
СВОБОДНАЯ ТРИБУНА

УДК 903.05

DOI: 10.15372/KhUR20190116

Термогравиметрия в исследовании древней технической керамикиВ. И. МОЛОДИН¹, Л. Н. МЫЛЬНИКОВА¹, Н. В. ШТЕРЦЕР^{2,3}, И. А. ДУРАКОВ^{1,4}, В. А. ДРЕБУЦАК^{2,5}¹Институт археологии и этнографии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (Россия)

E-mail: Molodin@archaeology.ncs.ru; L.Mylnikova@yandex.ru

³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)⁴Новосибирский государственный педагогический университет, Новосибирск (Россия)⁵Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

(Поступила 24.09.18)

Аннотация

Исследована техническая керамика эпохи бронзы Барабинской лесостепи (III – начало II тыс. до н. э.). Методом термогравиметрии изучены образцы внутренних и внешних поверхностей литейных форм и тиглей. Установлено, что, независимо от местоположения на изделии, они имеют хорошее и очень хорошее качество обжига. Зафиксированы достоверные различия в потере массы между образцами внутренней и внешней поверхностей тиглей, что позволяет определять тип теплотехнического сооружения (открытое или закрытое), направление нагнетания воздуха на тигель (непосредственно на металл, т. е. нагнетание воздуха мехами производилось в емкость тигля или в бок изделия, на стенку), долговременность его использования. В литейной форме происходят другие процессы. При заливке металла в ней возникает большой градиент температуры: на поверхности соприкосновения с отливкой температура формы по величине приближается к температуре расплава. На внешней поверхности в этот момент она равна начальной температуре. Однако время температурного воздействия кратковременно и ограничено периодом застывания металла. Разница в потере массы между внутренней и внешней поверхностями может накапливаться только при длительном использовании формы и, таким образом, свидетельствовать о кратности применения изделия. При определении функционального различия технической керамики тигли и формы могут быть разведены на основе различий в потере массы внутренней и внешней поверхностей.

Результаты термического анализа добавляют существенные объективные данные в реконструкцию технологии древнего бронзолитейного производства в Евразии.

Ключевые слова: техническая археологическая керамика, термический анализ, потеря массы.**ВВЕДЕНИЕ**

Современный этап развития археологии во многом связан с мультидисциплинарным подходом к изучению памятников и артефактов. Значение аналитических методов в современной археологической науке трудно переоценить: об-

ласть их применения разнообразна и включает в себя практически все этапы исследования – от поиска археологических объектов до их камеральной обработки [1, 2]. Методы, применяемые сегодня в естественных науках, постепенно входят и в инструментарий исследователей древней керамики [3–5]. Кроме принципиально



Рис. 1. Техническая керамика. Целые экземпляры: 1 – льячка, вид сверху, сбоку и снизу; 2, 3 – тигли простые, вид сверху и сбоку соответственно; 4 – сложный тигель, виды сбоку, рабочая камера и вид сверху; 5, 6 – одностворчатые формы, вид сбоку, рабочая камера и вид сверху соответственно; 7 – двухстворчатая форма, вид на разъем и рабочую камеру, вид сбоку. 1–3, 5–7 – могильник Сопка-2; 4 – поселение Венгерово-2.

новой информации, которую невозможно получить археологическими (историческими) методами, получаемые результаты объективны, воспроизводимы и позволяют проводить всесторонние реконструкции изучаемых феноменов [6], в данном конкретном случае – бронзолитейного производства.

