

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

УДК 904:666.3:537.533.35:621.385.833:552.52

РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ
КЕРАМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

© 2019 г. А. М. Антипин^{1,*}, В. Б. Кварталов¹, Р. Д. Светогоров², А. Ю. Серегин^{1,2},
Н. Ф. Федосеев³, Е. Ю. Терещенко^{1,2}, О. А. Алексеева¹, Е. Б. Яцишина²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ Институт археологии Крыма, Симферополь, Россия

* E-mail: antipin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 18.12.2018 г.

После доработки 18.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Проведен сравнительный анализ данных рентгенофазового анализа, обобщенного полуколичественного рентгенофлуоресцентного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, полученных при исследовании фрагментов клейменных амфор: южнопонтийских (Синоп, III–I вв. до н.э.) и средиземноморских (Фасос, IV–III вв. до н.э. и, предположительно, Хиос III–II вв. до н.э.), найденных при раскопках на п-ове Крым. Сопоставление минералогического и элементного составов образцов позволило выявить характерные различия изделий, изготовленных в разных центрах гончарного производства.

DOI: 10.1134/S0023476119030032

ВВЕДЕНИЕ

С древних времен глина широко использовалась для изготовления керамической посуды, орудий труда, в строительстве, медицине и других областях жизнедеятельности человека. Как правило, керамические изделия хорошо сохраняются до наших дней и являются источником ценной исторической информации. Для античной эпохи была характерна маркировка гончарных изделий, особенно стандартизированного керамического материала, клеймами производителей. Тесные торговые, технологические и культурные связи между производственными центрами античного мира приводили к активному товарообмену. Поэтому на п-ове Крым, который в результате Великой греческой колонизации в период VII–VI вв. до н.э. стал территорией нескольких греческих колоний, находят многочисленные керамические изделия из других полисов Северного Причерноморья и Средиземноморья (Синоп, Трапезунда, Фасоса, Хиоса, Книда и других). Отметим, что помимо маркированных изделий археологи часто находят фрагменты керамических артефактов без клейм, т.е. неизвестного происхождения (неизвестны место и время производства), и существует задача их атрибутирования. Традиционно археологи определяют место производства массовой гончарной продукции путем сопоставления

формы сосудов или их профилированных частей, а также особенностей керамической массы, из которой они сделаны (цвета, плотности, пористости, включений в глине и так далее). Так, по данным [1] синопские амфоры характеризуются высокой степенью однородности состава минеральных добавок в формовочной массе (преимущественно пироксенов). Однако во многих случаях определение происхождения и датировки керамики, базирующееся только на макрохарактеристиках, носит предположительный характер. Поэтому в конце 1950-х гг. [2] начали использовать естественно-научные методы и подходы из области физического материаловедения для получения более точных количественных данных и выявления устойчивых особенностей состава глиняных формовочных масс.

Цель настоящей работы – создание и апробирование методики параметризации керамических образцов по данным о фазовой композиции и элементном составе вплоть до следовых примесей. В работе представлены результаты комплексных исследований фрагментов античных амфор IV–I вв. до н.э., найденных на п-ове Крым, методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгенофазового анализа (РФА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения комплексных естественно-научных исследований были выбраны фрагменты шести античных керамических амфор, найденных на территории п-ова Крым. Образцы датируются IV–I вв. до н.э. и имеют клейма крупных центров глиняного производства:

- С1 – Синопская амфора (~250 г. до н.э.);
- С2 – Синопская амфора (~233 г. до н.э.);
- С3 – Понтийская (поздняя Синопа) амфора (II–I вв. до н.э.);
- Ф1 – Фасосская амфора (~303–393 гг. до н.э.);
- Ф2 – Фасосская амфора (~350 г. до н.э.);
- Х1 – предположительно, Хиосская амфора (III–II вв. до н.э.).

В IV–III вв. до н.э. большую роль в торговле городов Северного Причерноморья играли города Южного Понта, в том числе Синоп. В классическое и эллинистическое время на территории современного района Зейтинлик турецкого города Синоп располагались мастерские по производству амфор и черепицы. Плотное глиняное тесто амфор из Синопы характеризуется сиреневатым оттенком, иногда с желтизной, в котором резко выделяются остроугольные блестящие темные включения пироксена. Из этого района происходят образцы С1 с клеймом магистрата Аполлодора, сына Дионисия, и гончара Тебей на второй ручке (~250 г. до н.э.) и С2 с клеймом магистрата Гилла, сына Филиска, и гончара Агафона (~233 г. до н.э.) [3]. К западу от города Синоп, в районе Демерджи были открыты печи более позднего периода – II (до н.э.)–VII (н.э.) вв. К этой группе относится образец С3 с неизвестным клеймом на горле [4].

Греческий о-в Фасос в Эгейском море был прославленным центром виноделия. Клейменные амфоры с вином попадали на Боспор начиная с V в. до н.э. Амфоры Фасоса отличаются красноватым глиняным тестом с множеством мелкокристаллических блестящих включений слюды. Раскопки проводились лишь в пяти из 16 выявленных на острове гончарных мастерских, каждая мастерская использовала собственное глинище для изготовления амфор. В работе исследовали фрагменты амфор с клеймами магистратов Полинейк и Клейт – образцы Ф1 (~303–393 гг. до н.э.) и Ф2 (~350 г. до н.э.) соответственно. Образец Х1 (III–II вв. до н.э.) с энглифическим клеймом “колечко” на горле, предположительно, был изготовлен на греческом о-ве Хиос, с которым Боспор вел интенсивную торговлю с конца VI до IV вв. до н.э. Глина этих амфор плотная, светло-коричневая, с небольшим числом включений песка, мелких белых непрозрачных известковых частиц и незначительным количеством включений слюды [5, 6].

