

09

Определение температуры карбонизации древесины при исследовании археологических артефактов методом спектроскопии комбинационного рассеяния

© Д.В. Абрамов,¹ О.В. Данилов,² Д.С. Китков,¹ К.С. Хорьков,¹ А.С. Черников,¹ С.М. Аракелян¹

¹ Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых,
600000 Владимир, Россия

² Государственный центр по сохранению, использованию и реставрации объектов культуры и культурного наследия,
600000 Владимир, Россия
e-mail: awraam@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 3 декабря 2023 г.

Принято к публикации 25 декабря 2023 г.

Исследование температуры пиролиза органических материалов на стадии карбонизации проведено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Анализ осуществлен на основании отношения амплитуд характерных *D*- и *G*-полос аморфного углерода. Исследования произведены в приложении к апробации данного метода для объективного анализа археологического материала. Полученные значения температуры карбонизации органических включений в керамических фрагментах позволили определить костровой режим обжига, который характерен для технологии изготовления лепной средневековой глиняной посуды. Исследование угля из остатков деревянных древнерусских оборонительных сооружений выявило температуру их карбонизации, соответствующую режиму тления, что указывает на то, что они были полностью закрыты грунтом в момент пожара.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, аморфный углерод, уголь, температура карбонизации.

DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57084.244-23

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света в настоящее время является эффективным и востребованным инструментом научного исследования. Отражая структурные особенности материала, связанные с его природой и физическими свойствами и чувствительные к внешним воздействиям, она находит практически неограниченное приложение в различных областях науки и техники [1]. Активно используется КР и при изучении углеродных материалов [2–4].

Когда речь идет о спектральном анализе археологических артефактов и произведений искусства, то обычно рассматриваются результаты исследований древних металлических изделий, в большинстве случаев из меди и бронзы (см., например, [5,6]). Спектроскопия КР существенно расширила возможности изучения изделий из глин, стекла и разных минералов [7–12]. Однако деревянные объекты практически не исследовались. В лучшем случае речь шла о произведениях искусства [13].

В этом аспекте именно исследование углеродосодержащих компонент, формы распространения которых в природе многообразны, представляет наибольший интерес, поскольку углеродные соединения и их трансформация как в органических, так и в неорганических соединениях позволяет судить о различных процессах, про-

исходящих с объектами как из-за естественных причин, так и из-за искусственных, например, при термической обработке, горении и обугливания.

В приложении к исследованию археологических объектов следует отметить, что аморфный углерод непременно присутствует в культурном слое, являясь естественным результатом использования огня, овладение которым стало одним из основополагающих моментов развития человека. Как следствие, исследование антропогенного угля дает важную информацию как для датирования археологического материала, так и для изучения технологий производства предметов или условий их трансформации. В приложении к исследованию технологии изготовления керамической посуды информация о структурном составе углеродных включений в формочной массе может быть использована для определения температуры обжига [14,15]. Указанные включения образуются в результате карбонизации органических веществ, которые присутствуют в исходном глиняном сырье [16], а также могут быть добавлены в процессе производства.

Обжиг средневековой керамической посуды осуществлялся при температурах от 500 до 1200°C. Этому диапазону соответствует первая стадия пиролиза твердотельного сырья — карбонизация, на которой после-

довательно происходят реакции разрушения неароматических молекул, возникновения ароматических молекул с боковыми цепями и формирования полициклических ароматических систем [17]. При этом происходит появление кристаллитов, состоящих из плоских углеродных слоев. Происходящие изменения в структуре материала возможно проследить на основании спектров КРС. При увеличении температуры карбонизации полоса с центром около 1350 см^{-1} (D -полоса), отражающая разупорядоченность структуры, претерпевает значительные изменения. При этом так называемая графитовая полоса (G -полоса) с центром около 1580 см^{-1} сохраняется и усиливается. Таким образом, отношение амплитуд указанных полос H_D/H_G становится индикатором температуры обработки углеродосодержащего сырья. Предложенный подход был успешно апробирован его авторами на европейском археологическом материале [14]. В отечественной практике известен пример его использования при анализе карельской средневековой керамики [18]. В настоящей работе представлены результаты использования спектроскопии КР для определения температурного режима карбонизации органики при анализе археологических материалов из раскопок в г. Владимире.

