

M.N. Vetrova, M.A. Kulkova, M.T. Kashuba,
N.A. Gavrylyuk, Ya.P. Gershkovich, E. Kaiser, A.M. Kulkov *

METHODS OF NATURAL SCIENCES FOR THE RECONSTRUCTION OF THE CERAMICS FIRING¹

The reconstruction of the Early Iron Age ceramics firing from the Northern Black Sea region is a part of the project's tasks of studying the ceramics of mobile and sedentary communities in the region (early nomads and the forest-steppe population). The ceramics firing process and the content of mineral phases were determined by DTA-TG methods. Data are given on five samples from the settlements of Glinjeni II-La Shanz and Subotiv, as well as the burials of Kasperovka, Pryshyb and Velykodolynske. In the paper mineralogical and phase composition of ceramic samples are revealed. It is established that the analyzed samples were burned at a temperature not exceeding 650 °C.

Key words: Northern Black Sea region, Early Iron Age, sedentary population, early nomads, diffraction thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis, firing temperature.

Introduction

The problem of the production of handmade pottery by nomads, first of all, the reconstruction of the ceramics firing mode is the task of studying the ceramics of mobile and sedentary communities of the Northern Black Sea region: early nomads and the population of the forest-steppe zone.

* VETROVA M.N. — St. Petersburg State University, St. Petersburg, ORCID 0000-0002-8591-6178
KULKOVA M.A. — RSPU named after A.I. Herzen, St. Petersburg; IIMC RAN, St. Petersburg, ORCID 0000-0001-9946-8751
KASHUBA M. — Institute of the History of Material Culture of the Russian Academy of Sciences, ORCID 0000-0001-8901-8116
GAVRYLYUK N.A. — Institute of Archaeology of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, ORCID 0000-0002-2369-5701
GERSHKOVYCH Ya.P. — Institute of Archaeology of the National Academy of Sciences of Ukraine, ORCID 0000-0002-5915-1300
KAISER E. — Free University of Berlin, Berlin
KULKOV A.M. — Resource Center «X-ray diffraction methods of research» St. Petersburg State University, St. Petersburg, ORCID 0000-0002-2001-2231

¹ The work was carried out as a part of the project No. 90 216, supported by the Volkswagen Foundation (Germany).

© M.N. VETROVA, M.A. KULKOVA, M.T. KASHUBA,
N.A. GAVRYLYUK, Ya.P. GERSHKOVYCH,
E. KAISER, A.M. KULKOV, 2019

In the steppe burials of the early nomads (10th—8th/7th centuries BC) today found more than two hundred vessels of various purposes (for cooking, food storage, drinking and food), which are used in burials. Many vessels have direct analogies among the ceramics produced by the sedentary population that lived in the forest-steppe zone. Despite obvious similarities, there is no convincing evidence in the specialized literature whether a vessel could have been produced in a nomadic community or by sedentary population. The authors propose to consider this problem in a comprehensive manner, on the basis of modern analytical methods for the study of ancient ceramics.

The purpose of this work is to show the possibilities of using the methods of natural sciences in solving the problem of the firing ceramics reconstruction by the nomadic and sedentary population. The first results of studying a few ceramic samples from the materials of the settlements (Subotiv and Glinjeni II-La Shanz) and some vessels from the burials of the later Pre-Scythian period are presented.

We show only the first results of using the DTA-TG method to determine the firing mode of ceramics. Samples were also analyzed by X-ray phase analysis (XRF). The works were carried out by M.N. Vetrova, M.A. Kulkova A.M. Kulkov in the laboratory of the Russian State Pedagogical University and X-ray Diffraction Research Methods Resource Center of St. Petersburg State University. The method of diffraction thermogravimetric analysis is the most interesting and suitable for solving the problem.

DTA-TG method

Diffraction thermogravimetric analysis (DTA-TG) is widely used to determine the firing temperature of ceramics. The minerals are characterized by a stable solid phase and their composition can determine the firing temperature of vessels. During heating, reactions occur in minerals, and they are not observed upon reheating (Kulkova, Yushkova 2008).

