

**И.М. Поташева**

## **Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) как метод исследования древней керамики**

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) апробирован на образцах формовочных масс гончарных сосудов эпохи Средневековья. Керамика происходит из раскопок древнекарельских городищ Северо-Западного Приладожья – Тиверска, Хямеенлахти-Линнавуори, Соскуа-Линнамяки, Терву-Линнасаари и Паасо, наиболее активно функционировавших в XII–XIV вв. Одна проба теста взята с сосуда из древнего Олонца. Археологически восстановлено 155 кухонных горшков, для изготовления которых использовалась ожелезненная и реже нежелезненная глина с добавлением отощителя – дресвы, песка, в единичных случаях – органики. Основные формы посуды с предполагаемыми периодами их бытования представлены на рис. 1.

Применение высокоточного геохимического анализа обусловлено необходимостью решения задачи, связанной с выделением привозных сосудов в керамике, использовавшейся древними карелами в быту. Предположение о наличии привозных сосудов сформировалось уже на стадии визуального осмотра материала и подкреплялось такими факторами, как близость городищ Северо-Западного Приладожья к главным путям сообщения и городским центрам Средневековья, а также наличие активных торговых связей древних карел с близлежащими территориями.

Масс-спектрометрический анализ керамических объектов в Карелии проведен впервые, однако подобный метод активно практикуется при изучении условий формирования осадочных пород (глин, аркоз, песчаников и др.) (Летникова 2001: 102). Выбор методики, нацеленной на определение редких и редкоземельных элементов (REE) в образцах формовочных масс сосудов масс-спектрометрическим (ICP-MS) методом

обусловлен следующим. Во-первых, классифицировать глины по петрогенным элементам (таким как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) затруднительно в связи с близкими концентрациями данных компонентов в глинах различных месторождений. Корректнее классифицировать образцы сырья, используя редкие и редкоземельные элементы, что позволит получить более достоверную информацию о генетической близости либо отличии изучаемых объектов.

В результате аналитических исследований определена концентрация в пробах следующих элементов: Li, Be, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th, U. Установлено, что наибольшее различие в формовочных массах, используемых для изготовления керамики, отмечается для Ti, V, Cr, Y, REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Графический анализ полученных результатов приводится на бинарных диаграммах, построенных для элементов, имеющих контрастное поведение в природных процессах.

Исследования выполнялись в «Испытательном центре анализа вещества» в Институте геологии КарНЦ РАН в сотрудничестве с д.г.-м.н. С.А. Световым. Подробные результаты исследования отражены в статье И.М. Поташевой, С.А. Светова (2013).

Проанализирована серия из 52 образцов, 48 из которых являлись пробами теста гончарных горшков, четыре – эталонными пробами сырья. 42 образца представлены фрагментами сосудов из красножгущихся глин, остальные шесть – обломки светлоглиняной утвари. В качестве эталонов взяты как пробы чистого сырья (глина из пос. Куркиеки Лахденпохского района, глина из современной гончарной мастерской в Олонце), так и материал, условно принятый за эталон – фрагмент глиняной обмазки фундамента жилища из Тиверска. Предположение, что глину для обмазки

фундаментов карелы брали в непосредственной близости от поселения, кажется вполне логичным.

В бинарных системах Ti-V, Ti-Y, La-Th, Ti- $\Sigma$ REE (в ppm<sup>1</sup>, рис. 2) фигуративные точки образцов формируют три области с разными концентрациями элементов, которые могут интерпретироваться как свидетельство существования трех групп керамики. Материал для изготовления сосудов из данных групп имел отличные геохимические характеристики, что является следствием использования в гончарном деле сырья различных по минералого-геохимическому составу и генетическому типу месторождений.

Группа I представлена образцами керамики из красножгущейся глины, в которую попали эталонные образцы (рис. 2). Материал для этих сосудов добывался из одного источника, который по праву может быть отнесен к местным выходам глины. Следует учесть, что образцы теста сосудов содержали не только глинистую фракцию, но также минеральный отощитель – дресву или песок, вследствие чего концентрация редких и редкоземельных элементов в них отличалась от концентрации данных элементов в пробах чистых глин без примесей. Это различие отражено в расположении фигуративных точек эталонных проб – они находятся ближе к периферии области большинства маркеров группы I.

