

# Минералогия и петрология

УДК 552.5(571.5)

<https://doi.org/10.26516/2541-9641.2022.4.114>

## Опыт изучения химического состава неолитической керамики Тункинской долины

С.В. Снопков<sup>1,2</sup>, М.Д. Степанова<sup>1</sup>, С.А. Сасим<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия*

<sup>2</sup>*Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия*

**Аннотация.** Использование естественно-научных методов, применяемых в геологии, позволяет решать ряд археологических задач. С помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии был изучен химический состав неолитической керамики Тункинской долины (Республика Бурятия). Выявлен ряд особенностей состава керамических сосудов по сравнению с одновозрастными изделиями из долины реки Лена. Обнаружено устойчивое расхождение химического состава внутренней и наружной стенок сосудов.

**Ключевые слова:** *неолитическая керамика, Тункинская долина, химический состав, рентгенофлуоресцентный анализ.*

## The experience of studying chemical compositions of Neolithic ceramics in the Tunka Valley

S.V. Snopkov<sup>1,2</sup>, M.D. Stepanova<sup>1</sup>, S.A. Sasim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Irkutsk State University, Irkutsk, Russia*

<sup>2</sup>*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia*

**Abstract.** Using of geological methods helps to solve archaeological problems. The chemical composition of Neolithic ceramics from the Tunka Valley (Republic of Buryatia) was studied using X-ray fluorescence spectrometry. Some compositional features of ceramic vessels in comparison with those of the same age manufactures from the Lena River valley have been revealed. A stable discrepancy in the chemical composition of the inner and outer walls of the vessels was found.

**Keywords:** *Neolithic ceramics, Tunka Valley, chemical composition, X-ray fluorescence analysis.*

В последнее десятилетие в мире активно развивается новое научное направление – геоархеология, которое заключается в применении естественно-научных методов, используемых в геологии, для решения археологических задач (Кузьмин, 2017). Одной из важных археологических задач является изучение химического состава артефактов неразрушающими методами анализа.

Целью исследования было изучение химического состава фрагментов керамических сосудов, собранных в Тункинской долине Республики Бурятия. Керамика – это первый искусственный материал, полученный человеком. Первая керамика являлась обожженной глиной. В настоящее время, керамика – это сложный композитный материал, применяющийся в машиностроении, приборостроении, электронике, авиационной

промышленности, строительстве, медицине, науке, искусстве.

Самым ранним керамическим изделием была посуда из смеси глины с другими материалами. Обожженная глиняная посуда позволила широко использовать способ приготовления жидкой пищи на огне, расширила возможности хранения различных продуктов. Развитие керамического производства означало переход древних обществ на качественно новый уровень ведения хозяйства, и благоприятно сказывалась на экономическом и культурном развитии древних обществ. Первые керамические изделия появились уже в палеолите (27–24 тыс. л. н.) (Генинг, 1973).

Древняя керамика является важным археологическим источником в следствии массовости ее распространения. Её значимость заключается в массовости ее распространения. Никакой другой вид артефактов не встречается так часто и в таком изобилии, как керамика. Кроме того, появление керамики было самостоятельным изобретением разных народов на определенной ступени хозяйственного развития, и поэтому, несмотря на единство функционального назначения, существует огромное многообразие форм и технологии изготовления керамической посуды. Посуда часто покрывалась орнаментом, как полагают археологи, с определенной магической целью, что добавило еще большего разнообразия в общий облик посуды. Технология и облик глиняной посуды имели необычайную устойчивость, и длительные периоды использовались определенными группами населения. Именно поэтому в археологии по типу керамики определяется культурная и хронологическая принадлежность многих археологических памятников. Для выделения различных типов керамики используются форма и орнаментация сосудов, способ обжига и обработки поверхности сосудов, а также пористость, химический и минералогический состав керамики (Генинг, 1973).

Процесс изготовления керамики представляет собой сложный технологический процесс, включающий отбор сырья, подготовку глиняной массы, формовку сосуда, его декорирование и обжиг, в результате которого глина вследствие физико-химических процессов кардинально меняет свои свойства, становится твердой, прочной,

влагонепроницаемой и термостойкой. Превращение глины в керамику происходит при температуре 500–900 °С. Чем ниже температура обжига, тем дольше идет процесс. Наиболее распространенными видами глинистых минералов являются каолинит, галлуазит, гидрослюда и монтмориллонит. В состав глиняной массы, используемой для изготовления сосудов, добавляются искусственные примеси - отошители: песок, толченая посуда (шамот), раковины, камень, а также органические вещества (травы, соломы, и пр.) (Бердников, 2014).

