

부 록 2.

고대 토기에 대한 종합연구

- 분석결과의 해석방법에 대하여 -

드레부샤 V.A.
(노보시비르스크대학 교수)

므일리꼬바 L.N.
(고고학민족학연구소 박사)

드레부샤 T.N.
(노보시비르스크대학 교수)

번역 : 체홀로바 A.Y.
(한국학중앙대학 석사과정)

최근 러시아 고고학에서 토기 제작과 관련된 연구는 크게 2가지 방향으로 나눌 수 있다. 첫 번째 방향은 시각적인 검사(visual diagnostic)로 토기를 쌓인 현미경으로 검사하는 방법과 물리적인 모델링방법(physical simulation method) 및 실험적인 모델링방법(experimental modelling method)을 적용하는 것이다(Bobrinskiy, 1978 · 1986 · 1989 etc ; Semenov, 1957 ; Stankevich, 1950 ; D'yakova, 1984 등). 이 방향을 개발하고 적용하는 학자가 보브린스키(Bobrinsky A. A., 1978)와 그의 제자들(Vasil'yev · Salugina, 1991 ; Tsetlin, 1991)이다. 두 번째 방향은 자연과학을 이용하는 것이다(Saiko, 1960 · 1971 · 1982 etc ; Circle, 1963 · 1965 ; Grazhdankina, 1965). 자연과학적 방법은 특히 시베리아 고고학자들이 많이 이용한다(Molodin · Parzinger · Schneeweiß, 2002 ; Zhushchikhovskaya, 2004 etc ; Grebenshchikov, 1990 ; Grebenshchikov · Derevyanko, 2001 ; Glushkov, 1995 ; Lamina · Lotova · Dobretsov, 1995 ; Myl'nikova, 1999 ; Molodin · Myl'nikova, 2004 ; Myl'nikova · Chemyakina, 2002). 러시아와 외국에서 토기 제작기술 분야 특히 1) 토기 소성 온도 분석(Tite, 1969 ; Mayes, 1961 ; Matson, 1971 ; Hoffman, 1983)과 2) 토기 태토의 분석(Bourchard, 1971 ; Catling · Millet, 1965 ; Picon · Vichy · Meille, 1976)을 위해 자연과학의 방법을 많이 적용한다.

토기를 분석하는 방법은 상당히 많다(Saiko · Kuznetsova, 1977). 이는 목적에 따라 다음과 같은 그룹으로 구분이 가능하다. 즉 1) 토기구성성분에 대해 광학, 전자와 원자력 현미경 검사법을 적용, 2) 화학 성분 측정을 위한 전통적인 화학검사방법(습식 화학), X-Ray Fluorescence analysis, atomic force microscopy 및 scanning electron microscopy를 적용, 3) 태토에 있는 모든 크리스탈 성분을 뢰트겐 페이즈 분석방법(roentgen-phase analysis)으로 측정, 4) 태토 성분비율을 암석분류학으로 분석, 5) 온도 탄력성변화로 인한 토기 성분의 변화 분석에 열분석 측정을 적용(크리스탈 구조결함에 에너지가 쌓이는 것을 열발광(thermoluminescence) 방법 측정 적용, 토기의 크기(linear dimension)의 변화를 팽창 분석방법 적용, 토기 굽기 과정에 열순환의 측정을 시차열 분석을 적용, 토기의 질량 변화를 열중성 분석방법 적용 등)이 그것이다. 이제까지 이러한 토기검사방법들의 장단점과 관련한 많은 논문들이 있어 왔다(Grebenshchikov · Derevyanko, 2001 ; Zhushchikhovskaya

· Zalishchak, 1990 ; Lamina · Lotova · Dobretsov, 1995 ; Molodin · Partsinger · Garkusha etc, 2003 etc ; Myl'nikova, 1999 ; Saiko, 1966 ; Saiko · Zhushchikhovskaya, 1990). 하지만 고대 토기를 분석하는데 있어 장비를 이용한 어떠한 방법도 성공적이지는 못했다. 예외가 있다면 고고학자와 지질학자가 공동으로 연구하는 암석학 분석법이다(Zhushchikhovskaya · Zalishchak, 1983 · 1986 · 1990). 사실상 고대 토기에 대한 많은 정보를 제공하는 분석 결과의 이용은 고고학에 있어 상당히 유용한 것이다. 하지만 토기 분석의 비용문제로 인해 실제 분석은 많이 이루어지지 못하였으며, 고대 기술을 복원하는 문제를 해결하기 위한 분석의 수준 또한 의심스럽게 생각하는 경향이 있다.

지역 및 국가마다 고대 토기에 관한 분석 역시 다르다고 할 수 있다. 실제로 세계 학계에서 토기와 관련된 표준(적어도 확실한) 자연과학분석 방법은 아직 개발되지 않았다.

필자의 3년 동안의 조사 결과, 토기분석방법들 가운데 열분석(DTA, TG, TMA(러시아에서 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)), 렌트게노그래피(roentgenography, RFA) 및 암석분류학의 방법들이 가장 효율적이라고 결론 내릴 수 있다. 이 방법들은 서로 경쟁적이지 않으며 서로를 보완한다고 할 수 있다. 이 방법들이 토기분석비용을 감소시키고 고고학 자료의 해석 가치를 향상시킨다. 이와 같은 3가지 분석방법이 서로서로를 보완하는데 예를 들면, 열중량분석 실험으로는 토기의 점토성분, 탄산염과 유기 물질의 분석이 가능하지만, 무기물질(석영과 장석)은 분석이 불가능하다. 반면 렌트게노그래피(roentgenography)분석으로는 결정화된 첨가제가 잘 나타나지만, 결정이 잘 안된 것은 측정이 곤란하며 유기물은 전혀 측정하지 못한다. 따라서 열분석(TG)은 점토 광물의 측정을 위해 효과적이고, 렌트게노그래피는 잘 결정된 무기물(석영, 장석, 탄산염, 활석 등)의 측정을 위해 효율적인 방법이며, 암석분류학적 분석은 점토 성분과 유기 첨가물을 잘 측정할 수 있는 방법이다. 고고학자는 다른 방법들을 적용하는 것에 배타적이면 안 된다. 하지만 중요한 것은 분석에 있어 정확한 목표가 있어야 한다는 것이다. 따라서 열중량 측정과 렌트게노그래피 분석 외에 태토를 비교할 때 우리는 미세 탐침 분석, 전자 현미경 및 에너지 분산 해석기의 조합방법을 사용했다. 마이크로프로브 분석은 지질학 · 지구물리학 · 광물학 통합 연구소(UIGGM SB RAS)연구소의 Titov A.T. 지질학박사가 LEO 1430VP 마이크로존에서 수행하였다.

한편 최근에 개발된 원자력 현미경 검사법 사용도 시도해본 적이 있었지만 이 분석으로 토기를 측정하는 것은 불가능하다.

사실상 토기의 분석 수준은 학문적으로 아직도 아주 낮은 것으로 보인다. X선 회절분석과 같은 일상 측정의 해석에서조차 큰 실수가 적지 않았다. 예를 들면, Fort Ancient(오하이오강의 중류, 켄터키, 미국) 발견 토기에 관련된 <그림 1>에 나온 것과 같이 석영의 피크가 운모로 잘못 표시되어 있는 경우도 있다. 토기의 첨가물은 생산 장소를 가리킬 수 있기 때

문에 부정확한 분석은 부정확한 고고학적 해석을 초래할 수 있다.

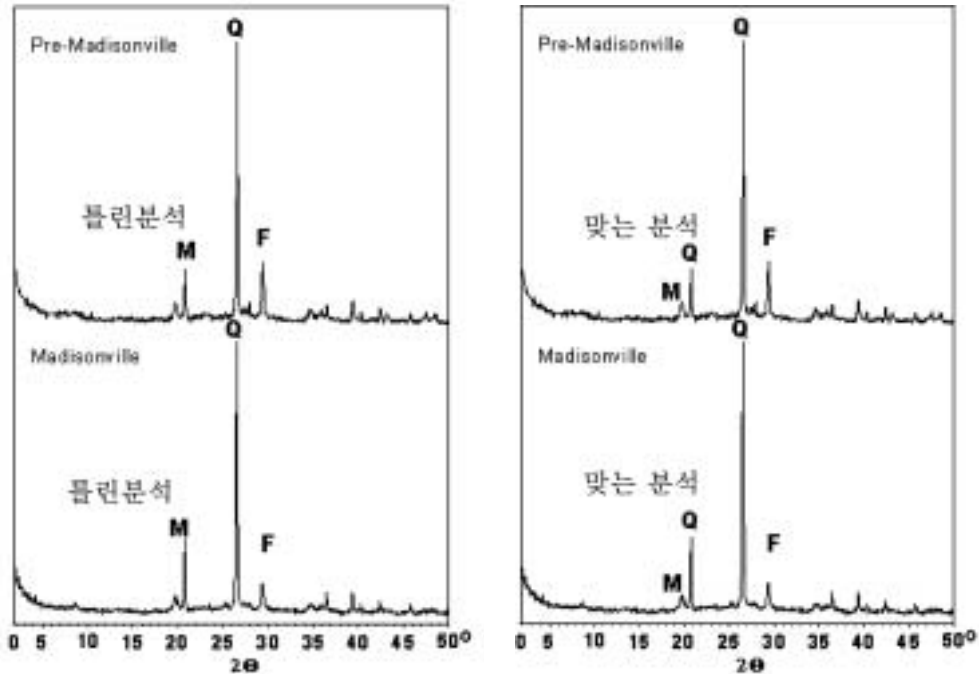


그림 1. Fort Ancient에서 나온 2개의 문화 토기를 렌트게노그래피 분석의 결과로 비교 a) 원문에 나온 분석결과(틀린 분석결과), b) ICDD 데이터베이스에 나온 도면(맞는 분석결과).
 범례 : M - 일라이트 (원문에 - mica, 운모), Q - 석영석, F - 장석

이러한 논문에서 열분석 측정의 결과는 실험 곡선의 모양으로 표시되었지만, 토기 제작 단계 및 토기 샘플간의 비교와 해석이 없었다. 따라서 이와 같은 열분석 실험의 결과는 실험의 결과로만 생각될 뿐 고고학자에게는 쓸모없는 것이라고 생각되었다. 예를 들어 이태리 고고학자 논문(Campanella · Favero · Flamini · Tomassetti, 2003)에 있는 고대 리비아의 5개 토기 열중량분석 결과를 도표에 곡선(TG과 DTG)으로 표시한 사례인 <그림 2>를 살펴보고자 한다.

그 다섯 토기의 실험곡선이 유사하지 않지만 저자들은 그 이유를 해석하지 않았다. 더욱이 이상한 점은 토기의 질량 손실유도곡선(점선)이 손실의 처음 곡선(직선)과 전혀 유사하지 않다는 점이다.

또 다른 문제는 열분석 결과의 질과 관련된 것이다. <그림 3>의 예는 논문에서 발췌한 것이다(Lamina · Lotova · Dobretsov, 1995 : 그림 2.15b). 곡선을 이루는 100-180과 100-330-120-570 부분의 열분석 결과는 이해하기 어렵다.