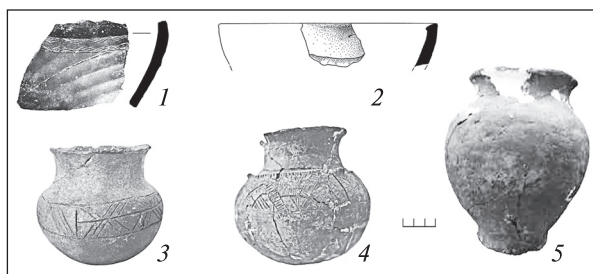


Fig. 1. Analyzed ceramic samples of the Northern Black Sea region Early Iron Age: 1 — Glinjeni II-La Shanz; 2 — Subotiv; 3 — Kasperovka, barrow 2, grave 5; 4 — Velykodolynske, group 1, barrow 2, grave 11; 5 — Pryshyb, barrow 41, grave 2 (references to sources are given in the text)

Thus, with DTA ceramics, reactions will occur at temperatures above the burning temperature.

Samples and their research

An experimental research was conducted on fragments of vessels from the forest-steppe settlements of Glinjeni II-La Shanz (Glinjeni 10²) and Subotiv (Subotiv 29), as well as the steppe burials of the early nomads Kasperovka (Kasperovka 89), Pryshyb (Pryshyb 105) and Velykodolynske (Velykodolynske 126). Samples were analyzed by two methods.

The multi-layered settlement of Glingren II-La Schanz, Middle Dniester (Гольцева, Кашуба 1995, 20—25, 34—36; Кашуба 2000, 292—315):

Glinjeni 10 (fig. 1, 1): a fragment of a black polished jug. The vessel is decorated with a geometric stamped pattern, the lines of which are applied with a fine-toothed stamp and filled with white paste, as well as wide concentric flutes (Basarabi-Sholdaneshti culture, 8th — first half of the 7th century BC) (Гольцева, Кашуба 1995, табл. XXXIV).

The fortified settlement of Subotiv, the right bank of the Dnieper (Гершкович 2016):

Sample Subotiv 29 (fig. 1, 2) — the upper part of a non-ornamented bowl with a curved rim, about 20 cm in diameter. Found (Belogradov-Chernoles culture, the end of the 11th — the end of the 9th century BC). The functional group kitchen 1, according to Ya. P. Hershkovich (Гершкович 2016, рис. B66, 9; Tab. K2).

The graves of the early nomads («Cimmerian» culture, 9th — 8th centuries BC — see: Gavrylyuk 2017: 242 ff., with all historiography):

Sample Kasperovka 89 (Kasperovka, barrow 2, grave 5: Гребенников, Елисеев, Ключинцев 1984, 36—37) (fig. 1, 3) — poorly polished cup with a high neck, a bent rim, a spherical body and a concave bottom. The upper part of the body is decorated with a double belt carved geometric pattern. Type 4, option 1, according to N.A. Gavrylyuk. Dimensions: height 10 cm, diameter of the rim 8.0 cm, maximum diameter of the body 11.5 cm, diameter of the bottom 7.0 cm, ratio of height and maximum diameter of the body 0.87 (Гаврилюк 2017, 72, 150, рис. 14, 3).

Sample Pryshyb 105 (Pryshyb, barrow 41, grave 2 — Шапошникова, Фоменко, Ключинцев, НА ИА НАНУ, 1984/9, 38) (fig. 1, 5) — an unpolished pot with a short arcuate neck, an outward-bent rim and body with the largest expansion in the upper third of the height. The bottom is flat, on a high pallet. Type 1, option 3, according to N.A. Gavrylyuk. Dimensions: height 11 cm, diameter of the rim 7.5 cm, maximum diameter of the body 15 cm, diameter of the bottom 8.0 cm, the ratio of the height and maximum diameter of the body 0.73 (Гаврилюк 2017, 37, 139, рис. 4, 9).