С точки зрения материаловедения керамика является многокомпонентной многофазной системой [7], содержащей глиняную основу и искусственные примеси – отошители (органической или неорганической природы). Это определяет широкое разнообразие методов, применяемых для исследования керамических артефактов [8–10]. Современные аналитические методы дают возможность установить минеральный и химический составы формовочной массы, выявить технологические особенности изготовления и даже идентифицировать источники сырья [11–14].

Важнейшей характеристикой глиняного материала является его элементный состав. Данные об основных и примесных элементах и их концентрациях играют ключевую роль в определении региональной принадлежности изделий, в некоторых случаях вплоть до конкретной гончарной мастерской или месторождения сырья [15]. Исследования элементного состава неразрушающим методом РФЛА позволяют детектировать большинство химических элементов (от Si до U). Неоценимым достоинством данного метода является возможность изучать объекты различного размера – от предмета целиком до его отдельных фрагментов или микропроб. Поэтому РФЛА часто применяется в современных археологических исследованиях. Так, в [16] примеси Mn, Cr, Ni, Ti, Zr в исследованных керамических объектах использовали в качестве маркеров геологической обстановки в окрестностях керамических мастерских Северной Греции (Аиани). Авторы предположили, что сосуды были изготовлены в местных мастерских, а существенные различия в составе обусловлены значительной вариацией местных глин, использованных античными гончарами, из-за сложного геологического строения региона. Полученные в [17] результаты элементного анализа при изучении фрагментов античных амфор, найденных в причерноморском античном городе Танаис, поставили под сомнение выводы о гераклейском происхождении амфор и показали их сходство с синопской глиной.

Одним из основных методов диагностики глин также является РФА. Метод позволяет классифицировать данные о керамических изделиях по минералогическому составу, определить характерные особенности глиняной основы и примесей и отнести артефакты к тому или иному центру производства [18–20]. Кроме этого, наличие или отсутствие в образце определенных кристаллических фаз (таких как кальцит, иллит, геленит, волластонит и ряда других) позволяет сделать выводы о температуре обжига изучаемых изделий – важнейшей характеристике технологического процесса изготовления [21–25]. Иногда большое количество кристаллических или частично кристаллизованных фаз в образце не позволяет однозначно определить конкретный минерал, а лишь

указывает на группу минералов, характеризующихся близкими расстояниями между атомными плоскостями. Для решения этой задачи были проведены дополнительные исследования отдельных кристаллических включений, выделенных из образцов. Их малый размер исключает дифрактометрию с помощью лабораторных дифрактометров, поэтому исследования выполняли с использованием синхротронного излучения (СИ).

Масс-спектрометрические методы анализа элементного состава, типичные для исследований в металлургии или геологии, в последнее время все чаще применяются для решения историко-археологических задач [26–29]. Метод позволяет определять концентрации элементов в следовых количествах вплоть до 10^{-10} – 10^{-12} мас. %. Для классификации керамических образцов выделяют элементы, чаще редкоземельные, характеризующие регион происхождения исходных материалов (глины и минеральных отощителей). Например, в работах по исследованию керамических изделий из древних городищ карельского региона принимали во внимание различия в содержании элементов Ti, V, Y, La, Th [25, 28] или Nb, Zr, Ti, Li, U [30]. В работах греческих исследователей древней керамики о-ва Косс [31, 32] анализировали различия в концентрациях Co, Sc, Cs, K и Rb для одной группы образцов и Co, Sc, U, Th, Sb, La для другой. Очевидно, что универсального перечня примесей, по которому возможна однозначная локализация региона производства керамических изделий, нет. Это обусловлено различными условиями формирования слоев глинистых минералов, а также широким разнообразием добавок (от шерсти и остатков пищи до шамота) в керамическое тесто для модификации его свойств. Отметим, что классифицировать керамические изделия по петрогенным соединениям, таким как SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и другим, крайне сложно, их концентрации в глинистых минералах из различных месторождений очень близки [30].

Ранее в [33] образцы С1–С3, Ф1, Ф2 и Х1 в составе серии образцов исследовали комплексом современных электронно-микроскопических методов, включающим растровую и просвечивающую/растровую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Результаты исследований [33] и настоящей работы позволили сформировать и оптимизировать подход к изучению керамических объектов культурного наследия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вначале элементный состав керамических образцов определяли методом РФЛА. Исследования проводили с использованием СИ на станции “Рентгеновская кристаллография и физическое

материаловедение” уникальной научной установки “Курчатовский источник синхротронного излучения” в НИЦ “Курчатовский институт” (УНУ КИСИ) [34]. Для возбуждения выхода флуоресценции из элементов, входящих в состав образцов, использовали монохроматическое рентгеновское излучение с энергией 18 кэВ. Флуоресцентные спектры регистрировали с помощью энергодисперсионного SDD-детектора Amptek X123. Каждый спектр накапливался в течение 1200 с. Анализировали состав образцов произвольного размера, площадь засветки составляла 0.5×0.5 мм². Образцы закрепляли на специальном держателе под углом 45° к падающему пучку. Для исключения влияния их неоднородности усредняли спектры, полученные от трех различных зон каждого образца. Анализ флуоресцентных спектров и элементного состава образцов проводили с использованием программы РумСА [35]. Эксперименты выполнялись на воздухе, поэтому регистрация легких элементов (до Al) была невозможна. В отсутствие стандартных образцов результаты РФЛА носили качественный характер. Полуколичественные значения получены с помощью нормировки на абсолютные значения концентрации железа по данным МС-ИСП для каждого образца.