В группу II выпали пробы теста шести сосудов из светложгущейся глины, обнаруженных при раскопках Паасо и Тиверска (рис. 2). К сожалению, в нашем распоряжении не оказалось эталонов для образцов формовочных масс сосудов из нежелезненной глины, главным образом ввиду отсутствия выходов беложгущихся глин в Карелии за исключением двух мест – проявления Проланваара (Суоярвский район) и проявления Аухтиярви (Лоухский район). Тем не менее забор глины из ближайшего к

---

<sup>1</sup> 1 грамм на тонну = 0,0001%

городищам проявления Проланваара не возможен, так как последние разработки велись в 30-е гг. XIX в. и на данный момент оно заброшено.

Наибольший интерес вызывают образцы из группы III<sup>2</sup>, куда выпали пробы теста сосудов из красножгущейся глины с радикально отличающимся от эталонов химическим составом. Количество их невелико – четыре горшка разной формы (пятый горшок – сосуд из Олонца, см. рис. 2: 4), что не способствует установлению обстоятельств, при которых сосуды оказались на городищах. Примечательно, что образцы теста с шифрами П-19, Т-32, Т-40, Х-9<sup>3</sup> взяты с горшков, бытовавших в разное время, более того некоторые из сосудов принадлежат к типологически дифференцируемым группам керамики, выделенных на материалах городищ Северо-Западного Приладожья. Так тонкостенный горшок, украшенный линейно-волнистым орнаментом почти на всю высоту, отнесен к группе ранней керамики и датируется X–XI вв. (рис. 2: 1). Сосуд с резким изгибом шейки и удивительно тонким венчиком, напоминающим завиток, не находит аналогий среди керамики древнекарельских городищ (рис. 2: 2). Горшок с ребристым профилем (Рис. 2: 3) аналогичен керамике типа V-Г, вероятно, сосуды схожей формы бытовали в XIV или даже XV в. Последний горшок – тонкостенный и неорнаментированный, что не характерно для городищенской керамики, отнесен к поздней посуде XV–XVI вв.

Первоначально предположение о привозном происхождении некоторых сосудов возникало при обнаружении изделий, качественно превосходящих остальную керамику по технологии составления формовочной массы, выделке, сложности профилировки или орнаментации. Результаты анализа показали, что подобные ожидания

---

<sup>2</sup> На диаграмме Ti-Y (ppm) в группу III входят образцы № X-9, П-19, Т-32, Т-40, Ол.; для La-Th (ppm): Т-32; для Ti-ΣREE (ppm): П-19, Т-32.

<sup>3</sup> Первые буквы шифра соотносятся с наименованием памятника: Ол. – Олонец, П – Паасо, Т – Тиверск, Тер – Терву-Линнасаари, Х – Хямеенлахти-Линнавуори.

оправдались лишь частично: в группу привозных изделий попали не только горшки, превосходящие остальную посуду по внешним показателям, но и неприметные изделия среднего качества.

Таким образом, проведенное исследование образцов химического состава гончарной посуды древнекарельских городищ показало наличие в коллекции трех разнородных групп керамики, выделенных по источникам сырья. Установлено, что в керамической коллекции присутствуют привозные горшки, место производства которых предстоит установить в ходе дальнейших исследований в данном направлении.

### **Список литературы:**

Летникова Е.Ф. Использование геохимических данных при изучении осадочных пород // Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие / Е.В. Складов и др.; Под ред. Е.В. Складова. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. С. 102–134.