Sample Velykodolynske 126 (Velykodolynske, group 1, barrow 2, grave 11 — Суботин, Черняков, Ядвичук 1976, 192—193) (fig. 1, 4) — a polished beaker with a high arcuate neck, an outward-bent rim, a spherical body and a rounded bottom with a hole. The upper part of the vessel body is decorated with a belt of carved geometric pattern, boun-

Table 1. RFA Ceramics Results

Sample number	quantitative phase composition (wt. %) according to Rietveld analysis
Glinjeni 10*	Quartz (54 %), muscovite / illite (26 %), albite (11 %), calcite (7.0 %), microcline (1 %), amphibole (less than 1.0 %)
Subotiv 29	Quartz (91 %), phlogopite (5.0 %), albite (1.0 %), magnetite (1.0 %), microcline (less than 1.0 %), anatase (less than 1.0 %)
Kasperovka 89	Quartz (80 %), albite (9 %), microcline (5.0 %), phlogopite/annite (5.0 %), calcite (less than 1.0 %), rutile, anatase (less than 1.0 %)
Pryshyb 105	Quartz (73 %), muscovite/illite (20 %), microcline (3.0 %), albite (less than 1.0 %), calcite (less than 1.0 %), anatase (less than 1.0 %)
Velykodolynske 126	Quartz (58 %), muscovite/illite (26 %), albite (8.0 %), microcline (7.0 %), rutile (1.0 %)

² The name and samples numbering are given according to the project database.

* Analyst O.G. Bubnova. RC «X-ray diffraction methods of research» St. Petersburg State University.