Рентгенофазовый анализ фрагментов керамики проводили на лабораторном порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$, 8 кэВ) в ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Дифракционные картины были получены в геометрии Брэгга–Брентано с помощью линейного детектора в диапазоне сканирования по углу 2θ от 2° до 75° с шагом 0.02°. Образцы для исследования растирали в агатовой ступке и загружали в кювету из кварцевого стекла. Для проведения экспериментов и качественного анализа фазового состава использовали лицензионный пакет программ MiniflexGuidance [36], PDXL-2 [37] и актуальную порошковую базу данных ICDD PDF-2. Количественный анализ методом Ритвельда осуществляли с помощью комплекса программ Jana2006 [38] и базы данных ICSD.

Дополнительные исследования отдельных, наиболее крупных включений черного, белого и бежевого цветов, отобранных из образцов С1, С2 и С3, проводили на станции “Белок” УНУ КИСИ [39] с использованием монохроматического излучения с энергией 12.78 кэВ. Образцы крепили на криопетлю и в процессе измерения вращали вокруг горизонтальной оси для усреднения дифрактограмм по ориентациям. Съемку дифракционных картин осуществляли в геометрии пропускания с помощью двумерного детектора Rayonix SX165, расположенного перпендикулярно пучку СИ на расстоянии 80 мм. Для калибровки расстояния между образцом и детектором применяли поликристаллический стандарт $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным РФЛА (отн. мас. %)

	C1	C2	C3	Ф1	Ф2	X1
S	0.571300	0.005545	0.006887	0.031660	0.002398	0.006868
Cl	0.151600	0.052830	0.002581	0.089200	0.026900	0.075260
Ar	0.088120	0.081250	0.050780	0.075210	0.033040	0.096150
K	0.183200	0.288700	0.270600	0.439700	0.516300	0.426100
Ca	2.560000	1.146000	0.718700	0.995200	1.566000	1.644000
Ti	0.070180	0.103100	0.105000	0.123600	0.130600	0.116000
V	0.005361	0.007226	0.007895	0.007007	0.008739	0.007507
Cr	0.004431	0.005341	0.011950	0.005599	0.006127	0.007690
Mn	0.083290	0.031470	0.024170	0.036320	0.032350	0.037870
Fe	2.302000	2.601000	2.601000	2.668000	2.979000	2.670000
Ni	0.011750	0.012520	0.012390	0.011450	0.010500	0.017100
Cu	0.002627	0.002640	0.002221	0.002567	0.002724	0.002999
Zn	0.014570	0.010100	0.007215	0.016630	0.011420	0.009817
Ga	0.001709	0.002169	0.001688	0.001967	0.002065	0.002424
As	0.000643	0.002430	0.000657	0.002071	0.003804	0.002300
Se	0.000040	0.000130	0.000022	0.000003	0.000011	0.000047
Br	0.003874	0.003433	0.000470	0.002765	0.001515	0.002206
Rb	0.017040	0.029810	0.024490	0.035420	0.026180	0.028260
Sr	0.081300	0.104000	0.077700	0.048900	0.034700	0.138000
Y	0.006662	0.007792	0.006032	0.009949	0.004764	0.007374
Yb	0.001425	0.001201	0.001016	0.001042	0.001525	0.001192
Lu	0.000654	0.000818	0.000499	0.000927	0.001044	0.000709
Re	0.000221	0.000118	0.000093	0.000444	0.000187	0.000566
Os	0.000161	0.000065	0.000085	0.000156	0.000294	0.000322
Au	0.000108	0.000133	0.000040	0.000016	0.000086	0.000028
Pb	0.000445	0.003230	0.012500	0.010950	0.005321	0.002645
Σ	6.160000	4.500000	3.950000	4.620000	5.410000	5.300000

(NAC NIST SRM), для которого известны положения дифракционных пиков. Дифрактограммы интегрировали по программе Fit2D [40]. Качественный и количественный фазовый состав определяли с помощью программ Match! [41] и Jana2006 с использованием актуальной порошковой базы данных PDF-4+ на основе метода корундовых чисел [42].

Микроэлементный состав образцов керамики исследовали с помощью масс-спектрометра iCapQ-c ThermoScientific с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Для подготовки проб использовали деионизированную воду (18 МОм, Micropure), азотную (HNO₃ 65%, EMSUREISO, Merck), плавиковую (HF 48%, EMSUREISO, Merck) и хлорную (HClO₄ 70%, ACROS) кислоты, сертифицированные для МС-ИСП-анализа, а также систему микроволнового автоклавирования SEM Mars 6. Образцы растворяли до концентрации основы 0.1 г/л. Для измерения интенсивности

были выбраны самые распространенные изотопы определяемых аналитов, свободные от изобарных наложений. Коррекцию полиатомных наложений осуществляли с помощью реакционно-столкновительной ячейки. Отметим, что галогены, газообразующие и некоторые легко ионизирующиеся элементы (Na, K, Ca) данной методикой не определяются количественно. Для контроля влияния матричного эффекта был использован внутренний стандарт, раствор Вi и In (2 млрд⁻¹). Калибровку, элементный анализ и коррекцию спектральных наложений выполняли по программе QTegra ThermoFisher [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе сравнения полученных флуоресцентных спектров (рис. 1) обнаружено, что все образцы имеют схожий элементный состав. Качественный анализ содержания элементов показал, что

помимо алюмосиликатной матрицы в образцах присутствуют в значительных концентрациях Fe и Ca, причем в С1 наблюдается наибольшее количество Ca, а в С3 – наименьшее. В качестве примесей (более 0.05 отн. мас. %) в образцах были обнаружены S, Cl, K, Ti, Sr. Отметим, что в образце С1 определено максимальное среди всех образцов содержание S и Cl. Содержание Sr в группе синопских образцов (С1–С3) в 2.5–3 раза больше, чем в образцах Ф1 и Ф2, в образце Х1 его больше всего. Микропримесный состав образцов (менее 0.05 отн. мас. %) включал: V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Y, Yb, Lu, Re, Os, Au, Pb.

