

ЧАСТЬ 5. МИНЕРАЛОГИЯ ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ

Е.В. Чернобахтова

E.V. Chernobakhtova

ООО «Столичное археологическое бюро», г. Москва,
elizaveta.chernobakhtova@gmail.com

Изменения химического состава древней керамики в процессе археологизации. Историографический обзор

Post-decomposition alterations in archaeological pottery: historiographic review

В обзоре на основе ряда статей представлена информация о том, какие аспекты важно учитывать при оценке влияния среды на керамический артефакт, какие изменения могут происходить в элементном и фазовом составе образца, а также как работать с этими обстоятельствами.

This review provides information on what aspects are important to take into account when assessing the influence of a burial conditions on a ceramic artifact, changes occurred in element and phase composition of a sample, and how to deal with these circumstances.

Керамика в процессе археологизации подвергается влиянию окружающей среды; это показано в ряде работ [Heimann, Maggetti, 1981; Maggetti, 1981, 1982; Freestone, Meeks, Middleton, 1985; Picon, 1991; De La Fuente, 2008; Bowen et al., 2011; Drolet, 2012; Golitko et al., 2012; Schneider, 2017].

Керамические артефакты зачастую сохраняют внешний вид, но при определении происхождения или температуры обжига физико-химическими методами могут возникать сложности, т.к. на микроуровне керамическое изделие испытывает влияние среды.

Исследователи при определении степени влияния среды предлагают учитывать несколько аспектов. Во-первых, экспериментально показано, что изделия из известковой и неизвестковой глин при одинаковых условиях обжига по-разному реагируют на почвенные условия [Schneider, 2017]. Во-вторых, то, как керамика будет реагировать со средой в процессе археологизации, во многом зависит от ее исходных характеристик – от исходного сырья и обжига до особенностей эксплуатации [Picon, 1991]. В-третьих, каждый сосуд может иметь части обожженные при разной температуре – даже в наиболее современных обжиговых устройствах (горны, печи) прошлого наблюдается такой эффект [Picon, 1991]. На фазовый и элементный состав керамики также влияют условия археологизации.

В случае, если черепок попадает во влажную среду, не полностью разрушенные минералы могут быть повторно гидроксильрованы [Maggetti, 1982]. Таким образом, в керамике, изначально обожженной при температуре разрушения глинистых минералов, можно наблюдать минералы, являющиеся маркерами низкотемпературного обжига. Решение этой дилеммы предложено Р.К. Bowen [2011]: нужно повторно обжечь черепки при 500–650 °С.

В результате термического воздействия первичный кальцит разлагается и образуется вторичный кальцит в составе новых соединений. Это явление затрудняет определение температуры обжига, т.к. при фазовом анализе первичный и вторичный кальцит не различимы. Поэтому следует также диагностировать кальцит на шлифах или сколах с помощью оптического микроскопа [Heimann, Maggetti, 1981].

Согласно экспериментальным данным, цеолит образуется при регидроксилировании или распаде геленита [Maggetti, 1981]. Образование наибольшего количества цеолита характерно для известковой керамики, обожженной при высоких температурах (от 800 °С), в которой наблюдаются и другие химические изменения.

Анализ элементного состава используется при определении происхождения, поэтому важно выявить какие изменения могут происходить в керамике. Такие явления связаны с процессами абсорбции и загрязнения. Эффекты абсорбции существуют для Ca, Sr, P, Ba, Fe, Mg, Na, Cs и связаны с наличием солей в почве [De La Fuente, 2008], эффекты загрязнения – для Cu, Zn, Pb, Ag и связаны с коррозией металлических предметов [Schneider, 2017]. Помимо эффектов абсорбции, в керамике наблюдаются эффекты выщелачивания. В первую очередь, это касается щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) элементов.

При статистической обработке данных элементного анализа при определении происхождения важно учитывать, что содержания Ca, Sr, P, Ba, Fe, Mg, Na, Cs в керамическом образце зачастую связано не с особенностями использованного исходного сырья, а с последствиями пребывания в почве или морской воде.

Рассмотрим подробнее эффекты абсорбции для следующих элементов: Ca, Sr, P, Ba, Fe, Mg, Na, Cs, и K.

