

*М.Н. Ветрова<sup>1,2</sup>, М.А. Кулькова<sup>2</sup>, М.Т. Кашуба<sup>3</sup>*

*M.N. Vetrova, M.A. Kulkova, M.T. Kashuba*

*<sup>1</sup>СПбГУ, г. Санкт-Петербург, m.vetrova@spbu.ru*

*<sup>2</sup>РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург*

*<sup>3</sup>ИИМК РАН, г. Санкт-Петербург*

## **Источники сырья и реконструкция технологии изготовления керамики из поселений ранних кочевников бассейна Днестра (Северо-Западное Причерноморье)**

### **Sources of raw materials and reconstruction of ceramic manufacturing technology from the settlements of the early nomads of the Dniester Basin (the North-Western Black Sea Region)**

Реконструкция условий изготовления керамики путем создания экспериментальных изделий из глин с известным минеральным составом и разными условиями обжига позволяет подтвердить выводы об условиях изготовления керамики, сделанные на исторических образцах. Изучение керамики комплексом естественно-научных методов, по сравнению с классическими археологическими методами, дает более глубокое понимание технологии производства керамики, рецептуры производства формовочной массы, а также установления источников глинистого материала для изготовления керамики. Отобраны образцы глинистых пород вблизи поселений Среднего Поднестровья – Сахарна Маре, Глинжень II, Шолдэнешть. Из глин в лаборатории были приготовлены пасты и изготовлена экспериментальная керамика, отожжённая при разных температурах. Сравнение минералого-физических характеристик керамики из поселений и экспериментальной керамики позволило сопоставить технологические особенности изготовления керамики.

Reconstruction of the conditions for the manufacture of ceramics, by creating experimental ceramics with a known mineral composition and different firing conditions, allows us to confirm the conclusions about the conditions for the manufacture of ceramics made on historical samples. The study of ceramics by a complex of natural science methods, in comparison with classical archaeological methods, provides a deeper understanding of the technology of ceramics production, the recipe for the production of molding mass, as well as the identification of sources of clay material for the manufacture of ceramics. Samples of clayey rocks were taken near the settlements of the Middle Dniester region - Saharna Mare, Glinzhen II, Soldanesht. Pastes were prepared from clays in the laboratory, and experimental ceramics were made and fired at different temperatures. Comparison of the mineralogical and physical characteristics of pottery from the settlements and experimental pottery made it possible to compare the technological features of pottery production.

В период с X по VIII вв. до н.э. произошли глобальные изменения в укладе жизни степных племен Северного Причерноморья, земледелие было вытеснено скотоводством и кочевым образом жизни. Одним из показателей таких перемен быта являются изменения в гончарном производстве. Сосуды так называемых «фракийских» (сахарнинских) групп из погребений ранних кочевников, по сравнению с местной синхронной поселенческой керамикой, характеризуются высоким качеством, тонкостью стенок, полированной поверхностью, иногда украшены инкрустацией белой пастой. Появление этого типа керамики является маркером ранних гальштатских культур [Кайзер и др., 2017].

Носители гальштатских культур мигрировали из Среднего и Нижнего Дуная в восточную лесостепную зону Черноморского региона. До сих пор не решен вопрос о путях проникновения «фракийской» керамики в степь Северного Причерноморья. Керамика в этом случае является уникальным и наиболее информативным материалом для

решения подобных вопросов. Важной задачей является исследование гончарных технологий и определение источников глинистого сырья для изготовления керамики.

Были исследованы образцы керамики, относящиеся к этому периоду из поселений Среднего Поднестровья (Глинжень II, Сахарна – культура Козия Сахарна (X–IX вв. до н.э.), Шолдэнешть – культура Басарабь-Шолдэнешть (VIII – нач. VII вв. до н.э.)) [Kulkova et al., 2021]. Керамика этих культурных традиций характеризуется качественной полировкой черного или серо-черного цвета, стенки сосудов украшены каннелюрами и/или геометрической резьбой с белым (редко с красным) орнаментом и инкрустация пастой.

В ходе исследования выявлены отличия в керамических технологиях между более ранними культурными традициями Козия-Сахарна и более поздними культурными традициями Басарабь-Шолдэнешть. Наличие измельченных карбонатов в рецептуре формовочной массы является более ранним хронологическим маркером (конец бронзового – начало раннего железного веков), тогда как керамика с добавками шамота и песка указывает на период VIII – нач. VII вв. до н.э.