Условия РФЛА-экспериментов не позволяли регистрировать Na, Mg и O, которые, как известно из электронно-микроскопических исследований этих же образцов [33], входят в состав глиняной основы. Условия получения флуоресцентного сигнала от алюмосиликатной матрицы глиняной основы образцов не были оптимальными: энергия падающего излучения была значительно выше края поглощения данных элементов, и их флуоресцентное излучение интенсивно поглощал воздух.

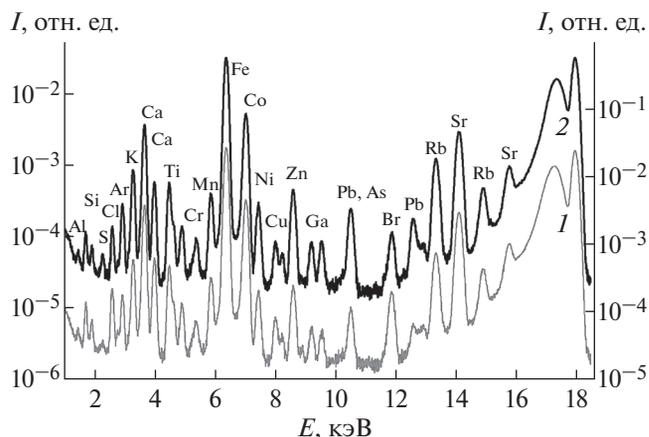


Рис. 1. Спектры выхода характеристического флуоресцентного излучения из образцов Фасоса (1) и Синоп (2), усредненные по группам.

На этапе исследований образцов методом РФА по положению наиболее интенсивных дифракционных максимумов были определены основные кристаллические фазы (рис. 2). Анализ с использованием базы данных ICDD PDF-2 пока-

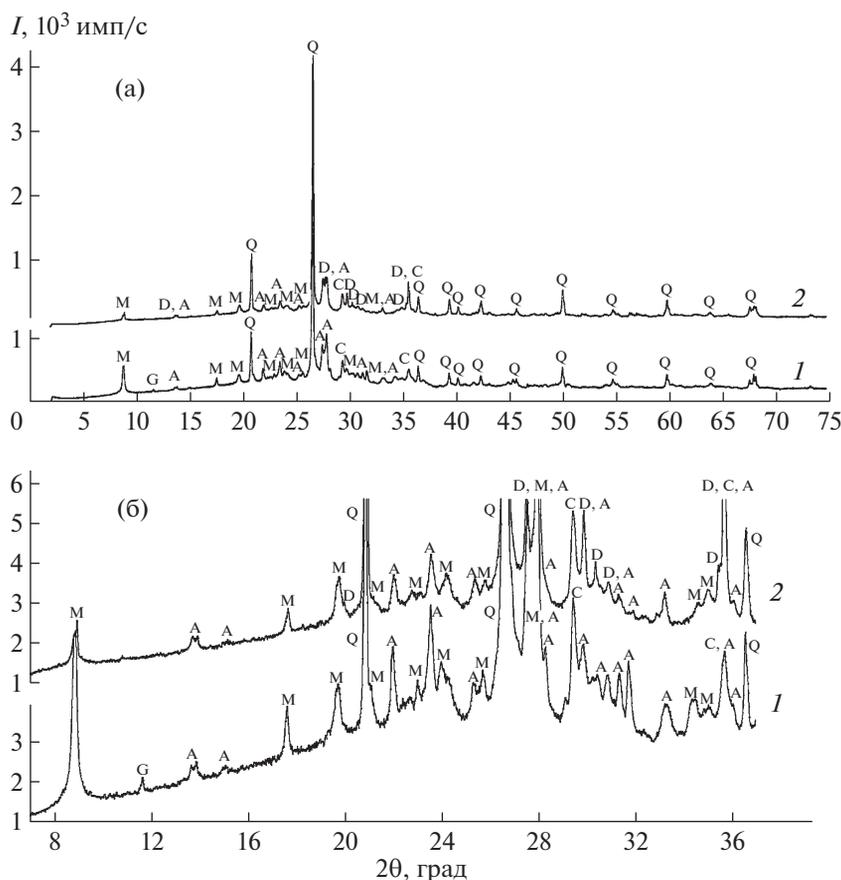


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма образцов Ф1 и С1 в диапазоне 2θ : 2° – 75° (а), 7° – 37° (б). Q – кварц, D – диопсид, A – альбит, M – мусковит, C – кальцит, G – гипс.