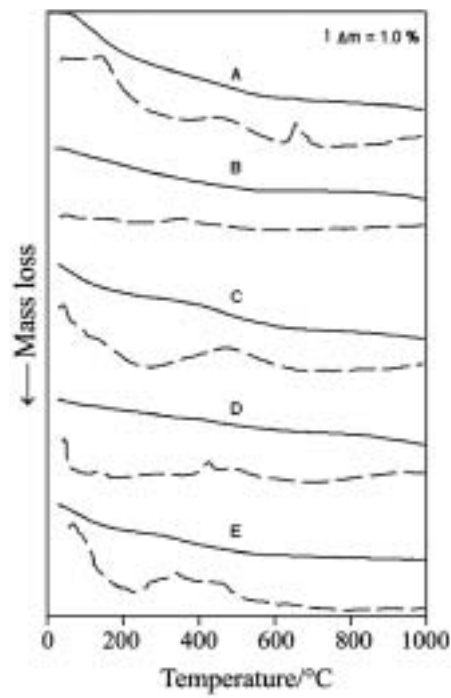


그림 2. 고대 리비아의 5개의 토기 열중량분석 결과가 A, B, C, D, E이다
(Campanella · Favero · Flamini · Tomassetti, 2003)

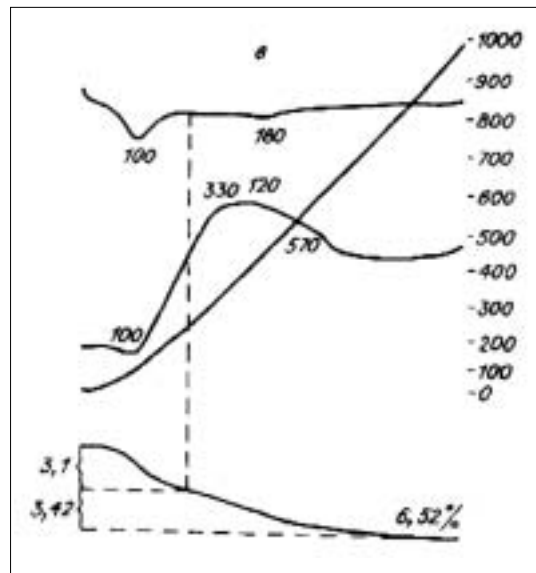
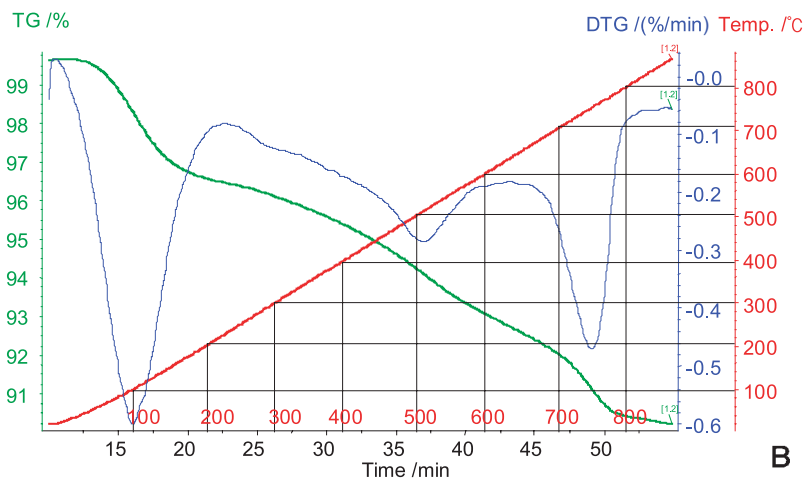
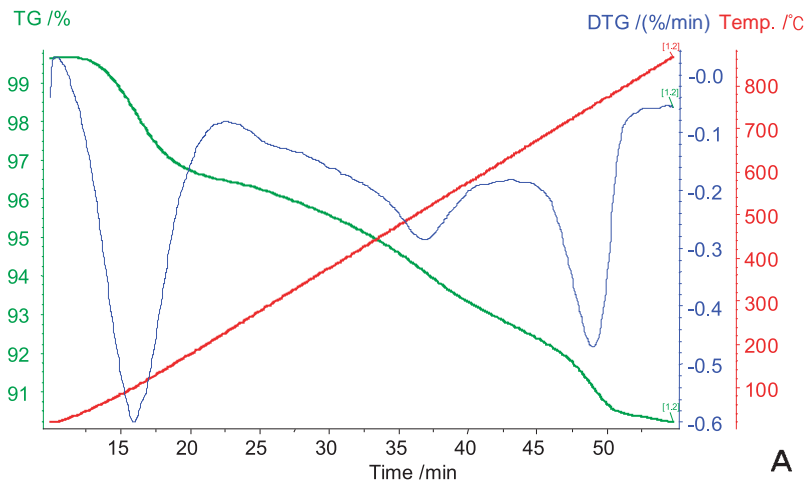
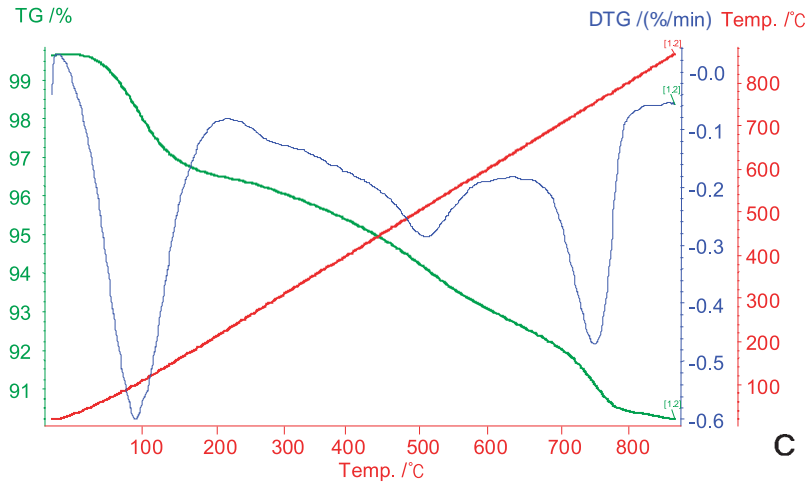


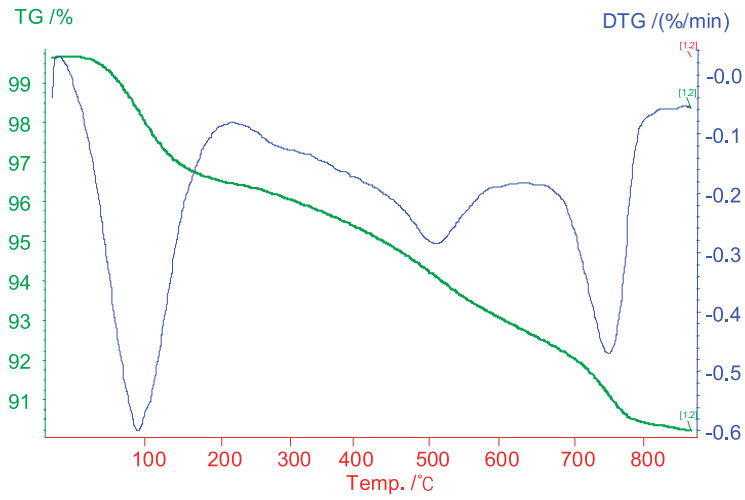
그림 3. DTG, TDA, TG 분석의 곡선
(Lamina · Lotova · Dobretsov, 1995 : 66 그림 2.15b)

이와 관련하여 우선 우리는 열중량분석 그래프의 처리절차를 살펴보고자 한다. <그림 4>에 나온 것과 같이 가열 과정에서 3개 매개변수의 측정 결과가 보이는데, 질량(녹색 선), 질량의 손실 비율(파란색 선) 및 모형의 온도(빨간색 선)가 그것이다. Y축을 따라 3개의 눈금(그림에는 위와 같은 색깔로 표시함)이, X축을 따라 실험시간이 표시되어 있다. 또한 열중량분석 그래프에는 4개의 선이 나타나 있다.

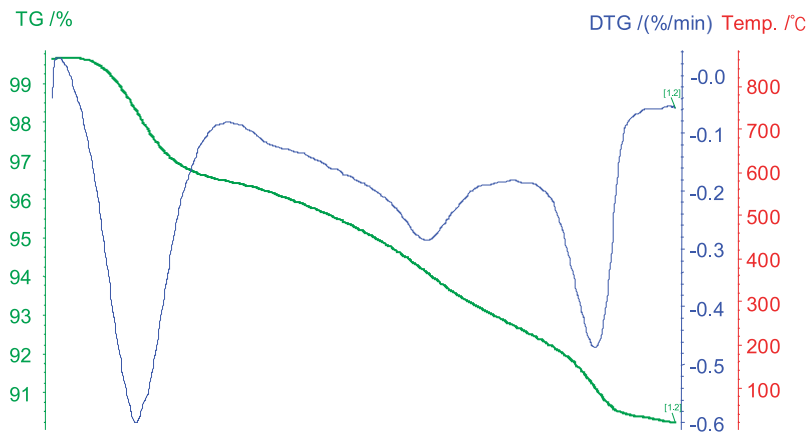




C



D



E

그림 4. A-E 열중량분석 그래프의 처리절차

TG, DTG 및 TDA 외에 미분 열분석(DTA)선이 있다. 그런데 열중량분석 그래프의 측정에는 다른 표시방법도 있는데, 예를 들면 DTA, TG 및 TMA조합방법(가열 과정에서 토기의 길이 측정)이 있다. 가열시 토기 질량의 손실에는 3개의 피크가 있다<그림 4>. 이 피크들이 어떤 온도에서 발생하는지를 어떻게 알 수 있을까? 실험 동안에 피크의 발생 시점을 체크할 필요가 있다. 최대 피크에서 X축선과 온도 축선이 교차할 선을 그릴 필요가 있다. X축선의 표시는 토기의 최대 질량 손실의 피크 순간이다. 이 순간에 맞는 온도를 알기 위해 온도의 수직 축선에 수평선을 그릴 필요가 있다. 따라서 피크 온도의 가치는 그림의 수직 온도 눈금에서 알 수 있다. 그러나 이것은 불편하기 때문에 열중량 측정의 결과 지정의 규칙에 따라, 열중량 그래프에 X축선을 따라서는 시간의 척도를 온도 척도로 대체해야 한다. 이 경우에는 첨단의 온도를 알기 위해 이 점에서 X축선 교차까지 수직선을 내려야 된다. Y축선의 온도 눈금을 X축선으로의 이동 절차가 <그림 4>에 보인다. 온도의 축선에 각 온도표시에 맞는 시간의 순간 표시를 둔다. 그러기 위해 온도의 선에서 100℃ 표시마다 온도 눈금교차까지 수평선을 그은 다음, 이를 수직선으로 시간 척도교차까지 그린다. 그렇기 때문에 X축선에 시간척도와 같이 온도의 척도 역시 나타나게 된다. 그 다음에 시간의 척도는 필요 없게 되는데 이는 지적 안 해도 될 것이다<그림 4C>. 또한 온도의 Y선 그리고 온도 눈금 역시 필요 없게 되어 그림에 표시 안 해도 될 것이다. 그림에 남아 있는 2개의 Y축선(TG 및 DTG선)과 1개의 X축선은 온도 증가에 따른 질량의 손실 변화비율을 명확하게 나타낸다<그림 4D>.

다른 사례를 살펴보고자 한다. 연구자들은 열분석방법으로 바라바(Baraba) 고대 토기의 점토에서 무기물을 발견하지 못하였으나, 동시에 렌트게노그래피 방법은 이들이 존재함을 보여주었다. 특별검색에도 불구하고, 열분석 방법으로는 토기의 점토에서 무기물이 발견되지 못했다(Lamina · Lotova · Dobretsov, 1995, p.61).

이 경우에 연구자들은 열중량분석 그래프의 해석에 '열중량분석 그래프 지도서' (무기물의 열분석)를 기반으로 하여 재결정화의 발열 효력(DTA)을 검색하였지만 탈수하는 동안에 질량의 손실 및 수산기(TG)의 분해 위주로 조사해야 되었다. 발열 효력의 지도책에 나온 열중량분석 그래프에 무기물과 탄산염량의 높은 사례가 나와 있다(점토에 탄산염의 비중이 40%까지 이를 경우가 있음). 토기 제작시 태토에 탄산염(가열에 활동적인 성분 CaO가 발생)이 소량 함유된 내화토가 첨가되었는데, 이는 탄산염이 많은 점토는 토기제작에 유리하지 못하기 때문이다. 이 토기의 경우 높은 온도까지 가열시 틀림없이 고열로 인한 결정화 과정의 성분 용해와 반응의 과정이 일어났을 수도 있었을 것이지만, 이 과정의 작용은 지역에서 채취한 자연 점토들이 가지고 있는 가공 과정과는 차이가 있다.