1. Оборудование и материалы

Спектры КР от исследованных образцов были получены с помощью зондовой нанолаборатории ИНТЕГРА Спектра (ЗНЛ ИНТЕГРА Спектра, НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). В качестве зондирующего пучка использовалось линейно поляризованное излучение твердотельного лазера LM473 с длиной волны 473 нм . Лазерное излучение мощностью 2 мВт фокусировалось на поверхности образцов объективом Mitutoyo MPlan Apo 100 с числовой апертурой 0.7 в пятно диаметром $0.4\text{ }\mu\text{м}$. Исследования структуры образцов углей для подтверждения видовой принадлежности исходной древесины осуществлялись с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D при ускоряющем напряжении 30 кВ .

Исследование степени карбонизации органических материалов производилось в двух направлениях. В первых, были получены и проанализированы спектры КР формовочной массы фрагментов глиняной посуды из коллекции, собранной на объекте археологического наследия „Поселение Поганое (Поганец) I“, относящемся к (XI–XII вв.). Памятник находится в лесопарковой зоне города Владимир на правом берегу р.Клязьма. Данная территория в археологическом аспекте практически не исследована. Археологический материал, обнаруженный при изучении памятника, представлен исключительно фрагментами керамической посуды, изготовленной из красножгущейся глины. Грубое исполнение посуды позволило на основании экспертной оценки отнести ее к классу лепной и сделать предположение о принадлежности местному коренному финно-угорскому населению [19]. Однако для подтверждения

типизации и периодизации керамического материала важным фактором являются объективные данные о технологии обжига. Считается, что лепная глиняная посуда XI–XII вв. подвергалась термической обработке костровым методом, при котором обеспечивается температура $700\text{--}800^\circ\text{C}$ [20]. Целью спектроскопических экспериментов являлось определение теплового режима обработки исследуемых фрагментов керамики для объективного подтверждения или корректировки их экспертной оценки.

Второе направление исследований связано с анализом степени карбонизации углей из остатков сгоревших древнерусских деревянных конструкций, обнаруженных при археологических раскопках оборонительного вала г.Владимира на территории дома № 32 по современной улице Ильича. На момент археологических работ указанные остатки находились в толще вальной насыпи. Определение температуры карбонизации древесины позволит сделать вывод о том, были ли бревна срубов конструкций во время пожара полностью окружены грунтом, или они возвышались над его свободной поверхностью.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Керамические изделия

Формовочная масса средневековой глиняной посуды содержит многочисленные достаточно крупные кристаллические включения: зерна кварца, кальцит, слюды и др. При попадании в пятно зондирующего лазерного излучения все они могут внести в спектр КР ярко выраженные пики, ненесущие полезной для проводимого исследования информации. Поэтому при анализе фрагментов керамики выбирались области с их гарантированным отсутствием. На всех полученных спектрах присутствуют характерные для аморфного углерода достаточно широкие полосы с центрами около 1350 и 1580 см^{-1} . Характерные рамановские спектры, полученные при помощи ЗНЛ ИНТЕГРА Спектра, представлены на рис. 1. Они отражают результаты анализа двух слоев в структуре исследованных черепков: светлого и темного. Первый соответствует окислительному режиму обжига. Он прилегает к внешней поверхности сосуда и занимает от 50 до 80% толщины его стенки. Второй сформировался в условиях восстановительной атмосферы. Очевидно, обжиг керамики производился без обеспечения принудительной аэрации. В результате внутри сосудов создавалась область с низким содержанием кислорода, что привело к возникновению в формовочной массе оксида железа FeO , черный цвет которого обусловил темный оттенок указанного слоя. Спектры КР темного (рис. 1, кривая 1) и светлого (рис. 1, кривая 2) слоев в диапазоне $800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ качественно одинаковы.

Высоты H_D и H_G определялись для максимумов в D - и G -полосах соответственно. В серии измерений, проведенной для образцов средневековой керамики, средние значения отношения H_D/H_G составило 0.62 для темного

