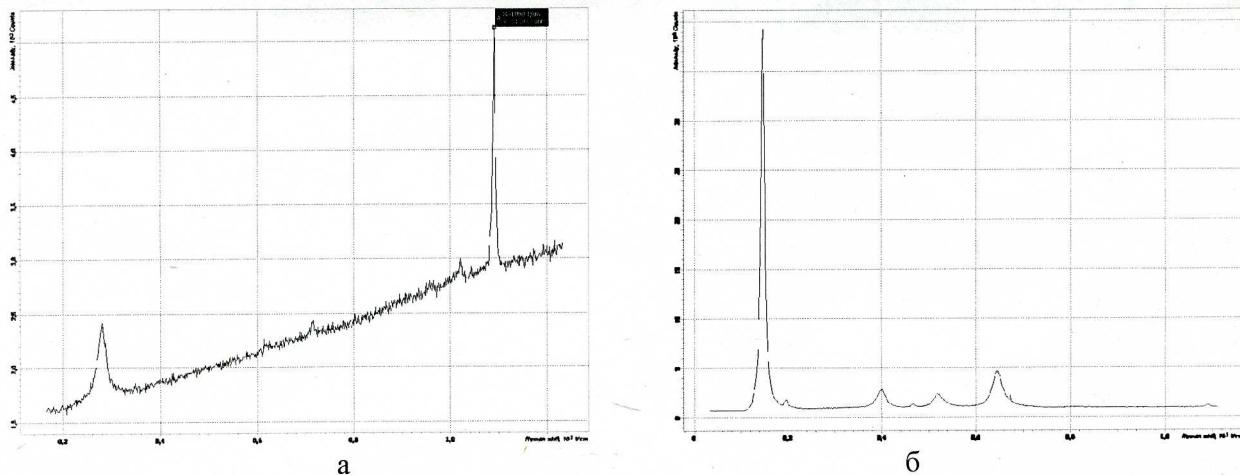


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния белоглиняной керамики: а – спектр стеклообразная матрицы; б – спектр кристаллов муллита.

При исследовании фрагмента краснолощеной керамики области со спектрами аналогичными представленному на Рис. 8б были обнаружены Рис. 9. В данном случае спектры менее гладкие, так как исследуемый материал имеет значительную дисперсность, а в кристаллах присутствуют дефекты. Наличие пика 290 см^{-1} можно объяснить тем, что в пределы пятна фокусировки зондирующего лазерного излучения попала составляющая материала керамики, отличная от муллита. Вероятно это участок стеклообразной массы, которая, как показано на Рис. 3г, заполняет пространство между кристаллитами и имеет соответствующий пик (Рис. 8а). Таким образом, можно констатировать, что в процессе обжига древнерусской посуды, подобной исследованному образцу, муллит образуется и может быть использован для датировки.

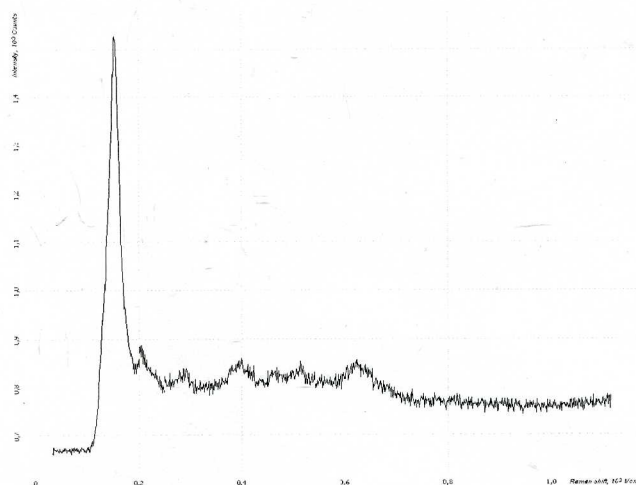


Рис. 9. Спектр комбинационного рассеяния области краснолощеной керамики, в которой присутствует муллит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные естественнонаучные исследования русского краснолощеного средневекового кувшина методами электронной микроскопии, энергодисперсного химического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния позволили выявить характерные особенности технологии ее изготовления и состава. Определено, что при изготовлении данного типа посуды был применен комбинированный подход, заключающийся в чередовании слоев жирной и отощенной глины с целью одновременного уменьшения водопроницаемости и влияния термодформаций. Проанализирован химический состав материала, из которого изготовлена исследуемая керамика. Выявлено, что перед обжигом поверхность изделия обрабатывалась раствором поваренной соли. Показаны возможности локальной спектроскопии комбинационного рассеяния по определению структурного состава материала керамики. Зарегистрирован муллит в составе материала глиняных изделий и рассмотрена возможность проведения на его основе исследований в направлении абсолютного датирования археологических объектов естественнонаучными методами

ЛИТЕРАТУРА

1. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. М.: Техносфера. – 2006. – 576 с. – ISBN 5-94836-037-7.
2. Розенфельдт Р.Л. Московское керамическое производство XII – XVIII вв. М.: Наука. – 1968. – 124 с.
3. Рыбаков Б.А. Ремесло Древней Руси. Л.: Издательство АН СССР. – 1958. – 784 с.
4. Справочник по электротехническим материалам. Т. 2. М.: Энергоатомиздат. – 1987. – 464 с.
5. Tournié A., Prinsloo L. C., Colomban Ph. Raman spectra database of glass beads excavated on Mapungubwe Hill and K2, two archaeological sites in south Africa. University of Pretoria, Pretoria, Republic of South Africa. 2010. http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/38/67/PDF/Raman_Database_Mapungubwe_beads_South_Africa.pdf.
6. Mysen B. O., Finger L. W., Virgo D., Seifert F. A. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. American Mineralogist. – 1982. – V. 67. – P. 686-695.