Образование силикатов Ca и силикатов Ca+Al, а также рекарбонизация не влияют на количество Ca (если это не было сопряжено с выщелачиванием). Но если в почве содержится раствор бикарбоната Ca, то в трещинах и порах изделия могут кристаллизоваться кальцит и гипс. Различить первичные и вторичные отложения можно с помощью анализа пор: первичные располагаются в порах в форме ласточкиного хвоста, вторичные же располагаются в порах и трещинах извилистой формы [Freestone et al., 1985].

Содержание P выше 0.5 мас. %, как правило, указывает на его вторичное отложение из почвы, в редких случаях это может быть связано с содержимым сосуда. Поглощенный из внешней среды фосфор равномерно распределен по черепку, отдельные зерна или кристаллические фазы не были обнаружены [Collomb, Maggetti, 1996]. Фосфор может быть связан с использованием костей при изготовлении керамики. В таком случае он будет локализован, а его содержание будет коррелировать с содержанием Ca. Абсорбция P зачастую связана с другими химическими изменениями в керамическом изделии, а потому может быть использована как маркер изменений [Freestone et al., 1985]. В керамике с повышенным содержанием P также может наблюдаться повышенное содержание Sr. Этот эффект связывают с значительным присутствием Sr в почве [De La Fuente, 2008].

Высокое содержание Ba в керамике положительно коррелирует с содержаниями P [Schneider, 2017] и извести [De La Fuente, 2008]. M. Picon [1991] связывает загрязнение керамики Ba с наличием отложений барита вблизи археологических памятников, основным механизмом которых является выщелачивание и транспортировка через подземные воды. Марганец и железо относятся к элементам с высокой геохимической мобильностью, и их попадание в керамику, как правило, связано с попаданием из почвы [De La Fuente, 2008]. Отложения Fe можно наблюдать с помощью оптического микроскопа в шлифах или сколах. В образцах, находившихся в соленой (морской) воде, наблюдается пониженное содержание Ca и повышенное – Mg [Montana et al., 2015].

Образование цеолитов может привести к повышенному содержанию Na. Возможное содержание цеолитов проверяется с помощью фазового анализа на фрагментах с разной температурой обжига, но принадлежащих к однородной группе. Цезий наблюдается в керамике, обожженной при температуре до 700 °С и связан с поглощающей способностью неразрушившихся иллитов [Buxeda i Garrigós et al., 2001].

Керамические изделия, найденные в обжиговых устройствах в пепле, как правило, имеют повышенное содержание К [Schneider, 2017].

Как работать с керамическими изделиями в условиях, когда нет референтных групп (образцов из производственных центров), образцов почвы и без предварительных экспериментальных работ по симуляции погребения в почве, предлагает Г. Шнайдер [Schneider, 2017]. Во-первых, учитывать, что для ряда элементов, упомянутых ранее, существуют эффекты абсорбции, загрязнения и выщелачивания. Во-вторых, использовать комбинации методов: нейтронно-активационный анализ (NNA) в сочетании с рентгено-флуоресцентным с дисперсией по длине волны (WD-XRF) для анализа элементного состава, сочетание петрографии и рентгеноструктурного анализа (XRD) – для исследования фазового состава. В-третьих, учитывать, какая глина использовалась в качестве исходного сырья, известковая, в которой содержание кальцита таково, что влияет на термические реакции, или неизвестковая (все остальные глины). В-четвертых, отбирать пробу из центральной части образца или по меньшей мере удалять от 1 мм стенки. В-пятых, рассматривать фосфор как маркер изменений, так же как серу и хлор, которые как правило разрушаются при обжиге.

Литература

Bowen P.K., Ranck H.J., Scarlett T.J., Drelich J.W. Rehydration/rehydroxylation kinetics of reheated XIX-Century Davenport (Utah) ceramic // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. No. 94(8). P. 2585–2591.

Buxeda i Garrigós J., Kilikoglou V., Day P.M. Chemical and mineralogical alteration of ceramics from a Late Bronze Age Kiln at Kommos, Crete: the effect on the formation of a reference group // *Archaeometry*. 2001. No. 43. P. 349–371.

Collomb P., Maggetti M. Dissolution des phosphates présents dans les céramiques contaminées // *Revue d'Archéométrie*. 1996. No. 20. P. 69–75.

De La Fuente G.A. Post-depositional chemical alterations in archaeological ceramics: a critical review and implications for their conservation // *Boletín del Laboratorio de Petrología y Conservación Cerámica*. 2008. Vol. 1. Año 1. No 2. P. 21–37.