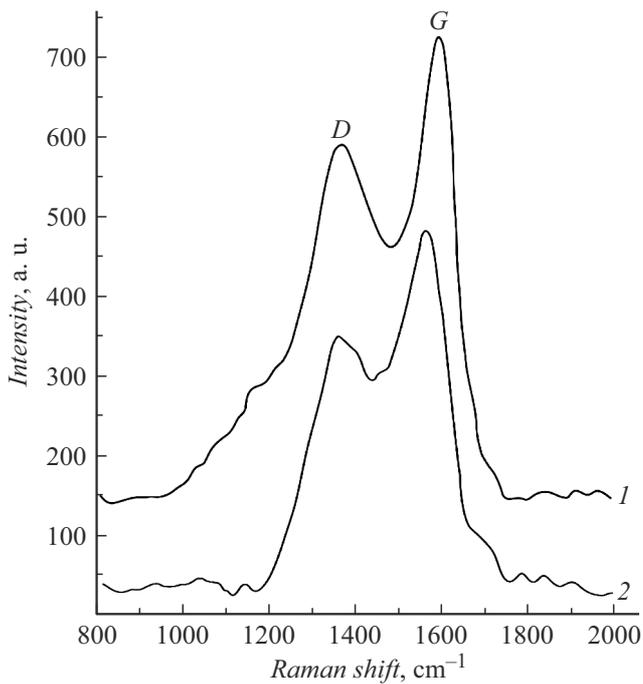


Рис. 1. Характерные спектры КР керамического теста: 1 — темный слой, 2 — светлый слой.

слоя и 0.65 для светлого. Полученные отношения амплитуд D - и G -полос были использованы для оценки температуры обжига исследованной керамики. При этом было выявлено значительное расхождение результатов расчета на основании предложенного в работе [14] общего уравнения и определения по приведенному там же градуировочному графику. Причем последние соответствуют принятым температурам обжига лепной средневековой керамики. Вероятно, в работе [14] присутствует некоторая неточность в описании аналитической модели палеотермометра (авторское название метода). Вследствие этого была осуществлена аппроксимация приведенных в ней данных (градуировочного графика) методом наименьших квадратов с использованием возможностей программного пакета MATLAB и получено следующее общее уравнение $T = f(H_D/H_G)$:

$$T = 7679x^4 + 390x^3 - 22926x^2 + 21619x - 5092, \quad (1)$$

где $x = H_D/H_G$.

Определенные на основании (1) температуры карбонизации составили $730 \pm 20^\circ\text{C}$ и $750 \pm 20^\circ\text{C}$ для темного и светлого слоев соответственно. Ожидаемые найденные величины имеют близкие значения с некоторым уменьшением внутрь термообрабатываемого сосуда. Определенные температуры соответствуют практике кострового обжига, используемой в XI–XII вв. как древнерусскими, так и финно-угорскими поселенцами при изготовлении лепной глиняной посуды.

2.2. Деревянные конструкции

Рамановский анализ условий карбонизации древесины древнерусских конструкций, остатки которых были обнаружены в составе оборонительного вала, производился с учетом использования дубовых бревен при их сооружении [21]. Данное положение подтверждается микроскопическим исследованием выбранных из археологического материала углей, выполненным с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (рис. 2). В каждом годовом кольце дубовой древесины присутствуют характерные широкие сосуды, резко переходящие в узкие. Данная структура хорошо просматривается в поперечном срезе, сохраняется в угле и была выявлена как в археологических образцах (рис 2, а), так и в углях, полученных в результате контрольного выжигания из древесины дуба черешчатого (обыкновенного), произрастающего на правом берегу р.Клязьма в черте города Владимир (рис. 2, б).

В качестве справочного значения максимальной температуры пламенного горения дубовой древесины, как правило, используют 900°C [22]. Температура в печах и тем более в горнах значительно выше за счет радиационных эффектов и принудительной подачи кислорода. Но для условий естественного (открытого) горения следует ориентироваться на указанное значение.

Характерный спектр КР исследованных углей из остатков древнерусских конструкций представлен на рис. 3, где очевидно просматривается значительная разница в амплитудах D - и G -полос. Среднее значение отношения H_D/H_G для данной серии исследованных образцов составило 0.5. Это соответствует температуре карбонизации $510 \pm 20^\circ\text{C}$. Определенная для исследованных углей температура значительно ниже принятой в качестве справочной для открытого горения дубовой древесины. Таким образом, они очевидно сформировались в результате активного тления бревен. Такая ситуация возможна для деревянных конструкций, окруженных грунтом, на поверхности которого имел место сильный пожар. Кроме того, на спектре КР присутствует заметный пик с центром около 1740 cm^{-1} , указывающий на значительное содержание в угле веществ с карбонильными группами (кетонов, альдегидов и др.). Такие соединения должны были улетучиться при высокой температуре открытого горения, но могут частично сохраняться при постепенном тлении.

