

УДК 549.623 : 549.752 : 930.26

А.А. Вальтер<sup>1</sup>, Г.Ю. Івакін<sup>2</sup>, Л.В. Чміль<sup>2</sup>,  
О.В. Андрєєв<sup>3</sup>, А.І. Писанський<sup>1</sup>, В.М. Кузнєцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут прикладної фізики НАН України  
40030, м. Суми, Україна, вул. Петропавлівська, 58  
E-mail: avalter@iop.kiev.ua

<sup>2</sup> Інститут археології НАН України  
04210, м. Київ, Україна, пр. Героїв Сталінграда, 12

<sup>3</sup> Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка  
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

## МІНЕРАЛОГІЧНІ ДАНІ ПРО ПРИРОДУ КЕРАМІКИ ДАВНЬОГО КИЄВА

---

Досліджений склад керамічних решток, датованих XI—XVII ст., з розкопів фундаменту Михайлівського Золотоверхого монастиря у Києві. Показано, що більшість досліджених предметів вироблено з каолінових глин, решта — зі смектизованих за максимальної температури прожарювання ~850 °С. Зафіксовано вміст кальцій-свинцевих фосфатів. Припускається, що джерелом фосфору слугували кістки.

**Вступ.** Євген Костянтинович Лазаренко, сторіччя від дня народження якого наукова громадськість відмічає цього року, був видатним мінералогом, який зробив і вагомий внесок у розвиток української культури. Віддаючи шану його досягненням, ми присвячуємо цій визначній даті опис дослідження кераміки давнього Києва, здійсненого за допомогою методів сучасної мінералогії.

Ми мали на меті надати точні характеристики решток керамічного посуду, вилучених у ході розкопів будівель фундаменту Михайлівського Золотоверхого монастиря — одного з найдревніших православних храмів Київської Русі. Розкопи та збір колекції безпосередньо передували відбудові собору (1997—1998 рр.), що був повністю зруйнований ще 1935 р. Ми сподіваємось, що одержані нами результати дали змогу акцентувати увагу на особливостях гончарного виробництва, сировинних джерел

гончарства і торгівельно-економічних зв'язків древнього Києва.

**Об'єкти досліджень.** Досліджено рештки керамічного посуду з різних рівнів фундаменту будівель монастиря і, для порівняння, з синхронних об'єктів Київського Подолу. До піддослідної колекції включено 29 фрагментів посуду із шарів XI—XVII ст. (табл. 1).

**Методика досліджень.** Валовий хімічний склад всіх фрагментів (табл. 2) і поливи (табл. 3) визначений В.Б. Соболевим (Технічний центр НАН України) за допомогою електронно-мікрозондового методу (хвильові детектори, прилад *JEOL-JCXA-733*, розфокусований зонд діаметром 50 мкм для аналізування кераміки і 2 мкм — для поливи).

Фазовий аналіз зразків здійснено як кристалооптичне (петрографічне) дослідження прозорих шліфів звичайної товщини на мікроскопах ПОЛАМ-211 та ПОЛАМ-312. На вибраних ділянках непокритих шліфів проведено СЕМ-дослідження з електронно-зондовим мікроаналізом на приладах РЕММА-200М (*Selmi*, Суми) і *Camebax SX-50* (Франція).

© А.А. ВАЛЬТЕР, Г.Ю. ІВАКІН, Л.В. ЧМІЛЬ,  
О.В. АНДРЕЄВ, А.І. ПИСАНСЬКИЙ,  
В.М. КУЗНЄЦОВ, 2012

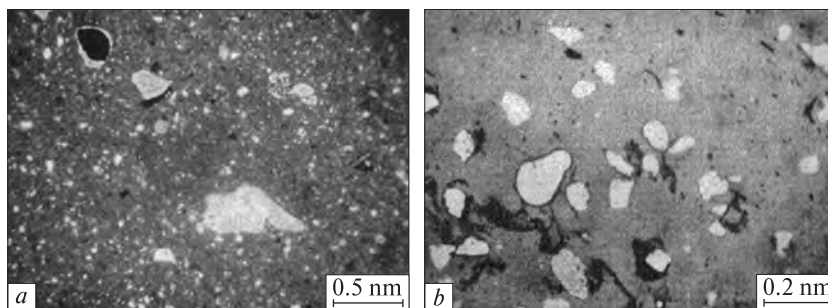
Таблиця 1. Характеристика і прив'язка зразків кераміки  
 Table 1. Characteristics and positioning of ceramics samples