Для изготовления экспериментальной керамики вблизи поселений были отобраны образцы глинистых пород из коренных лессовых и аллювиальных отложений среднего плейстоцена. В ходе исследования были изучены 5 образцов глинистых пород: № 1, 2 – Сахарна, № 7, 8 – Шолдэнешть и № 9 – Глинжень.

Для исследований были применены различные аналитические методы: петрографический, рентгенофазовый, дифракционный термogravиметрический, энергодисперсионный (РЦ «Геомодель», СПбГУ) и рентгенофлуоресцентный (РГПУ им А.И. Герцена) анализы и микротомографические исследования (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ).

Для детального рентгенографического (Co-K $\alpha$  radiation) изучения глинистых минералов была отобрана илистая фракция (<71 мкм) глинистых образцов. Полученные кривые от воздушно-сухих, насыщенных этиленгликолем и прокаленных в течение 4 ч при 550 °С ориентированных препаратов использовались для качественного анализа глинистых минералов (рис. 1).

Рентгенофазовый анализ глинистых пород показал, что слоистые минералы образцов глин представлены смешаннослойным минералом иллит-монтмориллонитового состава, каолинитом и хлоритом.

Иллит-монтмориллонит характеризуется основным базальным рефлексом 14 Å в районе углов 2 $\Theta$  (d=10.25). При насыщении пробы этиленгликолем базальные пики становятся 17–18 Å и, следовательно, смещаются в сторону меньших углов отражения 2 $\Theta$  (d=5.89).

Каолинит характеризуется базальными пиками в интервале 7.15–7.20 Å. При прокаливании образца фаза каолинита становится плохокристаллизованной и базальные рефлексы каолинита пропадают.

Фазовый анализ глин из разных месторождений показывает сходный минеральный состав. Кроме описанных выше минералов, присутствуют мусковит, альбит, микроклин, кварц и карбонаты (обр. № 7 и 9). К сожалению, из-за наличия смешаннослойных минералов, у авторов не было возможности рассчитать количественный анализ глин.

Для определения метода изготовления керамики в древности в лаборатории были приготовлены пасты из отобранных образцов глин для дальнейшего обжига. Для изготовления формовочной массы использовались следующие пропорции: 80 % глинистого материала и 20 % кварцевого песка размерностью 150–250 мкм. Состав песка был проверен методом рентгеновской дифракции. По минеральному составу песок на 98 % сложен кварцем с примесью хлорита, гематита, апатита.

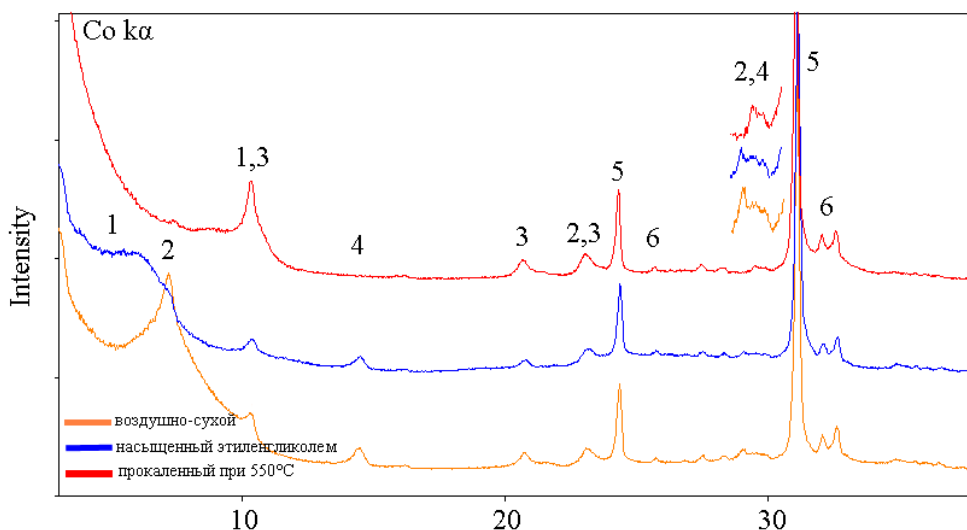


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ ориентированного препарата глинистой породы № 2, Сахарна. 1 – смешаннослойный иллит-монтмориллонитового состава, 2 – хлорит, 3 – мусковит, 4 – каолинит, 5 – кварц, 6 – альбит, микроклин.

