

АРХЕОМИНЕРАЛОГИЯ

УДК 552.52:550.84+903.024:550.84(470.22/23)

© И. М. СУММАНЕН,* д. чл. С. Ю. ЧАЖЕНГИНА,** С. А. СВЕТОВ**

МИНЕРАЛОГИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КЕРАМИКИ (ПО МАТЕРИАЛАМ СРЕДНЕВЕКОВЫХ ПАМЯТНИКОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ)

* *Институт языка, литературы и истории РАН*

** *Институт геологии РАН, 185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11;
e-mail: irina.summanen@mail.ru*

В статье обсуждаются результаты применения методов минералогического анализа к изучению технологии производства гончарной керамики. Данные о химическом и минеральном составе использовавшихся в гончарстве глин и непластичных добавок позволили проследить особенности приемов составления формовочной массы и термической обработки изделий.

Ключевые слова: глинистые минералы, керамика, Северо-Западное Приладожье, сканирующая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, дифференциальный термический анализ, рентгенография.

I. M. SUMMANEN,* S. Yu. CHAZHENGINA,** S. A. SVETOV.** MINERALOGY AND TECHNOLOGICAL ANALYSIS OF CERAMICS (ON MATERIALS FROM MEDIÉVAL MEMORIALS OF THE NORTH-WEST LADOGA AREA)

* *Institute of Linguistics, Literature and History,
Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk, Russia*

** *Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk, Russia*

The paper concerns results of mineralogical analysis application towards the study of ceramic production technology in North-Western Ladoga area during the Middle Ages. The data on chemical and mineralogical composition of clays and nonplastic tempers used in the ancient pottery allowed to determine technological specificity in the ceramic paste preparation and firing conditions. The most part of ceramics was made from domestic raw materials mined in close vicinity to dwelling sites. Ceramic paste for predominate types (II—VI and earlier groups) of grey-burning vessels was composed of iron-bearing illite and montmorillonite clays with addition of tempering admixture — sand or crushed rock, both of which are divided into several types according to its mineralogical composition and origin. The firing of ceramics usually took place in oxidizing atmosphere at the temperature of 900 °C and obviously did not last long. Several vessels made of kaolinite (light-burning) clays and imported ware were exposed to higher temperatures which possibly gives evidence of nonlocal origin of their production. It is supposed that these features combined with data on morphology and typology of ceramics points at the fact that there was no single centre of pottery production in North-Western Ladoga area. It seems that pottery making was a kind of a seasonal craft.

Key words: clay minerals, ceramics, North-Western Ladoga area, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, differential thermal analysis, X-ray diffraction.

ВВЕДЕНИЕ

Любая археологическая находка является связующим звеном в системе «человек—вещь—человек», благодаря которому археологи в буквальном смысле слова получают информацию о найденном предмете «из первых рук» его владельца или создателя. Данные о вещи закодированы в разнообразных следах-признаках, оставленных человеком в процессе ее изготовления или использования. Фиксация и интерпретация этих следов — непростая задача, поэтому на современном уровне изучение технологий древних производств требует использования точных методов анализа. Одним из древнейших искусственных материалов, созданных человеком, является обезвоженный силикат, или керамика, массовое появление которой начинается с VI—III тыс. до н. э. Материалом для производства посуды служили наиболее распространенные в природе минералы, поэтому для ее изучения широко применяются методы минералогических исследований (Глушков, 1996; Цетлин, 2015; Традиции..., 2016). Однако комплексных работ по междисциплинарному исследованию керамики, охватывающих широкий круг вопросов, решаемых с помощью различных аналитических методик, в отечественной археологии немного (Физико-химическое..., 2006). Актуальность проведения подобных исследований не ставится под сомнение: сотрудничество археологов и специалистов в области естественных наук значительно расширит возможности по изучению материальной культуры древних обществ.

Цикл производства керамики начинается с отбора сырья и приготовления формовочной массы (далее — ФМ). В эпоху Средневековья уровень развития гончарства у населения Северо-Западного Приладожья еще не достиг той стадии, когда посуду делали из пластичной чистой глины без искусственно введенных добавок, а форму изделий вытягивали на гончарном круге. Керамику изготавливали из глины с добавлением минеральной примеси (дресвы, песка), предотвращавшей оплывание массы и растрескивание изделия при сушке/обжиге, и, как правило, лепили вручную, тогда как гончарный круг служил лишь для формовки верхней части сосуда, обработки и орнаментации его поверхности. Поэтому археологическая керамика представляет собой мультиминеральный объект, и современный подход к ее изучению позволяет применить комплекс минералогических методов для реконструкции последовательности технологических операций от отбора сырья до обжига изделий.

В российской и зарубежной археологии методы точных наук используются начиная с середины XX века (Shepard, 1956; Гражданкина, 1965; Круг, 1965). Наиболее полно с помощью этих методов изучена посуда, сделанная из глин с высоким содержанием карбонатов или подвергавшаяся высокотемпературному обжигу. Для такой керамики определены минералы-маркеры, позволяющие однозначно интерпретировать результаты физико-химических исследований, хотя ряд вопросов, касающихся реконструкции процессов термообработки, остается открытым (Trindade et al., 2009; Felicissimo et al., 2010; Rathossi, Pontikes, 2010; Ionescu et al., 2011; Ravisankar et al., 2014). Изучаемая нами керамика, напротив, изготовлена из глин с низким содержанием карбонатов и обожжена при относительно низких температурах, поэтому интерпретация результатов минералогического анализа ФМ подобной керамики зачастую противоречивая.

Исследование нацелено на реконструкцию технологии производства керамики в Северо-Западном Приладожье посредством анализа состава и мор-

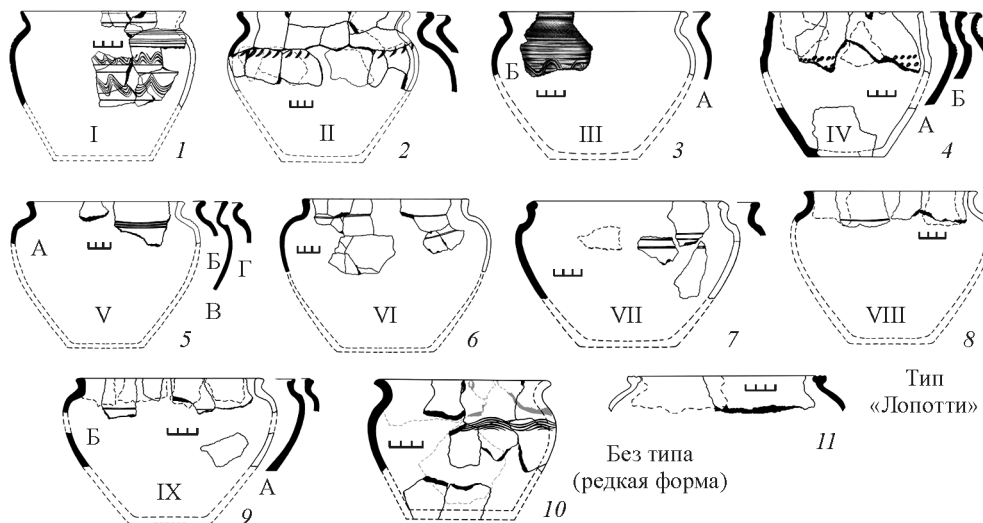


Рис. 1. Типы гончарной керамики средневековых городищ Северо-Западного Приладожья.