Химический состав керамики определялся методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, позволяющей проводить неразрушающий анализ артефактов. Для определения состава использовался настольный энергодисперсионный спектрометр СТХ800 (Bruker, Германия). Рентгенофлуоресцентная спектроскопия позволяет проводить приближенно-количественный экспресс-анализ химического состава артефактов. По результатам ряда научных исследований было показано, что расхождения между результатами неразрушающей рентгенофлуоресцентной спектроскопии и силикатного анализа с дроблением образцов для большинства элементов составляет менее 10–30 %. Таким образом, метод позволяет проводить полуколичественный экспресс-анализ химического состава артефактов (Пашкова, 2021).

Объектом исследования являлись фрагменты керамических сосудов, собранные во впадине выдувания на берегу реки Тунка (Тункинская долина, Республика Бурятия) в 2008-2009 гг. В результате эоловой деятельности произошло разрушение археологического памятника и артефакты оказались на дневной поверхности. Собранные артефакты соотносятся со временем позднего неолита (III тыс. л. до н.э.). Для исследования использовалось 24 артефакта. Размер фрагментов керамических сосудов составлял: толщина – от 3 до 5 мм, длина и ширина — от 1 до 4 см. Образцы измерялись с внешней и внутренней стороны. Внешняя поверхность сосудов определялась по отпечаткам сетки плетенки и орнаменту сосуда. Визуальный анализ кусочков керамики под биноклем показал, что глиняная масса сильно запесочена.

Отощитель представлен песчаными зёрнами близкого размера.

Анализируемыми компонентами керамики являлись:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , P, Ca, Fe, Ti, Mn, S, Ba. Остальные химические элементы присутствовали в составе керамики в малых содержаниях. Для анализа результатов были выделены максимальные и минимальные значения выборки ( $X_{\text{мин}}$ ,  $X_{\text{макс}}$ ) рассчитаны

средние значения ( $X_{\text{ср}}$ ) и стандартные отклонения (S) по каждой анализируемому параметру, а также коэффициенты взаимной корреляции (R) параметров. Порог значимой корреляционной связи с вероятностью 95 % для данной выборки составляет 0.304 (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

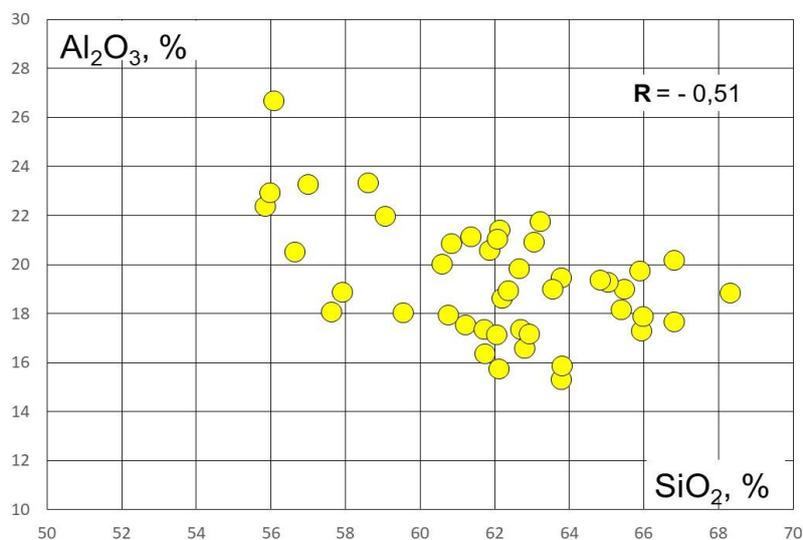
Результаты статистической обработки измеренных данных

Компоненты	$X_{\text{мин}}$ , %	$X_{\text{макс}}$ , %	$X_{\text{ср}}$ , %	S, %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46.08	68.31	61.02	4.63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12.73	26.69	19.08	2.57
<b>Fe</b>	2.91	10.91	6.48	2.11
<b>Ca</b>	1.83	25.55	6.01	4.26
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.49	4.23	2.47	0.56
<b>Ti</b>	0.49	1.41	0.81	0.24
<b>P</b>	0.11	0.97	0.40	0.22
<b>Ba</b>	0.07	0.23	0.13	0.03
<b>S</b>	0.00	1.00	0.20	0.19
<b>Mn</b>	0.03	0.39	0.10	0.07

\* В таблице представлены нормированные значения (% от суммы измеренных элементов).