대다수 간행물에서 고대 토기의 열분석은 토기를 굽는 조건 즉 온도와 대기(산화와 환원)

를 복원하기 위해 많이 이용하여 왔다. 이러한 해석은 오랫동안 학술 간행물에서 흔히 볼 수 있지만, 필자는 소성온도를 산출하는 어떠한 산술법도 발견하지 못했다. 즉 소성온도를 계산하는 형태 뿐 아니라, 어떠한 정보가 분석의 결과에 사용되었는지도 밝혀야 한다. 예를 들면, 토기 소성 온도의 측정분석들 중에는 미분열분석(Grebenshchikov · Derevyanko, 2001 ; Lamina · Lotova · Dobretsov, 1995 ; Myl'nikova, 1992), 열중량 측정, thermomechanical 분석(Campanella · Favero · Flamini · Tomassetti, 2003), 암석 분류학 분석(Maritan, 2004)이 있다. 모든 분석방법에 분말 렌트게노그라피가 보조 방법으로 사용되었다. 이 모든 방법들은 매우 다양하기 때문에 서로서로가 측정하지 못하는 결과를 제공한다. 예를 들어, 온도에 질량 손실의 의존을 측정할 경우 열과정을 예측할 수 있는 것이 아니다. 그래서 열중량분석기라는 통합열분석기가 개발되었으며, 이 분석기는 DTA 및 TG를 동시에 측정하는 것이다. 또한 암석분류학 분석의 결과를 가지고는 토기가 어떤 질량과 어떤 가열단계에서 질량이 손실되었는지를 알 수 없다. 이와 같은 분석방법들이 토기의 소성온도를 측정하기 위해 따로 사용하거나 서로 조합하여 사용하기도 한다. 따라서 토기 소성 온도의 측정이 대략적이고 학자의 주관적인 의견에 의존한다.

이러한 대략적인 평가는 고온에서 발생하는 솔리드 페이즈(solid phase) 반응의 분석 측정과 같은 것에서도 발생하는데, 이는 토기소성과정 파라미터의 부정확성과 관련된다 (Boldyrev · Bulens · Delmon, 1979). 비록 모든 학자들이 토기 소성온도뿐만 아니라 지속성이 중요하다는 것을 인정하지만 보통 온도만 측정하며, 지속성에 대해 주의하지 않는다. 왜냐하면 토기소성의 수준을 지속성이 아니고 온도를 보고 결정하기 때문이다.

역사적으로 소성온도에 대한 문제는 현대의 세라믹 생산과 관련된다. 토기를 재가열하면 열효력(예를 들면, 석영의 흡열 효력이 573°C에서 발생)이 발생한다는 것이 발견되었다. 하지만 재가열에 열효력(예를 들면, 점토에 나온 무기물의 수산기 분해 및 탈수, 탄산염의 분해효과들)은 재생되지 못한다. 재생가능 열효력은 가열단계의 가역변화(可逆變化)와 관련이 있으며, 재생 못한 효력은 태토의 질량변화와 물질제거과정과 관련된다. 현대 토기소성온도의 측정 방법은 상당히 쉽다. 토기를 열분석기에 두고(최대 열효과를 측정하기 위해 특히 열중량분석기와 같은 열분석기를 추천) 가열하면서 물질의 변화를 측정한다. 토기의 비가역 과정이 시작되는 온도는 토기의 최초 소성온도보다 높다.

이쉽지만 이러한 방법을 고대 토기의 소성온도를 측정하기 위해 적용할 수 없다. 토기의 원료인 점토는 풍화과정을 겪기 때문이다. 토기에서 무기물이 탈수하고, 수산기와 탄산염의 분해 과정을 거친 이후에도 토기는 풍화된다. 금방 소성된 토기나 도자기는 수산기나 물기를 포함하지 않지만 모든 고대 토기는 이를 포함하고 있기 때문에 열분석기에서 실험을 실시하여 온도를 실내온도보다 올리면 풍화될 가능성이 높아서 안 된다. 이 논리를 따라가는 연

구자들은 고대 토기의 소성온도가 높지 않거나 “햇볕에 건조된다”는 잘못된 결과를 내리는 경우가 많다(Campanella · Favero · Flamini · Tomassetti, 2003).

위와 같은 토기소성온도의 측정방법 대신에, 필자들은 새로운 방법을 제안한다. 이 방법은 토기소성온도측정보다는 점토성분의 보존정도를 비교하면서 토기소성의 질을 측정하는 것이다. 열중량분석 측정결과에 따르면 토기소성시의 고대 토기의 중량손실은 점토 중량손실의 질량과 아주 유사하다. 점토와 같이 고대 토기는 2개의 질량 손실 단계를 가지며, 300°C까지 탈수한 단계와 수산기의 분해단계가 있다(350~650°C)<그림 5·6>. 토기소성온도의 측정방법에 따라 온도 수산기의 분해는 400~450°C에서 시작한다면, 소성온도 400°C 이하로 평가할 수 있다.

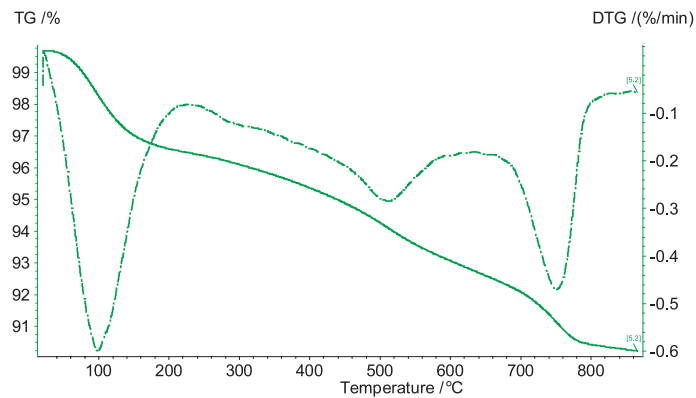


그림 5. Chicha 호수변에서 나온 점토샘플소성으로 인한 질량 손실 단계(직선)와 질량 손실의 유도곡선(점선)

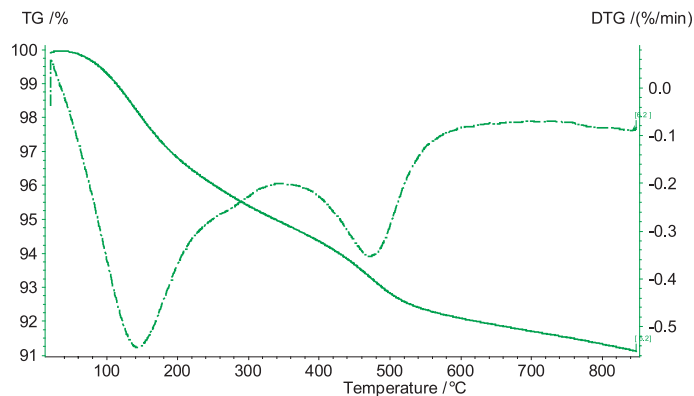


그림 6. Mylnikovo유적에 나온 토기샘플(토기편 M20호) 소성으로 인한 질량 손실 단계(직선)와 질량 손실의 유도곡선(점선)

하지만 필자들은 토기에서 400°C와 같은 낮은 온도에서 수산기 분해가 시작되는 것을 관찰하지 못했기 때문에 이런 평가방법은 틀린 것으로 생각한다. 또한 저자들은 토기가 손상된 산화알루미늄(aluminosilicate)층에서 수산기가 다시 형성될 수 있다고 생각한다. 왜냐하면 점토의 무기물 형성 조건이 토기가 있는 온도와 습도 조건과 유사하기 때문이다. 하지만 저자들이 개발한 연구방법은 토기소성온도를 측정하는 방법이 아니기 때문에 위와 같은 주장에 큰 비중을 두지 않아도 될 것 같다. 또한 토기소성온도를 열중량 분석으로 측정하는 시도에서 같은 토기의 다른 부분이나 2~3mm라도 떨어진 부분에서는 소성 온도 차이가 많이 나올 수 있는 문제를 예상할 수 있다.

저자들의 방법은 태토의 무기물 보존 정도를 연구함으로써 토기 탈수단계에 무게손실 (m_1)과 수산기분해(m_2)를 연구하는 것이다. 이는 아래와 같은 주장에 기초를 둔다.

1. 점토에 탈수로 인한 질량손실과 수산기의 분배로 인한 질량손실 비중(m_1/m_2)이 일정하다.
2. 점토에 첨가물 추가는 점토의 양을 감소시키고 동시에 m_1/m_2 을 감소시키는 이의 상호 비중을 유지한다.
3. 토기를 불에 구우면 수산기를 분해하고 수척량이 증가한다. 소성의 질이 향상될수록 m_1 이 증가하고 m_2 는 줄어든다.
4. 소성 온도가 상승할수록(질 좋은 소성일수록) 토기의 유공성은 감소한다. 열중량분석을 측정하면 수산기 분해로 인해 질량의 손실 없이 m_1 을 감소시킨다.

열중량 분석 측정의 결과를 그림으로 보고 해석하면 이해하기가 쉬워진다. X축선은 탈수함의 질량의 손실을 m_1 으로 표시하고 Y축선에 수산기분해로 인한 질량의 손실을 m_2 로 표시한다. <그림 7>에서 이상적인 질량의 손실 그래프가 나타난다. A-B선은 점토와 첨가제를 사용하여 만든 태토의 열중량분석결과의 변화를 보여주는데, B-C선은 낮은 수준 소성의 열중량분석결과의 변화를 나타내고 C-D선은 고열 소성의 열중량분석 결과를 보여준다.

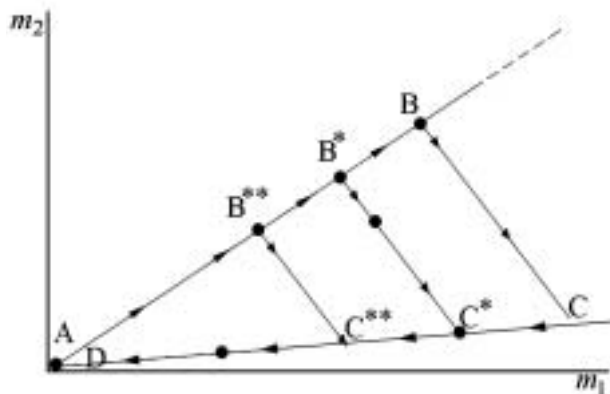


그림 7. 열중량 분석을 사용하여 고대 토기에 점토의 보존상태를 보여준다.

첨가물의 추가

그림의 A-B선은 순수한 점토로 만든 토기의 위치를 보여준다. 보통 토기 제작 때 첨가물을 추가한다. 첨가제 추가는 토기소성으로 인한 중량손실에 영향을 주지 않아서 첨가물 질량으로 인한 점토무게의 감소와 같이 m_1 및 m_2 값이 감소하는 것이다. 토기의 첨가물 비중에 따라 토기샘플에서 그림의 A-B선 위치는 변화한다. 그림 A-B선에서 점토질량의 감소를 보여주는 B, B*, B** 점을 볼 수 있다.

토기의 소성

B, B*, B** 점에서 X축선에 기울어진 선이 뺀어간다. 이 선은 토기소성조건에 따른 수산기 분해와 탈수함으로 인한 질량 손실의 비율을 보여준다. B* 토기소성조건을 살펴보자. 소성 때 온도가 상승할수록 수산기량이 감소하는 것이다. B*-C* 사이에 있는 점은 낮은 소성온도에 해당한다. 토기를 열중량 분석 측정에 따라 보면, 수산기가 아직 많고(m_1), 탈수함으로 인한 질량의 손실(m_2)은 비교적 적다. 고열 소성 때 수산기가 분해될 것이고, 토기는 B*-C* 축선에 따라 C*점으로 이동할 것을 예측할 수 있다.