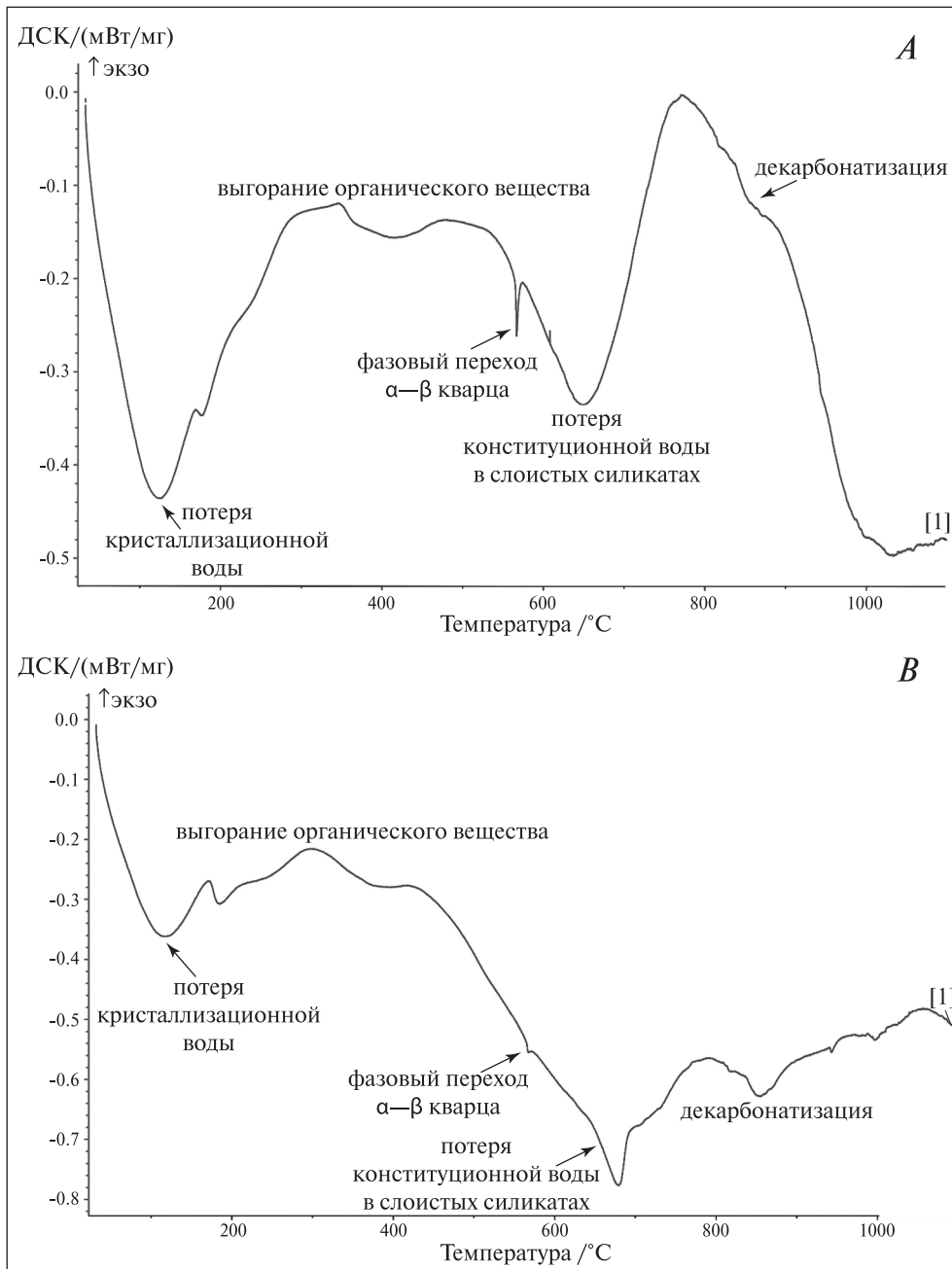


Fig. 2. DTA curves (A – Subotiv 29; B – Glinjeni 10)

Table 2. The results of diffraction thermogravimetric analysis of ceramics

Sample Number	Weight Loss (%)			
	Crystallization water (25–200 °C)	Constitutional water (400–600 °C)	Decomposition of carbonate materials (600–850 °C)	Total loss (25–1100 °C)
Subotiv 29*	2.61	1.51	0.59	7.12
Glinjeni 10*	2.17	2.12	1.76	8.19
Pryshyb 105**	4.99	5.07	0.63	11.00
Velykodolynske 126**	2.88	3.85	0.05	6.98

* Analyst O.G. Bubnova. RC «X-ray diffraction methods of research» St. Petersburg State University.

** Analyst E. Naumysheva. RC ITKN NP SPbU.

ded above by a low roller and 4 symmetrically located single (2) and double conical protrusions-stops. On the roller there are oblique notches. Type 4, option 1, according to N.A. Gavrylyuk. Dimensions: height 13 cm, diameter of the rim 10 cm, maximum diameter of the body 14 cm, diameter of the bottom 3.0 cm, ratio of height and maximum diameter of the body 0.92 (Гаврилюк 2017, 70, 154, рис. 17).

Samples of ceramics were carefully wiped in an agate mortar for X-ray and thermogravimetric analysis. X-ray phase analysis (XRF) was performed on an automatic powder diffractometer Rigaku «Ultima IV» with radiation Co K α . Shooting speed 2°/min. angles 2 Θ 5–70°. Filming was carried out at the St. Petersburg State University Resource Center «X-ray diffraction research methods (RMI)». DTA was held in two resource centers of St. Petersburg State University. The RC «RMI» on the device Netzsch STA 449 F3 and RC «Innovative technologies of composite nanomaterials» on the device Setsys Evolution 16 (Setaram, France). During TGA samples were heated from room temperature to 1100°C in oxygen (20 % N₂, 80 % O₂) atmosphere with speed 10°/min.

Results and discussion

XRF showed a similar mineralogical and phase composition of ceramic samples (tab. 1). Quartz, mica (muscovite/phlogopite), and feldspar (microcline/albite) were found in all ceramic samples. Calcite, rutile, anatase, amphibole and magnetite were also diagnosed by XRD.

DTA curves (fig. 2) show endothermic and exothermic peaks, which differ due to differences in mineral composition. Wide endothermic peak in the range 30–200 °C in all samples shows the output of adsorption water, that is, the dehydration of unbound water. This effect is also confirmed by a change in the mass of the samples in this temperature range.

Broad exothermic peak in the range 250–500 °C indicates burnout of organic material present in all samples. Apparently, the organic material was added as a binder or contained in the clays of which the vessels were made.

Endothermic peaks, ranging from 550 to 700 °C, are responsible for the release of water of crystallization from layered silicates. Peak in the area 650 °C indicates the preservation of kaolinite in the process of firing ceramics in antiquity and, accordingly, the firing temperature of such ceramics did not exceed this temperature value (Ravisankar et al. 2014). Illite/muscovite begins to lose water at

a temperature of about 700 °C and their complete dehydration occurs at a temperature 850–900 °C (Maritan et al. 2005). On the DTA curves of the samples with the highest content (according to X-ray diffraction data) of illite/muscovite, we observe endothermic peaks in this area 679 °C (Glinjeni 10), 670 °C (Pryshyb 105) and 650 °C (Velykodolynske 126). And the greatest loss of mass in temperatures responsible for the dehydration of clay minerals 200–400 °C is shown by the same samples (tab. 2).