Drolet A. Characterization of the deterioration of low-fired ceramics in varying burial environments // Thesis MAoA. Los Angeles, 2012.

Freestone I.C., Meeks N.D., Middleton A.P. Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach // *Archaeometry*. 1985. No 27. P. 161–177.

Golitzko M., Dudgeon J.V., Neff H., Terrell J.E. Identification of post-depositional chemical alteration of ceramics from the North Coast of Papua New Guinea (Sanduan Province) by time-of-flight-laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (TOF-LA-ICP-MS) // *Archaeometry*. 2012. No 54. P. 80–100.

Heimann R.B., Maggetti M. Experiments on simulated burial of calcareous Terra Sigillata (mineralogical change). Preliminary results. In: Hughes H.J. (ed) *Scientific Studies in Ancient Ceramics*, British Museum Occasional Paper 19 (London), 1981. P. 163–177.

Maggetti M. Composition of Roman pottery from Lousonna (Switzerland). In: Hughes H.J. (ed) *Scientific Studies in Ancient Ceramics*, British Museum Occasional Paper, London, 1981. P. 33–49.

Maggetti M. Phase analysis and its significance for technology and origin. In: Olin J.S., Franklin J.D. (eds) *Archaeological ceramics* (Washington D.C.: Smithsonian Institution), 1982. P. 121–134.

Montana G., Randazzo L., Belfiore C.M., La Russa M.F., Ruffolo S.A., De Francesco A.M., Pezzino A., Punturo R., Di Stefano V. An original experimental approach to study the alteration and/or contamination of archaeological ceramics originated by seawater burial // *Periodico di Mineralogia*. 2014. No 83(1). P. 89–120.

Picon M. Quelques observations complémentaires sur les altérations de composition des céramiques au cours du temps: cas de quelques alcalins et alcalino-terreux // *Revue d'Archéométrie*. 1991. No 15. P. 117–122.

Schneider G. Mineralogical and chemical alteration. In: Alice M.W. Hunt (eds.) *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press. 2017.

В.И. Мухаметдинов¹, А.К. Бахшиева²

V.I. Mukhametdinov, A.K. Bakhshieva

¹Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, vadimufa4@gmail.com

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

Использование формовочных масс с примесью блестящей дресвы населением Южного Приуралья в позднем бронзовом веке

Shiny mineral temper in the Southern Pre-Urals Late Bronze Age ceramic

В работе приведен свод встреченных в Южном Приуралье памятников позднего бронзового века, где была выявлена керамика, содержащая в формовочной массе примесь дресвы из блестящих минералов и горных пород. Выделены два локальных региона, отличающихся путями проникновения данной технологической традиции.

The paper presents a database of the Southern Preurals late Bronze Age sites, where were founded ceramics containing a temper of shiny minerals in the molding mass. Two local regions are identified that differ in the ways of infiltration this technological tradition.

Историко-культурный подход к изучению древнего гончарства, разработанный А.А. Бобринским [1978; 1999], неоднократно применялся для решения актуальных проблем этапа позднего бронзового века Южного Урала, связанного с кругом памятников срубно-алакульского хронологического горизонта [Григорьев, Салугина, 2021; Купцова, Мухаметдинов, 2017], в том числе, и к проблеме срубно-алакульских взаимодействий. Хронологические рамки данного периода определяются в диапазоне XIX/XVIII–XV вв. до н.э. [Молодин и др., 2014. с. 143].

В то же время существуют определенные сложности в отделении традиций, характерных для алакульского гончарства, от срубных традиций, вследствие того, что значительная часть этих традиций является общей для обеих культурных групп населения [Мухаметдинов, 2017].

В связи с этим особую ценность представляют случаи выделения традиций, более тяготеющих к той или другой общности, особенно если они обусловлены не только культурно, но и географически. К таким традициям относится добавление в формовочную массу дресвы из талька, тальковых сланцев и других минералов и горных пород, распадающихся при дроблении на блестящие чешуйки или зерна. Эта хорошо визуально определяемая примесь часто описывалась исследователями как традиционная для Зауралья, богатого на их проявления. Описывая керамику выделенных им алакульской, федоровской и черкаскульской культур, К.В. Сальников указал тальк в качестве основной примеси [1967].

В контексте проблемы срубно-алакульских контактов блестящая дресва становится хорошим маркером восточных связей населения Приуралья. Данная работа – попытка собрать свод найденных на памятниках поздней бронзы Южного Приуралья со-