В работе публикуются результаты исследования технической керамики. Под термином

“техническая керамика” мы понимаем комплекс специального металлургического оборудования, включающий литейные формы, сопла, тигли, льячки, изготовленные из формовочных масс на основе глинистых материалов. Чаще всего техническую керамику археологи находят в обломках, что не позволяет реконструировать ее первоначальную форму и назначение. Находки целых или археологически целых ли-

тейных форм, тиглей и другого инструментария единичны (рис. 1). Опытным путем установлено, что визуально фиксируемые следы термического воздействия при незначительном количестве плавок после длительного пребывания в земле могут не сохраниться [7]. Часто у исследователей вызывает сомнения факт использования найденного изделия в производстве, а также вопрос, чем же является тот или иной предмет, – это брак, полуфабрикат или отслужившее изделие? Сложно также определить функциональное назначение фрагментов технической керамики. Трудности вызывает установление повторного (многократного) использования или употребление не по прямому назначению найденных при раскопках предметов. Например, в литейном производстве культур эпохи бронзы нередко применялись формы, изготовленные из фрагментов бытовой керамики [8]. Известны случаи использования в качестве тиглей столовой посуды [9, 10].

Исследователи Института археологии и этнографии СО РАН и Научно-образовательного центра “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии” Новосибирского государственного университета в рамках интеграционного проекта для исследования древней бытовой керамической посуды предложили комплекс методов, куда вошли петрография, рентгенофазовый анализ (РФА) и термогравиметрия (ТГ). Следует подчеркнуть, что подобное изучение произведено впервые в мировой практике.

Цель данной работы – исследование технической керамики двух видов – тиглей и литейных форм – методом ТГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тигель (см. рис. 1, образцы 2–4) – это специальная емкость, используемая для нагрева, обжига или плавления различных материалов. Вся конструкция этого сосуда подчинена вышеперечисленным задачам, вследствие чего он часто имеет утолщенные стенки и слив. Как показывают петрографические исследования, формовочные массы этих изделий выполнены из таких же запесоченных глин и суглинков, как и бытовая керамика, но добавками в них служили не только шамот (дробленые фрагменты керамики), встречаются фрагменты костей, дробленая порода (гранитоиды).

Литейной формой (см. рис. 1, образцы 5–7) называют специально изготовленный сосуд, предназначенный для получения отливки путем заполнения полости жидким металлом и выдер-

живанием его до полного затвердевания [11]. Как правило, кроме рабочей полости, форма имеет дополнительные, так называемые служебные полости: выпоры, прибыли, литниковые чаши, стояки, каналы-питатели и представляет собой сложную техническую конструкцию. Формовочные массы, по данным петрографии, представлены чаще всего композитными смесями.

По результатам изучения древних бытовых сосудов методом ТГ предложена методика подготовки проб древней керамики, проведения анализа и интерпретации результатов. Как альтернатива общепринятому подходу, ориентированному на оценку температуры обжига, предложен способ, при котором значение имеет сравнительный анализ сохранности глинистых компонентов в формовочных массах керамики для определения качества обжига сосудов [12–18]. Установлено, что потеря массы на внешней поверхности бытовой посуды всегда больше, чем на внутренней [19].

Специфика технической керамики заключается в ее функциональном назначении – это емкость для расплавленного металла. Эксперименты по термическим испытаниям технической керамики проведены по методике, отработанной для бытовой посуды.

Взяты один фрагмент (образец Т4) технической керамики из поселения одиновской культуры (начало – середина III тыс. до н. э.) и шесть фрагментов (Т1–Т3, Т5–Т7) кротовской культуры эпохи бронзы (середина III – начало II тыс. до н. э.) Барабинской лесостепи (рис. 2).

Изучение образцов проводилось на приборе одновременного термического анализа STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch в диапазоне температур от 30 до 850 °С со скоростью нагрева 20 °С /мин; использовались платиновые тигли в атмосфере аргона (40 мл/мин). Цена деления электронной шкалы весов 0.002 мг. Навеска образцов керамики составляла от 46.9 до 47.1 мг, приборная точность измерений потери массы была ±0.05 %.

Для проведения измерений образцы отделялись (откалывались) от внутренней и наружной поверхностей фрагментов технической керамики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образец Т1 (см. рис. 2, а) – литейная форма втульчатого орудия (поселение Абрамово-10). Потеря массы в результате дегидратации образца внутренней поверхности составила 2.71 %, наружной – 2.13 %. От фрагмента Т1 был взят



Рис. 2. Исследованные образцы с фотографиями участков петрографических шлифов.

