



А. В. Магда, Н. П. Дикий, Е. П. Медведева, Н. А. Шляхов

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧЕРЕПИЦЫ ИЗ ХЕРСОНЕСА МЕТОДОМ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ



Одним из самых богатых источников (в информативном отношении), найденных при раскопках Херсонеса Таврического, является керамика во всем многообразии ее форм. Комплекс строительной керамики из помещения 63 портового района Херсонеса Таврического, открытый в 1992 г., представляет большой научный интерес.* Он содержит значительное количество типов кровельной черепицы и плитки, произведенных в самом городе и привезенных в Херсонес из других центров.

При исследовании керамики перед нами стояла задача: при помощи метода характеристического рентгеновского излучения определить однородность или различия в химическом составе фрагментов кровельной черепицы. Цель исследования — установление возможной принадлежности образцов кровельной черепицы (керамид и калиптеров) к местному производству или к импорту из других регионов.

В ННЦ ХФТИ** было передано для изучения девять проб керамид и калиптеров, отобранных по принципу внешнего различия. Полученные образцы подверглись дальнейшим исследованиям.

Определение элементного состава образцов осуществлялось методом характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами с энергией 3 МэВ на переразрядном ускорителе ННЦ ХФТИ [1, с. 459]. Использование кремний-литиевого детектора с энергетическим разрешением 220 эВ по линии 5,9 кэВ дало возможность одновременно определять в одном образце 12 элементов.

Калибровка содержания микропримесей в исследуемых образцах осуществлялась методом добавок: на 100 мг образца глины добавляли 1 мг оксида ванадия, 10 мг азотнокислого свинца и 0,05 мг иттрия.

Для приготовления мишеней брали 100 мг исследуемого образца и тщательно перемешивали в агатовой ступке до порошкообразного состояния, добавляли 30 мг наполнителя, снова перемешивали и папосили послойно на подложку из спектроскопически чистого графита. Мишень запекали в печи при температуре 120°C в течение 30 минут, а затем помещали в камеру ядерных реакций ускорителя. Вследствие низкого атомного веса элементов в исследуемых образцах предел обнаружения был довольно низким и составил 10^{-4} % масс.

Анализ полученных результатов показал наличие в пробах широко распространенных элементов: железа, цинка, меди, свинца, а также редкоземельных иттрия и циркония (табл. 1). Присутствие таких элементов, как свинец, титан и мышьяк, обнаруживается только в трех образцах, что, по-видимому, может свидетельствовать об их генетическом

* См. статью А. В. Магды, О. М. Ильиной в настоящем сборнике.

** Национальный научный центр Харьковского физико-технического института.

родстве. Особый интерес представляет редкоземельный элемент иттрий, содержание которого в образцах колеблется от 0,01 до 0,0023 % масс. Известно, что большая часть соединений иттрия малорастворима (карбонаты, фосфаты, фториды, силикаты), поэтому миграция этого элемента ограничена, миграционная способность относительно мала [2, с. 66-84].

Отличия по содержанию редкого элемента циркония наиболее значимы относительно остальных в образцах Ч2 и Ч8. Этот элемент образует труднорастворимые соли, что также затрудняет его подвижность. Для более детального анализа образцов по элементному составу был проведен корреляционный анализ [3]. Значение коэффициентов элементов нормировалось на среднее значение содержания элемента в образце. Затем проводилось вычисление коэффициента корреляции между всеми образцами. На рис. 1 приведен график коэффициентов корреляций для девяти черепиц.

Результаты корреляционного анализа позволяют выделить группу из пяти черепиц, близких по составу*. Это образцы Ч1, Ч2, Ч3, Ч4, Ч8. Оставшиеся пробы — Ч5, Ч6, Ч7, Ч9 — отличаются друг от друга и значительно различаются с первой группой. Исключение составляет лишь образец Ч7. Установлена высокая корреляция между Ч1 и Ч4 (К 0,8), между Ч1 и Ч7 (К 1,0), между Ч3 и Ч9 (К 0,9) и между Ч4 и Ч7 (К 0,72). Отмечается некоторое сходство образца Ч7 с черепицей первой группы.

Отмеченное единство черепиц по содержанию в их составе редкоземельных и редких элементов наблюдается в образцах Ч1, Ч2 и Ч4 с Ч7, что подтверждается результатами корреляционного анализа и для образцов Ч2 и Ч8 (К 0,55).