1—6, 10 — сероглиняная иллит-монтмориллонитового состава; 7—9, 11 — каолинитовая белоглиняная. I—IX — типы горшков. А—Г — сохранившиеся фрагменты керамики. Масштабная линейка соответствует 3 см.

Fig. 1. Types of potter's ceramics from medieval dwellings of North-Western Ladoga area: 1—6, 10 — illite-montmorillonite grey-roasted clay; 7—9, 11 — kaolinite white-roasted clay. Scale bar — 3 cm in every image.

фологии минералов глинистой основы и примесей-отошителей с применением традиционных археологических (оптическая микроскопия) и физических (электронно-зондовая микроскопия, рентгенография, рамановская спектроскопия, дифференциальный термический анализ) методов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования стали образцы ФМ гончарной керамики, обнаруженной (кроме № 6¹) при раскопках городищ XII—XVI вв. в Северо-Западном Приладожье. Результаты проведенного ранее масс-спектрометрического (ICP-MS) анализа образцов ФМ показали (Поташева, Светов, 2013, 2014), что большинство изделий является продукцией местного керамического производства. Преобладающее количество сосудов принадлежит морфологически дифференцируемым типам (рис. 1), бытовавшим в XIII—XVI вв. (подробнее см.: Сумманен, 2016).

Исследования методом оптической микроскопии проводились на свежих изломах керамики с помощью бинокулярного микроскопа Микромед МС-2 Zoom с увеличением до 40 крат. Для оценки и интерпретации данных использована разработанная А. А. Бобринским (1978) методика изучения археологической керамики.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре ARL X'TRA Thermo Scientific с медным излучением (диапазон углов съемки от 2 до 90°, шаг сканирования 0.02°, скорость сканирования 1.2°/мин). Количест-

¹ Фрагмент гончарного сосуда из Великого Новгорода.

венный состав образцов установлен по результатам рентгенофазового анализа путем моделирования экспериментальных дифракционных кривых с помощью программного обеспечения Siroquant.

Микрозондовое исследование состава и морфологии минералов осуществлялось в полированных аншлифах на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Teskan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments). Метод апробирован ранее на небольшой серии образцов (Поташева и др., 2013), что показало его основное преимущество — возможность «точечного» определения химического и минерального состава как глинистой основы ФМ, так и минеральных добавок. Качественный анализ отощителя на предмет содержания маркерных минералов использован для локализации предполагаемых источников сырья. Глинистая фракция изучалась площадным сканированием наиболее гомогенных участков размером от 100×100 до 30000×300 мкм; для усреднения состава на одном образце проводилось три съемки. Для анализа состава минеральной примеси применялся точечный анализ. Метод также позволяет провести визуальные наблюдения за структурой ФМ и оценить степень ее витрификации, которая зависит от температуры обжига изделий.

Исследования методом рамановской спектроскопии выполнены на дисперсионном раман-спектрометре Nicolet Almega XR с возбуждением аргоновым лазером с длиной волны 532 нм. Для фокусировки лазерного луча на поверхности образца использовался 50-кратный объектив конфокального микроскопа, что позволяло получить сигнал с области образца (полированного аншлифа) размером около 2 мкм. Съемка осуществлялась в спектральном диапазоне 85—3500 см⁻¹, время экспозиции составляло 30 с.

Дифференциальный термический анализ выполнен на синхронном термoанализаторе STA 449 F1 Jupiter. Эксперименты проводились в интервале температур 0—1300 °С со скоростью нагревания 5 °С/мин; навеска концентрата составила 10 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Оптическая микроскопия. Методом оптической микроскопии определены сорта глины (слабо или нежелезненная — «светложгущаяся» и ожелезненная — «серожгущаяся»), особенности обжига и виды минеральных/органических примесей в исследуемой керамике. По цветовым характеристикам обломков можно различать как минимум два вида обжига: окислительный и восстановительный. Доступ кислорода в процессе термообработки изделий приводит к окислению железа, содержащегося в составе ФМ, в результате чего посуда из ожелезненных глин приобретает цвет красновато-коричневой гаммы, нежелезненных и слабо ожелезненных — розовато-бежевых тонов. Обжиг в восстановительных условиях (без доступа или с ограниченным доступом кислорода) приводит к окрашиванию керамики в темные (иногда до черного) тона.

Абсолютное большинство посуды городищ (82 %) обжигалось в окислительной среде и менее 20 % изделий — в восстановительной.² Для изделий,

² Отметим, что предпочтительнее оценивать цветность поверхности целой формы, тогда как большая часть керамики городищ представлена обломками сосудов.

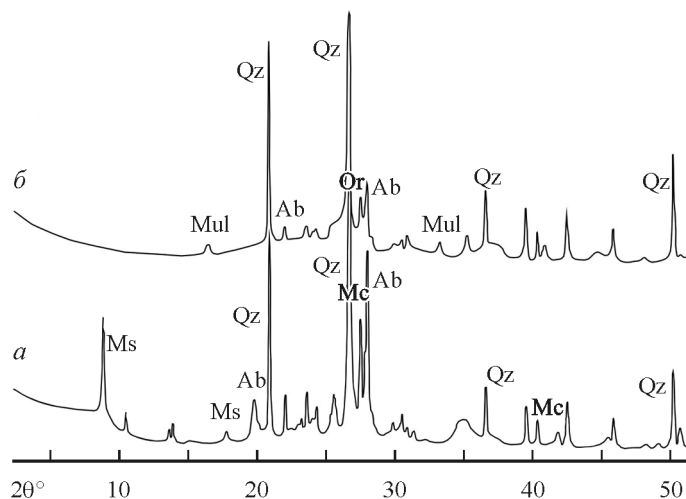


Рис. 2. Рентгенограммы образцов керамики Северо-Западного Приладожья, подвергавшейся обжигу при температурах ниже 900 °С, М-12 (а) и выше 1000 °С, М-25 (б).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of specimens of the North-Western Ladoga area: ceramics roasted at temperature below 900 °С, M-12 (a) and above 1000 °С, M-25 (b).

обожженных в окислительной среде, можно установить режим обжига (подробнее о методике см. Бобринский, 1999). Выделяется три вида режимов обжига при нагревании изделий до температур каления глины,³ характеризовавшихся: кратковременным термическим воздействием (черепок приобретал трехслойный излом с четкой границей между зоной прокаленного и непрокаленного слоев); нахождением изделий в зоне быстро падающих температур (излом приобретал градиентную окраску с более темным цветом в срединной менее прокаленной зоне); пребыванием в условиях медленного падения температур каления (срединная часть среза окрашивалась в серые тона). На большинстве сосудов зафиксированы признаки термообработки первого режима (52 %), другие два применяются значительно реже (11 и 17 % соответственно).