Из полученных данных, видно, что керамика в основном состоит из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти два компонента находятся в обратной

пропорциональности: увеличение глинозема сопровождается уменьшением кремнезема (рис. 1).

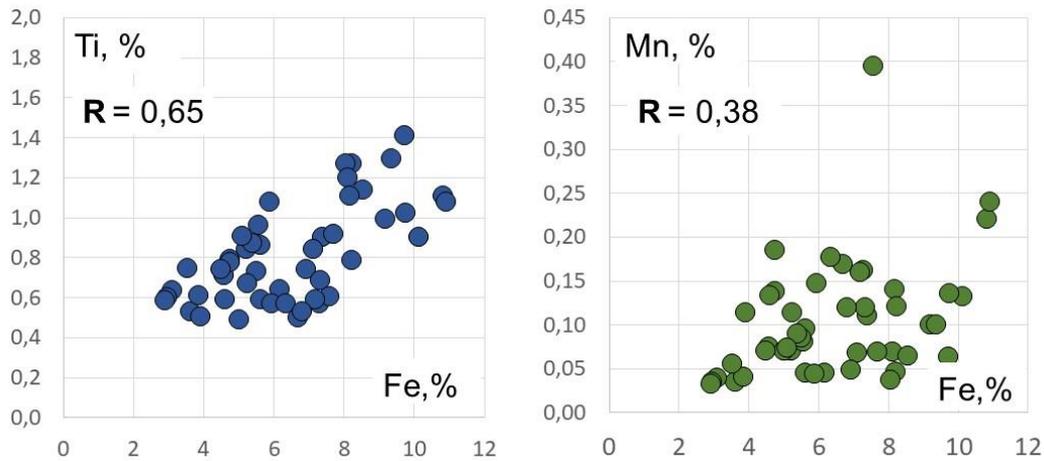


**Рис. 1.** Диаграмма кремнезема и глинозема и коэффициент корреляции (R) в неолитической керамике Тункинской долины.

**Fig. 1.** Diagram of silica vs alumina with coefficient of correlation (R) in Neolithic ceramics from the Tunka Valley.

Остальные элементы присутствуют в керамике в меньшем количестве. Fe, Ca и K<sub>2</sub>O входят в состав керамики в содержании от единиц до первых десятков процентов; S, P,

Ti и Mn присутствуют в керамике от сотых долей до единиц процентов. При этом содержание Ti и Mn изменяются прямо пропорционально Fe (рис. 2).

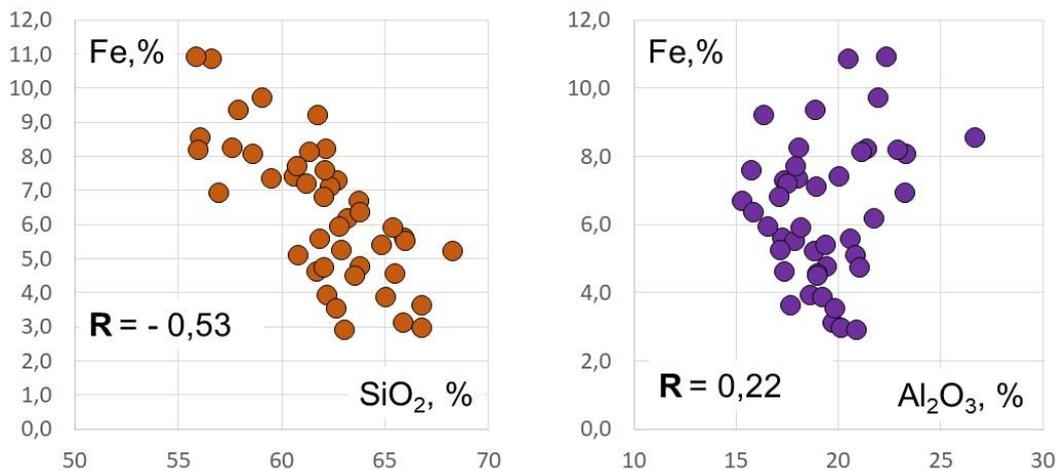


**Рис. 2.** Диаграммы вариаций Ti, Mn относительно Fe с коэффициентами корреляции (R) в неолитической керамике Тункинской долины.