Номер зразка	Об'єкт	Датування, ст.	Опис	Номер інвентарний
1	МЗС-97, ш. 2, буд., яма	XVI	Горщика стінка рожевоглиняна, з темно-зеленою поливою, багаторядна хвиля	1167
2	МЗС-97, р. 1, яма 1	XV	Денце білоглиняне з насічками по краю; світло-жовта полива всередині та салатна зовні	369
3	МЗС-97, р. 1, буд. 3	XV—XVI	Горщика вінчик сіроглиняний із защипами та зеленою болотною поливою всередині	739
4	МЗС-97, ш. 2, буд., яма	XVI	Горщика вінчик сіроглиняний із защипами, зелена полива всередині	1163
5	Те саме	"	Горщика вінчик ромбічний білоглиняний, світло-зелена полива всередині	1272
6	" "	"	Глек білоглиняний з двосторонньою світло-зеленою поливою	1273
7	" "	"	Горщик білоглиняний, зелена полива всередині	1230
8	" "	"	Горщика вінчик із защипами, білоглиняний, зелена полива всередині	1271
9	МЗС-97, р. 1, яма 1	XV	Денце білоглиняне з двосторонньою зеленою поливою	250a
10	МЗС-97, ш. 2, буд., яма	XVI	Макітра білоглиняна з плямами жовто-коричневої поливи	1165
11	МЗС-97, р. 1, яма 1	XV	Стінка сіроглиняна з тонкою синьою поливою (імпорт?)	
12	Те саме	"	Вінчик червоноглиняний з зеленою поливою (імпорт)	302
13	МЗС-97, житло під хрестильнею	XI	Чаші вінце сіроглиняної з темно-зеленою поливою	11
14	МЗС-97, фундам. рів 3х. притвору	Початок XVIII	Кахля рожевоглиняна з зеленою поливою і рослинним орнаментом	1920
15	МЗС-97, р. 1, культ. шар	XII	Горщика вінчик сіроглиняний із зеленою поливою	563
16	МЗС-97, р. 1, буд. 2	"	Вінце сіроглиняне з жовтою поливою	795
17	МЗС-97, дзвінниця, ш. 2	XVIII	Вінце сіроглиняне з зеленою поливою	
18	МЗС-97, дзвінниця, ш. 1	"	Вінце сіроглиняне з жовтою поливою	
19	МЗС-97, дзвінниця, будівля	"	Кухля (?) вінчик сіроглиняний з безбарвною поливою, підполив'яним розписом зовні і зеленою поливою всередині	
20	МЗС-97, р. 1, буд. 2	XII	Стінка сіроглиняна з зеленою поливою	796
21	МЗС-97, р. 1, житло під хрестильнею	XI	Чаші піддон сіроглиняної з темно-зеленою поливою	26
22	Києвоподіл, вул. Братська, буд. 3	Друга пол. XVII	Кухля денце рожевоглиняного з жовтою поливою всередині і зеленою зовні	985
23	Києвоподіл, вул. Воздвиженська, буд. 25, культ. шар	XIV—XV	Горщика вінчик ромбічний білоглиняний із зеленою поливою	906
24	Те саме	" "	Стінка червоноглиняна із зеленою поливою по ангобу (імпорт)	907
25	Києвоподіл, вул. Братська, буд. 3	Друга пол. XVII	Тарілка рожевоглиняна із зеленою поливою, зрізами по денцю і штамповим орнаментом ("лев")	981
26	Києвоподіл, вул. Воздвиженська, буд. 25, культ. шар	XIV—XV	Денце білоглиняне із зеленою поливою всередині і слідами зрізки з гончарного круга	129
27	Те саме	" "	Горщика вінчик округлий з виїмкою, білоглиняний, із зеленою поливою всередині	122
28	МЗС-97, ш. 2, буд., яма	XVI	Глек білоглиняний із зеленою поливою всередині	1274
29	МЗС-97, р. 1, нартекс	XI	Кадильниця рожевоглиняна з жовто-зеленою поливою	

Примітка. МЗС-97 — Михайлівський Золотоверхий собор, відібрано 1997 р.; ш. — шурф; р. — розкоп; буд.— будинок; культ. шар — культурний шар. Надалі всі номери зразків відповідають номерам у табл. 1.

Рис. 1. Прозорі шліфи кераміки, виготовленої зі смектитової (а — зр. 24) та каолінітової (b — зр. 13) глин. За одного ніколя

Fig. 1. Transparent thin sections of ceramic samples made from smectite clay (a — sample 24) and from kaolinite one (b — sample 13). Photographed by one Nikol prizm



Проаналізовано переважно ті ділянки (зерна) розміром  $5 \times 5$  мкм, що виглядали на СЕМ-зображеннях в режимі відбитих електронів як світлі, тобто аномально збагачені на важкі елементи.

З вивчених у шліфах зразків відбирали середні проби наважкою  $\sim 2$  г. Розтертий в агатовій ступці до  $\sim -200$  меш матеріал використано для рентгендифракційних досліджень. Дифрактограми отримували до і після прожа-

рювання за температури  $900 \pm 10$  °С протягом 30 хв у лабораторній електропечі СНОЛ-1,6.2,5.1/11-И2. Рентгендифракційні дослідження фазового складу виконано на дифрактометрі ДРОН 4-07 ("Буревестник", Росія) порошковим методом,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання. Зразки знімали в режимі безперервної реєстрації (швидкість руху стрічки  $2^\circ/\text{хв}$ ) у діапазоні кутів  $2\theta$  від 5 до  $55^\circ$ . Експериментальні результати передавали з дифрактометра на ЕОМ до