еще один образец, соответствующий средней части стенки сосуда. Его потеря массы в результате дегидратации составила 2.51 % (табл. 1 и рис. 3, а). Различия в потере массы (0.58 %) превышают ошибку измерений, т. е. могут считаться достоверными и связанными с особенностью потери массы участком, от которого был отколот образец.

Потеря массы в области разложения гидроксидов составила для внутренней и наружной поверхностей 1.17 и 1.46 % соответственно, для средней части стенки – 1.29 %. Нужно отметить, что уменьшение потери массы при дегидратации (от наружной стенки к внутренней) сопровождается увеличением таковой при разложении гидроксильных групп.

Образец Т2 (см. рис. 2, б) – двухслойная литейная форма (поселение Абрамово-10). В области дегидратации для образца внутренней поверхности наблюдалась потеря массы 1.43 %, наружной – 1.26 % (см. табл. 1 и рис. 3, б). При нагревании потеря массы возрастает от наружной поверхности к внутренней, различие составляет 0.17 %.

В области разложения гидроксидов потери массы составили 0.63 и 0.62 %. Различие между значениями (0.01 %) лежит в пределах точности эксперимента, несмотря на достоверное различие в области дегидратации. В области разложения гидроксидов потери массы одинаковы. На рис. 3, б видно, что наклон кривых потери массы внутренней и наружной поверхностей в области 350–600 °С одинаковый.

Образец Т3 (см. рис. 2, в) – фрагмент литейной формы (Абрамово-10). Потеря массы при дегидратации внутренней поверхности составила 2.59 %, внешней – 2.29 % (см. табл. 1 и рис. 3, в). Различие в 0.3 % является достоверным. При этом увеличение потери массы происходит аналогично фрагменту Т2 – от внешней поверхности к внутренней.

В области разложения гидроксидов потеря массы внутренней поверхности составляет 1.06 %, внешней – 0.92 %. Аналогично области дегидратации происходит увеличение от внешней поверхности к внутренней (на 0.14 %).

Образец Т4 (см. рис. 2, г) – верхний край тигля (Тартас-1, конструкция 4, одиновская культура). В области дегидратации потеря массы для образца внутренней поверхности составила 0.83 %, внешней – 1.37 % (см. табл. 1 и рис. 3, г). Для этого фрагмента увеличение потери массы в области дегидратации также достоверно (различие 0.54 %) и происходит от внутренней поверхности к внешней аналогично фрагменту Т1.

В области разложения гидроксидов увеличение потери массы происходит аналогично обла-

ТАБЛИЦА 1

Потеря массы образцами технической керамики на интервалах температур, %

№ п/п	Шифр образца / место образца	Температура, °С			
		30–350	350–600	600–850	30–850
1	T1H ¹	2.71	1.17	0.58	4.4
2	T1C ²	2.51	1.29	0.71	4.51
3	T1B ³	2.13	1.46	0.75	4.34
4	T2H	1.26	0.62	0.26	2.14
5	T2B	1.43	0.63	0.27	2.33
6	T3H	2.29	0.92	0.42	3.63
7	T3B	2.59	1.06	0.43	4.08
8	T4H	1.37	0.88	0.42	2.67
9	T4B	0.83	0.40	0.18	1.41
10	T5H	0.79	0.48	0.18	1.45
11	T5B	3.97	0.89	0.39	5.25
12	T6H	1.05	0.54	0.20	1.79
13	T6B	0.9	0.42	0.15	1.47
14	T7H	1.07	0.74	0.24	2.05
15	T7B	4.72	1.05	0.94	6.71

Примечание. H¹, B³ – внешняя и внутренняя поверхности изделия, соответственно; C² – середина излома изделия.

сти дегидратации, т. е. от внутренней поверхности к внешней. Потеря массы внутренней поверхности составила 0.40 %, внешней – 0.88 %. Различие в 0.48 % достоверное.