Для сравнительной оценки температуры карбонизации древесины в условиях открытого горения было произведено контрольное выжигание углей костровым методом из дубовых и березовых образцов. Дуб являлся не только материалом для ответственных деревянных конструкций древнерусских сооружений, но и высококачественным дровяным топливом. Береза как источник дров, также была широко востребована благодаря широкому распространению в средней полосе России и достаточно хорошим теплотворным свойствам. Характерные спектры

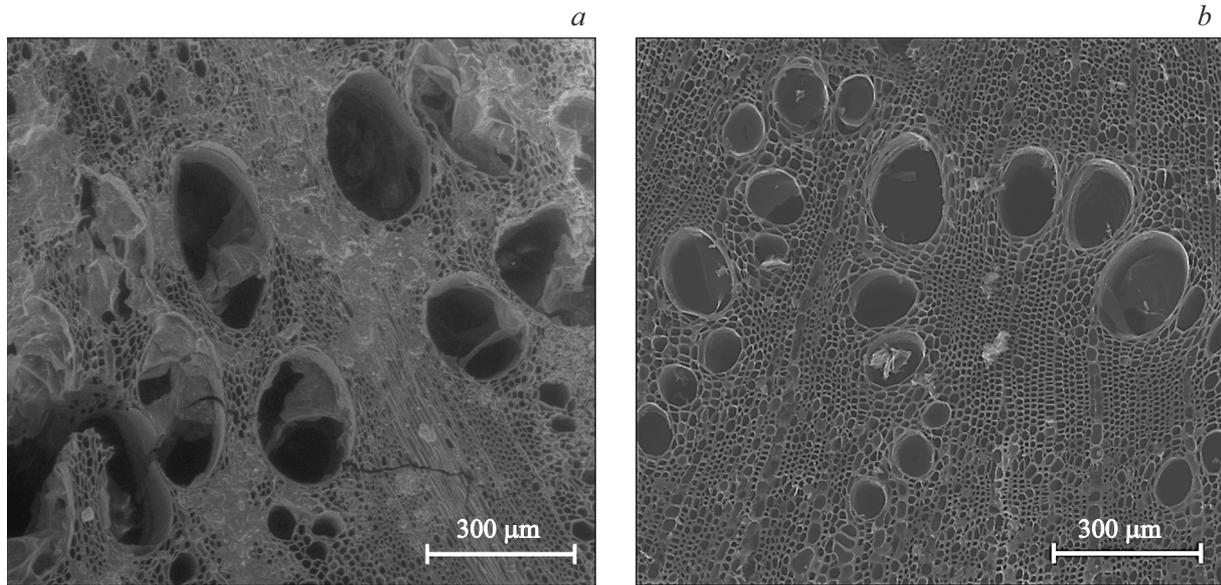


Рис. 2. Структура углей: *a* — археологический образец, *b* — контрольный образец.

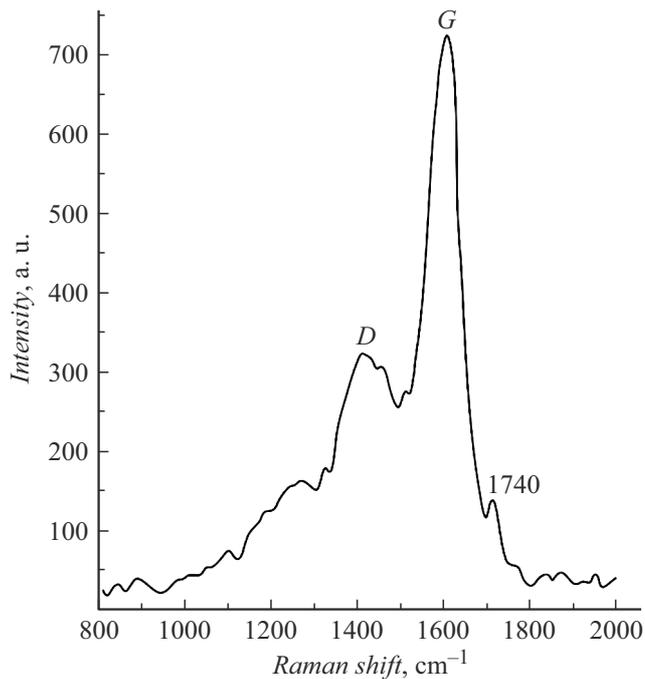


Рис. 3. Спектр КР дубового угля, из остатков деревянных конструкций.