Carbonates begin to decompose when the temperature is 650 °C. For systems with a high content of calcite and / or with a large number of coarse fragments of carbonate rocks, this process can continue until 1000–1100 °C (Trindade et al. 2009). In the sample Glinjeni 10 with the highest mineral content of the carbonate group, a bright endothermic peak is observed at a temperature of 854 °C. Also in this sample, the most pronounced mass loss is 1.76 % at a temperature of 600–850 °C, which indicates the decomposition of carbonate materials (Bayazit et al. 2016). In other samples, the peak in this area is weak and, according to X-ray diffraction data, calcite is present in an amount of less than 1.0 % or is completely absent.

The endothermic peak observed in the temperature range 566–576 °C is responsible for the alpha (α) — beta (β) quartz phase transition. This peak is manifested in all investigated samples. The long stay of ceramics in the burials (and in the cultural layer of the settlements) could lead to the appearance of secondary clay and carbonate minerals. Peaks around 650 °C, which are responsible for the dehydration of clay minerals, can relate to the decomposition of newly formed layered silicates and cannot be used to determine the calcination regime. Quartz neoplasm does not occur during ceramics burial.

Conclusions

Thus, the study of the ceramic firing mode and the content of mineral phases in the studied samples by the method of diffraction thermogravimetric analyzes (DTA-TG) allowed us to make the following conclusions. A peak around 570 °C, showing the transition of alpha-beta quartz, indicates that the analyzed vessels (samples) were burned at a temperature not exceeding 650 °C. Thus, in the manufacturing of the investigated vessels a campfire was used. The used X-ray phase analysis (XRD) and the diffraction thermogravimetric analysis method (TGAA) confirmed the assumptions of archaeologists that

some samples of dishes from the Pre-Scythian burials of the steppe zone of the Northern Black Sea region were made in the conditions of home production and used in the funeral rite after prolonged household usage.

- Гаврилюк Н.А. Лепная керамика ранних кочевников Северного Причерноморья (IX — первая половина VII в. до н. э.). Киев, 2017.
- Гершкович Я.П. Суботовское городище. Киев, 2016.
- Гольцева Н.В., Кашуба М.Т. Глинжень II. Многослойный памятник Среднего Поднестровья (материалы раскопок 1978—79 гг. и 1989—90 гг.). Тирасполь, 1995.
- Гребенников Ю.С., Елисеев В.Ф., Ключинцев В.Н. Погребения предскифского периода в Южном Побужье. *Ранний железный век Северо-Западного Причерноморья*. Киев, 1984, с. 33—49.
- Кашуба М.Т. Раннее железо в лесостепи между Днестром и Сиретом (культура Козия-Сахарна). *Stratum plus*. 2000, № 3, с. 241—488.
- Кулькова М.А., Юшкова М.А. Анализ состава и технологии изготовления керамики эпохи бронзы — раннего железного века из Юго-Восточного Приладожья, Поволховья и Приильменья. *Хронология, периодизация и кросскультурные связи в каменном веке: Замятинский сборник*. 2008, вып. 1, с. 201—219.

- Суботин Л.В., Черняков И.Т., Ядвичук В.И. Некоторые проблемы древнейшей истории Северо-Западного Причерноморья. *Материалы по археологии Северного Причерноморья*. 1976, вып. 8, с. 190—195.
- Шапошникова О.Г., Фоменко В.П., Ключинцев В.Н., Елисеев В.Ф. Отчет о работе Николаевской экспедиции в 1984 году. *Научный архив ИА НАНУ*. 1984/9.
- Bayazit M., Işık I., Issi A., Gen E. Archaeometric investigation of the Late Chalcolithic-Early Bronze Age I and the 1st—2nd millennium BCE potteries from Kuriki-Turkey. *Applied Clay Science*. 2016, vol. 126, p. 180—189.
- Maritan L., Mazzoli C., Nodari L., Russo U. Second iron age grey pottery from Este (Northeastern Italy): study of provenance and technology. *Applied Clay Science*. 2005, vol. 29, p. 31—44.
- Ravisankar R., Naseerutheen A., Rajalakshmi A., Raja Annamalai G., Chandrasekaran A. Application of thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) technique to study the ancient potteries from Vellore dist, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, no. 129, pp. 201—208.
- Trindade M.J., Dias M.I., Coroado J., Rocha F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*. 2009, vol. 42, p. 345—355.