토기의 고열 소성과 내적 용융의 과정

C-D선에 나와 있는 점은 토기의 고열가공 정도를 나타내고 있다. 온도와 가공 시간이 많을수록 토기의 유공성(有孔性)이 낮아져서 습기를 덜 흡수한다. 따라서 이러한 토기는 중량손실이 크지 않을 것이다. 가장 온도가 높을 때 소성의 결과가 C-D선과 A-B선 시작점에 표시될 것이다. C-D선은 X축선에 평행하지 않고 약간 기울어서 간다. 그 이유는 점토의 불기 배출과정(thermic desorption)이 120~150°C에서 최대이지만 350°C에서도 끝나지 않으며(온도의 간격 m_1), 이로 인해 흡착제 파괴까지 지속된다(Drebushchak, 1990 ; Demytyev · Drebushchak, 1992). 온도가 오를수록 점토의 불기가 감소하지만, 350°C를 넘어도 점토의 불기는 적당히 남아 있다.

열중량 측정으로 토기가 높은 온도에서 구워졌는지, 태토에 첨가물이 많이 있었는지 알기 힘들지만, 이 문제는 암석분류학 분석으로 해결 가능하다. 만약에 토기의 태토에 첨가물이 많이 없다는 결과가 나오고 탈수과정에서 중량손실이 적다고 하면, 점토의 무기물이 용융되었고 토기소성 수준이 높다는 결론을 내릴 수 있다. 반면 토기 태토에 첨가물이 많으면 탈수과정에서 적은 중량손실을 낮은 수준의 소성으로 설명할 수 있다.

아래 그림은 토기소성과 보관조건으로 인한 토기의 변화 모델을 보여준다. 실험 결과는 이 모델과 약간 다르다. <그림 8>에서는 Chicha 1 토기와 이곳에서 나온 점토 샘플 2개의 열분석 측정결과를 볼 수 있다. Chicha-1 도면에 있는 점은 이상적인 도면 점과 달리 샘플에

습기가 없어도 350~600℃ 간격에서 중량이 약 0.4%가 손실된다. 중량손실 이유를 아직 정확히 모르지만 이는 유기물의 분해 등의 이유로 설명할 수도 있다.

토기보존도면을 여러 토기의 편을 살펴보면서 적용해보고자 한다. <그림 9>는 4개의 토기 샘플의 측정 결과를 볼 수 있다. 토기 측정 점들은 서로 연결되며 윤곽을 이룬다. 그림에서 삼각형으로 표시된 제 I 호와 제 IV 호의 토기가 서로 교차하는데, 이는 같은 태토와 첨가물을 가지고 있으며 소성온도 역시 유사하다는 것을 보여준다. 제 I 호 및 제 IV 호의 토기보다 제 III 호 토기는 첨가물을 덜 보유하고 있다. 기벽 소성정도도 다르고 무기물 보존 정도도 다른데 같은 B-C선에 나와 있다. 제 II 호 토기의 태토에는 첨가물 양이 적고, 구연부보다 저부에 첨가물을 보다 많이 함유하고 있음을 알 수 있다.

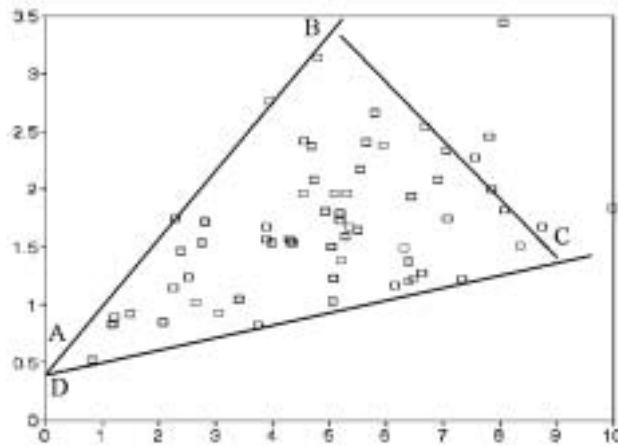


그림 8. 열중량분석 측정결과 고대 토기의 보존(Chicha-1에서 나온 샘플분석 중심으로)

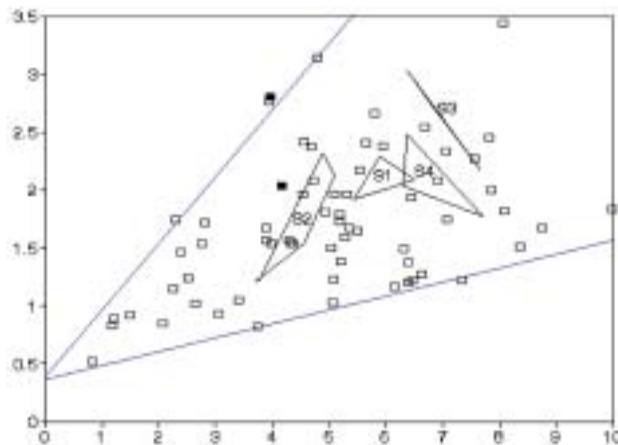


그림 9. Chicha-1 토기의 보존 상태

Дребушак В.А.¹, Мыльникова Л.Н.², Дребушак Т.Н.³

1 – Drebuschak V.A. - Научно-образовательный центр "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии" при Новосибирском государственном университете, кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

2 – Mylnikova L.N. - Институт археологии и этнографии Сибирского отделения РАН, кандидат исторических наук, старший научный сотрудник.

3 - Drebuschak T.N. - Научно-образовательный центр "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии" при Новосибирском государственном университете, кандидат химических наук, научный сотрудник

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ: НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

В российской археологии в настоящее время условно можно выделить два направления в изучении гончарства. Одно – визуально-диагностическое [Бобринский, 1978, 1986, 1989 и др.; Семенов, 1957; Станкевич, 1950; Дьякова, 1984 и др.] – основой изучения керамических материалов определяет использование бинокулярного микроскопа, техники физического моделирования и применение экспериментально-эталонной диагностики. Огромная заслуга в его разработке принадлежит Бобринскому А.А. [1978] и его ученикам [Васильева, Салугина, 1991, Цетлин, 1991]. Другое направление – инструментальный анализ с использованием методов естественных наук [Сайко, 1960, 1971, 1982 и др.; Круг, 1963, 1965; Гражданкина, 1965]. Достаточно интенсивно этот подход разрабатывается сибирскими археологами [Molodin, Parzinger, Schneeweiß und and., 2002; Жущиховская, 2004 и др.; Гребенщиков, 1990; Гребенщиков, Дервянко, 2001; Глушков, 1995; Ламина, Лотова, Добрецов, 1995; Мыльникова, 1999; Молодин, Мыльникова, 2004; Мыльникова, Чемякина, 2002 и др.].

В России и за рубежом в изучении технологии изготовления керамики выделяются две области использования методов точных и естественных наук: 1) реконструкция температуры обжига [Tite, 1969; Mayes, 1961; Matson, 1971; Hoffman, 1983]; 2) реконструкция природы и обработки используемых материалов [Bourchard, 1971; Catling, Millet, 1965; Picon, Vichy, Meille, 1976].

Набор аналитических методов, которые в принципе могут быть использованы для получения информации о керамике, достаточно большой [Сайко, Кузнецова, 1977]. Их можно сгруппировать по назначению: 1) информацию о текстуре материала дают оптическая, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия; 2) химический состав позволяет определить химический анализ в традиционном варианте ("мокрая химия"), рентгеновская флуоресценция, атомно-адсорбционная спектроскопия и нейтронная активация; 3) все кристаллические фазы, присутствующие в формовочной массе, позволяет идентифицировать рентгенофазовый анализ; 4) количественное соотношение между компонентами формовочной массы даёт петрографический анализ; 5) информацию об изменении какого-то из свойств керамики при изменении температуры дают термические методы анализа (термолюминесценция - о запасённой в дефектах кристаллической структуры энергии, dilatометрия - об изменении линейных размеров образца, дифференциальный термический анализ - о тепловых процессах в керамической массе при нагревании, термогравиметрия - об изменении массы образца, и т.д.). Периодически в литературе появляются статьи, в которых сообщается о тех или иных достоинствах или возможностях применения одного из аналитических методов для получения информации об образцах керамики [Гребенщиков, Деревянко, 2001; Жушиховская, Залищак, 1990; Ламина, Лотова, Добрецов, 1995; Молодин, Парцингер, Гаркуша и др., 2003 и др.; Мильникова, 1999; Сайко, 1966; Сайко, Жушиховская, 1990 и др.]. Однако до систематической разработки методики инструментального анализа древней керамики дело не доходит. Исключение составляет методика петрографического анализа, разработанная археологом и геологом (Жушиховская, Залищак, 1983, 1986; 1990). Тем не менее, потребности археологии в аналитических результатах, дающих объективную информацию об образцах древней керамики, удовлетворяются периодическим появлением статей с результатами таких исследований. Количество исследованных образцов в этих трудах невелико, поскольку стоимость аналитических

работ довольно высока, а ценность информации для решения проблемы исторической реконструкции древних технологий весьма сомнительна, по крайней мере, на том уровне представления аналитических результатов, который имеется в литературе на сегодняшний день.

Обращает на себя внимание тот факт, что аналитические работы по древней керамике носят сугубо локальный, национальный характер. В мировой литературе практически отсутствует стандартный (или хотя бы единообразный) подход к исследованию образцов древней керамики с применением методов естественных наук.

Наши трехлетние изыскания и изучение литературы показывают, что наиболее продуктивные аналитические исследования древней керамики проводятся с использованием методов термического анализа (ДТА, ТГ, реже ТМА, в российских работах - дериватография), порошковой рентгенографии (РФА) и петрографии. Они совершенно не конкурируют, а дополняют друг друга, снижая стоимость аналитических работ и повышая информативность данных для археологической интерпретации. Причина эффективности этой комбинации аналитических методов - в их комплементарности. Например, в термогравиметрических экспериментах проявляются эффекты глинистых компонентов древней керамики, карбонатов и органических отошителей и совершенно никак не проявляются минеральные отошители (кварц и полевые шпаты). В рентгенографии, наоборот, регистрируются рефлексы хорошо окристаллизованных отошителей, с трудом (на уровне фона) регистрируются рефлексы от плохо окристаллизованных остатков (после древней термической обработки) минералов глин, и совершенно не регистрируются остатки органических отошителей. Таким образом, ТГ наиболее эффективен для измерений глинистых минералов и продуктов их термической обработки, РФА - хорошо окристаллизованных минералов-отошителей (кварц, полевые шпаты, карбонаты, тальк и т.п.), а петрография даёт количественное соотношение между глинистыми компонентами и отошителями. При этом авторский коллектив не отказывается от применения других методов, однако это всегда будет иметь конкретные цели. Так, кроме термогравиметрии и рентгенофазового анализа, для решения общих вопросов соответствия составов древней керамики и образцов глины, предположительно использованной для её изготовления, мы применили метод микронзондового анализа в комбинации с электронным микроскопом и

энергодисперсионным анализатором. Эта часть работы была выполнена к.г.-м.н. А.Т. Титовым в ОИГГиМ СО РАН на микросонде LEO 1430VP.

Была сделана попытка использования метода атомно-силовой микроскопии, поскольку этот новый метод анализа поверхности твёрдых фаз разработан совсем недавно, технические средства для его использования у нас имелись, стоимость анализа невысока, а информация о возможности его использования для исследования древней керамики отсутствовала. Однако в процессе работы выяснилось, что данный метод совершенно не пригоден для решения задач по изучению керамики.

К сожалению, приходится констатировать, что уровень аналитических работ по исследованию древней керамики оказывается очень низким. Грубые ошибки наблюдаются даже при интерпретации рентгеновских дифрактограмм, где теория и практика рутинных измерений отработаны до мельчайших подробностей. К примеру, на рис. 1 из работы по исследованию керамики из памятника Fort Ancient (долина в среднем течении реки Огайо, штат Кентукки, США) пик кварца приписан слюде. Поскольку набор отошителей в керамике позволяет идентифицировать место ее изготовления, то неправильное отнесение рентгеновских рефлексов (само по себе неприемлемое для качественной аналитической работы) может привести к неправильной археологической интерпретации.