КР, полученные при исследовании контрольных дубовых и березовых углей представлены на рис. 4.

Для контрольных образцов дубовых углей (рис. 4, кривая 1) среднее значение отношения H_D/H_G составило 0.63. Определенная на основании уравнения (1) температура карбонизации составила $740 \pm 20^\circ\text{C}$. Полученная температура меньше указанной, но выше справочной величины. Это расхождение, по-видимому, вызвано

тем, что в последнем случае измерялась максимальная яркостная температура, определяемая свечением наиболее горячей частью пламени. Тем не менее, очевидно, что температура карбонизации дубовой древесины при открытом горении значительно больше, чем значение, определенное для образцов углей из остатков деревянной конструкции.

Кроме того, на спектрах комбинационного рассеяния контрольных образцов полоса карбонильных соединений с центром около 1740 cm^{-1} имеет очень малую интенсивность. Она проявляется только в слабом перегибе на краю контура G-полосы. Это подтверждает положение о

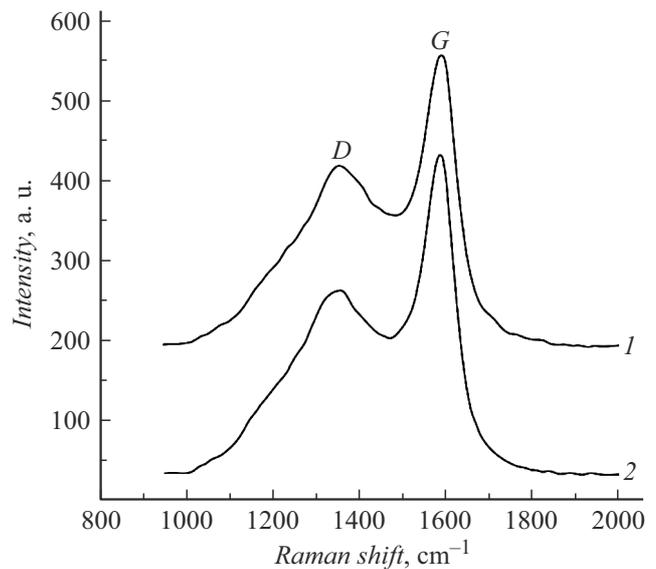


Рис. 4. Спектры КР контрольных образцов: 1 — дубового угля, 2 — березового угля.

почти полном улетучивании веществ с карбонильными группами из продуктов карбонизации древесины при открытом горении.

Для контрольных образцов березовых углей (рис. 4, кривая 2) среднее значение отношения H_D/H_G составило 0.59. Это соответствует температуре карбонизации $690 \pm 20^\circ\text{C}$. Справочное значение максимальной температуры пламенного горения березовой древесины — 816°C [22]. Рассчитанная на основании уравнения (1) температура также ниже справочной, как и для дубовых углей, что объясняется аналогичными причинами. Причем отношения определенных при помощи палетермометра температур к максимальным справочным сравнимы в обоих случаях. В рамановских спектрах контрольных образцов березовых углей полоса карбонильных соединений практически не просматривается, что объясняется как их хорошей летучестью, так и меньшим изначальным содержанием в данной породе древесины по сравнению с дубовой.

Заключение

Исследование карбонизированной органики из археологических материалов с использованием спектроскопии КР показало потенциал данного подхода для подтверждения или уточнения результатов их интерпретации. Анализ рамановских спектров органических включений в образцах средневековой керамики позволил оценить температуру их карбонизации и, следовательно, условия обжига сосудов. Определенная температура лежит в диапазоне $730\text{--}750 \pm 20^\circ\text{C}$. Это соответствует костровому режиму обжига глиняной посуды. Следует отметить, что температура карбонизации, определенная для контрольных образцов дубового угля, полученных в условиях открытого горения, равна $740 \pm 20^\circ\text{C}$ и также принадлежит вышеуказанному диапазону. Таким образом, объективно подтвержденный костровой метод обжига сосудов совместно с очевидно грубым (лепным) их исполнением указывает на принадлежность археологического памятника „Поселение Поганое (Поганец) Г“, как места нахождения исследованных фрагментов керамики, к категории поселений местного коренного финно-угорского (наиболее вероятно — мерянского) населения.