Таблица 2. Итоговые значения факторов уточнения по дифракционным профилям

Факторы уточнения	C1	C2	C3	Ф1	Ф2	X1
<i>S</i>	5.26	5.11	5.31	5.50	6.02	4.48
<i>R_p</i>	7.06	6.81	7.04	7.07	7.29	6.27
<i>wR_p</i>	10.10	9.69	10.04	10.24	10.44	8.61

зал, что на дифрактограммах всех шести образцов наиболее интенсивные рефлексы соответствуют кварцу. Также на дифрактограммах всех образцов выявлены пики, отвечающие полевым шпатам (альбиту) и слюдыстым минералам (мусковиту). Пики кальцита различной интенсивности выявлены на дифрактограммах пяти образцов. Для образцов C1 и Ф2 проиндексированы пики, соответствующие гипсу. Ключевым различием минеральных составов изученных керамических фрагментов является присутствие на дифрактограммах трех образцов синопского центра гончарного производства (C1–C3) выраженных пиков, соответствующих минералам группы пироксенов (диопсида), и их отсутствие в образцах средиземноморской группы (Ф1, Ф2, X1).

В качестве исходных данных для проведения количественного (полнопрофильного) анализа брали модели кристаллических структур из базы данных ICSD, соответствующие ранее найденным фазам в базе данных PDF-2. Уточнение проводили путем поэтапного добавления параметров – от наиболее стабильных до коррелирующих – при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений *R*-факторов. Итоговые значения параметров уточнения представлены в табл. 2, данные о количественном фазовом составе – в табл. 3. Часть пиков не была корректно учтена из-за взаимного наложения и высокого уровня фона. Разброс процентного содержания идентифицированных фаз по данным РФА в образцах из одного центра глиняного производства может быть связан как с небольшими изменениями состава сырья или технологического процесса в широком временном интервале, так и с локальным изменением концентрации тех или иных фаз в различных частях сосуда.

По результатам количественного РФА основными минеральными фазами в обеих группах образцов являются кварц (28–33%) и альбит (26–44%). Также во всех шести образцах в значимом количестве (до 29%) присутствует мусковит, причем в синопской группе его содержание несколько выше (табл. 3). Полнопрофильный анализ подтвердил наличие в синопских образцах диопсида в большом количестве (13–30%), что полностью согласуется с выводами [1]. Концентрация

Таблица 3. Соотношение минеральных фаз в образцах по данным количественного РФА

Образец	C1	C2	C3	Ф1	Ф2	X1
Минерал	Фазовый состав, мас. %					
Кварц	28(3)	33(1)	29(3)	33(1)	37(1)	32(1)
Диопсид	30(1)	23(1)	19(1)			
Альбит	34(1)	31(1)	36(1)	28(1)	44(1)	26(1)
Мусковит	6(2)	9(1)	18(3)	22(1)	14(1)	29(1)
Кальцит		3(1)	2(1)	17(1)	3(1)	13(1)
Гипс	2(1)				2(1)	
Σ	100	100	100	100	100	100

гипса в образцах C1 и Ф2 составила 2%, однако среди идентифицированных фаз только гипс содержится в своем составе серу, ее количество по данным РФА в образце C1 максимально, а в Ф2 существенно выше, чем в остальных образцах (табл. 1). Отметим, что гипс широко распространен в природе и может образовывать слои или мелкозернистые агрегаты в глинистых осадочных породах [44]. Поэтому его наличие или отсутствие в керамических изделиях требует более тщательного рассмотрения для определения возможности его отнесения к характерным признакам конкретного центра производства.

Другой интересной особенностью является присутствие кальцита во всех образцах, кроме C1. По результатам количественного фазового анализа в образцах Ф1 и X1 его содержание существенно выше (до 17%), хотя по данным РФА содержание Са во всех образцах достаточно высокое, но в C1 – максимальное. Согласно данным растровой электронной микроскопии [43] концентрация углерода, входящего в состав CaCO₃, в 3–5 раз выше в образцах средиземноморской группы по сравнению с синопской, что косвенно подтверждает присутствие в них большего количества кальцита. Этот минерал в виде обломков морских раковин мог использоваться древними гончарами в качестве отощителя, также он мог присутствовать в слоях глины как естественная примесь. Известно, что при нагреве свыше 600–850°C кальцит термически разлагается на оксид кальция с выделением углекислого газа [45]. Сохранение кристаллической фазы кальцита показывает, что амфоры Ф1 и X1 обжигали при температурах ниже 600°C.

Поскольку все исследованные образцы представляют собой смесь большого количества различных минералов, в работе была предпринята попытка выделить из образцов отдельные включения и исследовать их с использованием СИ.

Так, в образцах синопской группы (С1–С3) были исследованы черные, визуально однородные включения. Интегрирование дифрактограмм и последующая расшифровка структуры однозначно показали, что данные включения являются монокристаллическим диопсидом (рис. 3). Также были выделены и исследованы: белые включения, оказавшиеся кристаллическим кварцем, и бежевые наслоения на поверхности, которые были определены как мелкозернистый анатаз. Можно предположить, что анатаз в небольших количествах мог присутствовать и в других образцах, однако в силу сложности и комплексности экспериментальных дифрактограмм при их обработке и уточнении фаз обнаружить его не удалось.