Таблиця 2. Хімічний склад кераміки, мас. %

Table 2. Chemical composition of ceramics, mas. %

Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	50,77	30,90	0,43	1,01	0,14	0,76	1,54	0,17	1,04	1,44
2	48,70	28,47	0,22	1,0	0,27	0,43	0,67	0,12	0,84	0,26
3	49,41	28,45	0,43	0,79	0,11	0,54	0,62	0,13	1,23	0,21
4	50,44	32,38	0,34	0,70	0,24	0,64	0,45	0,12	1,09	0,08
5	51,91	32,05	0,36	0,80	0	0,58	0,48	0,23	1,27	0,05
6	48,80	33,64	0,32	0,85	0,10	0,56	0,48	0,11	1,52	0,18
7	53,75	29,10	0,32	1,09	0,26	0,42	0,60	0,16	1,12	0
8	48,52	30,95	0,30	0,81	0,30	0,66	1,03	0,15	0,92	1,04
9	50,90	29,38	0,28	0,64	0,20	0,47	0,68	0,10	1,19	0
10	53,42	36,83	0,29	0,86	0,10	0,59	0,39	0,10	1,09	0,20
12	47,37	18,02	2,83	0,73	0,02	3,13	5,10	0,57	8,23	0,26
13	42,97	27,60	0,32	0,46	0,41	1,84	1,28	0,19	1,37	2,03
14	50,05	24,29	0,39	0,89	0,24	0,58	0,62	0,12	4,27	0,07
15	50,51	23,40	0,42	1,41	0,17	0,34	0,75	0,19	3,90	0,23
16	51,23	22,46	0,35	1,30	0	0,32	0,79	0,15	4,00	0,45
17	47,16	25,17	0,38	0,92	0,38	0,55	0,96	0,14	2,71	0,42
18	49,38	25,22	0,30	0,75	0,11	0,70	0,95	0,47	2,14	0,51
19	43,60	28,52	0,31	0,58	0,38	0,79	2,12	0,27	1,13	2,71
20	52,13	25,13	0,40	1,18	0,17	0,34	0,71	0,02	3,73	0,23
21	48,42	26,30	0,31	1,19	0,32	0,70	0,96	0,27	3,29	0,84
22	45,77	28,85	0,29	1,09	0,37	0,56	0,65	0,15	1,29	0,44
23	50,14	30,99	0,32	2,19	0,32	0,44	0,54	0,22	1,19	2,39
24	46,65	15,17	1,01	0,71	0,43	2,72	2,44	0,78	4,28	1,63
25	44,91	26,98	0,87	1,63	0,13	0,67	0,81	0,34	2,80	0,70
26	44,05	28,71	0,31	0,92	0,30	0,62	0,46	0,27	1,17	0,33
27	47,45	29,65	0,29	0,57	0,11	0,44	0,65	0,16	1,20	0,15
28	49,63	31,86	0,26	0,65	0,05	0,48	0,51	0,14	1,04	0,42
29	44,73	28,62	0,36	1,0	0,13	0,42	0,66	0,13	2,29	1,38

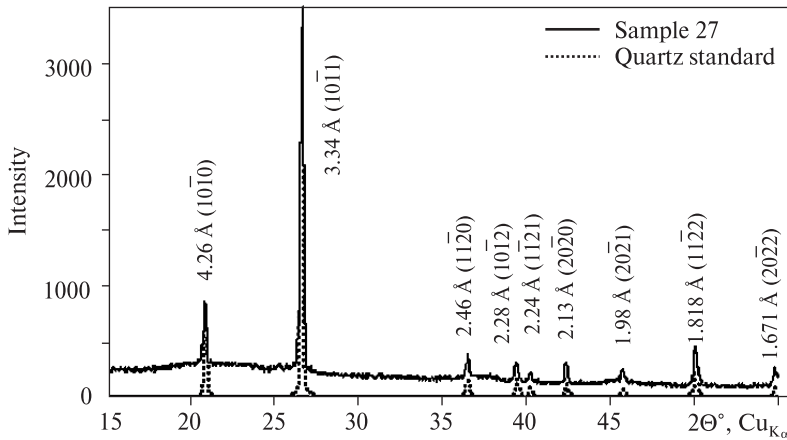


Рис. 2. Дифрактограма керамічного зр. 27, що містить (за підрахунками в шліфі) 22 % кварцу

Fig. 2. The diffractogram of ceramic sample 27 with quartz content determined as 22 % in thin section

програмного пакета *DIFWIN-1*. Ідентифікацію фаз здійснили за допомогою бази даних *Crystallography Open Database* (<http://www.crystallography.net/>). Для зовнішнього контролю

використано пакет *Crystallographica Search-Match* (*Oxford Cryosystems*, [www.crystallographica.co.uk](http://www.crystallographica.co.uk)). Після виділення рефлексів головної кристалічної фази кераміки (кварцу) для діаг-

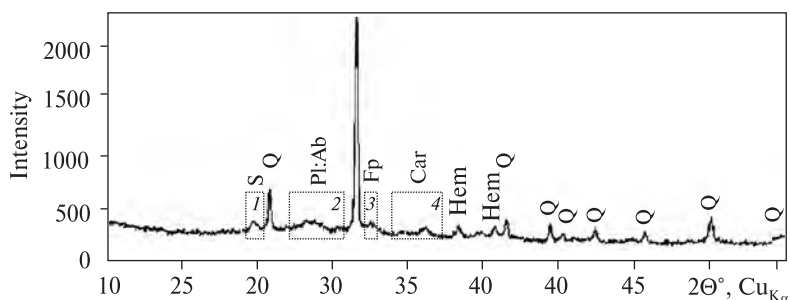
Таблиця 3. Хімічний склад поливи, мас. %