Рентгенография. Методом рентгенографии изучены 11 образцов сосудов различной морфологии и производства (местные/неместные, ожелезненная/неожелезненная глина): М-1, М-2, М-4, М-5, М-6, М-8, М-10, М-12, М-25, М-26, М-27. По данным количественного анализа преобладающими минералами для всех образцов являются кварц (40—80 %), альбит (8—31 %) и калиевый полевой шпат (3—18 %). В образцах М-1, М-5, М-6, М-8, М-10, М-12, М-26 и М-27 калиевый полевой шпат представлен микроклином, в образце М-4 — смесью микроклина и ортоклаза, а в образцах М-2, М-25 — ортоклазом. Продукты преобразования глинистых минералов, идентифицированные по данным рентгенографии как мусковит (рис. 2, а), выявлены во всех образцах в количестве 5—22 %, за исключением проб М-25 и М-26, для которых зафиксированы лишь его следовые содержания. Среди примесных минералов установлены амфиболы — актинолит и тремолит (М-27), гематит (М-2, М-26) и муллит (М-25) (рис. 2, б).

Известно, что обжиг керамики при температурах, существенно превышающих температуру каления глины, приводит к разрушению кристаллической

³ Температура каления глины составляет 650—700 °С (Цетлин, 2012, С. 116).

структуры глинистых минералов и образованию новых высокотемпературных минеральных фаз. Для большинства образцов идентифицирован продукт преобразования иллита — мусковит, разрушение которого происходит при 850—950 °С (Maritan et al., 2005; Ravisankar et al., 2014; Stevenson, Gurnick, 2016), следовательно, для этих образцов максимальные температуры обжига не превышали 900—1000 °С. С другой стороны, следовые количества мусковита в образцах М-25 и М-26 свидетельствуют о более высоких температурах обжига, что подтверждается, например, наличием в образце М-25 новообразованного высокотемпературного минерала муллита, который образуется при температуре более 1050 °С (Shepard, 1956; Сайко, 1982; Ricciardi et al., 2007; Olivares et al., 2011). Повышенное содержание гематита в образце М-26 (9 %) по сравнению с образцом М-2 (2 %), в составе которого сохранился мусковит, позволяет отнести гематит, как и муллит, к новообразованным в процессе обжига минералам и свидетельствует о температурах, превышавших 1000 °С (Салахов и др., 2012).

Электронно-зондовая микроскопия. Методом электронно-зондовой микроскопии исследовано 28 образцов ФМ гончарной керамики: 27 происходят из раскопок городищ Северо-Западного Приладожья и одна проба — из коллекции Великого Новгорода.

Данные микрозондового анализа свидетельствуют, что пластичная основа формовочной массы большинства образцов представлена глинами иллит-монтмориллонитового ряда и только для пяти образцов различных типов керамики были установлены глины, близкие по составу к каолиниту (IX:⁴ М-1, VII: М-2, VI: М-9, V: М-15 и VII: М-25). Примесные минералы глин представлены преимущественно кварцем и полевыми шпатами песчаной или алевритовой размерности. Из аксессуарных минералов зафиксированы слюды (мусковит, биотит), авгит, гранаты, рутил или анатаз, монацит, апатит, ильменит и магнетит (см. таблицу).

Как отмечалось выше, в ФМ гончарной керамики присутствуют минеральные и органические добавки. Преобладает минеральный отощитель — дресва или песок. Для большинства изделий типов IV и V характерна примесь песка: мелкого (тип IV: М-13), среднего (тип IV: М-7) и крупного (тип IV: М-11, М-14; V: М-16, М-17, М-18, М-24; VI: М-28) размера. Средний (тип I: М-5; II: М-4) и крупный (тип II: М-4, М-19; III: М-3) песок зафиксирован в ФМ единичных сосудов типов I, II и III. Песчаная примесь представлена зернами кварца, альбита, калиевого полевого шпата, кислых плагиоклазов разной степени окатанности, реже авгитом, гранатами, ильменитом, монацитом и цирконом (см. таблицу). Для образцов керамики М-3, М-4 и М-7 минеральный состав примеси представлен только кварцем и полевыми шпатами. Возможно, в данном случае в качестве отощителя использовались дюнные отложения (эоловые пески), которые характеризуются однородным мономинеральным составом. В остальных образцах наблюдается более разнообразный минеральный состав песчаного отощителя, свойственный озерным и флювиогляциальным отложениям.

В ФМ большинства горшков типа II (М-20—М-23), а также изделий типов V (М-15), VI (М-10) и VIII (М-25) примесью служит дресва — обломки пород кварц-двуполевошпатово-биотитового состава. Среди аксессуарных минералов этих пород установлены гранаты разного состава: альмандин, пироп, анд-

⁴ Римской цифрой обозначен морфологический тип сосуда.

Минеральные составы формовочных масс образцов керамики Северо-Западного Приладожья (1—5, 7—28) и Великого Новгорода (6)
 Mineral composition of molding mass in specimens of ceramics from North-Western Priiladozhje (1—5, 7—28) and Novgorod the Great (6)