В опубликованных работах результаты термоаналитических измерений подаются в виде экспериментальных кривых, без объяснения этапов (термических событий) и без обсуждения различий между образцами. Такие результаты иллюстрируют только сам факт проведения термоаналитических экспериментов, не давая количественной или качественной основы для археологической интерпретации, ради чего собственно и проводятся аналитические работы. Пример таких результатов показан на рис. 2, взятом из работы [Campanella, Favero, Flamini and Tomassetti, 2003], где показаны термогравиметрические кривые (ТГ и ДТГ), полученные на пяти образцах древней ливийской керамики. Кривые для разных образцов очень не похожи друг на друга, что никак не обсуждается. К сожалению, производные потери массы (пунктирные линии), также не совпадают с исходными кривыми потери массы (сплошные линии), что выглядит совершенно странным. Тем не менее, такие результаты публикуются в рецензируемых журналах.

Ещё одной проблемой является качество предоставления результатов термоаналитических исследований. Пример (рис. 3) взят из монографии [Лamina, Лотова, Добрецов, 1995, рис.2.15в]. Последовательность термических событий, обозначенных числами 100-180 и 100-330-120-570 возле кривых, не поддаётся никакому разумному объяснению.

В связи с этим, считаем необходимым привести алгоритм обработки дериватограмм. На рис. 4 показаны результаты измерений трёх параметров в процессе нагревания: масса (зелёная линия), скорость потери массы (синяя) и температура образца (красная). По оси Y имеются три шкалы (даны на рис. соответствующими цветами), а по оси X - одна шкала, время с начала эксперимента. На дериватографах обычно присутствуют 4 линии. Кроме ТГ, ДТГ и Т может быть ещё линия дифференциального термического анализа (ДТА). Однако существуют и другие варианты представления результатов дериватографических измерений, например комбинация ДТА, Т и ТМА (измеряется длина образца в процессе нагревания). Образец керамики при нагревании имеет три пика потери массы (рис. 4). Как определить, при какой температуре находятся эти пики? Необходимо установить момент времени появления пика в ходе эксперимента. Для этого нужно провести вертикальную линию, пересекающую пик в точке максимума, линию температуры и ось X. Показания на оси X - время появления пика потери массы. Чтобы определить температуру, соответствующую этому моменту времени, из точки пересечения вертикальной линии и линии температуры проводится горизонтальная линия до пересечения с вертикальной осью температуры. Таким образом, значение температуры пика читается на вертикальной шкале температур с использованием линии температуры на графике. Это не очень удобно, непривычно, и, в соответствии с правилами предоставления результатов дериватографических измерений, полученная дериватограмма должна быть обработана таким образом, чтобы заменить по оси X шкалу времени на шкалу температуры. В этом случае для определения температуры пика достаточно провести вертикальную линию до пересечения с осью X, и тогда точка пересечения на оси X будет значением температуры пика. Методика перевода шкалы температур с оси Y на ось X, показана на рис. 4. Каждому делению на оси температуры ставится в соответствие тот момент времени, когда эта температура была достигнута. Для установления такого соответствия проводится горизонтальная линия от заданного

деления температурной шкалы (обычно, как и в нашем случае, через 100 °С) до пересечения с линией температуры, а затем вертикально вниз опускается линия до пересечения со шкалой времени. Таким образом, мы получаем на оси X деления шкалы температур вместе с делениями шкалы времени. После этого шкала времени становится ненужной, и её можно не указывать (рис. 4в). Также ненужной становится шкала температуры по оси Y и линия температуры. Их можно не рисовать, а оставшийся график с двумя осями Y (ТГ и ДТГ) и одной осью X (температура) позволяет наглядно продемонстрировать, как меняются с повышением температуры масса и скорость потери массы (рис. 4г).

Другой показатель квалификации: методами термического анализа исследователи ни разу не смогли зарегистрировать присутствие минералов глины в образцах древней керамики Барабы, в то время как рентгенография их регистрировала ("Несмотря на специальные поиски, ни один из глинистых минералов в составе керамики методом термического анализа диагностирован не был..." [Ламина, Лотова, Добрецов, стр.61]).

В данном случае при интерпретации дериватограмм авторы ориентировались на поиск экзотермических эффектов (ДТА) перекристаллизации в соответствии с атласом дериватограмм [Термический анализ минералов...], в то время как ориентироваться следовало на потерю массы при дегидратации и разложении гидроксидов (ТГ). Дериватограмма с экзотермическим эффектом в атласе была получена на образцах глины (породы) с высоким содержанием глинистых минералов и карбонатов (содержание карбонатов в глинах может достигать 40 %). В керамическом производстве глина разбавляется отощителями, а содержание карбонатов (образующих при термическом разложении активный компонент CaO с высокой реакционной способностью) минимально, поскольку глины с высоким содержанием кальцита непригодны для керамического производства. В такой керамике при нагревании до высоких температур, несомненно, могут идти процессы плавления компонентов и реакции, сопровождающиеся кристаллизацией высокотемпературных фаз, но тепловые эффекты этих процессов, конечно же, отличаются от тех, что имеют место в чистой природной глине, взятой с одного из месторождений, как это представлено в руководстве [Термический анализ минералов...].

В большинстве опубликованных работ результаты термоаналитических

исследований древней керамики используются для реконструкции условий обжига керамических изделий, а именно температуры и атмосферы (окислительная или восстановительная). Такого рода интерпретация практикуется уже довольно длительное время, хотя алгоритма для количественного расчета температуры обжига нам в литературе найти не удалось: не только самой формулы, по которой следует рассчитывать температуру обжига, но нет и указания на то, какая именно количественная информация должна быть получена в результате аналитических измерений, чтобы такие расчеты провести. К примеру, рассуждения о температуре обжига приводятся в работах, использующих результаты дифференциального термического анализа [Гребенщиков, Деревянко, 2001; Ламина, Лотова, Добрецов, 1995; Мыльникова, 1992], термогравиметрии и термомеханического анализа [Campanella, Favero, Flamini and Tomassetti, 2003], петрографии [Maritan, 2004]. В качестве вспомогательного метода во всех работах использовалась порошковая рентгенография. Все эти методы анализа керамики очень разные, они дают результаты, которые не могут быть переведены друг в друга. К примеру, вычислив зависимость потери массы от температуры, нельзя предсказать какие при этом происходят тепловые процессы (именно по этой причине и был изобретён и используется комбинированный прибор термического анализа - дериватограф, в котором ДТА и ТГ измеряются одновременно), а, получив результаты петрографического анализа образца, нельзя предсказать, какая потеря массы и на каких этапах нагревания в нём произойдёт. Тем не менее, эти методы анализа керамики используются каждый по отдельности или в комбинации друг с другом для реконструкции температуры обжига. Причина в том, что реконструкция температуры обжига носит предположительный характер, это не результат количественного расчёта, а результат субъективного суждения аналитика.

Такая ситуация возникла по объективной причине: анализ продуктов твёрдофазной реакции, протекающей при высоких температурах, в принципе не даёт возможность однозначно определить параметры, при которых эта реакция проходила [Boldyrev, Bulens and Delmon, 1979]. Косвенно это проявляется в "неполноте" реконструкции условий обжига: определяют только температуру обжига, и никогда длительность, хотя ни у кого из исследователей не возникает сомнения, что степень протекания высокотемпературных реакций в любой системе зависит не только от температуры, но и от длительности.

Однако температура обжига характеризует уровень развития технологий, а длительность обжига - нет.

Исторически термоаналитический подход к решению вопроса о температуре обжига керамики восходит к исследованиям современного керамического производства. Было обнаружено, что при повторном нагревании керамической массы некоторые термические эффекты воспроизводятся (например, эндотермический эффект в кварце вблизи 573°C), а некоторые - нет (дегидратация, разложения гидроксидов в минералах глин, разложение карбонатов). Первые связаны с обратимыми фазовыми переходами, а вторые - с реакциями, сопровождающимися массопереносом и удалением продуктов реакции из образца. Принцип определения температуры обжига при современном керамическом производстве довольно прост. Образец помещается в прибор термического анализа (лучше комбинированный, типа дериватографа, чтобы зарегистрировать максимальное количество возможных эффектов), и нагревается, при этом регистрируются изменения в веществе. Температура, начиная с которой регистрируются необратимые процессы в образце, лежит заведомо выше температуры обжига.

К сожалению, как показывают исследования авторского коллектива, этот подход не применим к изучению древней керамики. Глина, из которой изготавливается керамика, является продуктом процессов выветривания. После примитивного обжига, приводящего к дегидратации минералов глин, разложению гидроксидов и карбонатов, образцы керамики вновь возвращаются в условия выветривания: циклические изменения температуры, воздействие воды и углекислого газа. Свежеобожжённая глина не содержит ни межслоевой воды, ни гидроксидов, но практически все образцы древней керамики содержат и то, и другое. Следуя аналогии со свойствами свежеобожжённой глины (или свежеприготовленной керамики), температуру обжига следует принимать не выше комнатной, что, очевидно, является абсурдом. Тем не менее, иногда приходится встречаться с результатами изучения древней керамики, где авторы, следуя такой логике, указывают на исключительно низкую температуру обжига, "и даже, возможно, простое высушивание на солнце" [Campanella, Favero, Flamini and Tomassetti, 2003].

В качестве альтернативы общепринятому подходу, ориентированному на оценку температуры обжига, мы предлагаем другой подход, при котором значение имеет сравнительный анализ сохранности глинистых компонентов в формовочных массах

керамики для определения качества обжига сосудов из разных памятников и даже из разных частей одного и того же сосуда.

Результаты наших термогравиметрических измерений показали, что при нагревании образцы древней керамики теряют массу очень схоже с образцами глины. Точно так же выделяются два этапа потери массы: низкотемпературная дегидратация (до 300°C) и разложение гидроксидов в интервале температур от 350 до 650°C (см. рис. 5, 6). В соответствии с традициями определения температуры обжига керамики по температуре наименьшего температурного эффекта, нам следовало бы принять, что, если в образце керамики наблюдается разложение гидроксидов при температурах порядка 400-450°C, то и обжиг древнего сосуда проходил при температуре ниже 400°C. Мы, однако, не придерживаемся этой точки зрения, поскольку ни в одном из исследованных нами образцов глины таких низких температур разложения гидроксидов не наблюдалось. Мы исходим из рабочей гипотезы, что гидроксиды могут вновь образовываться в повреждённых алюмосиликатных слоях. Основой для принятия этой гипотезы служит тот факт, что сами по себе минералы глины образуются в тех же самых условиях температуры и влажности, при которых хранились в земле образцы древней керамики. В любом случае предлагаемая нами методика сравнительного изучения древней керамики может быть использована и без принятия этой гипотезы, поскольку по результатам наших измерений мы не рассчитываем температуру обжига и не используем её при обсуждении. Заметим, что любые попытки рассчитать температуру обжига по результатам точных термогравиметрических измерений натолкнутся на проблему различных значений температуры обжига для различных частей одного сосуда или даже разных слоёв стенки сосуда, поскольку термогравиметрия достоверно фиксирует различия в сохранности глинистой компоненты керамической массы в разных частях сосуда и даже в разных точках стенок сосуда, отстоящих друг от друга на расстоянии в 2-3 мм.

Предлагаемая нами методика сравнительного изучения способов изготовления и качества обжига древней керамики по степени сохранности глинистых минералов в формовочной массе основывается на количественном определении потери массы на этапах дегидратации (m_1) и разложения гидроксидов (m_2) и опирается на следующие положения:

1. Соотношение потери массы при дегидратации к потере массы при разложении гидроксидов (m_1/m_2) для глины заданного состава - величина постоянная.