Методом МС-ИСП установлены абсолютные значения концентраций 42 химических элементов (табл. 4). Статистический анализ всей совокупности данных (рис. 4) показал, что по содержанию различных элементов образцы можно разделить на две группы – С1–С3 и Ф1, Ф2, Х1. Образец Х1 отличается от образцов фасосской группы в основном концентрацией Ni, Sr и Ba. Сравнительный анализ результатов показал, что по содержанию Ti, Fe, Mn, Mg все глиняные образцы схожи. Однако содержание некоторых микроэлементов существенно различалось. Так, в образцах средиземноморской группы обнаружены двукратное увеличение концентрации Ba и большее содержание Zn. В них были найдены следовые примеси Li, Ga, Nb, Sn, Cs, Ce, Tl, Pb, U и выявлен Cd, практически отсутствующий в образцах синопской группы. Возможно, присутствие Cd обусловлено наличием сульфидов цинка или свинца (Cd зачастую содержится в их минералах [46]) в исходном глиняном тесте. В образцах синопской керамики концентрации элементов В, V, Zr, Hf, Sr значительно отличаются от концентраций в образцах средиземноморской группы (табл. 4). Исключением является образец Х1, содержание Sr в котором значительно превосходит его концентрации в остальных образцах, что согласуется с данными РФЛА. Хотя методом РФА в образце С1 был найден минерал анатаз (TiO_2), это не отразилось на содержании титана в данном образце, видимо, из-за присутствия Ti в глиняной основе в виде наночастиц, обнаруживаемых методами электронной микроскопии [43]. Также определено, что концентрации редкоземельных элементов в образцах средиземноморской группы выше, чем в образцах синопской группы (табл. 4). Содержание этих элементов – параметр, который чаще других используют для маркировки керамики во многих исследованиях [26–28, 30, 44], самыми показательными среди них считают концентрации Ce, Nd, La [44]. Таким образом, несмотря на близкие значения концентраций широко распространенных минералогических примесей (Ti, Fe, Mn, Mg), две группы изделий

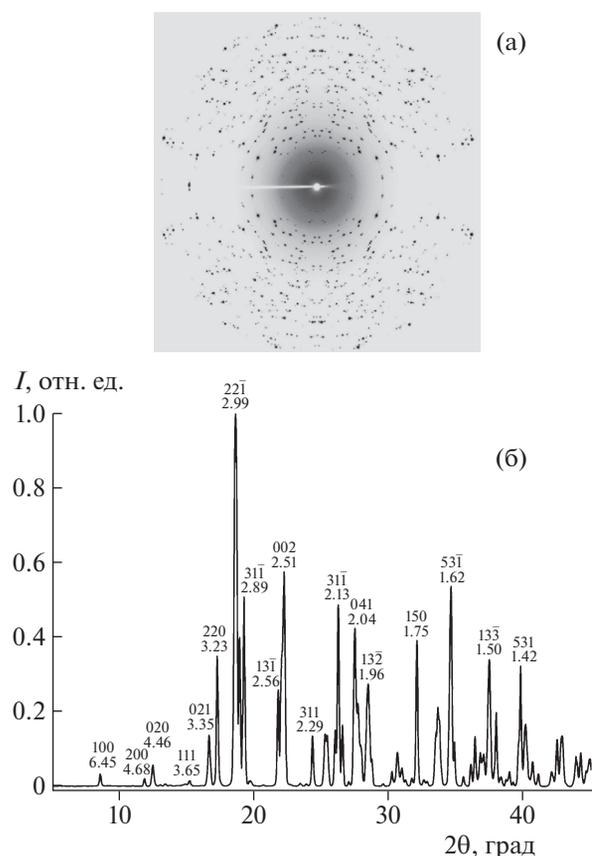


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и фазовый анализ (б) черного включения из образца С2.

античной керамики имеют значительные различия в маркерных микроэлементах – Ga, Nb, Sn, Cs, Tl, Cd, В, V, Zr, Hf, Sr, Ln.

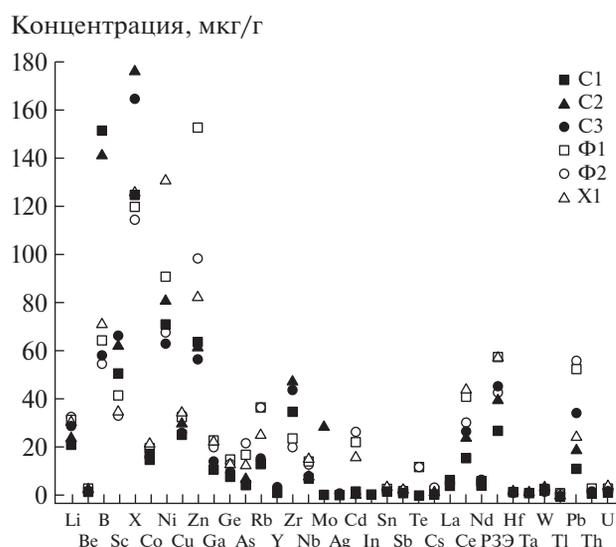


Рис. 4. Диаграмма распределения химических элементов в образцах по данным МС-ИСП. РЗЭ – редкоземельные элементы.