Образец Т5 (см. рис. 2, д) – тигель с каплей металла в срезе (Абрамово-10). Потеря массы образца внутренней стенки в области дегидратации составила 3.97 %, внешней – 0.79 % (см. табл. 1 и рис. 3, д). Увеличение потери массы происходит от внешней стенки к внутренней, при этом различие в потере массы существенное – 3.18 %.

В области разложения гидроксидов потеря массы образца внутренней стенки составила 0.89 %, внешней – 0.48 %. Различие не столь значительное по сравнению с областью дегидратации, но достоверное – 0.41 %, увеличение потери массы от внешней к внутренней стенке аналогично области дегидратации.

Образец Т6 (см. рис. 2, е) – тигель, внешнее оболочковое кольцо, в сломе прослеживаются две налагающиеся ленты (Абрамово-10). Для образца внутренней поверхности в области дегидратации потеря массы составила 0.9 %, для наружной – 1.05 % (см. табл. 1 и рис. 3, е), различие в 0.15 % является достоверным.

Потеря массы в области разложения гидроксидов для образца внутренней поверхности составила 0.42 %, наружной – 0.54 %. Возрастание происходит от внутренней поверхности к наружной, как и в области дегидратации (различие – 0.12 %).

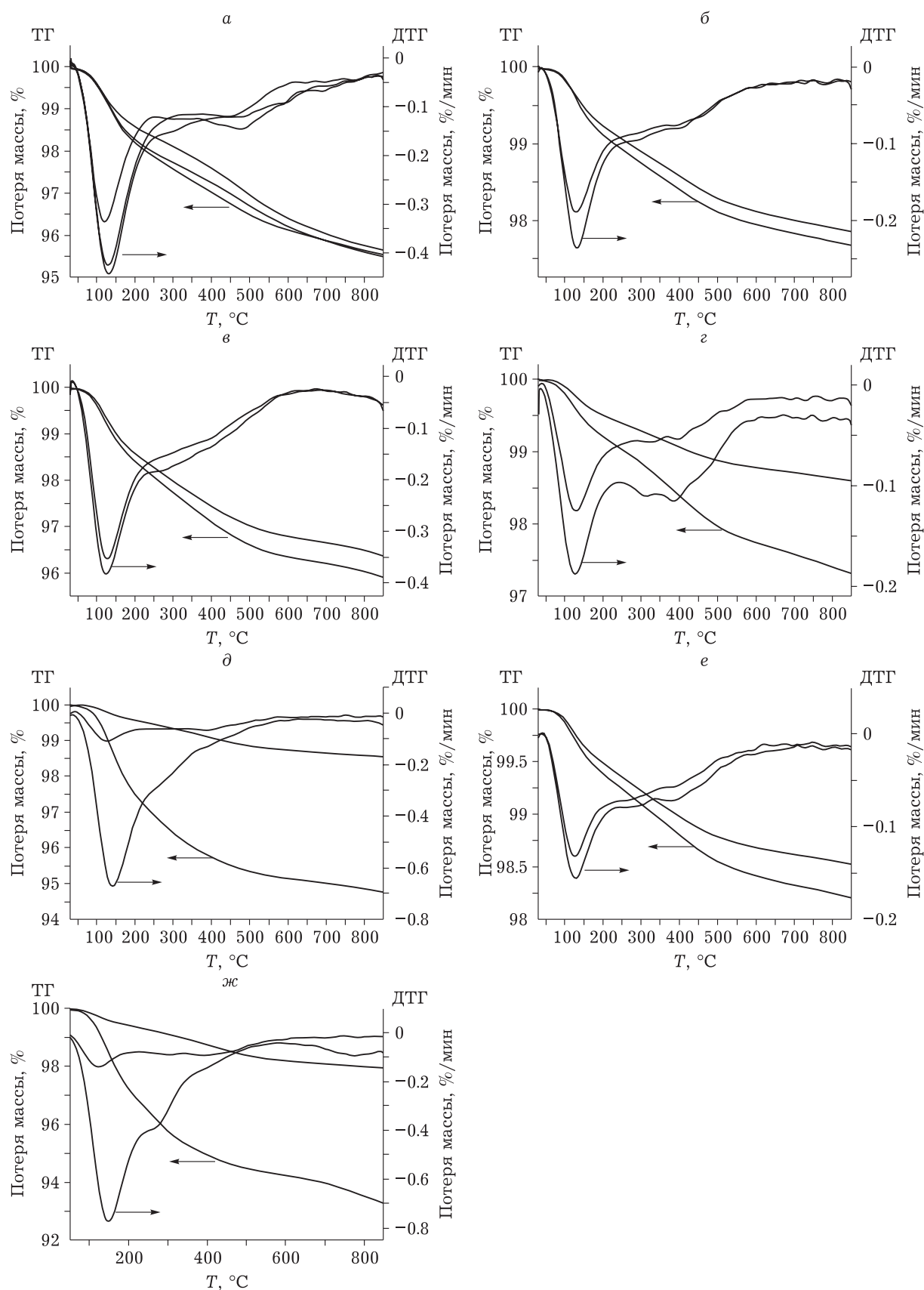


Рис. 3. ТГ – ДТГ – кривые фрагментов технической керамики: Т1 (а), Т2 (б), Т3 (в), Т4 (г), Т5 (д), Т6 (е), Т7 (ж).

Образец Т7 (см. рис. 2, ж) – тигель с мелкими каплями металла (Абрамово-10). В области дегидратации образца внутренней поверхности зафиксирована потеря массы в 4.72 %, наружной – 1.07 % (см. табл. 1 и рис. 3, ж). Различие составило 3.65 %, увеличение происходит от наружной поверхности к внутренней.

Потеря массы для образца внутренней поверхности в области дегидроксилирования составила 1.05 %, внешней – 0.74 %. Увеличение на 0.31 % происходит, как и для области дегидратации, от внешней поверхности к внутренней.