2. Добавление в формовочную массу отошителя уменьшает содержание глины, уменьшая одновременно и m_1 , и m_2 , но сохраняет отношение m_1/m_2 .

3. Костровой обжиг приводит к разложению гидроксидов и увеличению сорбционной ёмкости. При термогравиметрических измерениях такой керамики с улучшением качества обжига увеличивается m_1 и уменьшается m_2 .

4. При очень высокой температуре обжига (качественный обжиг) пористость керамики уменьшается. При термогравиметрических измерениях с улучшением качества обжига уменьшается m_1 при полном отсутствии потери массы за счёт разложения гидроксидов.

Результаты термогравиметрических измерений лучше всего интерпретировать с использованием графика, по оси X которого отложена потеря массы при дегидратации m_1 , а по оси Y - потеря массы за счёт разложения гидроксидов m_2 . На рис. 7 показано, как теоретически должна выглядеть такая диаграмма сохранности глинистых компонентов в древней керамике. Линия А-В представляет изменения термогравиметрических результатов при приготовлении исходной формовочной массы из глины и отошителей, линия В-С показывает изменения в результате кострового обжига, а линия С-Д - в результате высокотемпературного обжига.

Добавление отошителей. Линия А-В задаёт положение на диаграмме образцов из чистой глины. При приготовлении формовочной массы для изготовления сосудов в глину добавляются отошители. Поскольку они не дают вклада в потерю массы образцом при нагревании, то значения m_1 и m_2 уменьшаются пропорционально уменьшению массы самой глины в образце за счёт разбавления отошителями. При изменении количества отошителей в формовочной массе положение образца на линии А-В будет меняться. На линии А-В диаграммы показаны три точки, которые характеризуют глинистую компоненту в формовочной массе в порядке уменьшения её содержания: В, В* и В**.

Костровой обжиг. От точек В, В* и В** к оси X идут наклонные линии. Они показывают изменения соотношения потери массы при разложении гидроксидов и дегидратации в результате обжига керамики в разных условиях. Рассмотрим обжиг керамической массы с координатами В*. Чем интенсивнее обжиг, тем меньше гидроксидов будет в образце керамики к моменту термогравиметрических измерений. Промежуточная точка на линии В*-С* соответствует слабому обжигу керамики. При

термогравиметрических измерениях в образце регистрируется ещё достаточно много гидроксила (m_1), а потеря массы при дегидратации (m_2) незначительно возросла по сравнению с исходной керамической пастой. При очень длительном костровом обжиге все гидроксилы будут разрушены, и точка состава глинистого компонента керамики сместится вдоль линии В*-С* в С*.

Высокотемпературный обжиг и сплавление. Линия С-D отражает положение точек составов древней керамики, подвергшейся очень высокой температуре обжига. Чем больше температура и время термической обработки, тем меньше открытых пор в керамике, и тем меньше она поглощает влагу. Соответственно, при термогравиметрических измерениях потеря массы у такого образца будет маленькой. При очень интенсивном обжиге результаты будут фиксироваться на графике по линии С-D и попадут в начало координат, туда же, где начинается линия А-В для исходных формовочных смесей. Линия С-D не параллельна оси Х, а идёт с небольшим наклоном. Причина в том, что термическая десорбция, максимум скорости потери массы при которой приходится на 120 - 150°C, не заканчивается даже при температуре 350°C (температурный интервал расчёта m_1), а продолжается до более высоких температур, при которых разрушается сам сорбент [Дребушак, 1990; Дементьев, Дребушак, 1992]. Количество сорбированного материала (в данном случае воды) уменьшается с ростом температуры экспоненциально, но и после 350°C всё же остаётся достаточным, чтобы его можно было зафиксировать на термовесах.

По результатам только термогравиметрических измерений трудно судить, была ли керамика сильно обожжена или в формовочной массе изначально мало глины, но много отощителя. Этот вопрос решается с помощью петрографии. Если в образце присутствует большое количество глинистого компонента, а потеря массы при дегидратации мала, то может быть сделан вывод об интенсивном обжиге, при котором минералы глины аморфизовались и спеклись. Если в образце присутствует большое количество отощителей, то малая потеря массы при дегидратации может быть объяснена малым количеством глинистых минералов, а качество обжига керамики могло быть низким.

Приведённое выше объяснение линий на диаграмме сохранности глинистых компонентов и сама диаграмма являются результатом рассмотрения общих принципов и моделей возможных термических изменений в керамической массе при обжиге и

последующем хранении в условиях выветривания. Экспериментальные результаты несколько отличаются от этой модели. На рис. 8 показаны результаты термогравиметрических измерений образцов древней керамики из памятника Чича-1 и двух образцов глины из его окрестностей. Расположение точек на реальной диаграмме отличается от идеальной диаграммы только тем, что даже при полном отсутствии сорбированной воды образцы теряют в интервале 350 - 600°C массу порядка 0,4 %. Точную причину этой малой потери массы мы не знаем, но это может быть и вскрытие включений в кристаллах, и разложение следов органики, и т.д.

Проиллюстрировать применение диаграммы сохранности глинистых компонентов можно на примере результатов исследования сосудов и проб с разной глубины фрагментов толстостенных сосудов. На рис. 9 показаны результаты измерений для четырёх изделий. Для облегчения восприятия результатов измерения каждого сосуда на диаграмме точки, отвечающие каждой из проб, соединены между собой, образуя замкнутую фигуру. Треугольники сосудов №I и №IV пересекаются, сосуды были сделаны из формовочных масс со сходным соотношением глинистых минералов и отошителей и обожжены примерно одинаково. В сосуде №III отошителей меньше, чем в №I и №IV. Обжиг различных частей стенок был неоднородный: все три пробы различаются по степени сохранности глинистых минералов и лежат на одной линии В-С. Сосуд №II был сделан из формовочной массы с наибольшим количеством отошителей, причём придонная часть содержит их максимальное количество, а венчик - минимальное.

Примечания

Бобринский А.А. Гончарство Восточной Европы. (Источники и методы изучения). – М.: Наука, 1978. – 272 с.

Бобринский А.А. О методике изучения форм глиняной посуды из археологических раскопок // Культуры Восточной Европы 1 тыс.- Куйбышев: Куйбышев. Гос. Пед. Ин-т, 1986.- С. 137 – 142

Бобринский А.А. Методика изучения организационных форм гончарных производств // Керамика как исторический источник.- Новосибирск: Наука, 1989.- С. 10 - 42

Бриндли Дж. Глины, минералы глин // Минералогическая энциклопедия (под ред. К. Фрея).- Л.: Недра, 1985. - С. 68-75.

Васильева И.Н., Салугина Н.П. О составлении программы экспериментального изучения формовочных масс // *Керамика как исторический источник*.- Свердловск-Куйбышев, 1991.- С. 80-83

Глушков И.Г. *Керамика как археологический источник*.- Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 1996.- 328 с.

Глушков И.Г., Захожая Т.М. *Керамика эпохи поздней бронзы Нижнего Прииртышья*. – Сургут: Редакционно-издательский центр СурГПИ, 2000.- 200 с.

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

Гребенщиков А.В. Рецептуры формовочных масс в практике керамистов уральской культуры// *Проблемы технологии древних производств*.- Новосибирск: ИАиЭт СО РАН, 1990.- С. 120 – 138.

Гребенщиков А.В., Деревянко Е.И. Гончарство древних племен Приамурья (начало эпохи раннего железа). – Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2001.- 120 с.

Дементьев С.Н., Дребушак В.А. Дегидратация цеолитов нагреванием в динамическом режиме // *Геохимия*. - 1992. - № 9. - С. 1361-1367.

Дребушак В.А. Изобарическая дегидратация цеолитов // *Геохимия*, 1990. - С. 124-129.

Дребушак В.А., Дребушак Т.Н., Молодин В.И., Мыльникова Л.Н., Болдырев В.В., Деревянко Е.И. Результаты и возможности термогравиметрии древней керамики (по материалам городища Чича-1)// *Актуальные проблемы археологии, истории и культуры: Сб. науч. Трудов*.- Новосибирск: Изд. НГПУ, 2005.- Т. 1. - С. 101-111

Дребушак В.А., Дребушак Т.Н., Мыльникова Л.Н., Молодин В.И., Болдырев В.В., Деревянко Е.И. Методы естественных наук в изучении древней керамики // *Проблемы археологии, этнографии и антропологии Сибири и сопредельных территорий (Матер. Годовой сессии ИАЭТ СО РАН 2004 г.)*.- Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2004.- С. 212-214

Дьякова О.В. Раннесредневековая керамика Дальнего Востока СССР как исторический источник IV-Хвв.- М. : Наука, 1984.- 205 с.

Жушиховская И.С. *Очерки истории древнего гончарства Дальнего Востока России*.- Владивосток: ДВО РАН, 2004.- 312 с.

Жушиховская И.С., Залищак Б.Л. О сырьевой базе керамического производства в

период раннего железного века в Приморье // Материалы по древней и средневековой археологии юга Дальнего Востока СССР и смежных территорий.- Владивосток: ИИАиЭ народов ДВ, 1983.- С. 25-33

Жушиховская И.С., Залищак Б.Л. Петрографический метод в изучении древней керамики: На материале неолитических - средневековых культур Приморья // Методы естественных наук в археологическом изучении древних производств на Дальнем Востоке СССР. - Владивосток, 1986. - С. 55-67.

Жушиховская И.С., Залищак Б.Л. Вопросы изучения сырья и формовочных масс древней керамики юга Дальнего Востока // Древняя керамика Сибири.- Новосибирск: Наука, 1990.- С. 144-157.

Круг О.Ю. Применение петрографических методов для исследования силикатов (технических материалов) в археологии // Методы естественных и технических наук в археологии. Тезисы докладов конференции.- М., 1963.- С. 42-43.

Круг О.Ю. Применение петрографии в археологии // Археология и естественные науки.- М., 1965.- С. 146 – 151.

Ламина Е.В., Лотова Э.В., Добрецов Н.Н. Минералогия древней керамики Барабы. - Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 1995.- 126 с.

Молодин В.И., Мыльникова Л.Н. Керамика городища Чича-1 как источник по истории переходного времени от бронзового к железному веку // История и культура Сибири в исследовательском и образовательном пространстве (к юбилею проф. Е.И. Соловьевой): Матер. Регион. науч.-практ. конф. - Новосибирск: Изд-во НГПУ, 2004.- С. 101-106.

Молодин В.И., Мыльникова Л.Н., Парцингер Г., Шнеевайс Й. Керамика городища Чича-1 (технологические аспекты) // Исторический опыт хозяйственного и культурного освоения Западной Сибири. – Барнаул: Изд-во АГУ, 2003. - Кн. I. – С. 299 - 311.

Молодин В.И., Парцингер Г., Гаркуша Ю.Н., Шнеевайс Й., Новикова О.И., Чемякина М.А., Мыльникова Л.Н., Ефремова Н.С., Гришин А.Е., Марченко Ж.В., Рыбина Е.В. Результаты полевых исследований городища Чича-1 // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. - Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2002. - Т. VIII. – С. 386 – 395.

Молодин В.И., Парцингер Г., Гаркуша Ю.Н., Шнеевайс Й., Новикова О.И., Гришин

А.Е., Ефремова Н.С., Чемякина М.А. Памятник Чича-1: первые итоги полевых исследований 2000 года // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. - Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2000.- Т. VI. - С. 350 - 357.

Молодин В.И., Парцингер Г., Гаркуша Ю.Н., Шнеевайс Й., Беккер Х., Фассбиндер Й., Чемякина М.А., Гришин А.Е., Новикова О.И., Ефремова Н.С., Манштейн А.К., Дядьков П.Г., Васильев С.К., Мыльникова Л.Н., Балков Е.В. Археолого-геофизические исследования городища переходного от бронзы к железу времени Чича-1 в Барабинской лесостепи. Первые результаты Российско-Германской экспедиции // Археология, этнография и антропология Евразии. – 2001. – № 3(7). – С. 104 – 127.