Таким образом, можно предположить, что основная масса кровельной черепицы из комплекса (образцы Ч1, Ч2, Ч3, Ч4, Ч8) произведена из однородной по составу глин. Источники сырья для производства остальной черепицы (образцы Ч5, Ч6, Ч9) были различными. Открытым остается вопрос о происхождении Ч7, близкой по составу первой группе, но все-таки отличающейся от нее по ряду элементов.

Большая часть кровельной черепицы из комплекса помещения 63 (около 90%), несомненно, является продукцией херсонесских мастерских. Это керамида I, II, III и калигтеры I и II типов. Проведенные исследования подтвердили и их единое происхождение. Что касается образцов предположительно импортной черепицы, то нужно отметить, что их доля в общей массе материала из комплекса помещения 63 составила около 10%. Причем не оставляет сомнений и тот факт, что образцы Ч5, Ч6, Ч7, Ч9 принадлежат разным центрам производства. К сожалению, провести полную идентификацию кровельной черепицы импортного производства в данный момент мы не можем. Для этого нам потребовались бы результаты анализов кровельной черепицы из Ольвии, Синопы, Боспора, проведенные по нашей схеме. Поэтому для сравнения использовались внешние признаки: форма, размеры черепиц, внешний вид глиняного теста. Метод характеристического рентгеновского излучения не позволил с достаточной долей уверенности говорить об образце Ч7. Это фрагмент калигтера с клеймом. По своему составу глина не может быть названа херсонесской, но и существенных отличий от нее также не имеет. По всей видимости, этот экземпляр был произведен из глины, близкой по своим исходным данным к херсонесской.

* * Здесь и далее группа черепиц Ч1, Ч2, Ч3, Ч4, Ч8 будет называться «черной группой».

Таблица 1
Содержание микропримесей в образцах кровельной черепицы из комплекса строительной керамики помещения 63 (% масс.)

Образец кровельной черепицы	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Pb	Ba	As	Ti	Ag
Ч1	0.70	0.00055	0.0022	0.0020	0.0088	0.0021	0.0055	0.0011	<0.00001	—	—	—
Ч2	0.58	0.00060	0.0034	0.0020	0.0080	0.0023	0.0114	0.0013	<0.00001	—	—	—
Ч3	0.80	0.0001	0.0026	0.0011	0.0072	0.0013	0.0060	—	<0.00001	0.0024	0.0146	—
Ч4	0.50	0.00060	0.0024	0.00225	0.00110	0.0023	0.0044	0.0016	<0.00001	—	0.0040	—
Ч5	0.32	0.00035	0.00164	0.0011	0.0064	0.00095	0.0042	0.0007	<0.00001	—	0.0050	—
Ч6	0.41	0.000265	0.00140	0.0010	0.0228	0.00109	0.0063	0.00055	<0.00001	—	0.0050	—
Ч7	0.58	0.000475	0.00188	0.00165	0.0074	0.0017	0.0050	0.0010	<0.00001	—	0.0118	—
Ч8	0.56	0.000400	0.00224	0.0015	0.0072	0.0010	0.0078	—	<0.00001	0.0024	0.0110	—
Ч9	0.60	0.000132	0.00170	0.0012	0.0075	0.00115	0.0053	0.00070	<0.00001	0.0018	0.0156	—

Ч1 — керамида I типа
 Ч2 — керамида III типа
 Ч3 — керамида II типа
 Ч4 — калигтер I типа
 Ч5 — фрагменты черепиц с синоцскими клеймами
 Ч6 — импортная вогнутая керамида начала нашей эры
 Ч7 — импортный калигтер с клеймом
 Ч8 — калигтер III типа
 Ч9 — импортная керамида IV - II вв. до н. э.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антупьева Ю. П., Дикий Н. П. Использование ядерных реакций для определения содержания и распределения по глубине примесных атомов в веществе // Тез. докл. междунар. совещ. по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. — Л., 1990.
2. Морачевский Ю. В., Церковницкая И. А. Основы аналитической химии редких элементов. — Л., 1984.
3. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей / Под ред. В.П. Валишка. — М., 1984.



S U M M A R Y

The building ceramic's complex was researched by the method of particle induced X-ray emission (PIXE). The object of research is establishment for the possibility of the roof tile to the local industry or to import from other regions. Received results are treated by correlant analyse. The researches have established that 90 per cent of all material were made in Chersonesus and only 10 per cent were imported from other regions.