На рис. 4 показано, что все образцы, независимо от их местоположения на изделии, имеют хорошее и очень хорошее качество обжига. Если сравнивать схемы расположения точек образцов бытовой посуды и технической керамики, то подобное место занимают небольшое количество образцов керамики переходного времени от эпохи бронзы к раннему железному веку, а в основном – эпохи средневековья и русской посуды [20].

Отмечается особое расположение образцов Т5 и Т7. На их примере ярко проявляется большое различие в потере массы внутренней и внешней поверхностями тиглей. Оба образца являются фрагментами внутренних чашечек сложносоставных тиглей, имеющих внешнюю защитную оболочку (см. рис. 1, образец 4). В данных случаях можно предположить, что имело место направленное действие высокой температуры непосредственно на металл, т. е. нагнетание воздуха мехами производилось в емкость тигля. Образец Т6 (см. рис. 2, е) – также тигель, но представляет собой внешнее оболочковое кольцо – дополнительную деталь для придания объема стенке. Для обеих поверхностей отмечена небольшая потеря массы, но их качественный обжиг свидетельствует о неоднократном употреблении тигля. Очевидно, изделием, с направленным действием высокой температуры непосредственно на металл и неоднократно используемом в производстве, является образец Т4. Несмотря на его более раннюю хронологическую позицию (он представляет прототип кротовских сложных тиглей, см. рис. 1, образец 4), характер использования и применяемые технические сооружения не отличаются от сооружений кротовской культуры.

Положение точек образцов литейных форм лучше соотносится со схемами расположения точек образцов бытовой керамики. Они делятся на две группы. Образцы Т1 и Т3 хорошо обожжены. Расплавление меди происходит при температуре 1085 °С, поэтому для заливки ее в форму необходимо создать перегрев в 200–300 °С, что значительно превышает обычную температуру ко-