Молодин В.И., Парцингер Г., Гаркуша Ю.Н., Шнеевайс Й., Гришин А.Е., Новикова О.И., Ефремова Н.С., Марченко Ж.В., Мыльникова Л.Н., Чемякина М.А., Рыбина Е.В. Исследования городища Чича-1 в 2001 г. // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. - Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2001а. - Т. VII. - С. 382 – 390.

Молодин В.И., Парцингер Г., Гаркуша Ю.Н., Шнеевайс Й., Гришин А.Е., Новикова О.И., Ефремова Н.С., Чемякина М.А., Мыльникова Л.Н., Васильев С.К., Беккер Г., Фассбиндер Й., Манштейн А.К., Дядьков П.Г. Чича – городище переходного от бронзы к железу времени в Барабинской лесостепи (первые результаты исследования). - Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2001б (Материалы по археологии Сибири. Вып. 1). – 240 с.

Молодин В.И., Парцингер Г., Гаркуша Ю.Н., Шнеевайс Й., Гришин А.Е., Новикова О.И., Чемякина М.А., Ефремова Н.С., Марченко Ж.В., Овчаренко А.П., Рыбина Е.В., Мыльникова Л.Н., Васильев С.К., Бенеке Н., Манштейн А.К., Дядьков П.Г., Кулик Н.А. Чича- городище переходного от бронзы к железу времени в Барабинской лесостепи.- Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2004.- Т. 2.-(Материалы по археологии Сибири. Вып. 4).-336 с.

Мыльникова Л.Н. Гончарство неолитических племен Нижнего Амура (по материалам неолитического поселения Кондон-Почта). - Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 1999. - 160 с.

Мыльникова Л.Н., Чемякина М.А. Традиции и новации в гончарстве древних племен Барабы (по материалам поселенческого комплекса Омь-1).- Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2002.- 200 с.

Сайко Э.В. Из опыта применения микроскопического метода исследования к изучению средневековой среднеазиатской керамики //Изв. Отделения общественных наук Таджикской ССР.- 1960.- Вып. 1 (22).- С. 41 – 66.

Сайко Э.В. Режим обжига в практике древних и средневековых гончаров Востока //Археология Сибири, Средней Азии и Кавказа: КСИА, № 167. - М., 1981.- С. 43 - 64

Сайко Э.В. Техника и технология керамического производства Средней Азии в историческом развитии.- М.: Наука, 1982.- 212 с.

Сайко Э.В., Жущиховская И.С. Методы микроскопического исследования древней керамики (Методические аспекты и практика).- Препринт.- Владивосток: ДВО АН СССР, 1990.- 53 с.

Сайко Э.В., Кузнецова В.Г. Методические основы исследования древней керамики.- М.: Информационный центр по проблемам культуры и искусства, 1977.- 50 с.

Семенов С.А. К изучению техники нанесения орнамента на глиняных сосудах //КСИИМК.- 1957.- № XLVII.

Станкевич Я.В. Керамика нижнего горизонта Старой Ладogi //СА.- 1950.- Т. XIV.

Термический анализ минералов и горных пород. - Л.: Недра, 1974. - 399 с.

Уэндландт У. Термические методы анализа.- М.: Мир, 1978.-526 с.

Цетлин Ю.Б. Периодизация неолита Верхнего Поволжья. Методические проблемы.- М., 1991.- 194 с.

Boldyrev V.V., Bulens M. and Delmon B. The control of the reactivity of solids, Studies in surface science and catalysis. - 2, Elsevier: Amsterdam, 1979.- P. 226.

Bourchard A. Correlation entre la composition chimique et la provenancedes poteries antiques.- Clermont-Ferrand, 1971.-36 p.

Campanella L., Favero G., Flamini P. and Tomassetti M. Prehistoric Terracottas from the Libyan Tadrart Acacus: Thermoanalytical study and characterization// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.- Vol. 73.- 2003.- P. 127-142.

Catling H.W., Millet A. A study of the inseribet stirrup-jars from Tyebes// Archaeometry, 1965.- № 8.- P. 3-85.

Hoffman B. Die Roll handwerhlicher Verfahren bei der Formgebung reliefverzierter Terra Sigillata.- Berlin, 1983.- 139 p.

Magetti M. Phase analysis and its significance for thechnology and origin // Archaeological ceramics. – Wash., 1982. - P. 130 – 131.

Molodin V.I., Parzinger H., Schneeweiß J., Garkuša J.N., Grišin A.E., Novicova O.I., Efremova N.S., Marčenko Ž. V., Čemjakina M.A., Mylnikova L.N., Becker H., Faßbinder J. Čiča – eine befestigte Ansiedlung der Übergang-speriode von der Spätbronze – zur Früheisenzeit in der Barbarinsker Waldsteppe. Vorbericht der Kampagnen 1999 – 2001 // Eurasia Antiqua. - Band 8. – Berlin, 2002. – S. 185 – 236.

Matson F.R. The study of Temperatures used in firing ancient Mesopotamian pottery// Science and archaeology.- Cambrige, 1971.- P. 65-79.

Maritan L. Archaeometric study of Etruscan-Padan type pottery from the Veneto region: petrographic, mineralogical and geochemical-physical characterisation // European Journal of Mineralogy.- 2004.- №16.- C. 297-307.

Mayes H. The firing a pottery kiln of Romman-Britisch type at Boston, Lincs // Archaeometry. - 1961.- № 4.- P. 4-30.

Picon M., Vichy M., Meille E. Composition of the Lezoux Lyon and Arezo Samian ware// Archaeometry.- 1976.- № 13.- P. 191-208.

Tite M.S. Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansions a reassessment //Archaeometry.-1969.-№ 11. P 131 – 143.

Tomasi C., Riccardi M.P. and Ferloni P. Plasters in the Cellars of the Visconti Castle in Pavia: Physico-chemical characterization. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.- Vol. 66.- 2001.- P. 329-342.

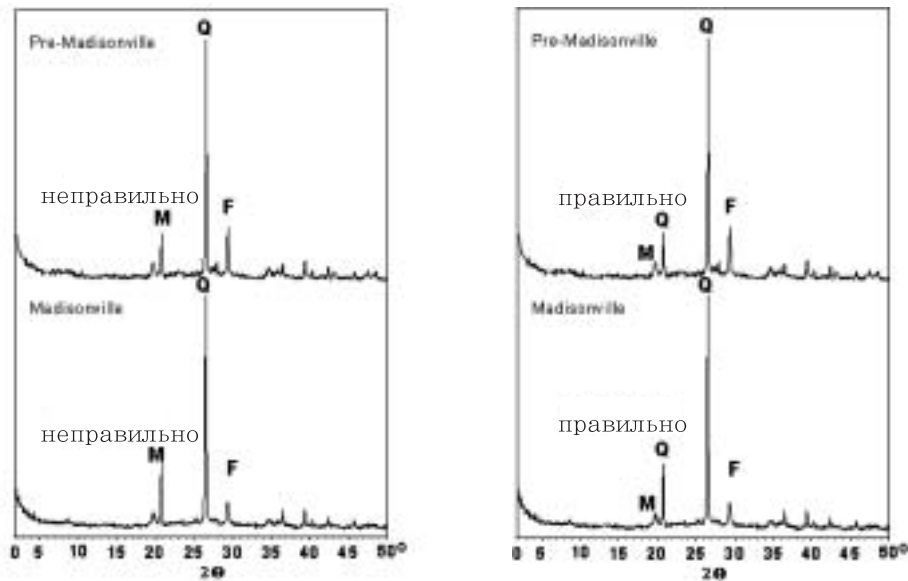


Рис. 1. Сравнение результатов рентгенографических измерений двух образцов керамики из памятника Fort Ancient, относящихся к разным культурам: а) Рис., опубликованный в работе (неправильное отнесение рефлексов к фазам); б) Рис. из банка данных ICDD (правильное отнесение рефлексов к фазам). Обозначения: М - иллит (в оригинале - mica, слюда), Q - кварц, F - полевоы шпат.

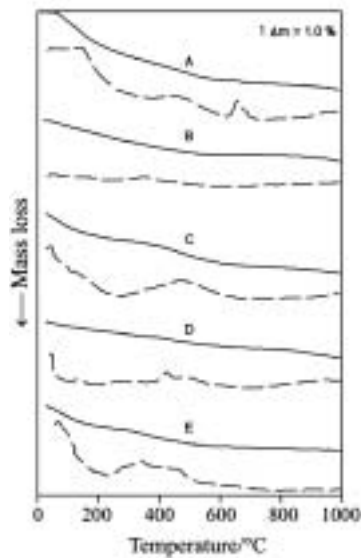


Рис. 2. Результаты термогравиметрических измерений пяти образцов древней ливийской керамики (А, В, С, D, E) из [Campanella, Favero, Flamini and Tomassetti, 2003]. Никаких закономерностей в этапах потери массы между образцами не наблюдается и в тексте статьи не обсуждается.

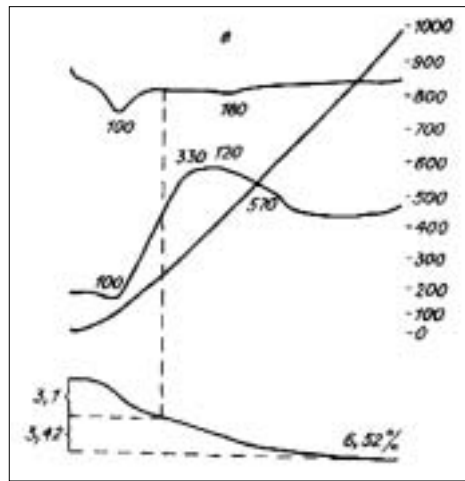
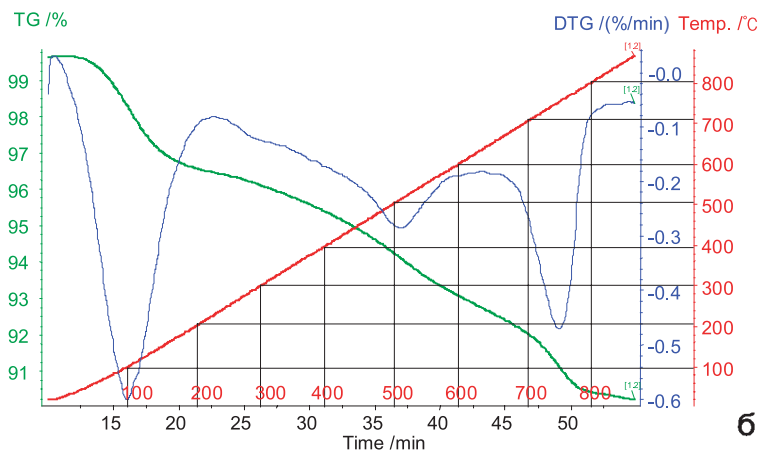
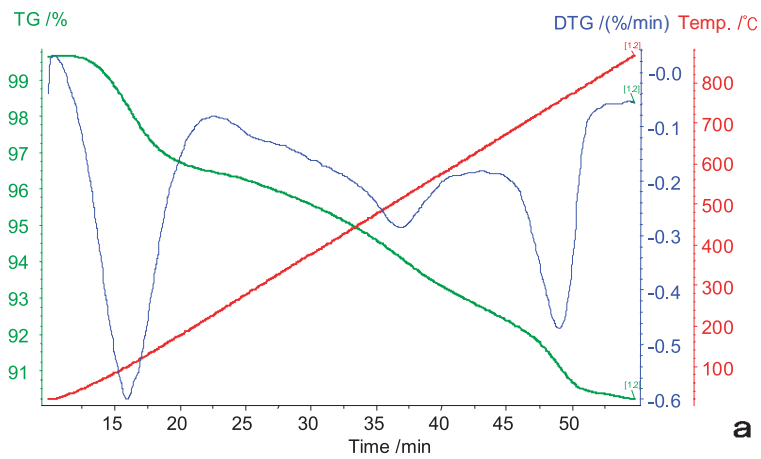