Table 3. Chemical composition of glaze, mas. %

Номер зразка	PbO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	FeO	MnO	CuO
1	60,95	27,0	2,0	0	0,17	0,07	0,35	0	0,27	0	0,82
2a	49,77	35,13	9,50	0,09	0	0,12	0,15	0	0,31	0,01	0,46
2b	49,11	31,64	15,96	0,03	0	0,24	0,20	0,08	0,28	0	0,22
3	59,14	30,54	2,03	0,31	0,08	0,29	1,95	0,14	0,56	0,08	0,61
4	52,80	32,60	4,36	0	0,01	0,13	0,14	0,06	0,47	0,03	1,68
5	66,65	23,69	5,11	0,01	0,10	0,10	0,06	0,11	0,29	0,03	0,69
6	61,57	29,89	4,65	0	0,05	0,09	0,09	0	0,30	0,08	1,21
7	63,72	29,11	3,84	0,02	0,02	0,07	0,08	0,06	0,21	0	0,72
8	66,68	24,99	3,38	0,02	0,07	0,10	0,11	0,11	0,21	0,04	0,78
9	66,22	26,13	8,31	0,08	0,04	0,10	0,19	0,08	0,31	0	0,63
10	48,42	33,28	11,57	0,11	0,01	0,18	0,14	0,01	0,36	0	1,72
11	55,97	32,26	4,03	0,17	0	0,60	2,57	0,26	1,63	0,07	0,11
12	78,21	16,31	2,23	0,22	0	0,20	0,32	0,23	0,80	0,01	0,60
13	75,93	17,26	0,45	0	0,32	0,12	0,14	0,07	0,21	0,01	1,56
14	59,93	29,66	5,18	0	0,09	0,13	0,11	0,13	0,57	0,04	0,36
15	72,02	22,22	1,23	0,08	0,24	0,12	0,10	0,11	0,46	0,01	1,53
16	68,32	17,73	5,09	0	0,08	0,17	0,21	0,17	0,85	0,01	0,04
17	55,30	29,52	5,98	0,12	0,02	0,14	0,18	0,48	2,55	0,05	0,01
18	67,79	23,60	3,38	0,04	0,03	0,19	0,09	0,10	0,22	0	0,69
19	72,48	21,34	0,67	0,01	0	0,09	0	0,09	0,31	0	0,92
20	68,80	27,03	0,88	0,02	0,51	0,08	0,13	0,04	0,14	0,04	0,32
21	75,82	19,15	1,21	0	0,15	0,08	0,08	0,15	0,26	0,01	2,71
22a	56,96	30,36	5,75	0,03	0,18	0,16	0,19	0,10	0,25	0,02	0,95
22b	58,41	29,66	5,79	0,12	0,22	0,11	0,16	0,10	1,20	0	0,06
23	65,07	27,13	5,44	0,14	0,08	0,11	0,14	0,13	0,19	0,05	0,78
24	48,57	32,0	6,35	0,39	0,04	0,68	3,71	0,15	0,70	0,03	2,74
25	66,74	27,09	5,39	0,06	0,06	0,27	0,19	0,12	0,35	0,02	1,21
26	65,74	26,27	1,18	0	0,12	0,12	0,11	0,12	0	0,05	0,29
27	64,95	22,77	5,52	0	0	0,16	0,13	0,06	0,20	0	0,72
28	64,94	26,20	3,37	0	0,06	0,15	0,12	0,03	0,18	0,02	1,26
29	73,74	18,17	1,66	0	0,60	0,12	0,11	0,18	0,26	0	1,58

Рис. 3. Дифрактограма зр. 24. Максимуми: Q — кварц, Hem — гематит, Fr — польові шпати, Pl:Ab — альбіт, Car — карбонати; S — релікти небазальних смектитових ліній

Fig. 3. The diffractogram of sample 24. *Maximums*: Q — quartz, Hem — hematite, Fr — feldspars, Pl:Ab — albite, Car — carbonates; S — relics of non-bazal smectite reflects



ностики додаткових фаз використали автоматичне перебирання бази даних, а також евристичний підхід, намагаючись підібрати фази, що могли зберігатися чи синтезуватись під час прожарювання досліджуваних глин.

**Результати та їх обговорення.** За результатами визначення хімічного складу кераміка поділяється на дві нерівні групи: 1) більшість — матеріал, збагачений на глинозем (25—30 %  $Al_2O_3$ ), він містить домішки оксидів кальцію, магнію, лугів, заліза на рівні, що здебільшого не перевищує 1 %; 2) два аналізи (№ 12 та 24) — матеріал з меншим вмістом глинозему (15 і 18 %  $Al_2O_3$  відповідно) і вмістом оксидів заліза, кальцію, калію, натрію на рівні одиниць відсотків.

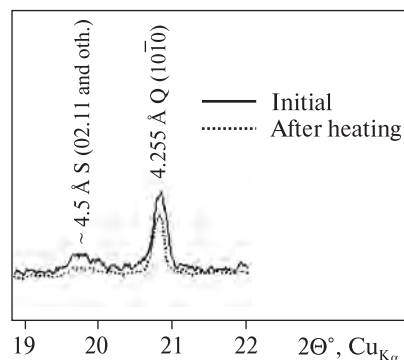


Рис. 4. Фрагмент рентгенограми зр. 24 (з рис. 3) до і після прожарювання зразка (0,5 год за 900 °C)

Fig. 4. The fragment of the diffractogram of sample 24 (Fig. 3) before and after heating of the sample (0.5 of hour at 900 °C)