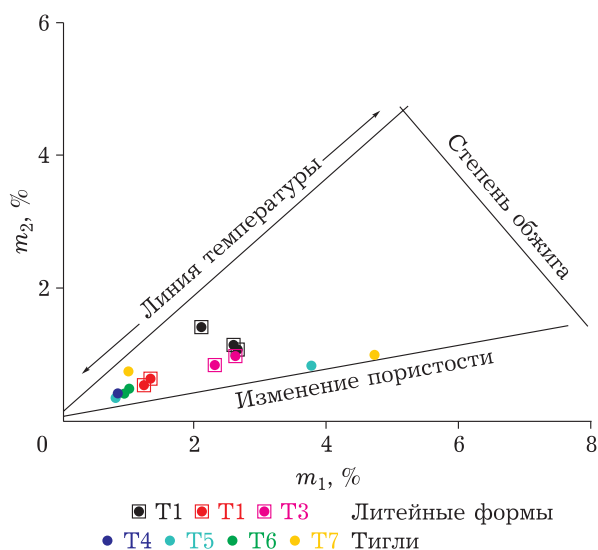


Рис. 4. Диаграмма потери массы образцов Т1–Т7. m_1 , m_2 – потеря массы при дегидратации и дегидроксилировании соответственно.

строгого обжига керамики. При заливке металла в керамической форме возникает большой градиент температуры: на поверхности соприкосновения с отливкой температура формы приближается к температуре расплава, а на внешней поверхности в этот момент она равна начальной [21]. Однако время температурного воздействия кратковременно и ограничено периодом застывания металла. Разница в потере массы между внутренней и внешней поверхностями может накапливаться только при длительном использовании формы и может свидетельствовать о кратности применения. В нашем случае образец Т2, очевидно, использовался минимальное количество раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Техническая керамика представляет собой особый вид изделий, связанных с бронзолитейным производством. Пока этой категории находок, особенно найденной во фрагментированном состоянии, внимания уделяется мало. При изучении формовочных масс технической керамики эпохи бронзы населения Барабы было установлено, что использовались специальные рецепты формовочных масс с огнеупорными добавками для формовки тиглей: кость, дробленая порода, песок (глинистые материалы составляют всего до 25 % площади шлифа) – в отличие от бытовой, где основной рецепт – смесь глины с шамотом (дробленые фрагменты сосудов).

Термический анализ позволил зафиксировать достоверные различия в потере массы внутрен-

ней и внешней поверхностями тиглей. Это позволит в некоторых случаях определять тип теплотехнического сооружения (открытое или закрытое: высокая температура создается во всем сооружении или только во внутренней части тигля); направление нагнетания воздуха на тигель (сверху непосредственно на металл или сбоку на стенку); долговременность использования тигля. В археологической практике многократность использования форм устанавливается на основе визуальных наблюдений за изменением цвета и состоянием рабочей камеры. Результаты термического анализа добавляют в эти выводы объективные данные, фиксируя разницу в потере массы различными участками поверхности изучаемого объекта. Кроме этого, предоставляется возможность установить по обломку технической керамики первоначальное функциональное назначение артефакта: тигель или форма.

Примечательно, что по результатам термического анализа можно определить отличие бытовой керамики от технической. Это позволит в дальнейшем представлять объективные доказательства использования фрагментов бытовой керамики как форм для отливки несложных мелких предметов.

Все полученные выводы, с одной стороны, являются объективными и воспроизводимыми, с другой – их невозможно получить другими методами, во всяком случае археологически. В качестве дальнейших перспектив можно рассматривать изучение технической керамики других, более поздних эпох с последующей корреляцией полученных данных.

Работа В. И. Молодина, Л. Н. Мыльниковой, И. А. Дуракова проведена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-09-00406).