Надійшла 07.02.2019

М.Н. Ветрова¹, М.А. Кулькова², М.Т. Кашуба³, Н.О. Гаврилюк⁴, Я.П. Гершкович⁵, Е. Кайзер⁶, О.М. Кульков⁷

¹ Санкт-Петербургський педагогічний університет ім. Герцена, ORCID 0000-0002-8591-6178

² Санкт-Петербургський педагогічний університет ім. Герцена, ORCID 0000-0001-9946-8751

³ Інститут історії матеріальної культури РАН, ORCID 0000-0001-8901-8116

⁴ Інститут археології Національної академії наук України, ORCID 0000-0002-2369-5701

⁵ Інститут археології Національної академії наук України, ORCID 0000-0002-5915-1300

⁶ Інститут доісторії Вільного університету Берліну

⁷ Дослідницький центр X-гау дифракційних методів досліджень Санкт-Петербурзького державного університету, ORCID 0000-0002-2001-2231

МЕТОДИ ПРИРОДНИЧИХ НАУК ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦІЇ ПРОЦЕСУ ВИПАЛУ КЕРАМІКИ

Проведено реконструкцію режиму випалювання кераміки раннього залізного віку з Північного Причорномор'я за матеріалами деяких пам'яток осілости з лісостепу і поховань ранніх кочовиків степової зони. Режим випалу кераміки і вміст мінеральних фаз визначені методом ДТА-ТГ. При нагріванні зразків спостерігаються характерні реакції, що відповідають за дегідратацію, декарбонатизацію, фазові переходи і ін. Склад глин визначався за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА).

Експериментальне дослідження було проведено на фрагментах посудин з лісостепових поселень Глинжень II-Ла Шанц (Glinjeni 10) і Суботів (Subotiv 29), а також степових поховань ранніх кочовиків Касперівка (Kaspeivka 89), Пришиб (Pryshyb 105) і Великодолинське (Velykodolynske 126).

РФА показав схожий мінералогічний і фазовий склад зразків кераміки (табл. 1). У всіх зразках були виявлені кварц, слюда (мусковіт/флогопит), польові шпати (мікроклін/альбіт). Були діагностовані кальцит, рутил, анатаз, амфібол і магнетит (табл. 1).

Криві ДТА (рис. 2) показують ендотермічні і екзотермічні піки, котрі діагностують відмінності мінерального складу. Широкий ендотермічний пік в діапазоні 30—200 °С у всіх зразках показує вихід адсорбційної води, тобто, дегідратацію незв'язаної води. Цей ефект також підтверджується зміною маси зразків в цьому інтервалі температур. Широкий екзотермічний пік в інтервалі 250—500 °С вказує на вигорання органічного матеріалу, присутнього у всіх зразках.

Ендотермічні піки, що проявляються в діапазоні від 550 до 700 °С, відповідають за вихід кристалізаційної води із шаруватих силікатів. Пік в районі 650 °С вказує на збереження каолініта в процесі випалу кераміки в давнину і, відповідно, температура випалу такої кераміки не перевищувала цього значення (Ravisankar et al. 2014). Ілліт/мусковіт починають втрачати воду при температурі близько 700 °С і їх повна дегідратація відбувається при температурі 850—900 °С (Maritan et al. 2005). На кривих ДТА зразків з найбільшим вмістом (за даними РФА) ілліта/мусковіта ми спостерігаємо ендотермічні піки в цій області 679 °С (Glinjeni 10), 670 °С (Pryshyb 105) і 650 (Velykodolynske 126). А найбільшу втрату маси в температурах відповідають за дегідратацію глинистих мінералів 200—400 °С показують ці ж зразки (табл. 2).