Образец	Пластичная формовочная масса		вид	Отощитель
	глина	примесь в глине		
1	Kln	Qz ¹⁾ , Fsp, Ant	Порода	Ab, Fsp, Ms, Aug, Ol, Alm, Mnz
2	Kln	Qz, Ant, Ms, Ilm	»	Ab, Fsp, Bt, Aug, Ap, Zrn
3	Ilt-Mnt	Ab, Pl, Fsp, Ms, Adr, Mag	Песок	Qz, Pl
4	Ilt-Mnt	Qz, Ilm, Mnz	»	Qz, Ab, Fsp
5	Ilt	Qz, Mnz, Zrn	»	Qz, Ab, Fsp
6	Ilt	Qz, Ab, Ant, Rt, Ap	Порода, уголь	Qz, Ab, Fsp, Bt, Ttn, Zrn
7	Ilt	Qz, Ab, Fsp	Песок	Qz, Ab, Fsp, Hem
8	Ilt	Qz	»	Qz, Pl, Fsp, Aug, Zrn, Rt
9	Kln	Qz, Ab, Fsp	Порода	Qz, Ab, Fsp, Pl, Bt, Chl
10	Ilt	Qz	»	Qz, Ab, Fsp, Bt, Alm
11	Ilt	Qz, Ab, Fsp	Песок	Qz, Fsp, Pl, Aug, Chl, Ap
12	Ilt	Qz, Fsp, Aug, Cal	Порода	Qz, Ab, Fsp, Pl, Aug, Bt, Chl, Ap, Ttn
13	Ilt	Qz, Ab, Fsp	Песок	Qz, Ab, Fsp, Pl, Aug, Ap, Prp-Alm
14	Ilt	Qz, Ab, Pl	»	Qz, Ab, Fsp, Pl, Bt, Aug, Chl
15	Kln	Qz, Ab, Fsp	Порода	Qz, Ab, Fsp, Pl, Bt, Alm, Prp-Adr, Ilm, Zrn, Py
16	Ilt	Qz, Fsp	Песок	Qz, Ab, Fsp, Pl, Alm, Ilm, Zrn
17	Ilt-Mnt	Qz, Ab	»	Qz, Ab, Fsp, Chl, Ilm, Zrn, Ap, Grs-Adr
18	Ilt	Qz	»	Qz, Ab, Fsp, Pl, Ilm, Mnz
19	Ilt-Mnt	Qz, Ab, Bt	»	Qz, Ab, Fsp, Pl, Chl, Ttn
20	Ilt-Mnt	Qz	Порода	Qz, Ab, Fsp, Pl, Bt, Chl, Zrn
21	Ilt	Qz, Fsp, Pl	»	Qz, Fsp, Pl, Bt, Chl, Grs, Alm, Prp-Adr, Ant, Rt, Zrn, Ttn, Ap
22	Ilt	Qz, Fsp, Pl	»	Qz, Fsp, Pl, Bt, Alm, Ant, Zrn, Mnz
23	Ilt	Qz, Fsp	»	Qz, Fsp, Pl, Bt, Grs, Zrn, Mnz, Ap
24	Ilt	Qz	Песок	Qz, Alb, Fsp, Pl, Zrn Mnz, Ilm
25	Kln	Qz, Fsp	Порода	Qz, Fsp, Pl, Bt, Grs, Zrn, Mnz, Ap
26	Kln	²⁾	»	Qz, Fsp, Pl, Ant, Zrn, Alm
27	Ilt	Ab, Fsp, Pl, Bt	Порода, уголь	Qz, Fsp, Pl, Bt, Alm, Px
28	Ilt	Qz, Fsp	Песок	Qz, Fsp, Pl, Bt, Grs, Zrn, Mnz, Ap

Примечание. 1) Аббревиатуры минералов приводятся (по: Whitney, Evans, 2010); 2) примесь в глине не удалось выявить из-за высокой степени витрификации ФМ.

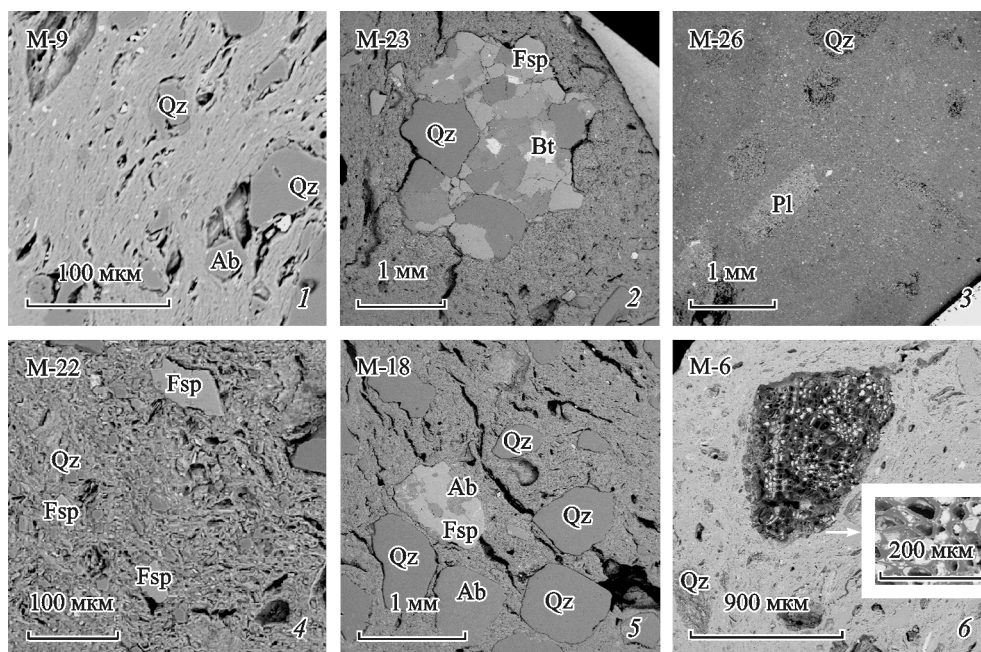


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения формовочных масс образцов керамики, полученные в режиме обратнорассеянных электронов (BSE).

1 — с каолиновой глинистой основой; 2 — с примесью дресвы; 3 — с признаками высокотемпературного обжига; 4 — с иллитовой глинистой основой глины; 5 — с песчаной примесью; 6 — с включением углеродистого вещества (древесный уголь).

Fig. 3. BSE images of molding mixtures in specimens of ceramics: 1 — with kaolinite clayey base; 2 and 5 — with gruss admixture; 3 — with signs of high-temperature roasting; 4 — with illite clayey base; 6 — with inclusions of carbon substance (charcoal).

радит и гроссуляр (см. таблицу). Минеральный состав дресвы в тесте керамики типов IV (M-12), VII (M-2, M-9) и IX (M-1) представлен преимущественно кварцем, полевыми шпатами, слюдами (мусковитом и биотитом) и авгитом (за исключением образца M-9 с горшка типа VII). В качестве аксессуарных минералов установлены титанит, апатит, монацит и циркон; аксессуарные гранаты в этих образцах не выявлены.

В ФМ двух образцов M-6 и M-27 зафиксирована искусственная примесь древесного угля, идентифицированного по химическому составу и особенностям структуры (рис. 3, б).

Рамановская спектроскопия. Метод рамановской спектроскопии используется в исследованиях археологической керамики для идентификации минералов-индикаторов, в первую очередь тех, которые невозможно идентифицировать сканирующей электронной микроскопией и в некоторых случаях методом рентгенографии ввиду их присутствия лишь в следовых количествах. Кроме того, указанным методом идентифицировано углеродистое вещество (далее — УВ).

Для реконструкции условий термической обработки керамики в качестве индикаторов используют фазовый переход анатаз—рутил, который происходит при температуре 1050 °C (Ricciardi et al., 2007; Trindade et al., 2009). Эти минералы в качестве аксессуарных входят в состав глин, дресвы и песка, использующихся при составлении ФМ. Для исследования гончарной керамики

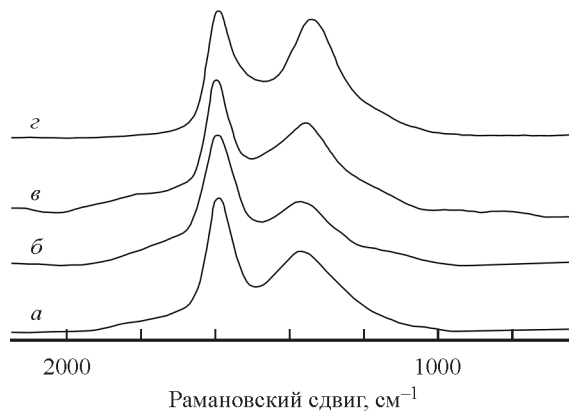


Рис. 4. Рамановские спектры углеродистого вещества, рассеянного в глинистой матрице образцов М-3 (а), М-5 (б) и М-6 (в) и древесного угля, использовавшегося в качестве отощителя, образец М-6 (г).