Работа В. А. Дребушцака проводилась при финансовой поддержке госзадания 0330-2016-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Деревянко А. П., Молодин В. И., Шуньков М. В. Междисциплинарные исследования Института археологии и этнографии Сибирского отделения РАН за последнее десятилетие // РА. 2005. № 2. С. 5–19.
- 2 Конькова Л. В. Аналитические методы в исследовании древнего ремесла // Древние ремесленники Приуралья. М.: УИИЯЛ УрО РАН, 2001. С. 44–53.
- 3 Современные подходы к изучению древней керамики в археологии: сб. ст. Междунар. симпоз. Москва, 2015. 336 с.
- 4 Традиции и инновации в изучении древнейшей керамики: сб. ст. Междунар. науч. конф. СПб, 2016. 256 с.
- 5 Молодин В. И., Мыльникова Л. Н. Традиционные и новейшие методы исследования древней керамики (теория и практика) // Фундаментальная наука и технологии – перспективные разработки: матер. III Междунар. науч.-практ. конф. North Charleston, USA, 2014. Т. 2. С. 30–40.
- 6 Пилипенко А. С., Молодин В. И. Палеогенетический анализ в археологических исследованиях // Вестн. ВОГиС. 2010. Т. 14, № 2. С. 280–311.
- 7 Coghlan H. H. Notes on the Prehistoric Metallurgy of Copper and Bronze in the Old World. Oxford: Univ. Press, 1951. 131 p.
- 8 Молодин В. И., Дураков И. А., Мыльникова Л. Н., Нестерова М. С. // Вестн. НГУ. Серия: История, филология. 2012. Т. 11, № 5. С. 104–119.
- 9 Молодин В. И., Парцингер Г., Кривоногов С. К., Казанский А. Ю., Чемякина М. А., Матасова Г. Г., Василевский А. Н., Овчаренко А. С., Гришин А. Е., Ермакова Н. В., Дергачева М. И., Феденева И. Н., Некрасова О. А., Мыльникова Л. Н., Дураков И. А., Кобелева Л. С., Зубова А. В., Чикишева Т. А., Поздняков Д. В., Пилипенко А. С., Ромашенко А. Г., Куликов И. В. Чича – городище переходного от бронзы к железу времени в Барабинской лесостепи. Т. 3. Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии, 2009. 248 с.
- 10 Пряхин А. Д. Мосоловское поселение металлургов-литейщиков эпохи поздней бронзы: Кн. 2. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1996. 176 с.
- 11 Рыжиков А. А. Технологические основы литейного производства. М.: Машгиз, 1962. 527 с.
- 12 Drebushchak V. A., Mylnikova L. N., Drebushchak T. N., Boldyrev V. V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. Vol. 82, No. 3. P. 617–626.
- 13 Дребушак В. А., Дребушак Т. Н., Молодин В. И., Мыльникова Л. Н., Болдырев В. В., Деревянко Е. И. // Актуальные проблемы археологии, истории и культуры. 2005. Т. 1. С. 101–111.
- 14 Дребушак В. А., Мыльникова Л. Н., Дребушак Т. Н. Комплексное исследование древней керамики: некоторые вопросы методики интерпретации результатов // Annual Review in Cultural Heritage Studies. 2006. Vol. 39. P. 316–350.
- 15 Drebushchak V. A., Mylnikova L. N., Molodin V. I. Thermogravimetric Investigation of Ancient Ceramics. Metrological Analysis of Sampling // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. Vol. 90, No. 1. P. 73–79.
- 16 Drebushchak V. A., Mylnikova L. N., Drebushchak T. N. The Mass-Loss Diagram for the Ancient Ceramics // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. Vol. 104, No. 2. P. 459–466.
- 17 Дребушак В. А., Мыльникова Л. Н., Дребушак Т. Н. // Археология, этнография и антропология Евразии. 2010. № 4 (44). С. 60–75.
- 18 Drebushchak V. A., Mylnikova L. N., Drebushchak T. N. Thermoanalytical Investigations of Ancient Ceramics: Review on Theory and Practice // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. Vol. 133, No 1. P. 135–176.
- 19 Дребушак В. А., Мыльникова Л. Н., Дребушак Т. А. Физико-химическое исследование керамики (на примере изделий переходного времени от бронзового к железному веку). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 98 с.
- 20 Мыльникова Л. Н. Термический метод в определении качества обжига керамики из памятников Барабинской лесостепи: неолит — переходное время от эпохи бронзы к раннему железному веку // Теория и практика археологических исследований. 2017. № 4 (20). С. 67–81.
- 21 Вейник А. И. Термодинамика литейной формы. М.: Машиностроение, 1968. 332 с.