**Fig. 2.** Diagrams of Ti and Mn vs Fe with coefficients of correlation (R) in the Neolithic ceramics from the Tunka Valley.

Несмотря на то, что Fe и Ti изменяются прямо пропорционально, их взаимосвязь с SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различаются: Fe имеет

значимую отрицательную корреляцию с SiO<sub>2</sub>, а Ti – значимую положительную с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3).



**Рис. 3.** Диаграммы вариаций Fe – SiO<sub>2</sub> и Fe – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для неолитической керамики.

**Fig 3.** Diagrams of Fe vs SiO<sub>2</sub> and Fe vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Neolithic ceramics.

Полученные данные свидетельствует о том, что железо присутствует в керамике в нескольких минеральных формах, возможно: титаномагнетит, железо-марганцевые образования и др. Повышенная концентрация

титана встречается в магнезиально-железистых силикатах, таких как: пироксен, амфибол, биотит.

Обратную зависимость Fe от содержания SiO<sub>2</sub> можно объяснить следующим образом:

для первичного каолинита (продукта разрушения алюмосиликатных пород, оставшихся на месте залегания материнской породы) характерна ассоциация кварца и окислов железа. В отмученных глинах (подвергшихся перемыву — вторичный каолинит) кварца

становится меньше. Искусственно добавленные в глиняное тесто зерна кварца уже не коррелируются с оксидами железа.

Интересный характер изменения отмечен для Ca и S (рис. 4). Три образца имеют высокие значения Ca (до 25 %) и S (до 1 %).

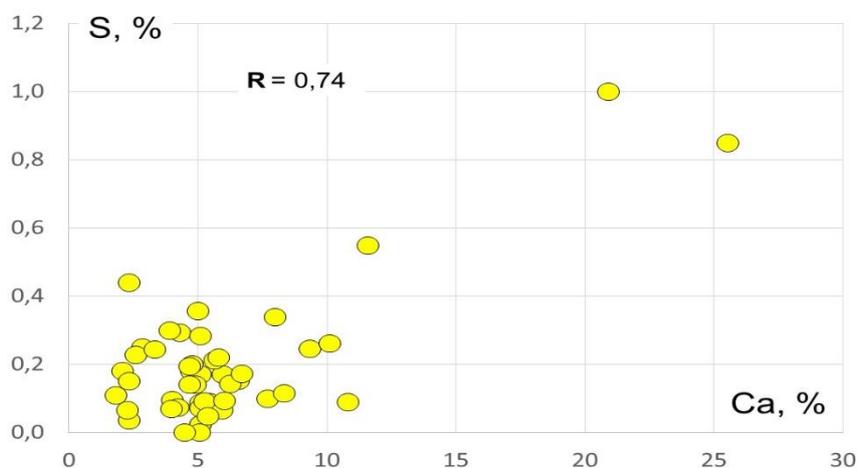


Рис. 4. Диаграмма S – Ca для неолитической керамики.

Fig. 4. Diagram S vs Ca for Neolithic ceramics.

Кальцит нередко встречается как пропитка керамического теста, но в данном случае Ca изменяется прямо пропорционально S, что может быть обусловлено присутствием в керамике гипса. Целенаправленно ли гипс был добавлен в состав керамики или это случайное событие необходимо исследовать дополнительно.

Еще одной особенностью тункинской керамики является повышенное содержание бария. Ba находится в слабой корреляции с остальными измеренными элементами. Возможно, присутствие в керамике бария

связано с барий-содержащими алюмосиликатами (плаггиоклазы и калиевые полевые шпаты).

Сравнение результатов химического анализа Тункинской неолитической керамики с керамикой того же возраста, из археологических памятников на берегу Лены (Качугский район) (Пашкова, 2021), показало расхождение химического состава. В керамике Тункинской долины значительно выше содержание  $Al_2O_3$ , Fe, Ti, P, Ba и, особенно, Ca (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение химического состава неолитической керамики Тункинского и Качугского районов

Компоненты	Диапазон изменений, %	
	Качуг	Тунка
$SiO_2$	60-72	46-68
$Al_2O_3$	12-16	13-27
$K_2O$	1.9-3.7	1.8-4.1
$P_2O_5$	0.18-0.68	0.59-1.83
$CaO$	1.1-2.0	1.58-28.8
$Fe_2O_3$	3.8-5.5	4-11.9
$TiO_2$	0.56-0.92	0.77-2.65
$MnO$	0.03-0.18	0.03-0.26

Неожиданным стало расхождение химического состава внутренней и внешней поверхностей керамических сосудов (табл. 3; рис. 5).