Таблица 4. Примесный химический состав образцов по данным МС-ИСП

Образец	C1	C2	C3	Ф1	Ф2	X1
Аналит	Концентрация, мкг/г					
⁷ Li	21.19959	28.30898	24.355145	31.15777	32.65983	31.47955
⁹ Be	1.170984	1.5225245	1.4758415	2.294479	2.067292	2.714435
¹¹ B	150.5692	58.058825	141.67085	64.22465	54.69989	70.9878
²⁴ Mg	3045.804	3938.8965	3313.795	2385.563	3477.005	2501.39
⁴⁵ Sc	50.68485	65.2583	62.27468	41.15967	32.72641	35.17162
⁴⁷ Ti	3235.075	3716.019	3650.5725	3877.588	3525.526	3576.265
⁵¹ V	124.6956	164.06525	176.12315	119.8047	114.4029	126.3659
⁵⁵ Mn	501.458	577.67165	712.17575	763.6175	704.4897	733.4334
⁵⁶ Fe	22798.01	26163.43	26290.845	29833.85	26666.17	26703.76
⁵⁹ Co	14.81388	17.80768	18.214315	18.42016	19.10723	22.48039
⁶⁰ Ni	71.38827	62.774345	80.82264	90.73047	67.30193	131.4487
⁶³ Cu	25.04834	25.62603	30.456495	32.23652	33.01901	34.48581
⁶⁶ Zn	63.34242	56.40586	61.97457	152.7993	97.71488	82.49805
⁷¹ Ga	10.62802	13.612895	13.88686	22.61103	19.61036	22.79452
⁷² Ge	7.958077	9.816469	10.195391	14.59978	13.03898	12.92333
⁷⁵ As	4.196707	5.2754815	6.4986705	16.94921	21.2276	12.67616
⁷⁸ Se	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
⁸⁵ Rb	12.8608	15.55952	15.537345	36.38099	36.19358	25.48036
⁸⁸ Sr	194.0645	184.54485	205.43405	117.4574	118.9963	397.4884
⁸⁹ Y	1.257839	3.248056	1.3622555	1.133417	1.434978	1.080354
⁹⁰ Zr	34.66497	44.00052	47.664995	23.89217	20.32925	47.85214
⁹³ Nb	7.135233	8.343445	8.0307505	13.95099	12.44964	15.63554
⁹⁷ Mo	<ПО	<ПО	28.40115	<ПО	<ПО	<ПО
¹⁰⁷ Ag	0.399934	<ПО	<ПО	0.246679	0.489774	0.299747
¹¹¹ Cd	1.764132	<ПО	0.379548	22.15954	26.37214	15.71013
¹¹⁸ Sn	1.67679	1.40484	1.3530735	2.954629	2.253503	3.889609
¹²¹ Sb	0.794232	0.541863	0.60217	2.087887	2.468487	1.55924
¹²⁶ Te	<ПО	<ПО	<ПО	11.55413	11.81698	<ПО
¹³³ Cs	0.405225	0.720521	0.454716	2.499245	2.777052	1.377168
¹³⁷ Ba	158.805	229.2816	131.7015	347.6984	341.7464	262.8553
¹³⁹ La	4.157391	6.255283	5.935671	6.029377	4.991748	6.176967
¹⁴⁰ Ce	15.07202	26.374975	24.331285	40.3559	30.41213	43.15474
¹⁴⁵ Nd	3.740725	6.0954525	5.3409565	5.599232	3.559074	4.439393
ΣPЗЭ	26.32473	44.67984	40.25516	56.74365	42.26911	57.30188
¹⁷⁸ Hf	1.145102	1.512641	1.6033955	0.887137	0.757997	1.7874
¹⁸¹ Ta	0.49751	0.561252	0.5409155	1.145867	0.977111	1.391173
¹⁸² W	2.770716	1.2815495	1.377661	2.952304	2.644754	3.476296
¹⁸⁵ Re	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
²⁰⁵ Tl	0.02259	0.389726	0.351895	1.160522	1.123231	0.608911
²⁰⁶ Pb	10.90879	34.066265	19.73798	52.57289	56.06119	24.38644
²³² Th	0.715668	1.5445275	1.0084205	3.176272	1.400551	1.359754
²³⁸ U	1.325886	1.7696745	1.8654135	2.746128	3.120218	4.178072

Примечание. ПО – предел обнаружения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом физико-химических методов (РФЛА, РФА и МС-ИСП) изучены фрагменты античных амфор IV–I вв. до н.э., найденных на п-ове Крым. Используемые методы логично дополнили друг друга и позволили эффективно решить поставленную задачу по изучению керамических объектов культурного наследия различного происхождения.

По результатам исследования фрагментов керамических амфор, имеющих клейма центров глиняного производства Синопы, Фасоса и Хиоса, определены элементный и минералогический составы, характерные особенности изученных групп образцов. Минеральный состав синопских изделий отличается высоким содержанием диоксида, небольшим количеством мусковита и практически полным отсутствием кальцита при общем высоком процентном содержании в составе кальция. В минеральном составе средиземноморских изделий, напротив, не обнаружены фазы диоксида, а концентрация мусковита значительно выше, чем в синопской керамике. Высокая концентрация кальцита в образцах средиземноморской группы может свидетельствовать о низких температурах обжига изделий в процессе их изготовления. Исследования химического состава образцов с уверенностью позволяют сказать, что исследуемые группы имеют различные геохимические характеристики, что указывает на использование в гончарном деле различного по составу и генетическому типу сырья из разных месторождений.

В дальнейшем представленный подход и совокупность определяемых физико-химических характеристик керамики различных центров гончарного производства будут использоваться при локализации места производства керамических материалов неустановленного происхождения.

В работе использовалось научное оборудование ЦКП Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН “Структурная диагностика материалов” и УНУ “Курчатовский источник синхротронного излучения” НИЦ “Курчатовский институт”.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-29-04201) и Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щеглов А.Н., Селиванова Н.Б. // Греческие амфоры / Ред. Кац В.И., Монахов С.Ю. Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 1992. С. 32.