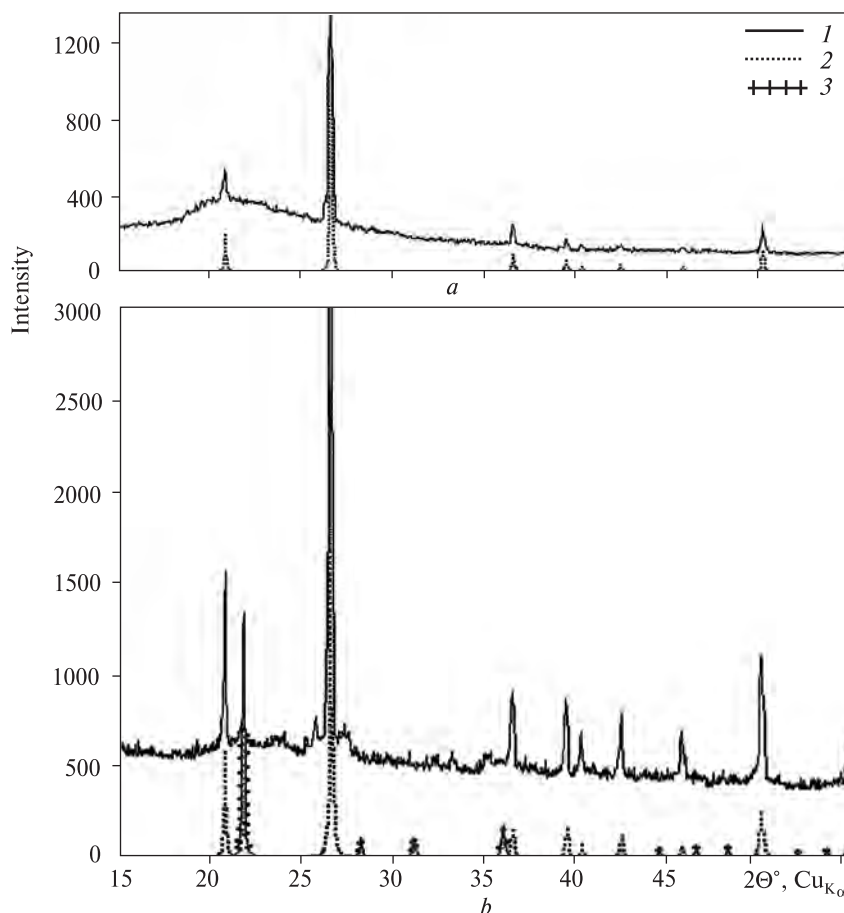


Рис. 5. Дифрактограма зразка кераміки з аморфним кремнеземом до (a) і після прожарювання (b): 1 — зр. 21, 2 — кварц, 3 — кристобаліт

Fig. 5. The diffractogram of ceramic sample with amorphous silica before (a) and after heating (b): 1 — sample 21, 2 — quartz, 3 — cristobalite

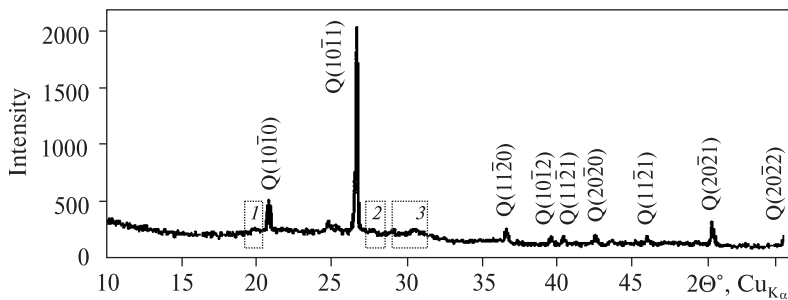


Рис. 6. Дифрактограма керамічного зр. 13 з додатковими фазами: 1 — релікти базальних рефлексів шаруватих силікатів; 2 — незначні рефлекси на місці найбільш інтенсивних максимумів польових шпатів; 3 — ділянка слабких ліній на місці головних рефлексів фосфатів

Fig. 6. The diffractogram of ceramic sample 13 with additional phases: 1 — relics of basal reflections of layer silicates; 2 — thin reflections on the place of the most intensive maximums of feldspars; 3 — the section of small intensive lines at the place of general reflections of phosphates

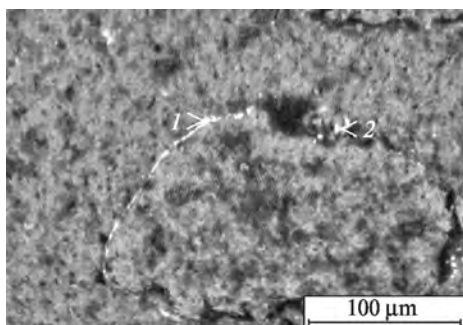


Рис. 7. Положення свинець-фосфатної фази в облямівці навколо кварцового зерна в кераміці зр. 13. СЕМ-зображення

Fig. 7. The positioning of lead-phosphate phase in the rim around the quartz grain in ceramics sample 13. SEM-picture

Порівняння цих результатів зі складом природних глин свідчить, що кераміка першої групи походить з суттєво каолінових глин, головний мінерал яких — каолінит. Два аналізи другої групи, скоріш за все, характеризують виробу з монтморилонітової глини (головний мінерал — монтморилоніт).

Для виконання кристалооптичних і рентгендифракційних визначень мінерального (фазового) складу взято зр. 9, 13, 21—23, 25—27 з першої групи і зр. 24 — з другої (табл. 1).

Зразок зі смектитової глини (рис. 1, а) відрізняється рожево-брунатним забарвленням шліфа через присутність тонко розпилених оксидів заліза і суттєвою домішкою алевритових часток — переважно кварцу.