Рис. 3. Кривые ДТГ, ТДА, ТГ. [Ламина, Лотова, Добрецов, 1992, с. 66, рис. 2.15в]



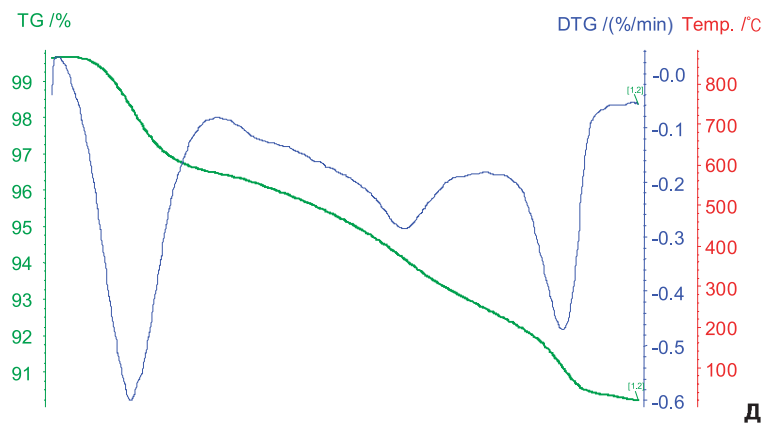
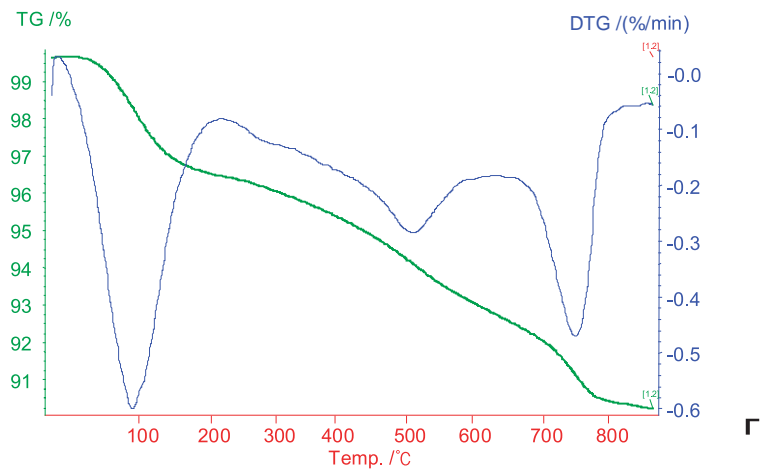
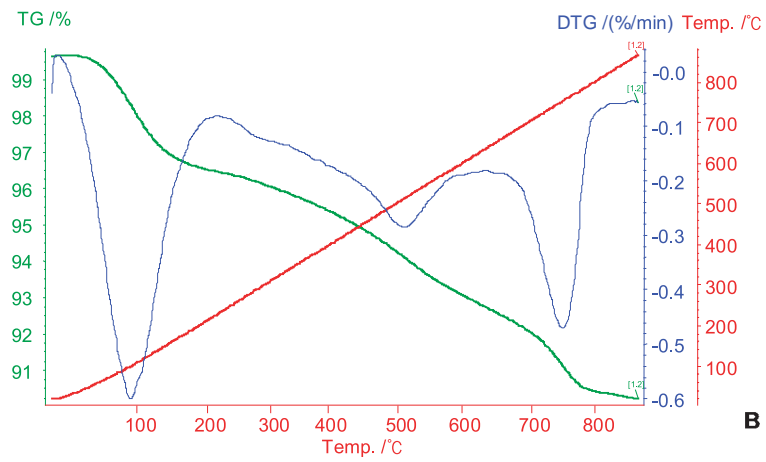


Рис. 4. а-д - алгоритм обработки дериватограмм

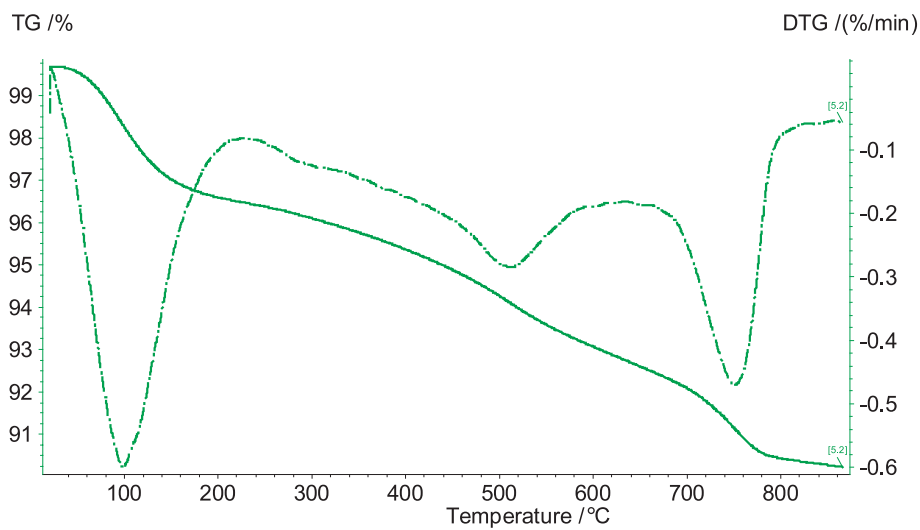


Рис. 5. Этапы потери массы (сплошная линия) и производная потери массы (пунктирная линия) при нагревании образца глины из проявления на берегу оз. Чича

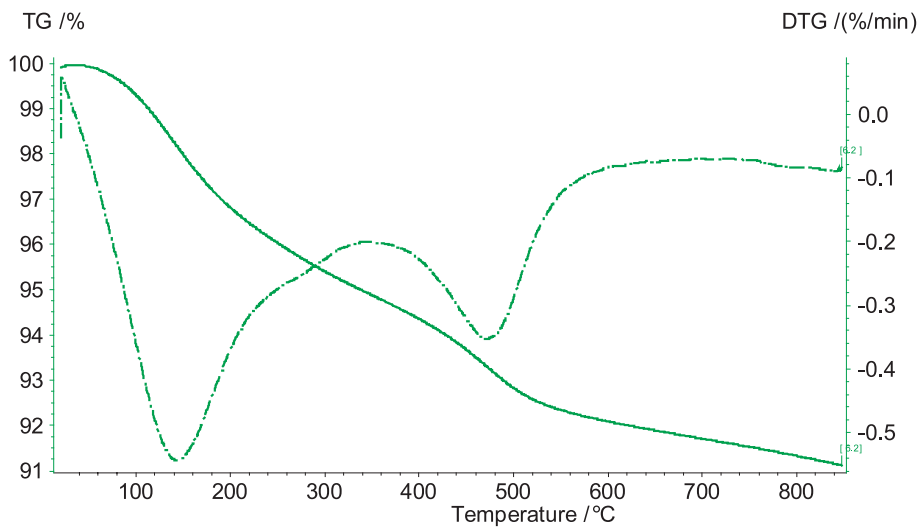


Рис. 6. Этапы потери массы (сплошная линия) и производная потери массы (пунктирная линия) при нагревании образца М20 керамики из поселения Мыльниково

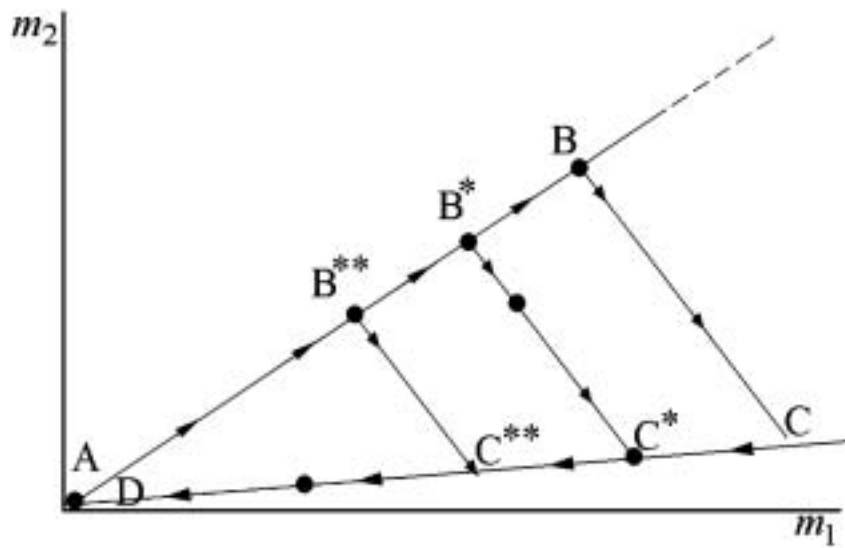


Рис. 7. Теоретическая диаграмма сохранности глинистого компонента в древней керамике по результатам термогравиметрических измерений

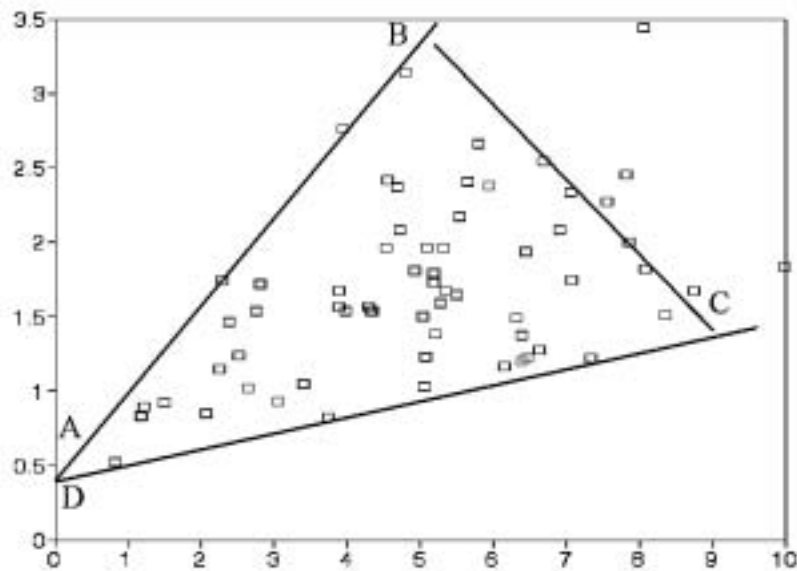


Рис. 8. Реальная диаграмма сохранности глинистого компонента в древней керамике по результатам термогравиметрических измерений (по образцам памятника Чича-1).

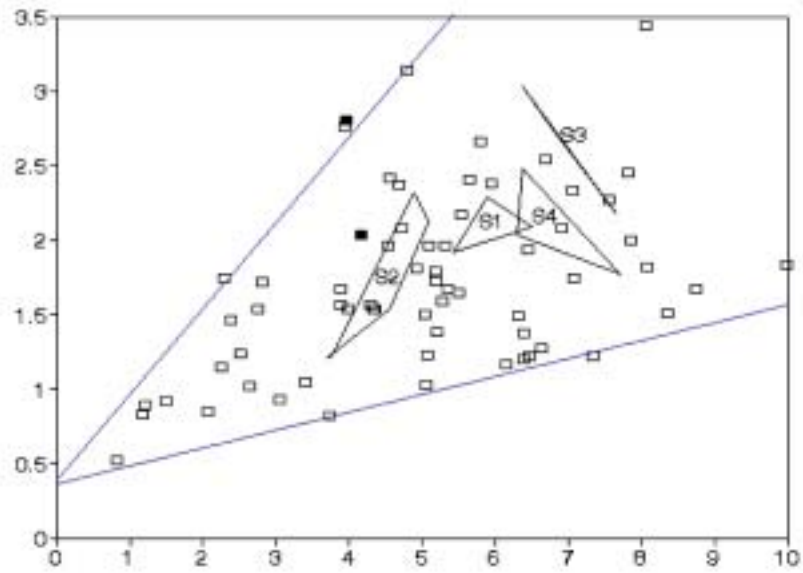


Рис. 9. Сохранность глинистого компонента в образцах от сосудов (Чича-1).