2. Shepard A.O. Ceramics for Archaeologists. Washington: Carnegie Inst., 1956. 414 p.
3. Garlan Y., Kara H. Les Timbres Céramiques Sinopéens sur Amphores et sur Tuiles Trouvés à Sinope. Présentation et Catalogue. Paris: AnatAnt., 2004. 310 p.
4. Kassab Tezgör D. Historique et Présentation des Fouilles de l'Atelier de Demirci. Paris: AnatAnt., 2009. 212 p.
5. Зеест И.Б. Керамическая тара Боспора. Материалы и исследования по археологии СССР № 83. М.: Наука, 1960. 180 с.
6. Федосеев Н.Ф. // Античный мир и археология. 2010. Вып. 14. С. 339.
7. Кац В.И. Керамические клейма Херсонеса Таврического / Ред. Монахов С.Ю. Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 1994. 170 с.
8. Молодин В.И., Мильникова Л.Н. // Самарский науч. вестн. 2015. № 3 (12). С. 122.
9. Козьминых В.О., Ганебных И.Н., Ельцов О.С., Круглова А.А. // Приволжский науч. вестн. 2015. № 3–1 (43). С. 8.
10. Hein A., Mommsen H., Maran J. // J. Archaeological Sci. 1999. № 26 (8). P. 1053.
11. Feliu M.J., Edreira M.C., Martin J. // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 502. № 2. P. 241.
12. Papadopoulou D.N., Lalia-Kantouri M., Kantiranis N., Stratis J.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 84. № 1. P. 39.
13. Bastie P., Hamelin B., Fiori F. et al. // Measur. Sci. Tech. 2006. № 17. P. L1.
14. Riederer J. // Hyperfine Interact. 2004. № 154. P. 143.
15. Бахтияров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. М.: Недра, 1985. 144 с.
16. Jordanidis A., Garcia-Guinea J., Karamitrou-Mentesidi G. // Mater. Characterization. 2009. № 60. P. 292.
17. Пономаренко В.О., Сарычев Д.А., Водолажская Л.Н. // Вестн. Южн. науч. центра РАН. 2012. Т. 8. № 1. С. 9.
18. Медведев В.Е., Филатова И.В. // Теория и практика археологических исследований. 2017. № 3 (19). С. 150.
19. Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. // Вестн. РУДН. 2015. № 4. С. 94.
20. Дребушак В.А., Мильникова Л.Н., Дребушак Т.Н. Физико-химическое исследование керамики (на примере изделий переходного времени от бронзового к железному веку). Новосибирск: изд-во СО РАН, 2006. 98 с.
21. Maritan L., Nodari L., Mazzoli C. et al. // Appl. Clay Sci. 2006. V. 31. № 1–2. P. 1.
22. Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E. et al. // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 621.
23. Scarpelli R., Clark Robin J.H., De Francesco A.M. // Spectrochim. Acta. A. 2014. V. 120. P. 60.
24. Maggetti M., Neururer C., Ramseyer D. // Appl. Clay Sci. 2011. V. 53. P. 500.
25. Касьмова М.Т., Орузбаева Г.Т. // Вестн. КРСУ. 2017. Т. 17. № 8. С. 112.

26. *Поташева И.М., Светов С.А.* // Тр. Карельского науч. центра РАН. 2013. № 4. С. 136.
27. *Potashева I.M., Svetov S.A.* // Proc. Petrozavodsk State Univ. 2014. № 4 (141). P. 71.
28. *Сумманен И.М., Светов С.А.* // Уч. зап. Петрозаводского гос. ун-та 2017. № 1 (162). С. 18.
29. *Little N.C., Kosakowsky L.J., Speakman R.J. et al.* // J. Radio Anal. Nucl. Chem. 2004. V. 262. № 1. P. 103.
30. *Hein A., Georgopoulou V., Nodarou E. et al.* // J. Archaeological Sci. 2008. № 35. P. 1049.
31. *Поташева И.М., Чаженгина С.Ю., Светов С.А.* // Уч. зап. Петрозаводского гос. ун-та. 2013. № 8 (137). С. 44.
32. *Georgopoulou V.* Ph. D. Thesis “Koakoi Ellinistikoi Emporikoi Amforeis: Typologia, Chonologisi, Diaspora”. University of Athens, 2006. [in Greek].
33. *Мандрыкина А.В., Хмеленин Д.Н., Колобылина Н.Н. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 832.
34. *Кон В.Г., Просеков П.А., Серегин А.Ю. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 29.
35. *Sole V.A., Papillon E., Cotte M. et al.* // Spectrochim. Acta. B. 2007. V. 62. P. 63.
36. *Chinnathambi K.* Miniflex Guidance. 2018.
37. *PDXL 2: Advanced Integrated X-ray Powder Diffraction Suite* // The Rigaku J. 2012. V. 28. № 1. P. 29.
38. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
39. *Хейкер Д.М., Ковальчук М.В., Корчуганов В.Н. и др.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1145.
40. *Hammersley A.P.* FIT2D V9.129 Reference Manual. V3.1. 1998.
41. *Putz H., Brandenburg K.* Match—Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact Software. 2015.
42. *Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K.* // J. Appl. Cryst. 1976. V. 9. № 2. P. 169.
43. *Kutscher D., Wills J.D., Ducos S.M.* Thermo Fisher Scientific. Bremen, Germany. Technical Note 43279. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-43279-icp-ms-isds-nanparticle-tn43279-en.pdf>
44. *Чайковский И.И., Сиразетдинов А.Т., Каблинов О.С.* // Науч. чт. пам. П.Н. Чирвинского. 2008. № 11. С. 67.
45. *Fabbri B., Gualtieri S., Shoal S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 7. P. 1899.
46. *Renetal L.* // Appl. Geochem. 2015. V. 56. P. 80.