Fig. 4. Raman spectra of carbon substance scattered in the clayey matrix of specimens M-3 (a), M-5 (б) and M-6 (в) and of charcoal used as a grog addition, specimen M-6 (г).

Северо-Западного Приладожья надежное определение анатаза и рутила возможно только посредством рамановской спектроскопии, так как для рентгенографических исследований содержание этих минералов в образце ниже чувствительности метода. Минерал с составом TiO_2 , по данным СЭМ, выявлен в восьми образцах. Методом рамановской спектроскопии анатаз идентифицирован в образцах М-1, М-2, М-22 и М-26, рутил — в образце М-8, рутил и анатаз — в образцах М-6, М-21 и М-25.

По результатам рамановской спектроскопии в исследованных образцах керамики выявлено два типа УВ: 1 — рассеянное в глинистой матрице в виде зерен неправильной формы размером до 10 мкм; 2 — древесный уголь в виде частиц неправильной формы размером до 1.5 мм (образцы М-27 и М-6, рис. 3, б), использовавшийся в качестве отощителя. Рамановские спектры обнаруженных УВ обоих типов аналогичны спектрам разупорядоченного углерода (Wopenka, Pasteris, 1993; Ferrari, Robertson, 2000; Beysac et al., 2002), о чем свидетельствует наличие в спектре наиболее интенсивных пиков G ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$) и D1 ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) в области рассеяния первого порядка (рис. 4). Для оценки степени упорядоченности УВ использовали параметры отношения интенсивностей I_{D1}/I_G и полуширины полос D1 и G (Wopenka, Pasteris, 1993; Beysac et al., 2002). В процессе метаморфических преобразований аморфного УВ, например, при повышении температуры, параметр I_{D1}/I_G увеличивается по мере возрастания степени упорядоченности УВ, достигая максимального значения, а затем снова уменьшается при возрастании степени упорядоченности (Wopenka, Pasteris, 1993; Ferrari, Robertson, 2000).

Рамановские спектры УВ, рассеянного в глинистой основе ФМ, характеризуются значительной полушириной пика D1 ($117\text{—}218 \text{ см}^{-1}$) и отношением интенсивностей $I_{D1}/I_G = 0.4\text{—}0.7$ (рис. 4, а—в). В образце М-6 помимо УВ, рассеянного в глинистой матрице, получены характеристики рамановских спектров искусственно добавленного древесного угля. Его рамановский спектр (рис. 4, г) характеризуется аналогичной полушириной пика D1 (170 см^{-1}), но более высоким значением параметра $I_{D1}/I_G = 1.3$ по сравнению с УВ, рассеянным в глинистой матрице (рис. 4, в), что свидетельствует о более высокой степени его упорядоченности.

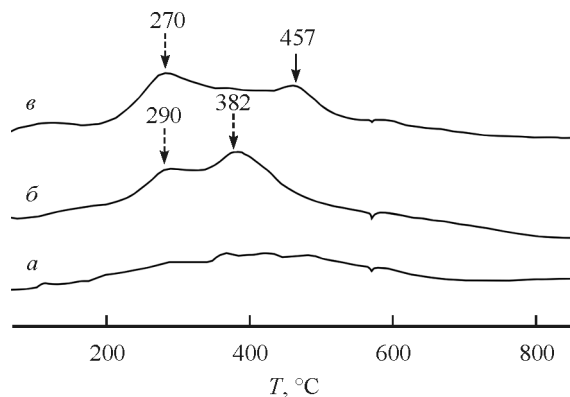


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов М-25 (а), М-3 (б) и М-6 (в). Стрелками обозначены экзотермические максимумы, связанные с выгоранием органической примеси в глинах (пунктирная стрелка) и древесного угля (сплошная стрелка). Кривые приведены к масштабу (а).

Fig. 5. Curves of differential scanning calorimetry (DSC) of specimens M-25 (a), M-3 (b) and M-6 (e). Arrows point at exothermic maxima connected with burning out of organic admixture in clays (dotted arrow) and charcoal (continuous arrow). Curves are scaled by (a).

Дифференциальный термический анализ. Термический анализ широко используется для изучения режимов обжига изделий, так как в ходе нагрева в ФМ происходят необратимые фазовые переходы, которые при повторном нагреве не проявляются (Кулькова, Юшкова, 2008). Следовательно, отсутствие подобных явлений при экспериментальном обжиге образцов до заданных температур свидетельствует об их достижении, а фиксация новых изменений, напротив, — признак непройденного температурного предела (Сайко, 1982). Основным компонентом керамики являются глинистые минералы, при нагревании которых наблюдается ряд термических эффектов, обусловленных удалением адсорбционной воды (эндотермический эффект в области 20—200 °С) и кристаллизационной воды из глинистых минералов (эндотермический эффект в области 450—600 °С). При более высоких температурах наблюдаются термические эффекты, сопровождающиеся образованием новых высокотемпературных фаз (шпинель, муллит, фаялит, гематит).

Температуры фазовых переходов зависят от состава глинистых минералов. В изученных образцах керамики Северо-Западного Приладожья глинистые минералы преимущественно представлены каолинитом или иллитом. На рис. 5 приведены типичные термограммы для образцов иллитовых и каолиновых ФМ. Для всех образцов наблюдался эффект потери массы в температурном диапазоне 20—200 °С, связанный с удалением адсорбционной воды, адсорбированной, вероятно, в процессе их залегания в почве. Отсутствие экзотермического эффекта в диапазоне 450—600 °С свидетельствует о том, что температуры обжига превышали 600 °С (рис. 5). Для образцов М-25 и М-26 с каолиновой основой ФМ отсутствие экзотермических эффектов при температурах 950 и 1150—1250 °С, соответствующих для каолинита образованию шпинели и муллита (Stevenson, Gurnick, 2016), вероятно, указывает на высокую (>1000 °С) температуру обжига. Эти выводы согласуются с результатами рентгенографии и СЭМ. При анализе образцов с иллитовой и монтмориллонитовой глинистой основой экзотермические эффекты в высокотемпературном диапазоне проявляются не так отчетливо (Grim, Rowland, 1944), поэтому

определение верхней границы температур обжига керамики из иллитовых и монтмориллонитовых глин, по данным ДТА, не представляется возможным.