Из полученных паст были сформированы цилиндры ( $d=1$  см и  $h=5$  см), впоследствии высушенные при  $20^\circ\text{C}$  с разной продолжительностью – 7 дней (длительная сушка) и 1 дня (быстрая сушка).

Из литературных источников [Юшкевич, Роговой, 1969] известно, что соотношение времени сушки и влагосодержания играет важную роль в изготовлении керамики. Поверхность изделия, как правило, высыхает раньше, чем его внутренняя часть. Это влечет за собой возможные деформации и усадку изделия снаружи. Из-за недостаточной сушки внутри и чрезмерной – снаружи, могут возникнуть сжимающие напряжения, вследствие которых происходят пластические деформации и изгибается внешний край изделия, а в конечном итоге образуются внутренние трещины. Данный эксперимент был проделан с целью выявления зависимости времени сушки на трещиноватость готового материала.

Обжиг цилиндров, высушенных в течении 7 дней, производился при температурах от  $400$  до  $900^\circ\text{C}$  в окислительной атмосфере. Образцы № 1, 2 и 9, высушенные в течении 1 дня, были обожжены при  $700^\circ\text{C}$ .

Аксессуарная минерализация и возможные минеральные переходы в лабораторных образцах керамики изучались методом ЭДА в плоско-полированных шлифах (табл. 1). Во всех образцах, обожжённых при  $600^\circ\text{C}$ , появляется мусковит, что говорит о преобразовании смешаннослойных минералов; в образце глины из Сахарны (№ 2) наблюдается фазовый переход амфибол-пироксен при повышении температуры обжига; пироксен также наблюдался в образцах из поселения Шолдэнешть (№ 7), отоженных при  $600$  и  $700^\circ\text{C}$ . Аксессуарные минералы глинистых пород представлены рутилом, титанитом, ильменитом, цирконом и монацитом. Из редких минералов встречаются куприт (№ 1), халькопирит, алмадин, ксенотим (№ 7), мушистонит, стибнит и гроссуляр (№ 9).

## Минеральный состав экспериментальной керамики по данным ЭДА

Т°С - №	Место отбора	Главные	Второстепенные	Акцессорные
20-1	Сахарна	Sme, Qz	Kfs, Pl, Chl	Rt, Ilm, Zr-Hf, Mnz, Ap, Cpr
400-1		Sme, Qz	Kfs, Pl,	Rt, Zr - Hf, Amp
600-1		Sme, Qz	Kfs	Rt, Ilm, Amp
700-1		Sme, Qz	Kfs, Pl, Chl	Rt, Ilm
800-1		Sme, Qz	Kfs, Ms, Chl	Ilm, Tit, Zr Y-Hf
900-1		Sme, Qz	Kfs, Pl, Chl	Rt, Ilm
20-2	Сахарна	Sme, Qz	Kfs, Pl, Chl	Rt, Ilm, Zr-Hf, Mnz, Ap
400-2		Sme, Qz	Pl	Rt
600-2		Sme, Qz	Kfs, Chl	Rt, Ilm, Zr-Hf, Amp,
700-2		Sme, Qz	Kfs	Rt, Ilm, Zr-Y, Amp
800-2		Sme, Qz	Kfs, Chl	Rt, Ilm, Zr-Hf, Ap, Py
900-2		Sme, Qz	Kfs	Rt, Mz, FeO, Px
20-7	Шолданэштъ	Sme, Qz	Kfs, Chl	Rt, Ilm, Zr-Hf, Zr-U Ap, Ttn, Alm, Ccp, Xtm
400-7		Sme, Qz	Kfs, Ms	Ilm
600-7		Sme, Qz	Kfs, Pl, Ms, Chl	Ilm, Zr, Mnz, Zr, Cb, Px
800-7		Sme, Qz	Kfs, Ms, Chl	Zr-Hf, Mnz, Px
900-7		Sme, Qz	Kfs, Pl, Ms, Chl	Rt, Ilm, Amp, Ttn, Ap
20-8		Шолданэштъ	Sme, Qz	Kfs, Chl
400-8	Sme, Qz		Kfs	Rt, Ilm, Mnz, Cb
600-8	Sme, Qz		Mus, Chl	Rt, Ilm, Cb
800-8	Sme, Qz		Kfs, Pl, Ms, Chl	Rt, Ilm, Zr-Hf, Ttn
900-8	Sme, Qz		Kfs, Pl, Ms, Chl	Ilm, Amf, Mnz, Cb, FeO
20-9	Глинжень		Sme, Qz	Kfs, Pl, Chl
400-9		Sme, Qz	Kfs, Pl	Ap
600-9		Sme, Qz	Kfs, Pl, Ms, Chl	Ap, Zr Hf, Amp, Cb, Ky
700-9		Sme, Qz	Kfs, Pl, Ms, Chl	Zr -Hf, FeO, Amp
800-9		Sme, Qz	Kfs, Pl, Ms, Chl	Ilm, Ap

*Примечание:* аббревиатуры породообразующих минералов даны по [Whitney, Evans, 2010]; Mush – мушистонит, FeO – оксиды/гидроксиды железа.