У кераміці з каолінової глини домінує світло-сіра аморфна маса з вкрапленими зернами кварцу. В одному зразку (рис. 1, б) виділяється темно-сіра фаза, що утворює у розрізі цівкоподібні форми, іноді — облямівки навколо кварцових зерен. На границі з кварцом розрізняються тонкі призматичні кри-

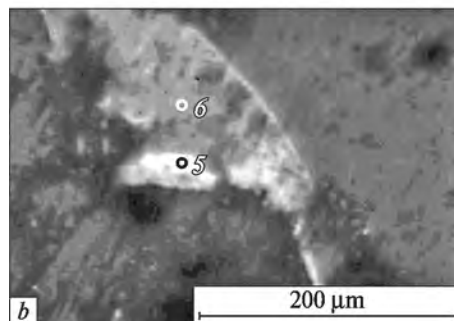
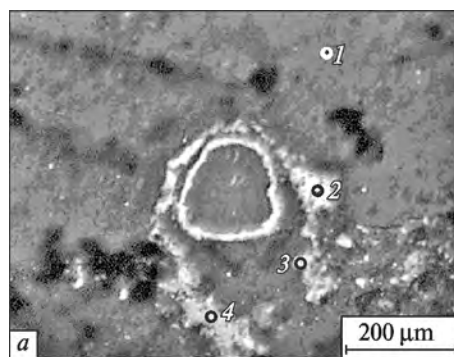


Рис. 8. СЕМ-зображення кальцій-свинцевих фосфатів у зр. 13. СЕМ-МА РЕММА-200М, аналітик О.В. Андреев

Fig. 8. SEM-pictures of calcium-lead phosphates in the sample 13. SEM-MA REMMA-200M, analyst O.V. Andreev

талики довжиною до 10—15 мкм з показником заломлення  $\sim 1,62$  та позитивним видовженням.

У шліфах кварцові зерна складають від 11,5 до 35 об. % кераміки (в середньому 22 %). Переважають зерна розміром 150—200 мкм, хоча деякі сягають 1 мм. Близько половини зерен — обкатані.

Кварц є головною й іноді єдиною кристалічною складовою, визначеною рентгендифракційним методом у всіх досліджених зразках кераміки. На рис. 2 наведена дифракто-



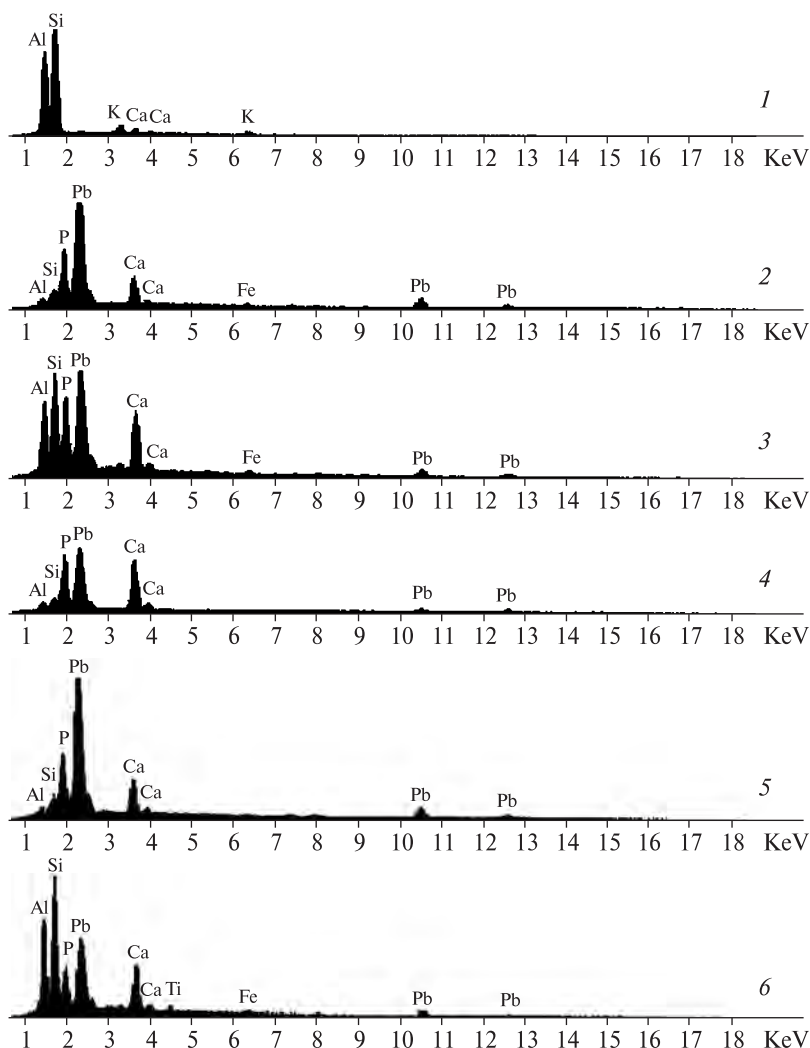


Рис. 9. Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання включень свинцево-фосфатної фази у зр. 13 смектитової кераміки. Номери спектрів відповідають номерам точок на рис. 8

Fig. 9. The X-ray characteristic spectrums of lead-phosphates phases inclusions in the smectite ceramic sample 13. The positions of spots of analysis are shown on the Fig. 8

грама зразка, де кварц є єдиною кристалічною фазою.