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



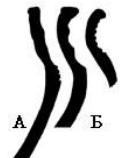

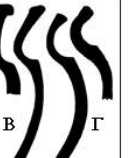













Типы		Группа 1										Группа 2	
Вариант	*г.р.к.	II	III		IV		V				VI	Типы БI-БIII	
			A	Б	A	Б	A	Б	В	Г			
XVI в.		■										■	
XV в.		■	■	■	■		■	■	■	■	■	■	
XIV в.		■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	
XIII в.		■	■	■	■	■							
XII в.		■	■	■									
XI в.		■											
X в.	■												

Рис. 1. Хронология типов гончарной керамики древнекарельских городищ. Группа 1 – сосуды из ожелезненной глины; группа 2 – сосуды из неожелезненной/слабоожелезненной глины

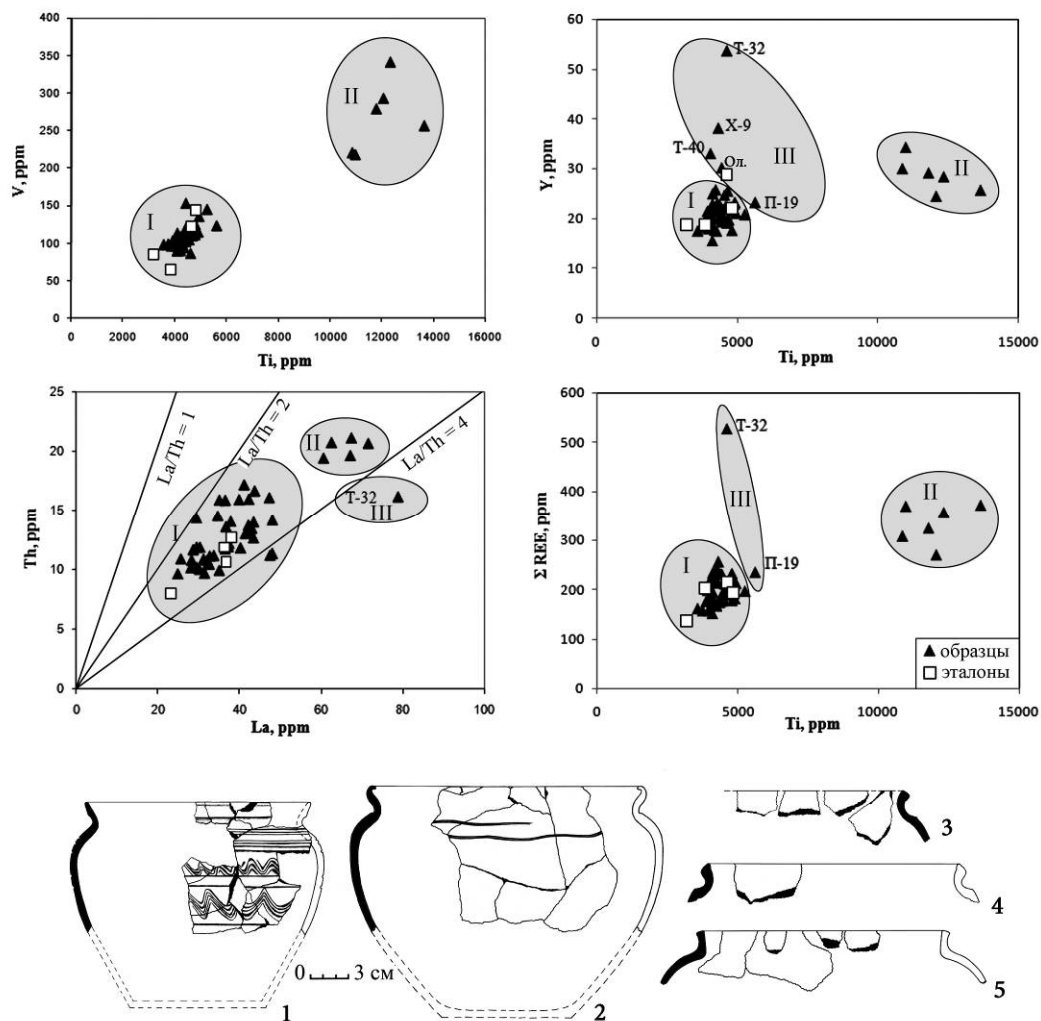


Рис. 2. Бинарные диаграммы Ti-V, Ti-Y, La-Th, Ti-ΣREE (ppm). Группа I – сосуды местного производства из красножгущейся глины, группа II – горшки из светложгущейся глины, группа III – привозные сосуды. 1–3, 5 – формы привозных горшков; 4 – сосуд из древнего Олонца.