Морфологические и микроструктурные изменения были количественно оценены при проведении исследований пористости методом микротомографии. Она позволяет определить общую пористость (закрытую и открытую) в пределах от 5 до 80 мкм. Также был проведен порометрический анализ, учитывающий поры мелких размеров и, следовательно, позволяющий оценить общий объем пор. Открытая пористость относится к порам, которые сообщаются с внешней стороной материала, а закрытая – к изолированным порам внутри материала; сумма обоих дает общую пористость. Как сообщается в литературе [Cultrone et al., 2004; Velraj et al., 2009], пористость керамических материалов может быть связана с минеральным составом используемого сырья, механическими свойствами и технологией изготовления.

В таблице 2 рассчитаны значения открытой, закрытой и общей пористостей для каждого образца, обожженного в различных температурных условиях.

## Процентное содержание пор в образцах экспериментальной керамики

Температура, °С	Образец, №	Пористость, %		
		Закрытая	Открытая	Общая
20	1 (Сахарна)	0.07	20.81	20.88
	2 (Сахарна)	0.54	9.92	10.42
	7 (Шолдэнешть)	1.44	5.43	6.87
	9 (Глинжень)	0.24	15.27	15.51
400	1 (Сахарна)	0.67	10.00	10.67
	2 (Сахарна)	2.44	4.70	7.14
	7 (Шолдэнешть)	1.75	5.58	7.33
	9 (Глинжень)	1.98	4.47	6.45
600	1 (Сахарна)	0.18	12.43	12.61
	2 (Сахарна)	0.22	12.66	12.88
	7 (Шолдэнешть)	0.10	13.31	13.41
	9 (Глинжень)	0.30	12.51	12.81
800	1 (Сахарна)	0.03	24.94	24.97
	2 (Сахарна)	0.08	19.74	19.84
	7 (Шолдэнешть)	0.09	16.00	16.09
	9 (Глинжень)	0.21	16.84	17.05
900	1 (Сахарна)	0.08	19.82	19.90
	2 (Сахарна)	0.99	9.16	10.15
	7 (Шолдэнешть)	0.70	10.43	11.13
	9 (Глинжень)	0.24	14.14	14.34

Во всех образцах, отожженных при 400 °С, наблюдается рост общей открытой пористости, измеренной поромером, и закрытой пористости. Открытая пористость, измеренная при помощи микротомографии, в свою очередь, понижается. Это связано с потерей адсорбционной воды при обжиге.

Для температурных пределов 400–600 °С характерно исчезновение конституционно связанной воды, выгорание органических компонент и переход  $\alpha$ - $\beta$  кварца. Потеря воды хорошо коррелирует с общей открытой пористостью, полученной методом поромерии. Рост открытой макропористости можно сопоставить как с потерей воды, так и с выгоранием органического вещества. Закрытая пористость в данном температурном диапазоне уменьшается.

При 800 °С наблюдается скачок открытой пористости, связанный с декарбонизацией образцов.

Температура обжига 900 °С характеризуется понижением открытой пористости. Такое изменение пористостей может быть связано с температурным переходом каолина в муллит.

Режим обжига керамики и содержания минеральных фаз могут быть определены методом дифференциально-термического анализа. Во всех образцах температура 100–209 °С приурочена к выходу адсорбционной воды. Кривая этого диапазона согласуется