Співставлення з глинистими відкладами, поширеними на території Українського щита, показують, що кварцові зерна є звичайною природною домішкою в каолінах кори вивітрювання. Появу обкатаних зерен можна вважати наслідком домішки річкового піску, який, за даними [3], додавали задля "опіснення" жирної каолінової глини.

Нами вивчено фази, встановлені в кераміці у домішкових кількостях.

У зр. 24 (смектитова глина (рис. 1, а)) достовірно був діагностований гематит (рис. 3). Невеличкий максимум близько 4,5 Å був визначений як релікт рефлексу (11,02) монтморилоніту, що підтвердилося його зникненням після прожарювання зразка (рис. 4).

Для частини зразків каолінової кераміки встановлено наявність широкого гало з мак-

Таблиця 4. Елементний склад керамічного зр. 13 в точках 1 та 2 (рис. 7) утворення свинцево-фосфатної фази  
Table 4. Element content of ceramic sample 13 at the points of lead-phosphorous phase formation (p. 1 and 2, Fig. 7)

Номер точки	Одиниця вимірювання	Pb	Cl	Ca	Al	Si	P	O	Σ
1	мас. %	44,857	1,528	4,056	2,403	3,976	6,535	25,336	88,691
	ат. %	9,292	1,850	4,311	3,528	5,597	9,088	66,335	100
2	мас. %	50,105	1,837	4,643	0,398	0,631	7,515	20,914	86,043
	ат. %	12,119	2,591	5,784	0,732	1,120	12,153	65,501	100

Таблиця 5. Результати кількісного визначення складу кальцій-свинцевих фосфатів у смектитовій глині (зр. 13)  
 Table 5. The results of determination of the content of calcium-lead phosphates in smectite ceramic sample 13

Номер точки	Одиниця вимірювання	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	PbO <sub>2</sub>	O
1	мас. %	36,26	56,89	1,10	0,00	2,09	1,04	0,75	1,80	0,06	63,52
	ат. % катіона	14,67	19,49	0,32	0,00	0,91	0,38	0,19	0,52	0,01	
2	мас. %	3,65	3,69	34,29	6,85	0,22	15,74	0,01	1,22	34,33	61,74
	ат. % катіона	2,19	1,87	14,73	5,89	0,14	8,55	0,00	0,52	4,37	
3	мас. %	18,07	23,18	31,58	1,79	1,02	12,70	0,21	0,99	10,45	64,12
	ат. % катіона	8,25	8,96	10,34	1,17	0,50	5,26	0,06	0,32	1,01	
4	мас. %	4,35	3,70	44,21	2,77	0,11	28,48	0,42	0,44	15,50	63,20
	ат. % катіона	2,19	1,58	15,98	2,00	0,06	13,03	0,13	0,16	1,66	
5	мас. %	1,55	1,61	35,67	6,80	0,08	18,81	0,00	0,05	35,43	61,64
	ат. % катіона	0,94	0,83	15,58	5,95	0,05	10,40	0,00	0,02	4,59	
6	мас. %	24,21	34,65	19,92	1,21	0,72	9,19	1,57	0,91	7,55	63,93
	ат. % катіона	10,65	12,91	6,28	0,76	0,37	3,67	0,44	0,28	0,71	

симумом у ділянці 19—22° 2ΘCu<sub>Kα</sub>. Внаслідок прожарювання у таких зразках кристалізується кристобаліт (рис. 5).

Цікаві наслідки мінералоутворення помічені у зр. 13 (рис. 1, b) під час дослідження двох ділянок вінця чаші: 1) внутрішньої і 2) зовнішньої, де фази утворювалися під дією свинцевої поливи.

На валовій порошковій рентгенограмі зразка (рис. 6) в ділянці значень міжплощинних відстаней 3,12—2,73 Å може бути виділена низка слабких максимумів, положення котрих притаманні інтенсивним максимумам кальцієвих і плумбум-кальцієвих фосфатів (вітлокіту — β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [7], графтоніту — (Ca, Fe, Mn)<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [8], синтетичному Ca<sub>2,1</sub>Pb<sub>7,9</sub>Cl<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> [9]), але наявних даних недостатньо для точної фазової діагностики.

Присутність фосфору визначено завдяки дослідженню елементного складу зразка (табл. 2), а фосфатні фази — вивченню об'ємів навколо зерен кварцу в зовнішній зоні вінця, де утворилися складні свинцево-кальцієві фосфати, діагностовані за допомогою електронного мікрозондування.

Тут В.М. Верещакою на приладі SX-50 з хвильовими детекторами отримані результати (рис. 7; табл. 4), що свідчать про наявність сполуки, близької за складом до CaPb<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl.

Ця фаза або суміш фосфатних фаз і аморфної матриці діагностуються й у інших ділянках препаратів як світлі виділення під час спостереження у відбитих електронах (рис. 8). Склад цієї фази визначено за спектрами ха-

рактеристичного рентгенівського випромінювання, збудженого електронами (рис. 9; табл. 5).

**Висновки.** Склад кераміки свідчить, що її переважно виготовляли з каолінітових глин, прояви яких широко розповсюджені у платформенній частині України. Вироби зі смектитових (монтморилонітових) глин можуть належати і до експорту з місцевостей, де їх прояви розповсюджені ширше, наприклад з Криму чи Греції.