Анализ спектра КР углей из остатков деревянных конструкций, обнаруженных при археологическом исследовании оборонительного вала, выявил температуру карбонизации древесины на уровне $510 \pm 20^\circ\text{C}$. Это исключает открытое горение дубовых бревен, входящих в их состав, и указывает на карбонизацию в режиме тления. Такой процесс мог происходить только при окружении деревянных конструкций минеральным грунтом в момент уничтожения их пожаром. Внутреннее заполнение срубов грунтом или камнями использовалось при строительстве таких элементов древнерусских оборонительных сооружений, как городни [23]. Следовательно,

условия реализации режима тления обеспечивались для стены между соседними городнями или внешней стены их системы, закрытой земляной насыпью.

Финансирование работы

Статья подготовлена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-79-10348 (<https://rscf.ru/project/22-79-10348/>). Исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение № 075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Rostron, S. Gaber, D. Gaber. Intern. J. Eng. Tech. Res., **6** (1), 50 (2016).
- [2] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud. Coatings, **7**, 153 (2017). DOI: 10.3390/coatings7100153
- [3] Z. Li, L. Deng, I.A. Kinloch, R.J. Young. Progr. Mater. Sci., **135**, 101089 (2023). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089
- [4] D.B. Schuepfer, F. Badaczewski, J.M. Guerra-Castro, D.M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, P.J. Klar. Carbon, **161**, 359 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.12.094
- [5] M. Milazzo. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **213**, 683 (2004). DOI: 10.1016/S0168-583X(03)01686-0
- [6] *Radiation in Art and Archeometry*, ed. by D.C. Creagh, D.A. Bradley (Elsevier, Amsterdam, 2000)
- [7] Ph. Colomban, V. Milande, L. Le Bihan. J. Raman Spectr., **35**, 527 (2004). DOI: 10.1002/jrs.1163
- [8] Ph. Colomban. Arts., **2**, 77 (2013). DOI: 10.3390/arts2030077
- [9] L. Medeghini, P.P. Lottici, C. De Vito, S. Mignardi, D. Bersani. J. Raman Spectr., **45**, 1244 (2014). DOI: 10.1002/jrs.4583
- [10] Ph. Colomban, A. Tournié, M.C. Caggiani, C. Paris. J. Raman Spectr., **43**, 1975 (2012). DOI: 10.1002/jrs.4101
- [11] G.D. Smith, R.G.D. Clark. J. Archaeological Sci., **31**, 1137 (2004). DOI: 10.1016/j.jas.2004.02.008
- [12] Д.В. Абрамов, О.В. Данилов. Археология Владимиро-Суздальской земли, **11**, 161 (2021). DOI: 10.25681/IARAS.2021.978-5-94375-365-7.162-173
- [13] *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, ed. by H.G.M. Edwards, J.M. Chalmers (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005)
- [14] D. Deldicque, J.-N. Rouzaud, B. Velde. Carbon, **102**, 319 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.042
- [15] D. Deldicque, J.-N. Rouzaud, S. Vandeveld, M.A. Medina-Alcaide, C. Ferrier, C. Perrenoud, J.-P. Pozzi, M. Cabanis. Comptes Rendus. Géoscience — Sciences de la Planète, **355**, 1 (2023). DOI: 10.5802/crgeos.18
- [16] А.И. Августиник. *Керамика* (Стройиздат, Л., 1975)

- [17] В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков, Н.Н. Шипков. *Искусственный графит* (Металлургия, М., 1986)
- [18] S.Y. Chazhengina, I.M. Summanen, S.A. Svetov. *J. Raman Spectr.*, **51** (9), 1894 (2019). DOI: 10.1002/jrs.5674
- [19] О.В. Данилов, Д.В. Абрамов, Н.М. Захарова. В сб.: *Археологические открытия. 2019 г.*, под ред. Н.В. Лопатина (Институт археологии РАН, М., 2021), с. 128.
- [20] V. Velde, I. Druic. *Archaeological Ceramic Materials* (Springer, Berlin, 1999)
- [21] В.Ю. Коваль. *Археологические вести*, **30**, 263 (2020). DOI: 10.31600/1817-6976-2020-30-263-276
- [22] *Дровяное отопление. Жаропроизводительность, температура горения дерева (дров)*. Инженерный справочник. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/GuidePhysicsHeatAndTemperature/ComnustionEnergy/WoodWetDryCombustion/>
- [23] В.Ю. Коваль. *Военно-исторический журнал*, **4**, 77 (2021).