Для образцов М-3 и М-6 наблюдается экзотермический эффект в температурном диапазоне 200—500 °С, связанный с выгоранием органических веществ. На термограмме образца М-3 фиксируются два экзотермических эффекта с максимумами при 290 и 380 °С, характерных для разложения органического вещества донных отложений (рис. 5, б). Для образца М-6 помимо экзотермических максимумов, связанных с выгоранием органического вещества глин, наблюдается дополнительный экзотермический эффект с максимумом при 457 °С, характерный для углей (рис. 5, в). Так, данные ДТА подтверждают результаты исследований методами СЭМ и рамановской спектроскопии и указывают на наличие в образце М-6 двух видов УВ: рассеянного в глинистой матрице и древесного угля.

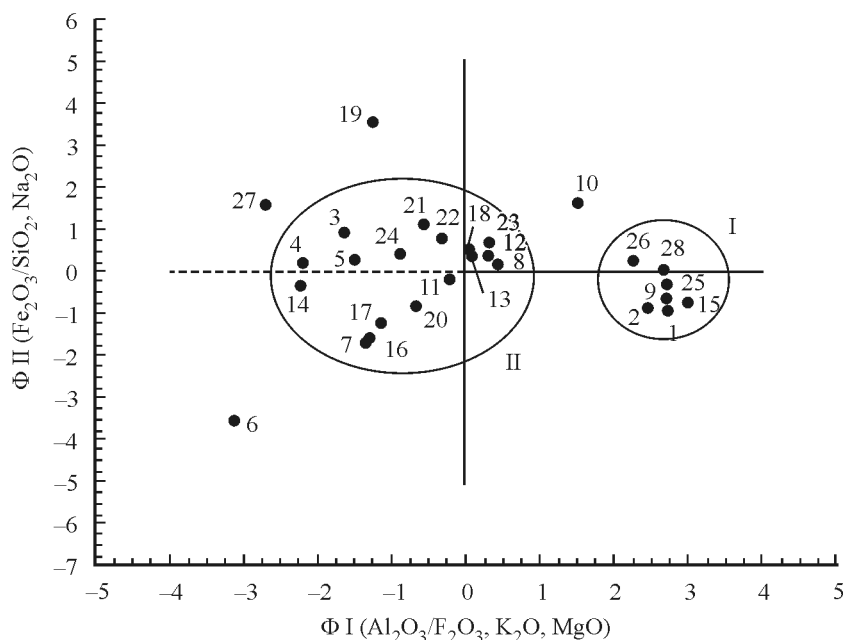
ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исходного сырья. Для обработки данных СЭМ о химическом составе пластичной основы формовочной массы использовался факторный анализ. На диаграмме значений факторов (рис. 6) образцы с различными петрохимическими особенностями отделились, но большинство сформировало две группы по признаку вида исходного сырья. В первую группу (рис. 6, I) вошли образцы из глин, обогащенных алюминием, близких по составу к каолининовым (М-1, М-2, М-9, М-15, М-25, М-26, М-28), во вторую (рис. 6, II) — из обогащенных железом глин иллит-монтмориллонитового состава (М-3—5, М-7, М-8, М-11—14, М-16—18, М-21—24). За пределами полей *a* и *б* локализовались проба сосуда из Великого Новгорода (М-6) и образцы М-10 и М-19. Состав образца М-19, возможно, изменился в связи с плавкой ФМ (сосуд пострадал в огне). Не вполне понятна причина обособленности образца М-10, учитывая, что этот сосуд идентичен горшку, из которого получен образец М-28. Маркер М-27 — образец ФМ сосуда единичной для городищ формы, поэтому его отличающийся химический состав в совокупности с особенностями морфологии указывает на специфику технологии изготовления этого изделия, не характерную для гончарства Северо-Западного Приладожья.

Фракция отошителя ФМ характеризуется двумя видами (дресва/песок) горных пород, разделяющихся по происхождению на четыре типа. Источником дресвы, в составе которой присутствуют гранаты, вероятно, служили метаморфические породы Приладожья (например, широко распространенные плагиогнейсы Приозерской или Лахденпохской мигматитовых зон). В других случаях мог использоваться элювий (обломки) магматических пород кислого и среднего состава. Песчаная примесь представлена дюнными (эоловыми) или озерными и флювиогляциальными отложениями.

В образце новгородской керамики (М-6) и в единичной городищенской форме (М-27) встречен органический отошитель (древесный уголь), что не свойственно посуде Северо-Западного Приладожья. Воздерживаясь от идентификации исходного вещества, превратившегося в уголь, отметим, что в гончарстве различных культур известно применение древесных остатков (коры деревьев) в качестве примеси (Глушков, 1996; Цетлин, 2012).

Технология обжига. Процедура обжига керамики характеризуется следующими параметрами: температурой, атмосферой обжига и длительностью



● Химический состав пластичной основы формовочной массы сосуда

Рис. 6. Факторная диаграмма для образцов гончарной керамики.

M-1—5, M-7—25, 28 — типы I—IX; M-6 — сосуд из Великого Новгорода; M-26 — тип «Лопотти»; M-27 — без типа. Группы выделены методом главных компонент факторного анализа по химическому составу глинистых минералов формовочных масс: I — каолинитовые, II — иллит-монтмориллонитовые.

Fig. 6. Factor diagram Ф I for specimens of the potter's ceramics: M-1—5, M-7—25, 28 — types I—IX; M-6 — a vessel from Novgorod the Great; M-26 — the «Lopotti» type; M-27 — without type. Groups are selected by the principal components method according to composition of clay minerals in ceramic paste: a — kaolinite; б — illite-montmorillonite.

(Felicissimo et al., 2010). Реконструкция условий термической обработки керамики является одной из наиболее сложных проблем при интерпретации археометрических данных. Применение минералогических методов дает информацию о вещественном составе ФМ и минералах-маркерах (при их наличии), указывающих на определенные условия термообработки.

Температура. Комплексом минералогических методов установлено, что большинство образцов (сероглиняная керамика ранней группы и типов II—VI) подвергалось обжигу при температурах не выше 900 °С, о чем свидетельствуют структурные особенности ФМ, присутствие в составе большинства образцов керамики мусковита как продукта преобразования иллита, а также отсутствие на кривых ДТА эндотермического эффекта, связанного с удалением кристаллизационной воды.

Для некоторых изделий (привозной сосуд M-5, новгородский — M-6, каолинитовая керамика типов VII — M-25 и Лопотти — M-26) полученные результаты дают основания полагать, что они прошли более высокотемпературную обработку (>1100 °С),⁵ чем остальные. В этом случае на микроснимках СЭМ видны границы оплавленных зерен примеси или наблюдается спекание

⁵ Известно, что в древних устройствах для обжига керамики температура ограничивалась 1150—1200 °С (Гражданкина, 1965).

глины и минеральной примеси до однородной массы (рис. 3, 3). Более того, по данным рентгенографии, на высокотемпературный обжиг указывают отсутствие мусковита и присутствие муллита.