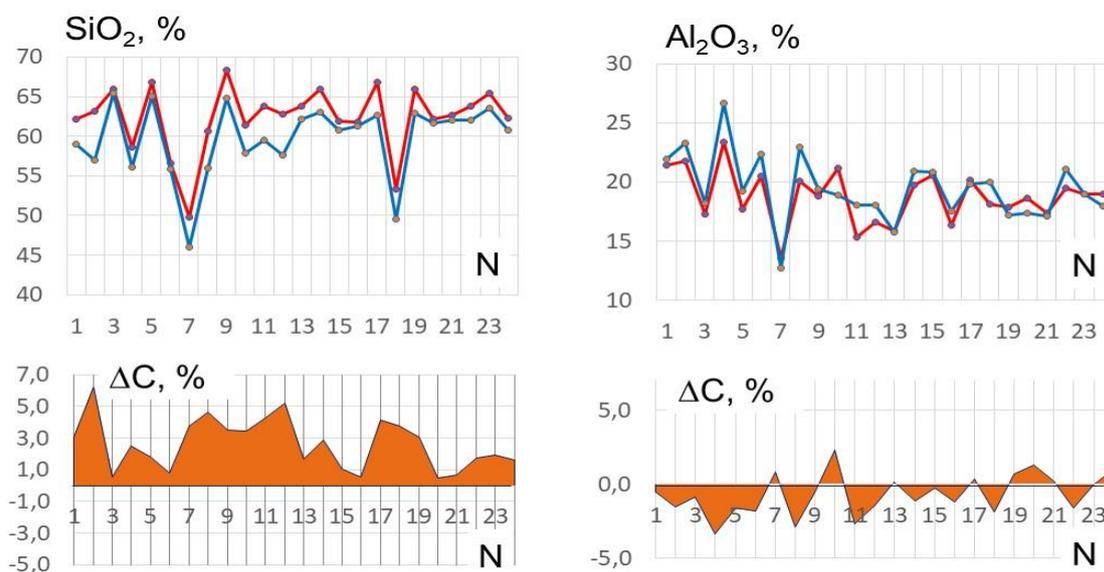
Таблица 3

**Разница химического состава внутренней и внешней поверхности керамических сосудов Тункинской долины**

Компонента	Изменение содержания, %	
	Средняя разница значений внутренней и внешней поверхностей	Средняя разница значений, нормированное на значение внешней поверхности
<b>SiO<sub>2</sub></b>	2.63	4.4
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.13	5.4
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-0.7	-3.7
<b>Fe</b>	-0.29	-4.6
<b>Ca</b>	-1.05	-19
<b>Ti</b>	-0.07	-8.8
<b>P</b>	-0.09	-25.8

По сравнению с внешней поверхностью сосуда на внутренней стенке происходит уменьшение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Ca, Ti, P, при этом (возможно, как следствие) происходит

увеличение SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O. Особенно большое различие состава отмечается для фосфора и кальция – на 25.8 и 19 %, соответственно.



**Рис. 5.** Расхождение содержания кремнезема и глинозема во внутренней и внешней поверхности керамических сосудов. (Синяя линия – внешняя поверхность, красная – внутренняя; графики, залитые оранжевым цветом – разница значений внутренней и внешней поверхностей; N – номер образца).

**Fig. 5.** Discrepancy between contents of silica and alumina in inner and outer surfaces of ceramic vessels. (Blue line - outer surface, red one – internal; graphs filled with orange color designate difference between inner and outer surfaces; N – sample number).

Особенно четко различие химического состава внешних и внутренних поверхностей видно при суммировании разницы значений

для внешних и внутренних стенок отдельно для уменьшающихся и увеличивающихся компонент (рис. 6).