Карбонати починають розкладатися при 650 °С. У зразку Gligeni 10 з найбільшим вмістом мінералів групи карбонату спостерігається яскравий ендотермічний пік при температурі 854 °С. В інших зразках пік в цій області проявляється слабо і за даними РФА кальцит присутній в кількості менше за 1,0 %, або зовсім відсутній. В інших зразках ендотермічний пік спостерігається в інтервалі температур 566—576 °С.

Отже, пік в районі 570 °С вказує на те, що проаналізовані посудини (зразки) випалювалися при температурі, що не перевищувала 650 °С. Тобто, при виготовленні досліджених посудин використовувався випал у вогнищі. Використаний метод ДТА-ТГ підтвердив припущення археологів про те, що посуд, з якого були відібрані зразки, не був виготовлений спеціально для поховань, а тільки використовувався у поховальному обряді після тривалого побутового використання і був виготовлений в умовах домашнього виробництва.

Ключевые слова: регион Північного Причорномор'я, ранній залізний вік, осіле населення, ранні номади, дифракційний термогравіметричний аналіз, рентгенофазовий аналіз (РФА), температура випалу.

М.Н. Ветрова¹, М.А. Кулькова², М.Т. Кашиба³, Н.А. Гаврилюк⁴, Я.П. Гершкович⁵, Э. Кайзер⁶, А.М. Кульков⁷

¹ Санкт-Петербургский педагогический университет им. Герцена, ORCID 0000-0002-8591-6178

² Санкт-Петербургский педагогический университет им. Герцена, ORCID 0000-0001-9946-8751

³ Институт истории материальной культуры РАН, Санкт-Петербург, ORCID 0000-0001-8901-8116

⁴ Институт археологии Национальной академии наук Украины, ORCID 0000-0002-2369-5701

⁵ Институт археологии Национальной академии наук Украины, ORCID 0000-0002-5915-1300

⁶ Институт доистории Свободного университета Берлина

⁷ Исследовательский центр X-ray дифракционных методов исследований

Санкт-Петербургского государственного университета, ORCID 0000-0002-2001-2231

МЕТОДЫ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КЕРАМИКИ

Проведена реконструкция режима обжига керамики раннего железного века из Северного Причерноморья из материалов некоторых памятников оседлости из лесостепи и погребений ранних кочевников степно зоны. Режим обжига керамики и содержание минеральных фаз могут быть определены методом ДТА-ТГ. При нагреве образцов наблюдаются характерные реакции, отвечающие за дегидратацию, декарбонатизацию, фазовые переходы и пр. Состав глин определялся рентгенофазовым анализом (РФА).

Экспериментальное исследование было проведено на фрагментах сосудов из лесостепных поселений Глинжень II-Ла Шанц (Glinjeni 10) и Суботив (Subotiv 29), а также степных погребений ранних кочевников Касперивка (Kasperivka 89), Пришиб (Pryshyb 105) и Великодолинское (Velykodolynske 126).

РФА показал схожий минералогический и фазовый состав образцов керамики (табл. 1). Во всех образцах керамики были обнаружены кварц, слюда (мусковит/флогопит), полевые шпаты (микроклин/альбит). Были диагностированы кальцит, рутил, анатаз, амфибол и магнетит (табл. 1).

Кривые ДТА (рис. 2) показывают эндотермические и экзотермические пики, которые показывают различия минерального состава. Широкий эндотермический пик в диапазоне 30—200 °С во всех образцах показывает выход адсорбционной воды, т. е. дегидратации несвязанной воды. Этот эффект также подтверждается изменением массы образцов в этом интервале температур. Широкий экзотермический пик в интервале 250—500 °С указывает на выгорание органического материала, присутствующего во всех образцах.

Эндотермические пики, проявляющиеся в диапазоне от 550 до 700 °С, отвечают за выход кристаллизационной воды из слоистых силикатов. Пик в районе 650 °С указывает на сохранение каолинита в процессе обжига керамики в древности и соответственно температура обжига такой керамики не превышала этого значения температуры (Ravisankar et al. 2014). Иллит/мусковит начинают терять воду при температуре около 700 °С и их полная дегидратация происходит при температуре 850—900 °С (Maritan et al. 2005). На кривых ДТА образцов с наибольшим содержанием (по данным РФА) иллита/мусковита мы наблюдаем эндотермические пики в этой области 679 °С (Glinjeni 10), 670 °С (Pryshyb 105) и 650 (Velykodolynske 126). А наибольшую потерю массы в температурах, отвечающих за дегидратацию глинистых минералов 200—400 °С, показывают эти же образцы (табл. 2).