Исследованные образцы практически не содержат карбонатов, вследствие чего изменения минерального состава ФМ при обжиге (особенно при температурах $<900\text{ }^{\circ}\text{C}$) проявляются менее отчетливо. Это связано с отсутствием новообразованных высокотемпературных минералов или процессов разрушения карбонатов, которые являются надежными температурными маркерами (Trindade et al., 2009; Bayazit et al., 2016). Для изучаемой нами керамики в качестве минералов-индикаторов термообработки в ряде исследований (Ricciardi et al., 2007) предлагается использовать анатаз и рутил, для которых фазовый переход происходит при температуре $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для ФМ керамики Северо-Западного Приладожья наличие анатаза и рутила определялось методом рамановской спектроскопии, но он оказался малоинформативным, так как эти минералы изначально входят в состав глинистой основы некоторых образцов в качестве аксессуарных. Кроме того, модельные эксперименты показали (Ricciardi et al., 2007), что фазовый переход анатаз—рутил отчетливо фиксируется для керамики из иллитовых глин, тогда как для каолинитовых основ ФМ анатаз и рутил сосуществуют в широком температурном диапазоне до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ без изменения соотношений их концентраций, что согласуется с нашими данными. Для образца М-26 из каолинитовой глины с признаками с высокотемпературного обжига установлен анатаз, а не рутил.

Атмосфера. Минералами-индикаторами окислительно-восстановительных условий обжига служат гематит и магнетит. Присутствие гематита может свидетельствовать об окислительных, а магнетита — о восстановительных или частично восстановительных условиях обжига. Оба минерала достаточно редко встречаются в исследованных образцах: по данным рентгенографии и СЭМ, гематит установлен для образцов М-2, М-7 и М-26, магнетит — для образца М-3. Поэтому при оценке атмосферы обжига керамики мы преимущественно руководствовались данными визуального анализа цветочных характеристик черепков. Так, в керамике городищ преобладают сосуды, прошедшие кратковременную термообработку в окислительных условиях, что, вероятно, связано с конструктивными особенностями приспособлений для обжига. При раскопках древнекарельских городищ специализированные устройства для обжига не обнаружены, но можно предполагать, что в качестве потенциальных приспособлений для термической обработки керамики использовались костры, очаги или непосредственно печи, отапливавшие жилища. Эксплуатация первых двух подразумевает открытый доступ кислорода, создававший окислительную среду.

Длительность термообработки — наиболее трудный для определения параметр, особенно в случае окислительного обжига при температуре свыше $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Цетлин, 2015). Эксперименты по изучению обжига глин (Ionescu et al., 2011) показали, что их нагревание при температурах $700\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение более двух часов приводит к исчезновению хлорита. Для большинства образцов керамики городищ зафиксированы температуры не выше $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. По данным СЭМ, хлорит выявлен в образцах М-9, М-11, М-12, М-14, М-17, М-19—21, на основании чего можно предположить, что длительность обжига не превышала двух часов. Это в свою очередь подтверждается результатами оптической микроскопии, показавшей, что у преобладающего количества со-

судов наблюдается трехслойный излом, появившийся вследствие кратковременного обжига сосудов с быстрым остыванием изделия, обусловленным его извлечением из огня.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование позволяет охарактеризовать цикл производства керамики в Северо-Западном Приладожье в эпоху Средневековья. Как правило, для изготовления посуды использовалось местное сырье, которое добывалось в непосредственной близости от городищ (по этнографическим данным, удаленность источника сырья от поселения составляла на более 3—10 км; Цетлин, 2012).

Пластичную основу формовочной массы для производства численно преобладающей сероглиняной керамики (г.р.к., типы II—VI) составляли ожелезненные глины иллит-монтмориллонитового состава, к которым добавлялся минеральный отощитель — песок или дресва (зафиксировано использование различных по размеру, составу и происхождению типов примесей обоих видов).

Идентификация источников глинистого сырья для изготовления светлоглиняной каолиновой керамики (типы VII—IX, Лопотти) пока остается предметом дальнейших исследований. Решение этой задачи осложнено редкой встречаемостью месторождений данного вида глин на территории Карелии (известно два проявления в Суоярвском и Лоухском районах — Проланваара и Аухтиярви).

Обжиг керамики чаще производился в окислительной атмосфере, при температуре не выше 900 °С и, вероятно, был непродолжительным. Привозные и отдельные сосуды из каолиновой глины обжигались при более высокой температуре, что может указывать на «неместное» происхождение последних.

В заключение отметим, что технология керамического производства не отличалась строгой унификацией, что вкупе с данными морфолого-типологического анализа указывает на вероятное отсутствие в Северо-Западном Приладожье единого гончарного центра, откуда могла распространяться серийная продукция. Производство посуды, по-видимому, носило сезонный характер, что объясняет морфологическое и технологическое разнообразие керамического набора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-36-00005 мол_а «Реконструкция технологий гончарного производства средневековой Карелии (X—XV вв.) на основе использования новейших методов геохимического анализа (SEM, ICP-MS, LA-ICP-MS)».

Список литературы

Бобринский А. А. Гончарство Восточной Европы. Источники и методы изучения. М.: Наука, 1978. 275 с.

Бобринский А. А. Гончарная технология как объект историко-культурного изучения / Актуальные проблемы изучения древнего гончарства (коллективная монография). Самара: Изд-во СамГПУ, 1999. С. 5—109.

Глушков И. Г. Керамика как археологический источник. Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 1996. 327 с.

Гражданкина Н. С. Методика химико-технологического исследования древней керамики / Археология и естественные науки. М.: Наука, **1965**. С. 152—160.

Круг О. Ю. Применение петрографии в археологии / Археология и естественные науки. М.: Наука, **1965**. С. 146—151.

Кулькова М. А., Юшкова М. А. Анализ состава и технологии изготовления керамики эпохи бронзы — раннего железного века из Юго-Восточного Приладожья, Поволховья и Приильменья // Хронология, периодизация и кросскультурные связи в каменном веке: Замятнинский сборник. **2008**. Вып. 1. С. 201—219.

Поташева И. М., Светов С. А. Геохимические исследования в археологии: ICP-MS анализ образцов круговой керамики древнекарельских городищ // Труды КарНЦ РАН. **2013**. № 3. С. 136—142.

Поташева И. М., Светов С. А. ICP-MS анализ древней керамики как метод определения источников сырья и места производства гончарной продукции // Ученые записки Петрозавод. гос. ун-та. **2014**. № 4 (141). С. 71—77.

Поташева И. М., Чаженгина С. Ю., Светов, С. А. Возможности применения микрозондового анализа образцов круговой керамики к изучению технологии древнего гончарства карелов в эпоху Средневековья // Ученые записки Петрозавод. гос. ун-та. **2013**. № 8 (137). С. 44—50.

Сумманен И. М. Гончарное ремесло средневековой Карелии (по материалам археологических памятников X—XV вв.). Автореф. дис. ... канд. ист. наук. Санкт-Петербург, **2016**. 27 с.

Сайко Э. В. Техника и технология керамического производства Средней Азии в историческом развитии. М.: Наука, **1982**. 210 с.

Салахов А. М., Морозов В. П., Тагиров Л. П., Салахова Р. А., Лядов Н. М., Болтакова Н. В. Высокопрочная керамика из легкоплавких глин // Георесурсы. **2012**. № 6 (48). С. 9—12.