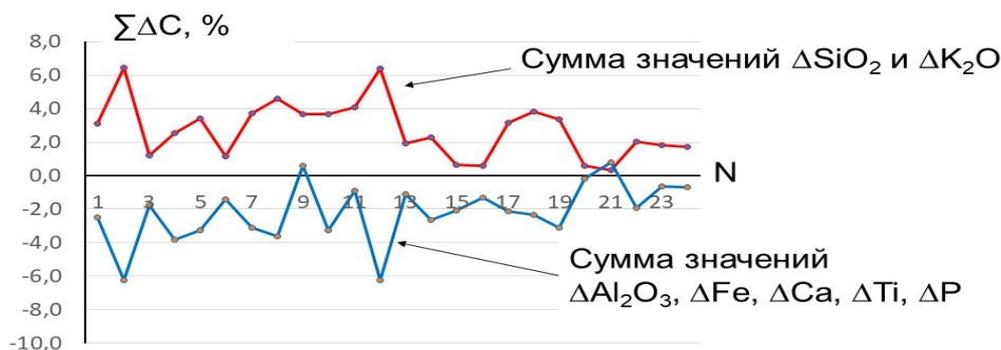


Рис. 6. Диаграмма отличия химического состава внутренней и внешней поверхности керамических сосудов. (N – номер образца).

Fig. 6. Diagram of difference between chemical compositions of the inner and outer surfaces of ceramic vessels. (N – sample number).

Наиболее вероятно, что это явление связано с кипячением воды внутри сосуда, сопровождающимся вымыванием части химических соединений. При этом происходило увеличение относительной доли более устойчивых к разрушению минералов — кварца и полевых шпатов. Вероятно, на величину разницы химического состава внешних и внутренних поверхностей сосудов оказывало влияние продолжительность их использования.

Таким образом, проведенные исследования показали, что:

1) неолитическая керамика Тункинской долины имеет особенности в химическом составе, выражающиеся, в первую очередь, в повышенных содержаниях Fe, Ca, S и Ba. Характер взаимного изменения компонент химического состава позволяет высказывать гипотезы о минеральном составе керамики;

2) экспресс-анализ методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии позволяет оперативно осуществлять полуколичественные оценки состава керамики и выявлять особенности химического состава керамических

сосудов характерные для определенных территорий их распространения.

### Литература

Бердников И.М., Лохов Д.Н. Керамика в археологии: описание, анализ, методы исследования: учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2014. – 163 с.

Генинг В.Ф. Программа статистической обработки керамики из археологических раскопок. // Советская археология. – 1973. – № 1. – С. 114–136.

Кузьмин Я.В. Геоархеология: естественнонаучные методы в археологических исследованиях. Омск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 396 с.

Пашкова Г.В. и др. Сравнительный анализ методик рентгенофлуоресцентного определения элементного состава археологической керамики из малых навесок. // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – № 1. – С. 20–23.

**Снопков Сергей Викторович,**

кандидат геолого-минералогических наук,

664003 Иркутск, ул. Ленина, д. 3,

Иркутский государственный университет, геологический факультет,

доцент,

664074, г. Иркутск, ул. Курчатова, 3,

Сибирская школа геонаук, Иркутский национальный исследовательский технический университет, ведущий научный сотрудник,

email: snopkov\_serg@mail.ru.

**Snopkov Sergey Viktorovich,**

*Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,*

*664003 Irkutsk, Lenin str., 3,*

*Irkutsk State University, Faculty of Geology,*

*Associate Professor,*

*664074 Irkutsk, Kurchatov str., 3,*

*Siberian School of Geosciences, Irkutsk National Research Technical University,*

*Leading Researcher,*

*email: snopkov\_serg@mail.ru.*

**Степанова Маргарита Дмитриевна,**

*664003 Иркутск, ул. Ленина, д. 3,*

*Иркутский государственный университет, геологический факультет,  
студентка.*

**Stepanova Margarita Dmitrievna,**

*664003 Irkutsk, Lenin str., 3,*

*Irkutsk State University, Faculty of Geology,*

*student.*

**Сасим Сергей Александрович,**

*кандидат геолого-минералогических наук,*

*664003 Иркутск, ул. Ленина, д. 3,*

*Иркутский государственный университет, геологический факультет,  
заведующий кафедрой полезных ископаемых,*

*email: sasimserg@mail.ru.*

**Sasim Sergey Alexandrovich,**

*Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,*

*664003 Irkutsk, Lenin str., 3,*

*Irkutsk State University, Faculty of Geology,*

*Head of the Department of Minerals,*

*email: sasimserg@mail.ru.*