Карбонаты начинают разлагаться при 650 °С. В образце Gligeni 10 с наибольшим содержанием минералов группы карбоната наблюдается яркий эндотермический пик при температуре 854 °С. В других образцах пик в этой области проявляется слабо и по данным РФА кальцит присутствует в количестве менее 1,0 %, либо совсем отсутствует. В других образцах эндотермический пик, наблюдаемый в интервале температур 566—576 °С.

Пик в районе 570 °С, указывает на то, что проанализированные сосуды (образцы) обжигались при температуре не превышающей 650 °С. Т. е. при изготовлении исследованных сосудов использовался костровой обжиг. Исползованный метод ДТА-ТГ подтвердил предположения археологов о том, что исследованные образцы посуды не были изготовлены специально для погребений, а только использовались в погребальном обряде после длительного бытового использования и были произведены в домашних условиях.

Ключевые слова: регион Северного Причерноморья, ранний железный век, оседлое население, ранние номады, дифракционный термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), температура обжига.

References

- Bayazit M., Işık I., Issi A., Gen E. Archaeometric investigation of the Late Chalcolithic-Early Bronze Age I and the 1st-2nd millennium BCE potteries from Kuriki-Turkey. *Applied Clay Science*. 2016, vol. 126, p. 180-189.
- Gavriliuk N.A. Lepnaia keramika rannikh kochevnikov Severnogo Prichernomoria (IX - perviaia polovina VII v. do n. e.). Kyiv, 2017.
- Gershkovich Ia.P. Subotovskoe gorodishche. Kyiv, 2016.
- Goltseva N.V., Kashuba M.T. Glinzhen II. Mnogosloinyi pamiatnik Srednego Podnestrovia (materialy raskopok 1978-79 gg. i 1989-90 gg.). Tiraspol, 1995.
- Grebennikov Iu.S., Eliseev V.F., Kliushintsev V.N. Pogrebeniia predskifskogo perioda v Iuzhnom Pobuzhe. *Rannii zheleznyi vek Severo-Zapadnogo Prichernomoria*. Kyiv, 1984, pp. 33-49.
- Kashuba M.T. Rannee zhelezo v lesostepi mezhdru Dnestrom i Siretom (kultura Koziiia-Sakharna). *Stratum plus*. 2000, 3, pp. 241-488.
- Kulkova M.A., Iushkova M.A. Analiz sostava i tekhnologii izgotovleniia keramiki epokhi bronzy - rannego zheleznogo veka iz Iugo-Vostochnogo Priladozhia, Povolkhovia i Priilmenia. *Khronologiiia, periodizatsiia i krosskulturnye sviazi v kamennom veke: Zamiatninskii sbornik*. 2008, 1, pp. 201-219.
- Maritan L., Mazzoli C., Nodari L., Russo U. Second iron age grey pottery from Este (Northeastern Italy): study of provenance and technology. *Applied Clay Science*. 2005, vol. 29, p. 31-44.
- Ravisankar R., Naseerutheen A., Rajalakshmi A., Raja Annamalai G., Chandrasekaran A. Application of thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) technique to study the ancient potteries from Vellore dist, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, no. 129, pp. 201-208.
- Shaposhnikova O.G., Fomenko V.P., Kliushintsev V.N. Eliseev V.F. Otchet o rabote Nikolaevskoi ekspeditsii v 1984 godu. *Nauchnyi arkhiv IA NANU*. 1984/9.
- Subotin L.V., Cherniakov I.T., Iadvichuk V.I. Nekotorye problemy drevneishei istorii Severo-Zapadnogo Prichernomoria. *Materialy po arkheologii Severnogo Prichernomoria*. 1976, 8, pp. 190-195.
- Trindade M.J., Dias M.I., Coroado J., Rocha F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*. 2009, vol. 42, p. 345-355.