Традиции и инновации в изучении древнейшей керамики. Мат-лы междунар. науч. конф. 24—27 мая, Санкт-Петербург / Под ред. О. В. Лозовской, А. Н. Мазуркевич, Е. В. Доббуновой. Санкт-Петербург: ИИМК РАН, **2016**. 256 с.

Физико-химическое исследование керамики (на примере изделий переходного времени от бронзового к железному веку) / Под ред. В. А. Дребушак, В. В. Болдырева, В. И. Молодина. Новосибирск: Изд-во СО РАН, **2006**. 98 с.

Цетлин Ю. Б. Древняя керамика. Теория и методы историко-культурного подхода. М.: ИА РАН, **2012**. 384 с.

References

Bayazit M., Isik I., Issi A., Genc E. Archaeometric investigation of the Late Chalcolithic-Early Bronze Age I and the 1st—2nd millennium BCE potteries from Kuriki-Turkey. *Applied Clay Science*. **2016**. Vol. 126. P. 180—189.

Beysac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J.-N. Raman spectra of carbonaceous material in meta-sediments: a new geothermometer. *J. Metamorphic. Geol.* **2002**. Vol. 20. P. 859—871.

Bobrinskiy A. A. Pottery of Eastern Europe. Sources and methods of research. Moscow: Science, **1978**. 275 p. (in Russian).

Bobrinskiy A. A. Pottery technology as an object of historical and cultural research. *Actual problems of ancient pottery research (collective monograph)*. Samara: Samara State Pedagogical University Press, **1999**. P. 5—109 (in Russian).

Felicissimo M. P., Peixoto J. L., Bittencourt C., Tomasi R., Houssiau L., Pireaux J.-J., Rodrigues-Filho U.P. SEM, EPR and ToF-SIMS analyses applied to unravel the technology employed for pottery-making by pre-colonial Indian tribes from Pantanal, Brazil. *J. Archaeol. Sci.* **2010**. Vol. 37. P. 2179—2187.

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* **2000**. Vol. B61. P. 14 095—14 107.

Glushkov I. G. Ceramics as an archaeological source. Novosibirsk: Institute of archaeology and ethnography of SB RAS, **1996**. 327 p. (in Russian).

Grazhdankina N. S. Methods of chemical and technological analyses of ancient ceramics. *Archaeology and natural sciences*. Moscow: Nauka, **1965**. P. 152—160 (in Russian).

Grim R. E., Rowland R. A. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Part 2. *J. Amer. Ceramic Soc.* **1944**. Vol. 27. P. 801—818.

Ionescu C., Hoeck V., Simon V. Effect of the temperature and the heating time on the composition of an illite-smectite clay: an XRPD study. *Studia UBB Physica*. **2011**. LVI. N 2. P. 69—78.

Krug O. Yu. Application of petrography in archaeology. In: *Archaeology and natural sciences*. Moscow: Nauka, **1965**. P. 146—151 (in Russian).

- Kulkova M. A., Yushkova M. A. Analyses of composition and production technology of Bronze — Early Iron Age ceramics from South-Eastern Ladoga, Volkhov and Ilmen regions. *Chronology, periodization and cross-cultural relations in Stone Age*. **2008**. Vol. 1. P. 201—219.
- Oliverares M., Zuluaga M. C., Ortega L. A., Murelaga X., Alonso-Olazabal A., Urteaga M., Amundaray L., Alonso-Martina I., Etxebarria N. Characterisation of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2010**. Vol. 41. P. 1543—1549.
- Potasheva I. M., Svetov S. A. Geochemical research in archaeology: ICP-MS analysis of wheel-thrown pottery samples found in ancient Karelian hillforts. *Proc. Karelian Research Centre of RAS*. **2013**. N 3. P. 136—142 (in Russian).
- Potasheva I. M., Svetov S. A. ICP-MS analysis of ancient ceramics as identification method of clay sources and pottery production area. *Proc. Petrozavodsk State University*. **2014**. N 4 (141). P. 71—77 (in Russian).
- Potasheva I. M., Chazhengina S. Yu., Svetov S. A. Possibilities of using electronic microscopy (SEM) analysis of wheel-thrown pottery sample in study of ancient Karelian pottery production technology used in the Middle Ages. *Proc. Petrozavodsk State University*. **2013**. N 8 (137). P. 44—50 (in Russian).
- Summanen I. M. Pottery of medieval Karelia (on the materials from archaeological sites of X—XV cc.). Ph. D. S n. Saint Petersburg, **2016**. 27 p. (in Russian).
- Saiko E. V. Technique and technology of ceramic production in Middle Asia in historical development. Moscow: Nauka, **1982**. 210 p. (in Russian).
- Salakhov A. M., Morozov V. P., Tagirov L. R., Salakhova R. A., Lyadov N. M., Boltakova N. V. High-strength ceramics made of fusible clays. *Georesources*. **2012**. N 6 (48). P. 9—12 (in Russian).
- Shepard A. O. *Ceramics for the Archaeologist*. Carnegie Institution of Washington Publication 609. Washington, DC: Carnegie Institution of Washington, **1956**. 414 p.
- Traditions and innovations in the study of earliest pottery*. Materials of the international conference, May 24—27, Saint Petersburg. Ed. by O. V. Lozovskaya, A. N. Mazurkevich, E. V. Dolbunova. Saint Petersburg: IHMC RAS, **2016**. 256 p. (in Russian).
- Physical and chemical research of ceramics (on the pottery of transition period from Bronze to Iron Age)*. Ed. by V. A. Drebuschak, V. V. Boldyrev, V. I. Molodin. Novosibirsk: SB RAS, **2006**. 98 p. (in Russian).
- Ravisankar R., Naseerutheen A., Rajalakshmi A., Raja Annamalai G., Chandrasekaran A. Application of thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) technique to study the ancient potteries from Vellore Dist, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2014**. Vol. 129. P. 201—208.
- Ricciardi P., Nodari L., Fabbri B., Gualtieri S., Russo U. Contribution to the mineralogical thermometer to be applied to low-fired and/or non-carbonatic clays. *Archaeometric and Archaeological Approaches to Ceramics: Papers presented at EMAC '05, 8th European Meeting on Ancient Ceramics, Lyon*. **2005**. England: Archaeopress. P. 13—18.
- Stevenson C. M., Gurnick M. Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware. *J. Archaeol. Sci.* **2016**. Vol. 69. P. 54—63.
- Trindade M. J., Dias M. I., Coroado J., Rocha F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl. Clay Sci.* **2009**. Vol. 42. P. 345—355.
- Tsetlin Yu. B. *Ancient ceramics. Theory and methods of historical and cultural approach*. Moscow: IA RAS, **2012**. 384 p. (in Russian).
- Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 185—187.
- Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Amer. Miner.* **1993**. Vol. 78. P. 533—557.

Поступила в редакцию
11 ноября 2016 г.