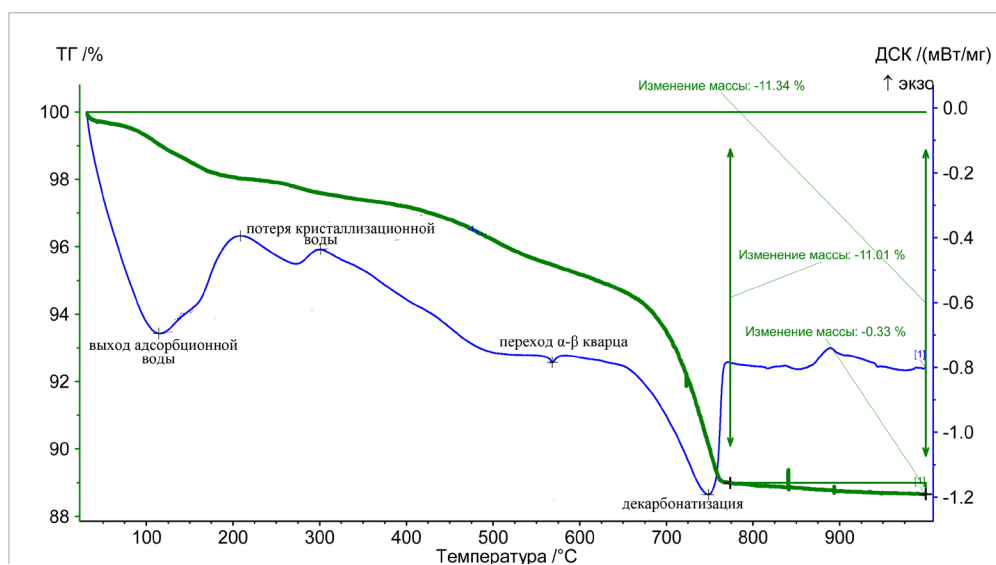


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ образца глины № 9 (Глинжень).

с литературными данными [Иванова и др., 1974] для слоистых минералов группы смектитов, монтмориллонита и нонтронита. Промежуток 300–500 °С показывает выход кристаллизационно-связанной воды, а также выгорание органического вещества. Во всех изученных образцах пик 570 °С приурочен к переходу α-β кварца. В образцах № 7, 9, 10 отчетливо видны резкие перепады кривых в интервале 750–800 °С и резкая потеря массы, что связано с разложением минералов группы карбонатов (рис. 2).

Образцы глин из поселения Сахарны выделяются низким количеством карбонатов, в отличие от глин, отобранных вблизи поселений Шолданэшт и Глинжень. Эти данные хорошо согласуются с петрографическим анализом керамики [Kulkova et al., 2021]. Карбонат в керамике из поселения Сахарна присутствует в виде отошителя, а в керамике из Глинжень и Шолдэнэшт также и в составе теста. Из результатов микротомографии и порометрического анализа можно сделать вывод о том, что минеральный состав и подбор индивидуальной технологии изготовления играет важную роль в создании керамики и оказывает непосредственное влияние на трещиноватость готового изделия. Закрытая пористость экспериментальной керамики, отождённой при 600 °С, уменьшается и согласуется с данными для керамики с этих поселений. По данным термогравиметрического анализа, температура обжига составляла 650–700 °С, т.к. в древней керамике сохранился карбонат, и проявляется резкая потеря массы в диапазоне температур 750–800 °С так же, как и в экспериментальной керамике.

*Исследования были проведены при поддержке гранта РФФ, проект №22-18-00065.*

## Литература

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розилова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. М.: Недра, 1974. 399 с.

*Кайзер Э., Гаврилюк Н.А., Кашуба М.Т., Кулькова М.А.* Сосуды «фракийской группы» из степных предскифских погребений в Северном Причерноморье: возможности изучения // Археология и древняя история Украины, 2017. Вып. 2 (23).

*Юшкевич М.О., Роговой М.И.* Технология керамики, 3-е изд. М.: Стройиздат, 1969, 350 с.

*Cultrone G., Sebastián E., Elert K., de la Torre M. J., Cazalla O., Rodríguez-Navarro C.* Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24(3). P. 547–564.

*Kulkova M.A., Kashuba M.T., Kulkov A.M., Vetrova M.N.* Pottery of Early Iron Age from the Glinjeni II-La Şant (North-Western Pontic Sea Region): composition, technology and raw material sources // Heritage. 2021. No 4. P. 2853–2875.

*Velraj G., Janaki K., Musthafa M., Palanivel R.* Spectroscopic and porosimetry studies to estimate the firing temperature of some archaeological pottery shreds from India // Appl. Clay Sci. 2009. Vol. 43(3–4). P. 303–307.

*Whitney D.L., Evans B.W.* Abbreviations for names of rock-forming minerals // American Mineralogist, 2010. Vol. 95, P. 185–187.