Для уточнення походження сировини для виготовлення поливи даних бракує.

Шаруваті силікати практично не збереглися, але в деяких зразках присутні слабкі дифракційні рефлекси, що відповідають решткам їх небазальних рефлексів. Порівнюючи одержані відомості з узагальненнями щодо термічної стійкості каолініту та смектитів [4, 5] і використовуючи результати проведених нами дослідів з прожарювання зразків, максимальну температуру виготовлення цієї кераміки можна оцінити в ~850 °С.

Джерелом фосфору, що був встановлений у складі найдавнішого з досліджених зр. 13 (XI ст.), мали бути кістки — традиційна домішка до східної кераміки того часу. Цікаво, що майже чверть рубаїв Омара Хайяма містять згадки про гончарів, їхні вироби та виробництво. У багатьох вказано, що до керамічної сировини додавали кістки:

*"Пока твой не смешан с гончарной глиной прах,  
 Пока другим не служишь ты кружкой  
 на пирах ..." [1].*



А це — те саме XI ст., до якого належить наша знахідка. Про збереження цієї традиції в пізніші віки у сучасному нам ґрунтовному науковому огляді [2] згадувань немає.

Виходячи із розташування фосфатів, що утворюють облямівки навколо кварцових зерен, можна припустити, що домішка фосфатної сировини сприяла зміцненню виробів.

*Автори вдячні вказаним у тексті статті аналітикам, професору В.І. Павлишину за пораду підготувати таку статтю і члену-кореспонденту НАН України О.Б. Брику за консультації.*

*Роботу виконано в рамках проекту МАГАТЕ "Використання ядерних методів для характеристики і збереження предметів культурної спадщини в Європейському регіоні" (International atomic energy project RER/8/015 "Using Nuclear Techniques for the Characterization and Preservation of Cultural Heritage Artefacts in the European Region").*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Алиев Р.М., Османов М.Н.* Омар Хайям. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — 142 с.
2. *Древнее гончарство: итоги и перспективы изучения / Ин-т археологии РАН; Под ред. Ю.Б. Целина, Н.П. Салугина, И.Н. Васильева.* — М., 2010. — 257 с.
3. *Калюк О.П.* До вивчення Київського керамічного виробництва // *Слов'яни і Русь у науковій спадщині Д.Я. Самоквасова: Матеріали істор.-археол. сем., присвяч. 150-річчю від дня народж. Д.Я. Самоквасова.* — Чернігів: Сівер. думка, 1993. — С. 93—94.
5. *Минералы: справ. Т. 4, вып. 1. Каолинит / Гл. ред. Ф.В. Чухров.* — М.: Наука, 1992. — 598 с.
6. *Минералы: справ. Т. 4, вып. 2. Монтмориллонит / Гл. ред. Ф.В. Чухров.* — М.: Наука, 1992. — 661 с.
7. **ASTM. 70-186.** Ca<sub>18.19</sub>Mg<sub>1.17</sub>Fe<sub>1.62</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>14</sub>. Calcium Magnesium Iron Hydrate Phosphate Witlockite. International Centre for diffraction Data. Vol.2.2.2001.
8. **ASTM. 76-0849.** CaO<sub>4</sub> Fe<sub>1.8</sub>Mg<sub>0.8</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Iron Phosphate Graftonite. International3 / Centre for diffraction Data. Vol.2.2.2001.
9. **ASTM. 84-815.** Ca<sub>2.1</sub>Pb<sub>7.9</sub> Cl<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. Calcium and Lead Chlorite Phosphate. ICSD Number 211724.1997.

Надійшла 11.06.2012

*A.A. Valter, G.Yu. Ivakin, L.V. Chmil,  
A.V. Andreev, A.I. Pysansky, V.N. Kuznetsov*

#### МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДЕ КЕРАМИКИ ДРЕВНЕГО КИЕВА

Исследован состав керамических остатков, датированных XI—XVII ст. из раскопов фундамента Михайловского Златоверхого монастыря в Киеве. Показано, что большинство исследованных предметов изготовлено из каолиновых глин, остальные — из смектитовых при максимальной температуре обжига ~850 °C. Зафиксировано содержание кальций-свинцовых фосфатов. Предполагается, что источником фосфора служили кости.

*A.A. Valter, G.Yu. Ivakin, L.V. Chmil,  
O.V. Andreev, A.I. Pysansky, V.M. Kuznetsov*

#### MINERALOGICAL DATA ON THE NATURE OF CERAMICS OF ANCIENT KIEV

The composition of the ceramic fragments of the 11—17th centuries from the foundation excavations of St. Michael's Monastery (Kyiv) has been studied. It is shown that the majority of the investigated objects were made of kaolin clay, and the rest — from smectite at a maximum temperature of firing ~850 °C. The main crystal admixture in ceramics are quartz grains, averaging 22 % of volume. In some specimens there is a broad halo of angles 19—22° 2θCu<sub>Kα</sub>. After heating up to 900 °C cristobalite appeared in the samples. Besides, there are very faint lines on diffractograms that are interpreted as relics of maximum strong feldspars, carbonates and non-basal reflections of layered silicates. Hematite was found in some specimens. The sample of the 11th century contained phosphorus and phosphates: anhydrous phosphate near whitlockite and lead-calcium phosphate (close to the Pb glaze action) occurred near CaPb<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl. The source of phosphorus could be bones — the traditional admixture in the Eastern ceramics of that time.